

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

IIO/FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



**METALES TRAZA (Fe, Mn, Cu, Ni y V) EN SEDIMENTOS PROFUNDOS (> 950 m) DEL
GOLFO DE MÉXICO Y SOMEROS (< 230 m) DE LA PLATAFORMA CONTINENTAL
DE YUCATÁN: INFLUENCIA DE PROCESOS FÍSICOS Y BIOGEOQUÍMICOS.**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

PRESENTA

KARLA ROXANA CERVANTES FLORES

ENSENADA BAJA CALIFORNIA, MÉXICO.

ENERO DE 2021.

RESUMEN

Se calcularon las concentraciones de los metales (Me) Fe, Mn, Cu, Ni y V asociados a las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Me_{HCl}) y pirita (Me_{pir}) en 40 núcleos sedimentarios provenientes de la zona profunda (> 950 m) del Golfo de México (GoM) y 27 muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP). Este trabajo representa el primer reporte de concentraciones de V en las fracciones HCl y pirita. Una vez obtenidas las concentraciones de metales traza en las dos fracciones, se calcularon los grados de piritización (DOP) y los grados de piritización de metales traza (DTMP-Me) de todas las muestras. Para efectos operacionales, las muestras se dividieron en “sedimentos no perturbados” (34 núcleos), anómalos (6 núcleos influenciados por eventos turbidíticos) y superficiales (SSYP). Las concentraciones promedio del GoM en la fracción HCl de sedimentos no perturbados estuvieron en el siguiente orden: $Fe_{HCl} > (16 \pm 40 \mu\text{mol g}^{-1}) > Mn_{HCl} (9 \pm 13 \mu\text{mol g}^{-1}) > Ni_{HCl} (0.39 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}) > Cu_{HCl} (0.26 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}) > V_{HCl} (0.17 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1})$. Para los sedimentos anómalos, el orden de concentraciones fue: $Fe_{HCl} > (78 \pm 44 \mu\text{mol g}^{-1}) > Mn_{HCl} (30 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}) > Ni_{HCl} (0.151 \pm 0.079 \mu\text{mol g}^{-1}) > Cu_{HCl} (0.08 \pm 0.11 \mu\text{mol g}^{-1}) > V_{HCl} (0.007 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1})$. Finalmente, para la SSYP el orden fue: $Fe_{HCl} > (20 \pm 33 \mu\text{mol g}^{-1}) > Mn_{HCl} (0.8 \pm 1.4 \mu\text{mol g}^{-1}) > Ni_{HCl} (0.47 \pm 0.49 \mu\text{mol g}^{-1}) > Cu_{HCl} (0.10 \pm 0.17 \mu\text{mol g}^{-1}) > V_{HCl} (0.048 \pm 0.032 \mu\text{mol g}^{-1})$. En general, el comportamiento que presentaron las estaciones anómalas fue similar a otros ambientes del GoM (e.g., Baffin Bay, Green Canyon; [Huerta-Diaz y Morse, 1992](#)), cuyos sedimentos provienen de sedimentos reducidos del Escarpe de Campeche transportados por eventos turbidíticos. En lo que se refiere a los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán, generalmente los metales traza se encuentran diluidos por carbonato de calcio, por tanto tendieron a mostrar concentraciones menores a las de los sedimentos profundos del GoM. Para la fracción pirita, las concentraciones promedio de los sedimentos normales presentaron el siguiente orden: $Fe_{pir} (1.53 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}) > Mn_{pir} (0.27 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}) > Cu_{pir} (0.026 \pm 0.028 \mu\text{mol g}^{-1}) > Ni_{pir} (0.022 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1}) > V_{pir} (0.0053 \pm 0.0045 \mu\text{mol g}^{-1})$, mientras que para los sedimentos anómalos el orden fue: $Fe_{pir} (2.3 \pm 1.2 \mu\text{mol g}^{-1}) > Mn_{pir} (0.9 \pm 5.0 \mu\text{mol g}^{-1}) > Cu_{pir} (0.028 \pm 0.012 \mu\text{mol g}^{-1}) > Ni_{pir} (0.026 \pm 0.020 \mu\text{mol g}^{-1}) > V_{pir} (0.0084 \pm 0.0055 \mu\text{mol g}^{-1})$. Para el caso de los sedimentos superficiales de la SSYP fue: $Fe_{pir} (0.33 \pm 0.50) > Cu_{pir} (0.13 \pm 0.54) > Ni_{pir} (0.0174 \pm 0.0086) > Mn_{pir} (0.013 \pm 0.016) > V_{pir} (0.006 \pm 0.010)$. En cuanto al comportamiento de las estaciones anómalas, cuyos sedimentos provienen de los sedimentos reducidos del Escarpe de Campeche transportados por eventos turbidíticos, los valores de Mn_{pir} y Ni_{pir} fueron generalmente similares a otros ambientes del GoM con concentraciones reportadas de pirita elevadas (e.g., Baffin Bay, Plataforma Continental del Golfo de México; [Huerta-Diaz y Morse, 1992](#)). Para el caso de la Plataforma Continental de Yucatán, el Fe_{pir} y Mn_{pir} tendieron a mostrar concentraciones menores a las de los sedimentos profundos del GoM. Este comportamiento puede ser atribuido a sus bajas concentraciones de

pirita autigénica producidas por la dilución de los sedimentos por carbonato de calcio. Los porcentajes promedio de DOP y DTMP de los sedimentos normales del GoM estuvieron en el siguiente orden: DTMP-Cu ($10 \pm 12\%$) > DTMP-Ni ($6 \pm 11\%$) > DTMP-V ($5.3 \pm 3.1\%$) > DOP ($2.8 \pm 5.6\%$) > DTMP-Mn ($1.1 \pm 1.3\%$). Los sedimentos anómalos presentaron valores promedio más elevados, con sus porcentajes presentando el siguiente orden: DOP ($70 \pm 40\%$) > DTMP-V ($69 \pm 32\%$) > DTMP-Cu ($46 \pm 26\%$) > DTMP-Ni ($16 \pm 13\%$) > DTMP-Mn ($9 \pm 11\%$). Finalmente, para la SSYP el orden de sus valores fue: DTMP-Cu ($18 \pm 17\%$) > DTMP-V ($11 \pm 10\%$) > DOP ($4.3 \pm 5.2\%$) > DTMP-Ni ($1.9 \pm 2.2\%$) > DTMP-Mn ($0.130.20 \pm \%$). Los valores relativamente elevados de DOP y DTMP de los sedimentos anómalos en relación a los obtenidos en los sedimentos normales del GoM y SSYP, son posiblemente una consecuencia de la intensa transferencia de metales traza de la fase HCl a la pirítica que se produjo en los sedimentos reducidos del Escarpe de Campeche. Considerando que el origen de los sedimentos de las turbiditas es precisamente este escarpe, es razonable esperar que estos eventos aporten sedimentos con elevados contenidos de pirita (y metales traza asociados). Los flujos de masa en la fracción operacionalmente definida como HCl producidos por procesos normales de sedimentación en la zona profunda del GoM, presentaron el siguiente orden: $\text{Fe}_{\text{HCl}} > (0.57 \pm 0.50 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}) > \text{Mn}_{\text{HCl}} (0.19 \pm 0.16 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}) > \text{Ni}_{\text{HCl}} [(28 \pm 20) \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}] > \text{Cu}_{\text{HCl}} [(18 \pm 13) \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}] > \text{V}_{\text{HCl}} [(13 \pm 11) \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}]$. Para el caso de la fracción pirita, sus valores presentaron el siguiente orden: $\text{Fe}_{\text{pir}} > [(0.012 \pm 0.0077) \times 10^{-2} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}] > \text{Mn}_{\text{pir}} [(27 \pm 32) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}] > \text{Cu}_{\text{pir}} [(20 \pm 20) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}] > \text{V}_{\text{pir}} [(42 \pm 24) \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}] > \text{Ni}_{\text{pir}} [(17 \pm 14) \times 10^{-2} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}]$. Las magnitudes de transporte de masas obtenidas muestran la importancia que pueden tener los eventos turbidíticos en la química de metales traza, al menos para el caso de los sedimentos profundos del Golfo de México. Finalmente, se estableció que las líneas base para los sedimentos normales de la región profunda (>950 m) del GoM son: Fe_{HCl} ($110 \mu\text{mol g}^{-1}$), Fe_{pir} ($2.0 \mu\text{mol g}^{-1}$), DOP (5.8%), Mn_{HCl} ($42 \mu\text{mol g}^{-1}$), Mn_{pir} ($0.32 \mu\text{mol g}^{-1}$), DTMP-Mn (1.9%), Cu_{HCl} ($0.35 \mu\text{mol g}^{-1}$), Cu_{pir} ($0.035 \mu\text{mol g}^{-1}$), DTMP-Cu (15%), Ni_{HCl} ($0.51 \mu\text{mol g}^{-1}$) Ni_{pir} ($0.032 \mu\text{mol g}^{-1}$) DTMP-Ni (7.8%), V_{HCl} ($0.28 \mu\text{mol g}^{-1}$), V_{pir} ($0.0099 \mu\text{mol g}^{-1}$), y DTMP-V (14%).

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

**METALES TRAZA (Fe, Mn, Cu, Ni y V) EN SEDIMENTOS
PROFUNDOS (>950 m) DEL GOLFO DE MÉXICO Y SOMEROS (<230
m) DE LA PLATAFORMA CONTINENTAL DE YUCATÁN:
INFLUENCIA DE PROCESOS FÍSICOS Y BIOGEOQUÍMICOS**

**TESIS
QUE PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL
GRADO DE**

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

CERVANTES FLORES KARLA ROXANA

APROBADO POR:



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz

Director de tesis



Dra. Karla Gabriela Mejía Piña

Sinodal



Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes

Sinodal

DEDICATORIA

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas aquellas personas e instituciones que de una u otra manera me apoyaron a culminar mi formación en la maestría de Oceanografía Costera y la elaboración de la tesis que aquí presento.

A Conacyt por brindarme la beca que me permitió realizar el posgrado y realizar este trabajo de investigación.

A mi director de tesis Miguel Ángel Huerta, mis sinodales Lucila Lares y Karla Mejía, a mis compañeros de grupo: Diana, Vicky y en especial a Jonatan. Gracias por toda la ayuda, consejos y tiempo invertido en la elaboración de esta tesis.

A mis padres Flor Flores y Rodrigo Cervantes, las personas más importantes en mi vida y que han apoyado todas mis decisiones, gracias por hacerme ver que siempre se puede hacer un poco más. A mis abuelos que en paz descansen, Esperanza Sánchez y Francisco Cervantes, mis segundos padres que siempre estuvieron para mí y me dieron todo su amor, los extraño y amo con todo mi corazón. A toda mi familia, Andrea Gómez, Gilberto Cervantes, Mónica Cervantes y los que me faltan, por esos consejos, apoyos tanto económicos como motivacionales, compañía y sonrisas, siempre serán todo para mí.

A mis dos amigas, hermanas, cómplices de aventuras, Aimée Medina y Jéssica Trujillo por siempre estar ahí para mí, motivándome y ayudándome a aclarar mi mente para tomar las mejores decisiones. Claro, siempre con una buena taza de café o una cerveza bien fría de por medio, las amo.

A mis amigos-compañeros de maestría, compartí excelentes momentos con ustedes, desde esos estudios que parecían interminables en el salón 2-3 hasta esas reuniones post trabajo. Gracias Cleofé Álvarez, David Gracia, Eduardo Lozano, Jair Ceja, Jesús Cano, Jorge Velásquez, Jonatan Cruz, Niels Van Kuik, Osmar Araujo, Paulina Torres, Ricardo Mendieta, René Quintero, Sebastián De Gyves, los quiero.

Y como olvidar a mis amigos paceños, con los que conviví prácticamente toda la pandemia, Armando Mendoza, Brenda Ugarte, Christian Vela, Jaime Segovia, Jeremie Bauer, Joan Acosta y Rodrigo Campana. Gracias por esas reuniones de desestrés, ayudaron a que las ideas fluyeran para la escritura de esta tesis, además de volver el confinamiento algo divertido y placentero. Especialmente quiero agradecer a Marco Ángel por brindarme su apoyo incondicional, sus consejos, motivaciones, sonrisas y esas llamadas diarias preguntándome como me iba.

Las palabras no me son suficientes para expresar la gratitud que siento hacia cada una de las personas e instituciones que me ayudaron.

Los quiero.

ÍNDICE

RESUMEN	i
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
ÍNDICE.....	vi
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO II.....	10
DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	10
METODOLOGÍA.....	15
CAPÍTULO III	25
FRACCIÓN HCl	25
Introducción	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
Hierro asociado a la fracción HCl.....	28
Manganeso asociado a la fracción HCl.....	52
Cobre asociado a la fracción HCl	67
Níquel asociado a la fracción HCl	84
Vanadio asociado a la fracción HCl.....	99
CONCLUSIONES.....	113
CAPÍTULO IV	116
FRACCIÓN PIRITA	116
Introducción	116
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	118
Hierro asociado a la fracción pirita.....	118
Manganeso asociado a la fracción pirita.....	126
Cobre asociado a la fracción pirita	130
Níquel asociado a la fracción pirita	133
Vanadio asociado a la fracción pirita.....	136

CONCLUSIONES.....	138
CAPÍTULO V	140
GRADOS DE PIRITIZACIÓN Y GRADOS DE PIRITIZACIÓN DE METALES TRAZA	140
Introducción	140
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	142
Fracción reactiva.....	142
DOP y DTMP	145
CONCLUSIONES.....	178
CAPÍTULO VI	180
CONCLUSIONES GENERALES	180
REFERENCIAS	183

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Localización geográfica, fecha de recolección, profundidad del agua y longitud de los núcleos sedimentarios del Golfo de México, los cuales fueron recolectados con muestreador tipo caja (BC) o con multinucleador (MC) durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7).

Tabla 2.2. Localización geográfica, fecha de recolección y profundidad del agua de las muestras superficiales de sedimentos recolectadas en la plataforma continental de Yucatán durante los cruceros GOMEX-4 y GOMEX-5 (G4 y G5, respectivamente).

Tabla 2.3. Límites de detección para los metales traza asociados a las fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita para los núcleos recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7, así como para las muestras superficiales de la plataforma continental de Yucatán (SSYP).

Tabla 3.1. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de hierro en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}) y pirita (Fe_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DOP) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Los núcleos fueron divididos en sedimentos normales y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra el promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Tabla 3.2. Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de Cu, Mn, Ni y Fe asociados a la fracción HCl medidas en este trabajo y reportadas por otros autores (R) para los ambientes sedimentarios mostrados en la [Tabla 3.3](#). ND= no disponible.

Tabla 3.3. Descripción de diferentes ambientes sedimentarios en donde se ha estudiado la geoquímica de las fracciones HCl y pirita, así como sus grados de piritización de metales traza.

Tabla 3.4. Tasas de sedimentación ($S_m \pm 1$ desviación estándar) calculadas con base en datos proporcionados por [Diaz-Asencio et al \(2019\)](#) para los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-6 (X1 a X6) pertenecientes a la zona profunda del Golfo de México (> 950 m).

Tabla 3.5. Flujos de masa promedio (± 1 desviación estándar) para cada una de las estaciones profundas (>950 m) del Golfo de México para los metales (Me) Fe, Cu, Mn, Ni y V asociados a la fracción operacionalmente definida como HCl (Me_{HCl}), correspondientes a los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-6 (X1 a X6). ND = No detectado.

Tabla 3.6. Promedio de tasas de enterramiento (TE) de los metales (Me) Fe, Mn, Cu, Ni y V en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Me_{HCl}), pirita (Me_{pir}) y reactiva (Me_{reac}), calculadas a partir del flujo promedio de cada metal y el área de muestreo ($3.7 \times 10^5 \text{ km}^2$) constituida por la zona profunda (>950 m) del Golfo de México comprendida en este estudio.

Tabla 3.7. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de manganeso en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Mn_{HCl}) y pirita (Mn_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DTMP-Mn) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7), los cuales fueron divididos en sedimentos normales y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la

Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Tabla 3.8. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de cobre en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Cu_{HCl}) y pirita (Cu_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DTMP-Cu) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7), los cuales fueron divididos en sedimentos normales y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra el promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Tabla 3.9. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de níquel en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Ni_{HCl}) y pirita (Ni_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DTMP-Ni) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7), los cuales fueron divididos en sedimentos normales y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra el promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Tabla 3.10. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de vanadio en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DTMP-V) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7), los cuales fueron divididos en sedimentos normales y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra el promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Tabla 3.11. Matriz de correlaciones de Pearson para los metales Cu, Mn, Fe, Ni y V en las fracciones de HCl y pirita. Cada correlación es con base al promedio de cada uno de los 40 núcleos recolectados en los sedimentos profundos (>950 m) del Golfo de México.

Tabla 4.1. Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de Cu, Mn, Ni y Fe asociados a la fracción pirita medidas en este trabajo comparadas con las reportadas por otros autores (R) para los ambientes sedimentarios mostrados en la [Tabla 3.3](#). ND = no disponible.

Tabla 4.2. Flujos promedio (± 1 desviación estándar) para cada una de las estaciones profundas (>950 m) del Golfo de México para los metales (Me) Fe, Cu, Mn, Ni y V, asociados a la fracción operacionalmente definida como pirita (Me_{pir}), correspondientes a los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-6 (X1 a X6). ND = No detectado

Tabla 5.1. Resultados de los análisis de regresión lineal para la relación grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de metales traza (DTMP-Me) para Cu, Mn, Ni y V. Se muestran los valores de la pendiente ± 1 error estándar ($m \pm es$), intercepto en el eje de las ordenadas ± 1 error estándar ($b \pm es$), número de observaciones (n), coeficiente de correlación (r) y significancia estadística (p). El primer grupo (*Total de muestras*) de regresiones incluye todas las muestras de sedimentos, mientras que el segundo (*Promedio de núcleos sedimentarios*) incluye el promedio de cada uno de los 40 núcleos recolectados en la zona profunda, además del promedio de todas las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán.

Tabla 5.2. Valores promedio (± 1 desviación estándar) de los grados de piritización (DOP, para Fe únicamente) y grados de piritización de metales traza (DTMP) calculados en este

trabajo y los reportados por otros autores (R) para los ambientes sedimentarios mostrados en la **Tabla 3.3**. ND = no disponible.

Tabla 5.3. Flujos promedio $\pm$ 1 desviación estándar para los metales (Me) Fe, Cu, Mn, Ni y V, asociados a la fracción operacionalmente definida como reactiva (Me_{FR}) para las estaciones profundas (>950 m) del Golfo de México recolectadas durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-6 (X1 a X6).

Tabla 6.1. Valores de líneas base calculadas para Fe, Mn, Cu, Ni y V en los sedimentos profundos (> 950 m) del Golfo de México, correspondientes a las fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita, así como para los valores del grado de piritización (DOP) y grados de piritización de metal traza (DTMP).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Oxidación de la materia orgánica en sedimentos marinos costeros, por medio de una serie de procesos biogeoquímicos cuyo orden de reacción está definido por la energía libre de cada uno de estos procesos (Berner 1970, 1985; Stumm y Morgan, 1981).

Figura 1.2. Proceso para la formación de pirita sedimentaria, en donde los principales agentes son: materia orgánica lábil, azufre (en forma de sulfato) y minerales de hierro reactivos (Tomada de Berner, 1985).

Figura 2.1. Localización de los 40 núcleos sedimentarios, recolectados en la zona profunda (>950 m) del Golfo de México, durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 A X7). Los círculos amarillos corresponden a las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP; cortesía de la Dra. Flor Árceaga Cabrera, CINVESTAV Mérida).

Figura 2.2. Prisma base para el cálculo de transporte de masas de metales por turbiditas.

Figura 2.3. Perímetro (línea blanca) que delimita el polígono con el que se calculó el área incluida por las estaciones profundas (puntos blancos).

Figura 3.1. Diagrama de cajas y bigotes que expresa la mediana (línea en medio de la caja), primer y tercer cuartil (extremos inferior y superior de la caja, respectivamente) y el valor mínimo y máximo (bigote inferior y superior, respectivamente) para las concentraciones de los metales: (a) Fe, (b) Mn, (c) Cu y (d) Ni de los sedimentos profundos, anómalos y SSYP del GoM (cajas amarillas) en relación a otros valores reportados para esta región (cajas verdes) y para otras zonas geográficas fuera del GoM (cajas azules). Datos de Offatts Bayou, Texas (OfB-GoM; Cooper y Morse, 1996), puertos de Ensenada y El Sauzal (EH-PO y SH-PO, respectivamente; Díaz de Alba et al., 2016), Puerto de Santa Rosalía, Baja California Sur (SR1-GoC y SR2-GoC, respectivamente; Huerta-Díaz et al., 2014), Atchafalaya Bay-Mississippi Delta, Baffin Bay, Atchafalaya-organic rich, Green Canyon, Orca Basin y Plataforma y Pendiente Continental del Golfo de México (ABMD-GoM, BB-GoM, ORAB-GoM, GC-GoM, OrB-GoM y PyP-GoM, respectivamente; Huerta-Díaz y Morse, 1992), Cuenca Cariaco (CB-CS; Lyons et al., 2003), costa del Pacífico de Baja California (PAC; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001), Guerrero Negro (GN; Huerta-Díaz et al., 2011), Cuenca Guaymas (CG; Otero et al., 2003), Bahía San Simón, España (BSS-E1 y BSS-E2; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008 y 2009, respectivamente), Lago Clearwater, Canadá (LC; Huerta-Díaz, et al., 1998), Isla Cardoso, Brasil (CI-B; Otero et al., 2014). Para la descripción de los diferentes ambientes sedimentarios, ver Tabla 3.3. Los valores de cada ambiente fueron arreglados en orden creciente de acuerdo a sus concentraciones promedio (símbolos blancos). Es importante mencionar que para el caso del V no se han reportado valores para la fracción HCl.

Figura 3.2. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de Fe en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}) y pirita (Fe_{pir}) obtenidas en este estudio (símbolos redondos), así como las reportadas por García-Orozco (2019) (símbolos cuadrados). Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por Díaz-Asencio et al (2019).

Figura 3.3. Valores promedio de las concentraciones de (a) Fe_{HCl} , (b) Fe_{pir} , (c) Fe_{FR} y porcentajes de los (d) grados de piritización (DOP) para los núcleos sedimentarios de los sedimentos profundos del GoM y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental

de Yucatán en función de la profundidad del agua. Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#), mientras que la línea azul continua en (d) representa el valor de la línea base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es el mismo que en de la [Figura 2.1](#).

Figura 3.4. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción Fe_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de Fe asociado a pirita (Fe_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en todas las muestras de cada núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.5. Distribución espacial de los flujos de masas para (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pir}) y (c) fracción reactiva (Fe_{reac}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.6. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de Mn en las fracciones operacionalmente definidas como pirita (Mn_{pir}) y HCl (Mn_{HCl}) obtenidas en este estudio. Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

Figura 3.7. Valores promedio de los 40 núcleos sedimentarios y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua para: (a) fracción HCl (Mn_{HCl}), (b) fracción pirita (Mn_{pir}), (c) fracción reactiva (Mn_{reac}) y (d) grados de piritización de Mn (DTMP-Mn). Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#), mientras que los verdes corresponden a los determinados en este estudio. La línea azul continua en (b) y (d) representa el valor de su respectiva línea base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es como en el de la [Figura 2.1](#).

Figura 3.8. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción Mn_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de Fe asociado a pirita (Mn_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en todo el núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.9. Distribución espacial de los flujos de masas para (a) fracción HCl (Mn_{HCl}), (b) fracción pirita (Mn_{pir}) y (c) fracción reactiva (Mn_{FR}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.10. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de Cu en las fracciones operacionalmente definidas como pirita (Cu_{pir}) y HCl (Cu_{HCl}) obtenidas en este estudio. Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

Figura 3.11. Valores promedio de los 40 núcleos sedimentarios y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua para: (a) fracción HCl (Cu_{HCl}), (b) fracción pirita (Cu_{pir}), (c) fracción reactiva (Cu_{reac}) y (d) grados de piritización del Cu (DTMP-Cu). Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#). La línea azul continua en (d) representa el valor de su respectiva línea base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es como en el de la [Figura 2.1](#).

Figura 3.12. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción Cu_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de Cu asociado a pirita (Cu_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en las concentraciones de todo el núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.13. Distribución espacial de los flujos de masa para (a) fracción HCl (Cu_{HCl}), (b) fracción pirita (Cu_{pir}) y (c) fracción reactiva (Cu_{reac}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.14. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de Ni en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Ni_{HCl}) y pirita (Ni_{pir}) obtenidas en este estudio. Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

Figura 3.15. Valores promedio de los 40 núcleos sedimentarios y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua para: (a) fracción HCl (Ni_{HCl}), (b) fracción pirita (Ni_{pir}), (c) fracción reactiva (Ni_{reac}) y (d) grados de piritización del Ni (DTMP-Ni). Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#). La línea azul continua en (d) representa el valor de sus respectivas líneas base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es como en el de la [Figura 2.1](#).

Figura 3.16. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción Ni_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de Ni asociado a pirita (Ni_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en la totalidad de muestras de cada núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.17. Distribución espacial de los flujos de masas para (a) fracción HCl (Ni_{HCl}), (b) fracción pirita (Ni_{pir}) y (c) fracción reactiva (Ni_{reac}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.18. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de V en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pir}) obtenidas en este estudio. Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

Figura 3.19. Valores promedio de los 40 núcleos sedimentarios y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua para: (a) fracción HCl (V_{HCl}), (b) fracción pirita (V_{pir}), (c) fracción reactiva (V_{reac}) y (d) grados de piritización de V (DTMP-V). Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#), mientras que la línea azul continua en (d) representa el valor de la línea base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es como en el de la [Figura 2.1](#).

Figura 3.20. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción V_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de V asociado a pirita (V_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en la totalidad de las muestras de cada núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la

interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 3.21. Distribución espacial de los flujos de masas para (a) fracción HCl (V_{HCl}), (b) fracción piritita (V_{pir}) y (c) fracción reactiva (V_{reac}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Figura 4.1. Diagrama de cajas y bigotes que expresa la mediana (línea en medio de la caja), primer tercer cuartil (extremos inferior y superior de la caja, respectivamente) y el valor mínimo y máximo (bigote inferior y superior, respectivamente) para los metales: (a) Fe, (b) Mn, (c) Cu y (d) Ni de los sedimentos profundos, anomalías y SSYP del GoM (cajas amarillas) en relación a otros valores reportados para esta región (cajas verdes) y para otras zonas geográficas fuera del GoM (cajas azules). Datos de Offatts Bayou, Texas (OfB-GoM; Cooper y Morse, 1996), puertos de Ensenada y El Sauzal (EH-PO y SH-PO, respectivamente; Diaz de Alba et al., 2016), Puerto de Santa Rosalía, Baja California Sur (SR1-GoC y SR2-GoC, respectivamente; Huerta-Diaz et al., 2014), Atchafalaya Bay-Mississippi Delta, Baffin Bay, Atchafalaya-organic rich, Green Canyon, Orca Basin y Plataforma y Pendiente Continental del Golfo de México (ABMD-GoM, BB-GoM, ORAB-GoM, GC-GoM, OrB-GoM y PyP-GoM, respectivamente; Huerta-Diaz y Morse, 1992), Cuenca Cariaco (CB-CS; Lyons et al., 2003), costa del Pacífico de Baja California (PAC; Nava-López y Huerta-Diaz, 2001), Guerrero Negro (GN; Huerta-Diaz et al., 2011), Cuenca Guaymas (CG; Otero et al., 2003), Bahía San Simón, España (BSS-E1 y BSS-E2; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008 y 2009, respectivamente), Lago Clearwater, Canadá (LC; Huerta-Diaz, et al., 1998), Isla Cardoso, Brasil (CI-B; Otero et al., 2014). Para la descripción de los diferentes ambientes sedimentarios, ver Tabla 3.3. Los valores de cada ambiente fueron arreglados en orden creciente de acuerdo a sus concentraciones promedio (símbolos blancos). Es importante mencionar que para el caso del V no se han reportado valores para la fracción piritita.

Figura 5.1. (a) Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de Cu, Fe, Mn, Ni y V para cada núcleo correspondientes a los metales Cu, Fe, Mn, Ni y V en la fracción HCl (Me_{HCl}) vs. sus respectivas concentraciones promedio en la fracción piritita (Me_{pir}) para los sedimentos profundos del Golfo de México, y (b) concentraciones promedio globales (todas las muestras consideradas) para los mismos metales traza. Se muestra el resultado de los análisis de regresión lineal con el nivel de confianza del 95% (líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente) para (a) y (b), así como sus coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n). Nótese la escala logarítmica en ambos ejes.

Figura 5.2. Grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de Mn (DTMP-Mn) para (a) valores promedio de los núcleos de los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) y promedio de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP); (b) todas las muestras del GoM y la SSYP. Los recuadros verdes y rojos en (b) se muestran expandidos en (c) y (d), respectivamente. Los análisis de regresión lineal y su nivel de confianza del 95% están representados por las líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente. Se incluyen los coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n) para las ecuaciones de regresión lineal mostradas en (a) y (b). Los círculos rojos alrededor de los símbolos indican las estaciones anómalas.

Figura 5.3. Grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de Cu (DTMP-Cu) para (a) valores promedio de los núcleos de los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) y promedio de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP); (b) todas las muestras del GoM y la SSYP. Los recuadros verdes y rojos en (b) se muestran expandidos en (c) y (d), respectivamente. Los análisis de regresión lineal y su nivel de confianza del 95% están representados por las líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente. Se incluyen los coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n) para las ecuaciones de regresión lineal mostradas en (a) y (b). Los círculos rojos alrededor de los símbolos indican las estaciones anómalas.

Figura 5.4. Grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de Ni (DTMP-Ni) para (a) valores promedio de los núcleos de los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) y promedio de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP); (b) todas las muestras del GoM y la SSYP. Los recuadros verdes y rojos en (b) se muestran expandidos en (c) y (d), respectivamente. Los análisis de regresión lineal y su nivel de confianza del 95% están representados por las líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente. Se incluyen los coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n) para las ecuaciones de regresión lineal mostradas en (a) y (b). Los círculos rojos alrededor de los símbolos indican las estaciones anómalas.

Figura 5.5. Grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de V (DTMP-V) para (a) valores promedio de los núcleos de los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) y promedio de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP); (b) todas las muestras del GoM y la SSYP. Los recuadros verdes y rojos en (b) se muestran expandidos en (c) y (d), respectivamente. Los análisis de regresión lineal y su nivel de confianza del 95% están representados por las líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente. Se incluyen los coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n) para las ecuaciones de regresión lineal mostradas en (a) y (b). Los círculos rojos alrededor de los símbolos indican las estaciones anómalas.

Figura 5.6. Diagrama de cajas y bigotes que expresa la mediana (línea en medio de la caja), primer y tercer cuartil (extremos inferior y superior de la caja, respectivamente) y el valor mínimo y máximo (bigote inferior y superior, respectivamente) para los valores de DOP y DTMP de los metales Mn, Cu, Ni y V de los sedimentos profundos (Sedimentos prof.), estaciones anómalas (Anomalías) y Plataforma Continental de Yucatán (SSYP) del Golfo de México (cajas amarillas) en relación a otros valores reportados para esta región (cajas verdes) y para otras zonas geográficas fuera del GoM (cajas azules). Datos de Offatts Bayou, Texas (OfB-GoM; [Cooper y Morse, 1996](#)), puertos de Ensenada y El Sauzal (EH-PO y SH-PO, respectivamente; [Diaz de Alba et al., 2016](#)), Puerto de Santa Rosalía (SR1-GoC y SR2-GoC, respectivamente; [Huerta-Diaz et al., 2014](#)), Delta del Atchafalaya-Mississippi, Baffin, Atchafalaya-organic rich, Green Canyon, Orca Basin y plataforma continental del Golfo de México (ABMD-GoM, BB-GoM, ORAB-GoM, GC-GoM, OrB-GoM y PyP-GoM, respectivamente; [Huerta-Diaz y Morse, 1992](#)), Cuenca Cariaco (CB-CS; [Lyons et al., 2003](#)), costa del Pacífico de Baja California (PAC; [Nava-López y Huerta-Diaz, 2001](#)), Guerrero Negro (GN; [Huerta-Diaz y Morse, 2011](#)), Bahía San Simón, España (BSS-E1; [Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008](#)), Bahía San Simón, España (BSS-E2; [Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008](#)),

Lago Clearwater, Texas (LC; [Huerta-Díaz et al., 1998](#)), Isla Cardoso, Brasil (CI-B?; [Hurtgen et al., 1999](#)), Lago Haringvliet, Holanda (L-HA; [Canavan et al., 2007](#)), Fiordo en Western, Norway (Ens; [Müller, 2002](#)).

Figura 5.7. Valores de DOP en función de la profundidad del sedimento obtenidos en este estudio (símbolos redondos color verde), así como los reportados por [García-Orozco \(2019\)](#) (símbolos cuadrados color cian) para los 40 núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

En la zona fótica habita el fitoplancton, el cual sintetiza materia orgánica (MO) por medio del proceso de fotosíntesis que es mediado por la energía solar ([González et al., 2008](#)). La MO generada por el fitoplancton produce grandes cantidades de partículas orgánicas que, después de su muerte, se hunden hasta finalmente ser depositadas en el fondo marino. Durante su hundimiento a través de la columna de agua, una fracción de estas partículas se degradan gradualmente utilizando al oxígeno disuelto en el agua de mar como agente oxidante, mientras que otras se depositan eventualmente en los sedimentos marinos ([Jørgensen y Kasten, 2006](#)).

En los sedimentos profundos y zonas pelágicas el bajo porcentaje (1-3%) de partículas que se depositan, se encuentran extensamente mineralizadas debido a la elevada profundidad del agua, a la baja tasa de sedimentación y al bajo aporte de MO ([Jahnke, 1996](#)). Como resultado de la combinación de estos factores, el oxígeno puede alcanzar a penetrar en los sedimentos desde centímetros hasta metros ([D'Hondt et al., 2015](#)), dando como resultado que los diversos procesos biogeoquímicos (desnitrificación, reducción de Mn y Fe, reducción de sulfato) ocurran a grandes profundidades en el sedimento o que sencillamente no se presenten ([Jørgensen y Kasten, 2006](#)). En contraste, en sedimentos depositados a profundidades relativamente someras (e.g., los localizados sobre las plataformas continentales) se puede llegar a depositar un elevado porcentaje de partículas orgánicas (20-50%, [Jørgensen, 1983](#)). De hecho, en estas regiones los sedimentos se caracterizan por tener altos aportes de MO lábil y elevadas tasas de depositación. Ambos factores contribuyen al consumo elevado de oxígeno disuelto ocasionado por la oxidación de la materia orgánica, la cual es mediada por bacterias y otros microorganismos. La oxidación de la MO impide que el oxígeno molecular (O₂) llegue a niveles más profundos del sedimento, dando como resultado que el grosor de la capa superficial óxica en los sedimentos costeros llegue a ser de milímetros a centímetros ([Bernier, 1985](#); [Jørgensen y Kasten, 2006](#)).

La cantidad y calidad de la MO determinará la presencia de una zona aeróbica disuelto en el agua intersticial y otra anaeróbica, dando lugar a una serie de procesos biogeoquímicos denominados diagénesis de la materia orgánica ([Bernier, 1985](#)). Estos procesos involucran la

oxidación de la MO que fue depositada en los sedimentos marinos (Jørgensen y Kasten, 2006). El orden en que se llevan a cabo está definido por la energía libre de Gibbs de cada uno de los procesos, en donde el primer agente (oxidante y/o reductor) es el oxígeno molecular (Figura 1.1; Jørgensen y Kasten, 2006).

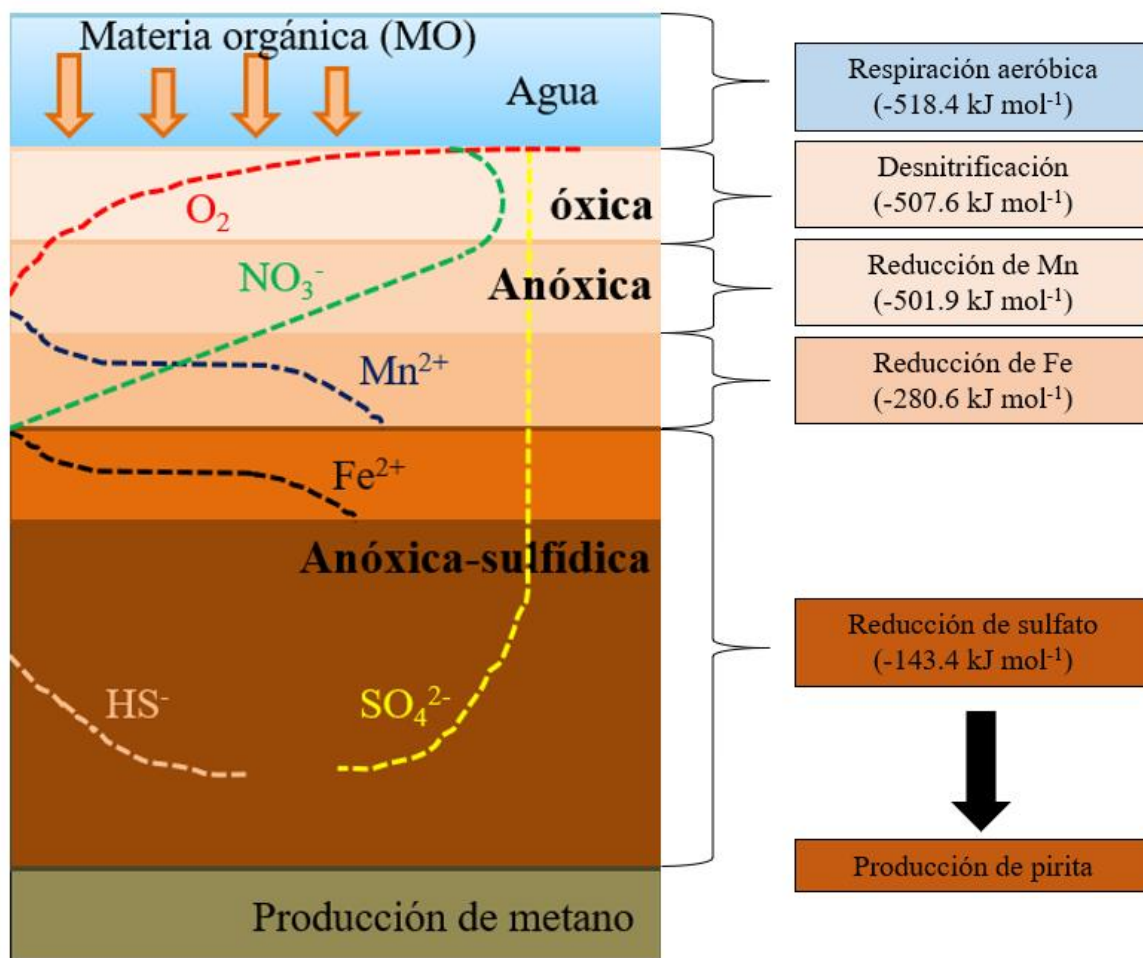


Figura 1.1. Oxidación de la materia orgánica en sedimentos marinos costeros, por medio de una serie de procesos biogeoquímicos cuyo orden de reacción está definido por la energía libre de cada uno de estos procesos (Berner 1970, 1985; Stumm y Morgan, 1981).

Termodinámicamente, el oxígeno molecular (O_2) es el aceptor de electrones más favorable (Jørgensen y Kasten, 2006); sin embargo, su abastecimiento de la columna de agua hacia el sedimento puede llegar a ser limitante, de hecho, una vez que el oxígeno molecular en los sedimentos se agota, la descomposición de la MO continúa mediante procesos anóxicos. Estos procesos son: reducción de nitrato (NO_3^-), reducción de óxidos de manganeso (Mn^{IV}), reducción de óxidos de hierro (Fe^{III}) y reducción de sulfato (SO_4^{2-}) (Figura 1.1;

Canfield, 1993; Jørgensen y Kasten, 2006). Para el caso de la desnitrificación, las tasas de reducción de NO_3^- en sedimentos profundos son de aproximadamente $1 \mu\text{M m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Bender y Heggie, 1984), mientras que en sedimentos costeros estas tasas pueden llegar a $10 \text{ mM m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Seitzinger, 1988). Una vez que el NO_3^- se agota, la MO se continúa oxidando utilizando a los oxihidróxidos de Mn, posteriormente a los oxihidróxidos de Fe y finalmente la reducción de sulfato (SO_4^{2-} ; Froelich et al., 1979; Bender y Heggie, 1984). Es importante destacar que, en general, la reducción de Fe en sedimentos costeros es de dos a tres veces menos importante que la reducción de Mn, y que tanto la reducción de Fe como la de Mn representan alrededor del 40% de la oxidación de carbono (Bender y Heggie, 1984; Heggie et al., 1987; Bender et al., 1989; Canfield, 1993). Por otro lado, la reducción de sulfato, es el proceso más importante en los sedimentos marinos costeros debido a sus altas concentraciones en el agua de mar (29 mM; Jørgensen y Kasten, 2006). Este compuesto puede llegar a oxidar la misma cantidad de MO que el O_2 durante un periodo extenso (cientos hasta miles de años; Canfield, 1993). En cuanto a su comportamiento en sedimentos pelágicos, la reducción de sulfato puede llegar a no presentarse debido a limitación de MO ya que, generalmente el O_2 alcanza a penetrar de cm a m y oxida la poca MO que llega (Froelich et al., 1979). Sin embargo, existen procesos que pueden aportar MO lábil a los sedimentos pelágicos, como sería el caso de microambientes y derrames de petróleo naturales o antropogénicos (Berner, 1970; 1985).

Adicionalmente, la reducción de sulfato genera ácido sulfhídrico (H_2S) que, al combinarse con Fe^{2+} proveniente del proceso de reducción del Fe, da lugar a la formación de monosulfuros de Fe (FeS). Los FeS pueden reaccionar con azufre elemental (S^0) y dar lugar a la formación de pirita (Figura 1.2), el mineral autigénico más importante en sedimentos marinos anóxicos-sulfídicos (Berner, 1981). Sin embargo, la formación de pirita autigénica puede estar limitada por la cantidad y calidad de tres componentes sedimentarios: (1) sulfato disuelto, (2) materia orgánica y (3) minerales de Fe reactivos (Berner, 1970). Generalmente en los sedimentos profundos se considera que la formación de pirita se encuentra limitada principalmente por la reactividad de la MO, sin embargo, este mineral puede ser producido en microambientes presentes en los sedimentos (Berner, 1970; 1985). De hecho, existen otros factores que pueden aportar MO lábil a los sedimentos pelágicos, por ejemplo las corrientes de turbidez (García-Orozco et al., 2020) y los derrames de petróleo naturales o

antropogénicos (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Finalmente, es importante mencionar que la formación de pirita se presenta principalmente en los sedimentos costeros, ya que la MO lábil es mucho más abundante en relación a la presente en los sedimentos profundos (Berner, 1970; Tribovillard et al., 2006; Hoehler y Jørgensen, 2013).

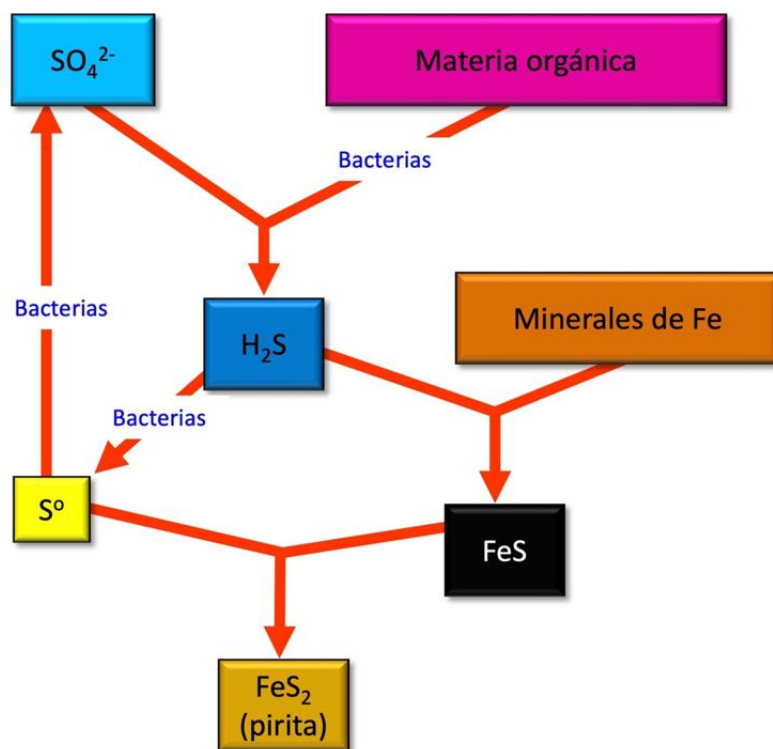


Figura 1.2. Proceso para la formación de pirita sedimentaria, en donde los principales agentes son: materia orgánica lábil, azufre (en forma de sulfato) y minerales de hierro reactivos (Tomada de Berner, 1985).

La pirita constituye un sumidero importante de metales traza, principalmente en los sedimentos marinos costeros (e.g., Huerta-Díaz y Morse, 1992; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001). La distribución que poseen los elementos traza en las fracciones geoquímicas (como se discutirá en los siguientes capítulos) de sedimentos marinos es de suma importancia, puesto que nos indicará si los metales continuarán secuestrados en los sedimentos o serán reciclados a la columna a través del ciclo redox sedimentario (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001). El estudio de los metales traza asociados a la pirita puede proporcionar información sobre su importancia en los ciclos biogeoquímicos globales y los tiempos de residencia de los metales traza en el ambiente marino (Nava-López y Huerta-Díaz, 2001). Además, en los sedimentos costeros la pirita es un reservorio importante para

As, Hg y Mo, moderadamente importante para Co, Cu, Mn y Ni y, en general, poco importante para Cr, Pb, Zn y Cd (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Se han realizado estudios en diversos ambientes sedimentarios sobre el comportamiento del hierro pirítico (Fe_{pir}) y elementos traza asociados a este mineral (Me_{pir}). Algunos ejemplos de estudios de Fe_{pir} y Me_{pir} son: plataforma continental de la costa oriental del Océano Pacífico (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001; Nava-López, 2002), cuenca hidrotermal de Guaymas, México (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn y Mn; Otero et al., 2003), puertos de Ensenada y El Sauzal, México (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn; Díaz-de-Alba et al., 2016), puerto minero de Santa Rosalía, México (Ni, Fe, Mn, Co, Pb, Zn, Cu, Cd, Al; Huerta-Díaz et al., 2014).

Para el caso específico del Golfo de México (GoM), se han reportado concentraciones de metales traza asociadas a la pirita en la laguna costera de Baffin Bay, Texas, el delta de Atchafalaya Bay-Mississippi y la zona de derrame natural de petróleo de Green Canyon (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Mo, Mn, Pb y Hg; Huerta Díaz y Morse, 1992), la zona hipersalina de Cuenca Orca (Fe; Hurtgen et al., 1999), las zonas costeras del GoM y la plataforma continental de Port Aransas (Fe; Morse y Cornwell, 1987). En contraste, estudios de metales traza asociados a la pirita en sedimentos profundos (>950 m) en el GoM son prácticamente nulos, excepto por el trabajo sobre Fe_{pir} desarrollado por García-Orozco et al. (2020). La falta de estudios de metales traza asociados a la pirita, genera la pregunta de qué tan importante puede ser la pirita como reservorio de los metales traza en sedimentos pelágicos, particularmente para Cu, Mn, Ni, V, cuyas características particulares se explicarán más adelante. Específicamente, el V es especialmente importante ya que no se han reportado concentraciones asociadas a la pirita para ningún tipo de sedimentos (someros y/o profundos). Además, el V generalmente este elemento se encuentra asociado principalmente a la fracción de MO y, en mucho menor grado, a la pirita (Algeo y Maynard, 2004).

El GoM, se caracteriza por ser una de las regiones productoras de petróleo más grandes de petróleo en el mundo (1200 millones de barriles anuales desde 2003; Rodríguez, 1981; Ward, 2017). Este hidrocarburo está constituido por diferentes compuestos químicos que se producen durante su formación (Vázquez-Botello, 2005), y tiene asociados metales traza (e.g., V, Ni, Fe, Al y Cu). De hecho, la concentración de estos elementos está

relacionada con el tipo de petróleo crudo y la región en donde se extrajo (Botello, 2005). Es importante mencionar que V y Ni son los elementos metálicos más abundantes en el petróleo, en donde pueden llegar a alcanzar concentraciones de 1000 partes por millón (Clark y Brown, 1977). La continua extracción de petróleo, especialmente en las zonas profundas, conlleva el riesgo de derrames, como fue el notable caso del accidente en la plataforma Deepwater Horizon en 2010, en donde se estima que en total se derramaron ~3.19 millones de barriles de petróleo (Ward, 2017). Conforme los depósitos de petróleo de las zonas costeras se agoten, la extracción y explotación de este hidrocarburo tenderá a realizarse en las zonas más profundas del GoM, incrementando la posibilidad de eventos como los ocurridos con el Deepwater Horizon. Además, es importante mencionar que los derrames petroleros provocan graves alteraciones en los ecosistemas marinos y costeros (Ward, 2017), razón por la cual investigar los efectos inmediatos y a largo plazo de los contaminantes presentes en el petróleo es de suma importancia. Por ejemplo, el derrame del Deepwater Horizon afectó al ambiente marino aumentando en la mortandad de diversas especies (e.g., delfines, atunes, aves marinas), cambiando la composición química del agua de mar (Ward, 2017).

Si se considera que el reciclamiento de metales traza es una función de la “labilidad” o “reactividad” de la fase mineral a la cual se encuentran asociados, entonces la cuantificación de las masas elementales asociadas a las fracciones más “lábil” del sedimento (e.g., pirita, oxihidróxidos metálicos) pueden servir para evaluar los efectos de la acumulación de hidrocarburos (petróleo). Estudios realizados por Huerta-Diaz y Morse (1992) establecieron que sedimentos con derrames naturales crónicos de petróleo (e.g., Green Canyon) en el GoM podían ser fácilmente distinguidos con base en los grados de asociación de los metales traza con la pirita. La idea detrás de esta hipótesis, planteada por Huerta-Diaz y Morse (1992), fue que los hidrocarburos representan materia orgánica lábil que puede ser aprovechada fácilmente por las bacterias sulfato-reductoras, incrementándose en el proceso las tasas de reducción de sulfato y, como consecuencia, la formación de cantidades importantes de pirita y metales traza asociados. Los elementos que se seleccionaron para este trabajo poseen diferentes características, entre las más destacadas están:

- (a) Cobre: Considerado como un nutriente esencial para el plancton marino, fuertemente asociado con la materia orgánica disuelta o adsorbido por los óxidos de manganeso

([Smrzka et al., 2019](#)), fases minerales que subsecuentemente podrían ser intermediarias hacia la incorporación del Cu a los sulfuros de hierro ([Fu et al. 1991](#); [Donat et al. 1994](#); [Morse y Luther 1999](#); [Algeo y Maynard 2004](#)). Adicionalmente, los altos niveles de Cu en la materia orgánica lo vuelven un marcador importante para la remineralización del carbono orgánico por medio de la desnitrificación y la reducción de sulfato ([Widerlund 1996](#); [Piper y Perkins 2004](#)).

- (b) Níquel: Es un micronutriente indispensable para el crecimiento del fitoplancton ([Smrzka et al., 2019](#)) y es reciclado durante la remineralización de las partículas orgánicas que viajan a través de la columna de agua ([Calvert y Pedersen 1993](#); [Dupont et al., 2010](#)). Se asocia de manera importante a los óxidos de manganeso a través de su incorporación estructural, reemplazando al Mn ([Peacock y Sherman, 2007](#)). Se encuentra enriquecido en sedimentos anóxicos en donde es incorporado a la piritita ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)). Generalmente este elemento no se puede utilizar como indicador redox, ya que no es afectado por ese tipo de cambios ([Smrzka et al., 2019](#)). Su enriquecimiento puede proporcionar información sobre la formación de metano microbiano presente y pasado en la columna de agua y en los sedimentos marinos ([Smrzka et al., 2019](#)).
- (c) Vanadio: Este elemento es un nutriente esencial para el fitoplancton en la zona fótica ([Smrzka et al., 2019](#)), generalmente presenta una distribución del tipo conservativo y tiende a variar con la salinidad (principalmente). Se encuentra asociado a los oxihidróxidos de Fe y Mn ([Collier, 1984](#)), aunque su presencia generalmente se encuentra correlacionada con la MO disuelta, con la cual forma complejos estables en solución ([Breit y Wanty, 1991](#)). El V, en conjunto con el Ni, se utiliza para clasificar y distinguir hidrocarburos pesados y evaluar niveles de anoxia en lutitas negras ([Lewan y Maynard, 1982](#); [Wegner y Baker, 1986](#); [Barwise, 1990](#)).
- (d) Manganeso: Es de suma importancia en el proceso de la fotosíntesis y en otras funciones biológicas (e.g., obtención de energía), a través de las cuales es incorporado al fitoplancton ([Raven, 1990](#)). Pertenece a los elementos sensibles al ciclo redox, proceso que genera movilizaciones geoquímicas activas y enriquecimientos en la redoxclina sedimentaria ([Santschi et al., 1987](#); [Stone, 1987](#)). Considerando que varios elementos traza (e.g., Fe, Ni, Zn, Co) se incorporan a los oxihidróxidos de Mn, este metal afecta

directamente las concentraciones de otros elementos (e.g., Ni, Cu, Co, V, Cr; [Tribovillard et al., 2006](#); [Van Hulten et al., 2016](#)).

Para el caso de este estudio en donde se estudiarán los sedimentos profundos (>950 m) del Golfo de México, se plantearon las siguientes hipótesis:

- 1) La pirita no será un reservorio importante de metales traza reactivos.
- 2) Las concentraciones de metales asociados a las fracciones HCl y pirita se mantendrán relativamente constantes, independientemente de la profundidad del sedimento y la profundidad del agua.
- 3) La distribución espacial de metales traza en las fracciones HCl y pirita serán influenciadas por sedimentos de la plataforma continental de Yucatán, turbiditas y aportes terrígenos.
- 4) Las magnitudes de los grados de asociación de los metales a la pirita estarán en función de las concentraciones en la fracción HCl.
- 5) Los grados de piritización de metales traza (DTMP) serán bajos (i.e., <10%), excepto en las zonas influidas por turbiditas.
- 6) Los grados de piritización de metales traza (DTMP) aumentarán conforme se incremente el grado de piritización (DOP).
- 7) Las anomalías de DOP observadas en sedimentos influenciados por turbiditas también se verán reflejadas en los valores de DTMP.
- 8) Los flujos de masas de la fracción reactiva serán significativamente superiores a los correspondientes a los metales piríticos para todos los elementos analizados.

De esta manera, el objetivo principal de este trabajo será estudiar el comportamiento geoquímico de la pirita, su importancia como reservorio de metales traza (Cu, Mn, Ni y V) y los flujos de masas de estos metales en los sedimentos profundos (>950 m) del Golfo de México. Como objetivos particulares, se plantean los siguientes:

- 1) Establecer la importancia de la pirita como reservorio de metales traza reactivos en los sedimentos profundos.
- 2) Estudiar el comportamiento geoquímico de los metales traza en función de la profundidad del sedimento y de la profundidad del agua.

- 3) Establecer las líneas base de los metales traza asociados a las fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita, así como de los grados de piritización de metales traza (DTMP).
- 4) Analizar el comportamiento de la distribución espacial de metales traza asociados a las fracciones HCl y pirita, así como del DTMP.
- 5) Analizar el comportamiento de los DTMP's en función de sus respectivos DOP's.
- 6) Calcular los flujos de metales (HCl, pirita y reactivos) producidos por turbiditas y por los procesos continuos de acumulación de masas.

CAPÍTULO II

DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El Golfo de México (GoM; [Figura 2.1](#)), es una cuenca oceánica semicerrada que va desde los 18° a 32° N y 81° a 98° O ([Love et al., 2013](#)), posee una gran diversidad de ambientes costeros templados, subtropicales y tropicales a lo largo de sus ~6100 km de línea de costa ([Moody, 1967](#); [Biggs, 1992](#)). El GoM tiene una superficie aproximada de 1.5×10^6 km², de la cual el 32% (~ 0.48×10^6 km²) corresponde a plataforma continental, 41% (~ 0.62×10^6 km²) a la pendiente continental ([Darnell y Defenbaugh, 1990](#); [Tunnell, 2009](#); [Darnell, 2015](#)) y el 24% (~ 0.36×10^6 km²) tiene una profundidad >3000. La profundidad promedio del GoM de 1615 m y un volumen total de agua de ~ 2.4×10^6 km³ ([Ward, 2017](#)). La zona profunda (abisal), localizada en la parte central de la cuenca, alcanza los 4,384 m ([Turner, 1999](#)), mientras que las zonas someras (plataformas continentales carbonatadas) presentan profundidades menores a 180 m y poseen anchuras de ~ 100 a 200 km ([Love et al., 2013](#)).

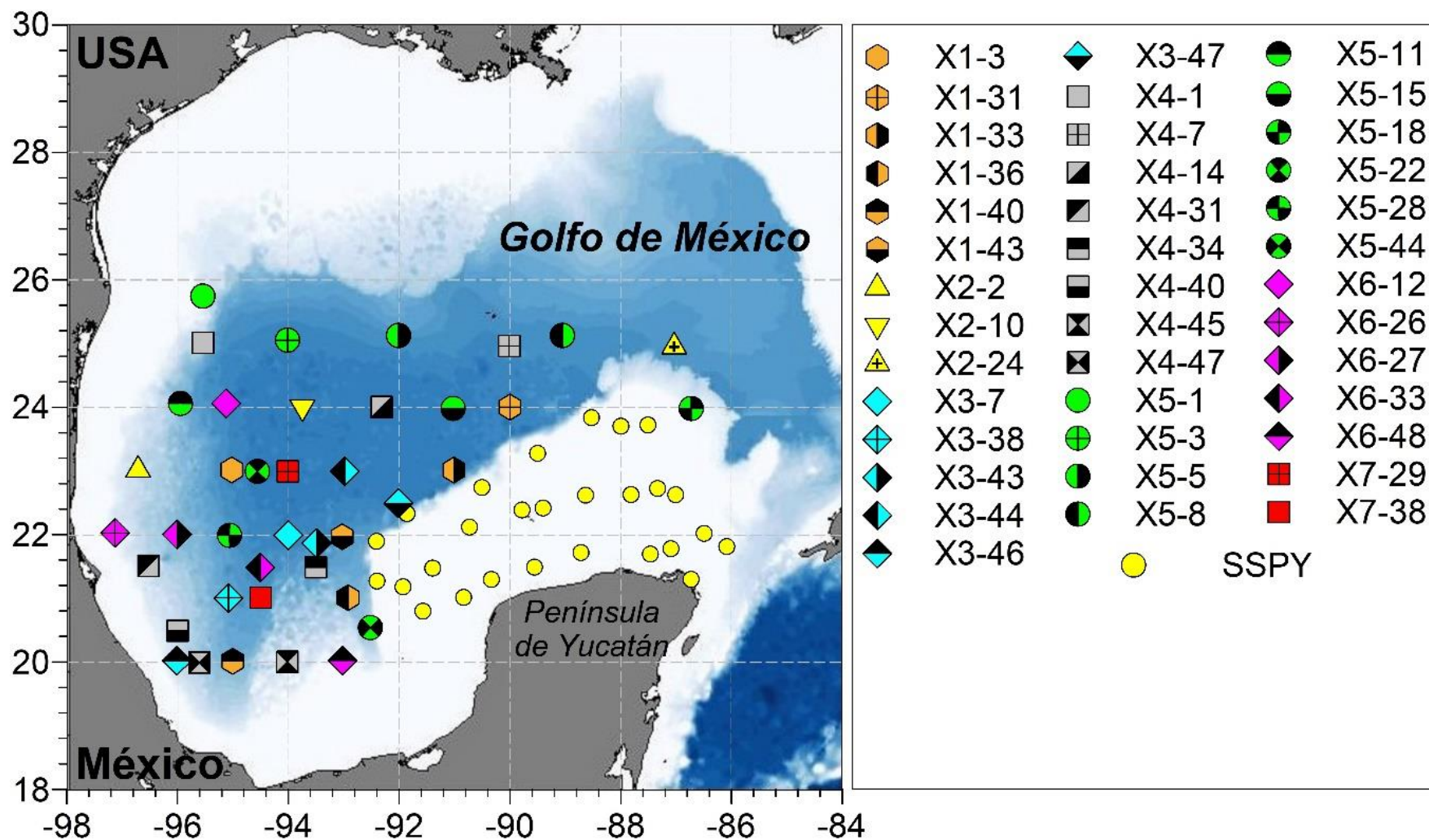


Figura 2.1. Localización de los 40 núcleos sedimentarios, recolectados en la zona profunda (>950 m) del Golfo de México, durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 A X7). Los círculos amarillos corresponden a las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP; cortesía de la Dra. Flor Árcega Cabrera, CINVESTAV Mérida).

Las profundidades contrastantes del GoM, así como las diferencias en las dinámicas físicas (e.g., energía del oleaje, viento, corrientes, etc.) entre las diferentes regiones que lo conforman, ocasionan comportamientos y características diferenciales entre las diferentes masas de agua. En las zonas costeras alrededor del GoM los aportes continentales y los procesos hidrográficos (e.g. evaporación y precipitación), originan producción nueva de nutrientes ([Monreal et al., 2004](#)). Por ejemplo, en la costa oriental de la Península de Yucatán se generan corrientes superficiales las cuales, sumadas a la fricción con el talud continental, producen surgencias. Como resultado de las surgencias hay un ascenso de agua fría desde las capas subsuperficiales hacia la capa eufótica, rica en partículas suspendidas y nutrientes que favorecen la productividad biológica en la costa oriental de la Península de Yucatán ([Zavala et al., 2006](#)). Por otra parte, las aguas de la región oceánica del GoM, se caracterizan por ser oligotróficas y estratificadas, predominando la remineralización de la MO que generalmente proviene de los productos de excreción del zooplancton ([Estrada et al., 2019](#)). Dichas excreciones están contenidas en las diferentes masas de agua (e.g., Agua Central del Atlántico Tropical, Agua Subtropical del Atlántico Norte, Agua Intermedia Antártica) presentes en el GoM y pueden ser distribuidos a lo largo del GoM por medio de giros ciclónicos y anticiclónicos. Los giros anticiclónicos (movimiento en el sentido de las manecillas del reloj) poseen un centro de alta presión, lo que genera un hundimiento de agua cálida y con bajo contenido de nutrientes. Por otro lado, los giros ciclónicos (movimiento en sentido contrario a las manecillas del reloj) tienen un centro de baja presión que lleva agua rica en nutrientes a la zona eufótica ([Expósito-Díaz et al., 2009](#)).

El GoM posee sedimentos influenciados por derrames naturales de petróleo, pero también de origen terrígeno y carbonatado. Para el caso de los hidrocarburos, las principales áreas de producción de petróleo son: la Bahía de Campeche (México), y las costas de Lousiana y Texas (EUA). Estos derrames, considerados entre los más elevados del mundo, incluyen brea, asfalto, alquitrán y salmuera entre otros, aportando cada año aproximadamente el 95% del petróleo que llega a las aguas profundas del GoM ([Ward, 2017](#)). Respecto a los aportes terrígenos, generalmente provienen de descargas fluviales, que posteriormente se distribuyen por procesos de gravedad a lo largo de la costa, pendiente continental y zonas

profundas (Ward, 2017). Estas descargas corresponden principalmente al Río Mississippi (en el norte) y al sistema fluvial Grijalva-Usumacinta (en el sur), los cuales aportan material disuelto y particulado, así como metales traza asociados. Dichos aportes llegan a extenderse desde el margen continental hasta la llanura abisal, en un área que equivale a $\sim 300,000 \text{ km}^2$ (Kumpf et al., 1999; Twichell, 2011). Otro sistema fluvial que aportó material sedimentario es el río Grande, en donde la cuenca de drenaje llegó a cubrir un área de $\sim 472,000 \text{ km}^2$, sin embargo, sus aportes disminuyeron debido a la construcción de presas (Benke y Cushing, 2006). Finalmente, para el caso de los sedimentos carbonatados, provenientes principalmente de la plataforma continental de Yucatán-Campeche en la parte mexicana del GoM, están compuestos principalmente por fragmentos esqueléticos (moluscos, foraminíferos, corales, entre otros) y gránulos de carbonato (Balsam y Beeson, 2003). Estos fragmentos, que forman la mayor parte del sedimento de fondo en la plataforma, son distribuidos por medio de corrientes, mareas o procesos gravitatorios y en cantidades variables a todos los ambientes del GoM (Ward, 2017).

De acuerdo a Balsam y Beeson (2003), el GoM está dividido en cuatro áreas de acuerdo a la composición del sedimento: (1) norte del GoM, con sedimento proveniente del río Mississippi (arcillas), (2) plataforma Yucatán-Campeche con sedimentos carbonatados, (3) plataforma oeste de Florida con sedimento similar al del área (2) y, finalmente (4) la cuenca profunda del golfo (llanura abisal Sigsbee) con una mezcla de sedimentos terrígenos (principalmente arcillas autóctonas del río Mississippi) y biogénicos (esqueletos de foraminíferos, diatomeas, cocolitoforidos y radiolarios). Específicamente, la plataforma de Yucatán se divide en dos sub-zonas, una que presenta arenas calcáreas y la otra con pendientes dominadas por lodos de carbonato (Balsam y Beeson, 2003). La plataforma de Yucatán generalmente presenta $\sim 75\%$ de carbonato en los sedimentos, disminuyendo hasta $\sim 60\%$ hacia la llanura abisal Sigsbee, en donde se deposita únicamente el 25% de los carbonatos (Balsam y Beeson, 2003). 1995). Adicionalmente, a lo largo del Escarpe de Campeche se presenta un aporte constante de sedimento, el cual si excede cierto límite generará un transporte de masas hacia el océano profundo en forma de corrientes de turbidez (Lindsay et al., 1975). De esta manera, existe una relación entre el crecimiento lateral de las plataformas y el aporte de sedimentos, ya que estos últimos en algún momento serán depositados en las zonas pelágicas del GoM (Neumann, 1974). El aporte de sedimentos a la

llanura abisal Sigsbee se produce de diversas maneras, por ejemplo, una pequeña parte del sedimento terrígeno y biogénico se desplaza a través de la columna de agua por efectos gravitatorios pasivos y/o corrientes de turbidez ([Ward, 2017](#)). Las turbiditas del GoM son generalmente sedimentos carbonatados no consolidados a ligeramente consolidados que perturban la zona en la que son depositados ([Ostermeier, 1995](#)). [Davies \(1968\)](#), [Lindsay et al., \(1975\)](#) y [Ostermeier \(1995\)](#) han reportado la existencia de este tipo de corrientes que provienen de la Plataforma Continental de Yucatán y llegan hasta la planicie abisal del GoM, pudiendo ser detectadas hasta ~563 km de distancia de su lugar de origen.

METODOLOGÍA

Limpieza del material

Todo el material utilizado durante el análisis y procesamiento de las muestras se lavó cuidadosamente para evitar contaminación producida por metales traza. Durante el procesamiento y análisis de muestras siempre se utilizó material de plástico, el cual fue lavado con jabón Micro® al 2%, enjuagándolo una vez con agua de la llave y una vez más con agua desionizada. Posteriormente, el material fue sumergido en una solución de HCl al 10% durante 72 h, después de las cuales el excedente de ácido en el material se eliminó por medio de dos enjuagues con agua desionizada grado Milli-Q. Finalmente, el material se secó en una estufa de convección a 50 °C.

Recolección y pre-tratamiento de núcleos sedimentarios

Este trabajo incluye núcleos sedimentarios recolectados en la parte profunda del Golfo de México (> 950 m de profundidad del agua; [Tabla 2.1](#), [Figura 2.1](#)) y muestras superficiales recolectadas en la plataforma continental de la Península de Yucatán (<230 m; [Tabla 2.2](#), [Figura 2.1](#)). Los núcleos profundos se recolectaron a bordo del B/O Oceanográfico Justo Sierra durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (noviembre 2010 a agosto 2017; [Figura 2.1](#), [Tabla 2.1](#)). En total se recolectaron 40 núcleos sedimentarios utilizando multinucleadores y muestreadores de caja con longitudes de los núcleos que abarcaron 13 a 35 cm y profundidades de la columna de agua entre 966 y 3801 m ([Tabla 2.1](#)). Una vez recolectados, los núcleos fueron seccionados en intervalos de 1 ó 2 cm utilizando una espátula de plástico. Cada sección fue guardada en una bolsa de plástico Ziploc® y congelada a -4 °C hasta su análisis posterior en el laboratorio. Las 27 muestras superficiales correspondientes a la plataforma continental de Yucatán ([Tabla 2.2](#)) fueron proporcionadas secas y molidas por la Dra. Flor Árcega Cabrera del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Unidad Mérida). Estas muestras fueron recolectadas durante las campañas oceanográficas GOMEX-04 y GOMEX-05 (noviembre 2015 y septiembre 2016, respectivamente) a bordo del B/O Riviera Maya. Para la obtención

de estas muestras, se utilizó un nucleador de caja o una draga Smith-McIntyre[®], dependiendo de las características del sedimento.

Tabla 2.1. Localización geográfica, fecha de recolección, profundidad del agua y longitud de los núcleos sedimentarios del Golfo de México, los cuales fueron recolectados con muestreador tipo caja (BC) o con multinucleador (MC) durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7).

Núcleo	Tipo	Longitud	Latitud	Fecha de recolección (d/m/a)	Profundidad del agua (m)	Longitud del núcleo (cm)
X1-3	BC	-95.028	23.021	16/11/10	3535	28
X1-31	BC	-90.000	24.006	13/11/10	3727	21
X1-33	BC	-91.015	23.0183	17/11/10	3801	27
X1-36	BC	-92.927	21.0165	20/11/10	2873	25
X1-40	BC	-95.010	20.0217	21/11/10	2831	34
X1-43	BC	-93.033	21.9718	18/11/10	3546	28
X2-2	MC	-96.719	23.0185	03/07/11	1765	24
X2-10	MC	-93.749	24.0062	09/07/11	3753	21
X2-24	MC	-87.033	24.9532	06/07/11	3416	21
X3-7	MC	-94.004	21.9969	07/03/13	3559	21
X3-38	MC	-95.086	21.0125	09/03/13	3087	25
X3-43	MC	-93.491	21.8715	08/03/13	2960	17
X3-44	MC	-92.985	22.997	04/03/13	3741	19
X3-46	MC	-96.018	20.0293	10/03/13	1739	26
X3-47	MC	-92.017	22.4889	03/03/13	3551	21
X4-1	BC	-95.539	25.0089	28/08/15	2429	17
X4-7	BC	-90.014	24.9604	31/08/15	3534	16
X4-14	BC	-92.316	24.0044	05/09/15	3734	15
X4-31	BC	-96.527	21.5076	07/09/15	1549	39
X4-34	MC	-93.502	21.484	12/09/15	3146	28
X4-40	MC	-95.997	20.484	13/09/15	1930	28
X4-45	MC	-95.608	19.987	16/09/15	2159	29
X4-47	MC	-94.017	20.000	15/09/15	1342	27
X5-1	BC	-95.541	25.741	15/06/16	1355	25
X5-3	BC	-94.013	25.050	15/06/16	3685	25
X5-5	BC	-92.01	25.124	17/06/16	3513	23
X5-8	BC	-89.053	25.124	18/06/16	3477	17
X5-11	BC	-95.945	24.058	14/06/16	2298	20
X5-15	BC	-91.024	23.977	20/06/16	3708	17
X5-18	BC	-86.727	23.977	19/06/16	1242	15
X5-22	BC	-94.557	22.988	22/06/16	3717	25
X5-28	BC	-95.06	21.984	24/06/16	3721	25
X5-44	MC	-92.517	20.536	11/06/16	2353	25
X6-12	MC	-95.123	24.06	28/08/17	3508	40
X6-26	MC	-97.127	22.025	18/08/17	966	30

Tabla 2.1. Continuación.

Núcleo	Tipo	Longitud	Latitud	Fecha de recolección (d/m/a)	Profundidad del agua (m)	Longitud del núcleo (cm)
X6-27	MC	-96.006	22.000	31/08/17	2722	35
X6-33	MC	-94.509	21.484	30/08/17	3431	30
X6-48	MC	-93.023	20.021	27/08/17	1201	40
X7-29	MC	-94.011	22.992	08/06/19	3564	19.5
X7-38	MC	-94.498	21.008	08/06/19	2822	19.5

Tabla 2.2. Localización geográfica, fecha de recolección y profundidad del agua de las muestras superficiales de sedimentos recolectadas en la plataforma continental de Yucatán durante los cruceros GOMEX-4 y GOMEX-5 (G4 y G5, respectivamente).

Muestra	Longitud	Latitud	Fecha de recolección (d/m/a)	Profundidad del agua (m)
G4-B6	-90.84	21.02	12/11/15	19.6
G4-C12	-91.39	21.48	17/11/15	43.2
G4-C15	-92.41	21.90	17/11/15	224
G4-E23	-90.73	22.12	18/11/15	48.5
G4-G31	-89.55	21.49	09/11/15	15.6
G4-G33	-89.78	22.39	18/11/15	50.5
G4-H38	-89.40	22.42	19/11/15	58.1
G4-J46	-88.72	21.72	06/11/15	18
G4-J48	-88.63	22.62	09/11/15	54.7
G4-L60	-87.51	23.72	08/11/15	230
G4-N70	-87.00	22.63	05/11/15	165
G4-O71	-86.08	21.81	04/11/15	14
G4-P81	-86.49	22.02	03/11/15	195
G4-Q82	-86.73	21.30	02/11/15	19
G5-A2	-91.57	20.80	25/08/16	38
G5-B8	-91.93	21.19	07/09/16	52
G5-B9	-92.40	21.27	07/09/16	61.6
G5-D16	-90.33	21.30	26/08/16	21
G5-D20	-91.86	22.33	06/09/16	130
G5-F30	-90.51	22.74	06/09/16	130
G5-H40	-89.50	23.28	05/09/16	182
G5-J50	-88.53	23.84	04/09/16	210
G5-K54	-87.99	23.70	03/09/16	83
G5-L58	-87.81	22.63	03/09/16	51
G5-M63	-87.33	22.73	03/09/16	57
G5-N66	-87.46	21.70	28/08/16	20.9
G5-O71	-87.09	21.78	28/08/16	22

Procesamiento de muestras

Una vez descongeladas, cada muestra de sedimentos profundos, fue colocada en un recipiente de plástico pre-pesado, pesadas y colocadas en un horno de convección a 50 °C durante 42 - 72 h hasta alcanzar sequedad en el sedimento. Posteriormente, se calculó el porcentaje de humedad con la diferencia entre el peso húmedo y seco y, con este porcentaje, se determinó el peso seco equivalente a la muestra húmeda. En contraste, las muestras superficiales recolectadas en la plataforma continental de Yucatán fueron proporcionadas secas, razón por la cual no recibieron el tratamiento previamente descrito para las muestras profundas.

Extracción secuencial química de las fracciones HCl y pirita

Se realizó una extracción química secuencial en las muestras de sedimentos para separar los metales traza (Mn, Cu, Ni, V) asociados a las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Me_{HCl}) y pirita (Me_{pir}), utilizando el método desarrollado por [Huerta-Díaz y Morse \(1990\)](#). Este método involucra la digestión de la muestra húmeda (únicamente para las muestras profundas del GoM) con un peso seco equivalente a 2.5 g con 20 mL de HCl 1 N, bajo agitación constante durante 16 h y a temperatura ambiente. Posteriormente, el digerido se centrifuga a 10,000 rpm y se guarda el sobrenadante, que representa la fracción HCl (Me_{HCl}). Esta fracción incluye oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn, carbonatos, sulfuro volátil en ácido (AVS) y metales traza asociados. La siguiente fracción, llamada de aluminosilicatos y que representa a las arcillas y metales traza asociados, se obtiene mediante dos digestiones consecutivas del residuo anterior con 30 mL de HF 10 M, con agitación constante durante 1 y 16 h, respectivamente. Al terminar las 16 h se agregan 5 g de H_3BO_3 y nuevamente se pone en agitación constante durante 6 h a temperatura ambiente. El sobrenadante de esta fracción es desechado, dado que desde el punto de vista de diagenéesis temprana los metales traza asociados a los aluminosilicatos no son considerados como reactivos. La última fracción se obtiene mediante la digestión del residuo anterior con 10 mL de HNO_3 concentrado con agitación constante durante 1 h. Una vez que el digerido es centrifugado, el sobrenadante representa la fracción pirita (Me_{pir}). Es conveniente mencionar que los digeridos se enjuagaban dos veces con agua destilada antes de agregar el siguiente ácido, centrifugando la muestra después de cada enjuague. Para el caso particular de la

digestión con HF, los enjuagues se realizaron con agua a punto de ebullición. La suma de las concentraciones de metales traza (Me) de las fracciones HCl y pirita ($Me_{HCl} + Me_{pir}$) corresponderá a la fracción operacionalmente definida como reactiva (o lábil; Me_{reac}) del sedimento.

Las concentraciones de Fe, Mn, Cu y Ni en las fracciones HCl y pirita para las muestras recolectadas en los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-4 fueron determinadas con un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) de flama marca Varian modelo 240 AA. Para el caso del V, se utilizó un EAA con horno de grafito marca Agilent modelo 280Z AA. Para las muestras recolectadas en los cruceros XIXIMI-5 a XIXIMI 7 y las de la Plataforma de Yucatán, se utilizó un EAA dual (flama y horno de grafito) marca Agilent modelo 200 AA equipado con un horno de grafito modelo GTA 120. Es importante mencionar que no se utilizaron materiales certificados de referencia (CRM) para calcular la precisión y exactitud de las mediciones, dado que no existen CRMs para las fracciones operacionalmente definidas (HCl y pirita). Para el caso específico del Fe, los valores correspondientes a los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-5 (33 núcleos) fueron previamente reportados por [García-Orozco et al. \(2020\)](#), mientras que los correspondientes a los cruceros XIXIMI-6 a XIXIMI-7 (7 núcleos) fueron analizados en este trabajo.

Los límites de detección (LD) para cada uno de los elementos se calcularon como tres veces la desviación estándar de los blancos de procedimiento. Los LD's de la fracción HCl obtenidos para los cruceros XIXIMI y GOMEX ([Tabla 2.3](#)) estuvieron en el intervalo (en $nmol\ g^{-1}$) 0.91 a 5.7 (Cu), 2.6 a 83 (Mn), 4.2 a 13 (Ni), 2.7 a 13 (Fe) y 0.16 a 8.4 (V), respectivamente. Para el caso de la fracción pirita, sus LD's estuvieron en el intervalo 1.0 a 4.9 (Cu), 2.8 a 83 (Mn), 1.1 a 15 (Ni), 3.0 a 11 (Fe) y 0.14 a 5.1 (V), respectivamente.

Tabla 2.3. Límites de detección obtenidos durante el análisis de las fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita para los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7, así como para las muestras de la plataforma continental de Yucatán.

Crucero	Cu (nmol g ⁻¹)	Cu (ng mL ⁻¹)	Mn (nmol g ⁻¹)	Mn (ng mL ⁻¹)	Ni (nmol g ⁻¹)	Ni (ng mL ⁻¹)	V (nmol g ⁻¹)	V (ng mL ⁻¹)	Fe (nmol g ⁻¹)	Fe (ng mL ⁻¹)
<i>Fracción HCl</i>										
XIXIMI-1	2.3	18	3.5	24	13	99	0.23	1.4	13	95
XIXIMI-2	3.3	27	2.8	19	5.0	37	0.16	---	4.0	28
XIXIMI-3	3.8	31	3.9	27	13	75	0.78	4.9	3.0	21
XIXIMI-4	0.91	6.5	6.1	38	4.2	27	0.18	1.0	2.7	17
XIXIMI-5	5.7	39	8.6	50	6.2	37	4.6	15	4.7	28
XIXIMI-6	1.9	14	6.0	36	6.4	42	8.4	82	9.2	57
XIXIMI-7	2.0	16	83	560	6.0	44	3.3	21	10	69
SSYP	2.0	16	2.6	18	5.9	43	5.1	33	9.2	73
<i>Fracción pirita</i>										
XIXIMI-1	4.9	39	3.9	27	11	83	0.18	1.1	8.1	58
XIXIMI-2	3.3	27	2.8	19	5.0	37	0.16	---	4.0	28
XIXIMI-3	3.8	31	3.9	27	10	75	0.78	4.9	3.0	21
XIXIMI-4	1.0	8.7	7.5	55	1.1	8.9	0.14	1.1	5.2	39
XIXIMI-5	2.8	23	5.8	35	15	120	2.0	17	12	90
XIXIMI-6	2.0	15	3.3	24	9.5	72	4.2	23	11	80
XIXIMI-7	2.0	16	83	506	6.0	44	2.0	12	9.9	69
SSYP	1.5	12	3.1	21	8.2	60	5.1	33	8.3	66

Una vez determinadas las concentraciones de Fe en las fracciones Fe_{HCl} y Fe_{pir} , se calculó el grado de piritización (DOP, por sus siglas en inglés). El DOP representa el porcentaje de Fe que se encuentra en forma de pirita en relación al Fe reactivo y se obtuvo utilizando la ecuación introducida por [Berner \(1970\)](#):

$$DOP(\%) = \frac{[Fe_{pir}]}{[Fe_{pir}] + [Fe_{HCl}]} \times 100. \quad (1)$$

en donde la suma $[Fe_{pir}] + [Fe_{HCl}]$ representa al hierro operacionalmente definido como reactivo (Fe_{reac}). De manera similar al DOP, para determinar el porcentaje de asociación de un metal traza al mineral pirita con respecto al metal reactivo (Me_{reac}), [Huerta-Díaz y Morse \(1990\)](#) desarrollaron el término denominado grado de piritización de metal traza (DTMP, por sus siglas en inglés), el cual se calcula de la siguiente manera:

$$DTMP(\%) = \frac{[Me_{pir}]}{[Me_{pir}] + [Me_{HCl}]} \times 100, \quad (2)$$

en donde la suma $[Me_{pir}] + [Me_{HCl}]$ representa a la fracción reactiva o lábil (Me_{reac}) que puede llegar a formar pirita en relación al Fe reactivo, la cual incluye a los metales traza que potencialmente pueden ser disueltos, estar disponibles para formar nuevos minerales, o asociarse con otros minerales ([Berner 1970](#)).

Los cálculos de transporte de masas de metales por turbiditas se realizaron con base en las siguientes ecuaciones desarrolladas por [García-Orozco et al. \(2020\)](#):

$$Volumen_{turbidita} = v = w \left(\left[\frac{P_1}{2} (P_1 + P_2) \right] \right) + \left(\left[\frac{P_2}{2} (P_2 + P_3) \right] \right) \quad (3)$$

$$Me_{pir} \text{ (en Tg)} = w \left(\left[\frac{D_1}{2} (P_1 + P_2) \right] + \left[\frac{D_2}{2} (P_2 + P_3) \right] \right) \delta * S * PM * (E^{prom} - Me) \quad (4)$$

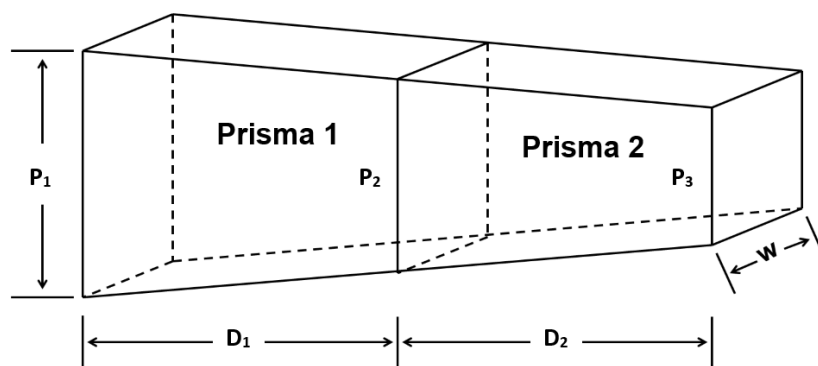


Figura 2.2. Prisma base para el cálculo de transporte de masas de metales por turbiditas.

Tabla 2.4. Descripción de cada una de las variables utilizadas para el cálculo de transporte de masas de metales por turbiditas.

Variables	Significado	Unidades	Valor
Me	Valor de fondo Me_{pir} , Me_{HCl} o S	$\mu\text{mol g}^{-1}$	-
Me_{pir}	Me_{pir} valor de fondo	$\mu\text{mol g}^{-1}$	1.5
Me_{HCl}	Me_{HCl} valor de fondo	$\mu\text{mol g}^{-1}$	73
MeS	S_{pir} valor de fondo	$\mu\text{mol g}^{-1}$	3.0
P_1	Perfil 1 Prof. (X3-47)	m	0.2
P_2	Perfil 2 Prof. (X3-44)	m	0.08
P_3	Perfil 3 Prof. (X2-10)	m	0.03
$promE$	Concentración media de Me_{pir} ,	$\mu\text{mol g}^{-1}$	-
$prom1M$	Me_{HCl} o S	$\mu\text{mol g}^{-1}$	3.08
Me_{pir}	Concentración promedio de Me_{pir} en el prisma 1	$\mu\text{mol g}^{-1}$	6.16
$prom1S_{pyr}$	Concentración promedio de S_{pir} en el prisma 1	$\mu\text{mol g}^{-1}$	
$prom2Me_{pyr}$	Concentración promedio de Fe_{pir} en el prisma 2	$\mu\text{mol g}^{-1}$	2.06
$prom2S_{pyr}$	Concentración promedio de S_{pir} en el prisma 2	$\mu\text{mol g}^{-1}$	4.12
$prom1Me_{HCl}$	Concentración promedio de Me_{HCl} en el prisma 1	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.111
$prom2Me_{HCl}$	Concentración promedio de Me_{HCl} en el prisma 2	$\mu\text{mol g}^{-1}$	0.163
D_1	Distancia de la estación X3-47 a X3-44	m	120000
D_2	Distancia de la estación X3-44 a X2-10	m	144000
PM_{Fe}	Peso molecular Fe	g mol^{-1}	55.84
PM_{Mn}	Peso molecular Mn	g mol^{-1}	54.93
PM_{Cu}	Peso molecular Cu	g mol^{-1}	63.54
PM_{Ni}	Peso molecular Ni	g mol^{-1}	58.69
PM_V	Peso molecular V	g mol^{-1}	50.94
PM_S	Peso molecular S	g mol^{-1}	32.06
S	Fracción de fase sólida (Promedio)	Adimensional	0.58
w_{25k}	Ancho de turbidita según Kraal et al. (2019)	m	25000
w_{75k}	Ancho de turbidita según Yücel et al. (2010)	m	75000
w_{100k}	Ancho de turbidita según Elmore et al. (1979)	m	100000
δ	Densidad de sedimentos	g m^{-3}	2600000

El cálculo del flujo hacia los sedimentos de un metal dado en cada una de las fracciones HCl (F_{Me-HCl}), pirita (F_{Me-pir}) y fracción reactiva (F_{Me-rea}), para cada estación del GoM se determinó de la siguiente manera:

$$F_{Me-HCl} = (MAR)(Me_{HCl})(MW_{Me})(1 \times 10^{-12}) \quad (5)$$

Mientras que el flujo anual del metal (F_{Me-HCl}) para toda el área abarcada por las estaciones de los sedimentos profundos del GoM se calculó con la siguiente ecuación:

$$F_{Me-HCl} = (Avg-F_{Me-HCl})(A_{GoM}) = (Avg-F_{Me-HCl})(3.8 \times 10^{15}) \quad (6)$$

En donde:

F_{Me-HCl} = flujo de metal traza asociado a la fracción HCl para los sedimentos profundos del Golfo de México ($\text{ton cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$).

$Avg-F_{Me-HCl}$ = promedio de todos los flujos calculados para las estaciones de los sedimentos profundos del GoM.

F_{Me-HCl} = flujo anual de masa del metal traza asociado a la fracción HCl para los sedimentos profundos del Golfo de México (en ton a^{-1}).

MAR = tasa de acumulación de masa ($\text{g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$).

Me_{HCl} = concentración promedio del metal traza en los sedimentos para una estación dada ($\mu\text{mol g}^{-1}$).

MW_{Me} = peso molecular del metal (g mol^{-1}).

A_{GoM} = área comprendida por los sedimentos profundos del Golfo de México (cm^2) = $3.8 \times 10^{15} \text{ cm}^2$.

W_{25k} = Ancho de la turbidita que corresponde a una distancia de 25 km según [Kraal et al., 2019](#).

W_{75k} = Ancho de la turbidita que corresponde a una distancia de 75 km según [Yucel et al., 2010](#).

W_{100k} = Ancho de la turbidita que corresponde a una distancia de 100 km según [Elmore et al., 1979](#).

S = Porcentaje de peso sólido.

1×10^{-12} = factores de conversión

El perímetro del polígono que se utilizó para calcular el área ($\sim 3.7 \times 10^5 \text{ km}^2$) que cubre la zona de muestreo de la zona profunda del GoM, se determinó con base al programa de Google Earth Pro, en donde se delimitó un área por medio del dibujo de un polígono (Figura 2.2) que incluye todas las estaciones profundas del GoM ($n = 40$; profundidad $> 950 \text{ m}$).

Análisis de datos

Los análisis estadísticos se llevaron utilizando los programas de cómputo Excel®, Minitab® y SigmaPlot®, mientras que para el graficado y la construcción de figuras se utilizaron los programas Ocean Data View® y SigmaPlot®.



Figura 2.3. Perímetro (línea blanca) que delimita el polígono con el que se calculó el área incluida por las estaciones profundas (puntos blancos).

CAPÍTULO III

FRACCIÓN HCl

Introducción

Los sedimentos marinos incluyen diferentes componentes reactivos (e.g., materia orgánica, monosulfuros de hierro, pirita, carbonatos, oxihidróxidos de hierro amorfo y cristalino) y no reactivos (e.g., arcillas como clorita, mica, smectita). La fracción operacionalmente definida en este trabajo como HCl se encuentra conformada por algunas de las fases minerales reactivas anteriormente mencionadas (oxihidróxidos de Fe y Mn, carbonatos, sulfuro volátil en ácido) y metales traza asociados, las cuales debido a sus características geoquímicas son fácilmente extraíbles con ácido clorhídrico 1 N ([Huerta-Diaz et al., 1990, 2011, 2014](#)). Las fases minerales a las que se encuentran asociadas los metales traza poseen diversas características, comportamientos y labilidad que, de acuerdo a sus propiedades geoquímicas, determinarán si eventualmente estos elementos serán remobilizados a través del ciclo redox sedimentario ([Cooper y Morse, 1998; Cooper y Morse, 1999](#)). Generalmente, las reacciones redox en los sedimentos son mediadas por microorganismos (e.g., desnitrificación, reducción de óxidos de Mn, Fe y reducción de sulfato), en donde la ocurrencia de cada uno de estos procesos dependerá de la cantidad y calidad de materia orgánica (MO) depositada en los sedimentos, así como de las propiedades geoquímicas de las diferentes fases minerales ([Berner, 1970, 1985; Ramírez et al., 2015; Smrzka et al., 2019](#)). En el caso particular de los oxihidróxidos de hierro, presentan un área superficial elevada (e.g., ferrihidrita $180\text{-}200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, goetita $20\text{-}90\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, lepidocrocita $70\text{-}80\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, hematita $20\text{-}90\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; [Jamieson, 1995](#)), estructura cristalina y reactividad que facilitan la asociación de metales traza ([Anschutz y Lee, 2005; Ronden y Zachara, 1996](#)). Al igual que los oxihidróxidos de Fe, los de manganeso (e.g., birnesita, vernadita, todorokita) también poseen elevadas áreas superficiales ($\sim 260\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, [Schulz y Zabel, 2006](#)), lo cual también facilita la incorporación de metales traza a estas fases minerales ([Post, 1999; Arias et al., 2015](#)).

El manganeso puede encontrarse en siete diferentes estados redox, pero es común encontrarlo con un estado de oxidación de II, III o IV ([Post, 1999](#)). Sin embargo, y a diferencia de los oxihidróxidos de Mn, el Fe^{2+} disuelto puede llegar a reaccionar con óxidos de Mn, dando como resultado que el Fe sea oxidado y transformado a un óxido insoluble,

reduciendo en el proceso el Mn(III) o Mn(IV) a Mn(II) soluble. La fracción operacionalmente definida como sulfuros volátiles en ácido (AVS, que incluye FeS amorfo, mackinawita y greigita), se caracterizan por ser precursores de la pirita y por poseer una alta susceptibilidad a oxidarse rápidamente (Luther et al., 1986). Se conoce poco acerca de la asociación entre elementos traza y los AVS debido a que su rápida oxidación dificulta su preservación para análisis posteriores. Sin embargo, se estima que los metales traza se asocian a los AVS a través de procesos de coprecipitación o adsorción, al menos para el caso del Mn (Arakaki y Morse, 1993). La fracción operacionalmente definida como HCl es útil para evaluar las cantidades de metales traza que potencialmente pueden liberarse al ambiente posterior a un cambio en las condiciones redox, los cuales son capaces de formar fases minerales discretas (i.e., sulfuros metálicos), o asociarse a otras fases minerales como la pirita en sedimentos anóxicos-sulfídicos (Huerta-Díaz y Morse, 1990).

Otro componente de los sedimentos es el carbonato, el cual puede llegar a representar un reservorio importante de algunos elementos traza (e.g., Ni, Cu, V) a través de su incorporación por procesos de adsorción y coprecipitación (Smrzka et al., 2019a). Sin embargo, generalmente se considera que los carbonatos actúan como diluyentes de metales traza en los sedimentos (Berner, 1970; Veizer, 1983; Raiswell y Berner, 1985; Morse et al., 1990). Adicionalmente, la redistribución de metales traza en los sedimentos se encuentra estrechamente relacionada con la MO, cuya oxidación ocasiona la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe y Mn y, durante el proceso de reducción de sulfato, la formación de sulfuros de hierro. Es importante considerar que el petróleo puede considerarse como una fuente de materia orgánica susceptible de ser oxidada, factor importante cuando se considera que el Golfo de México presenta aportes naturales importantes de hidrocarburos (Kennicutt et al., 1988). Adicionalmente, hay algunos metales traza (e.g., Cu, Fe, Mn, Ni y V) que pueden estar asociados al petróleo (Botello, 2005; Clark y Brown, 1977).

Para este estudio se consideraron dos tipos de ambientes: núcleos de sedimentos profundos del Golfo de México (> 950 m de profundidad del agua) y sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (< 200 m de profundidad del agua). El primer ambiente se caracteriza por tener sedimentos generalmente homogéneos (e.g., minerales arcillosos y entre 10 a 25% de carbonatos; Ward, 2017), bajos aportes de MO lábil y bajas tasas de sedimentación (1.0 a 17.7 cm ka⁻¹, Díaz-Asencio et al., 2019). En contraste, el

segundo ambiente tiende a presentar mayores concentraciones de MO lábil y sedimentos compuestos en su mayoría (> 75%) por carbonatos (Ward, 2017). Para los propósitos de este y otros capítulos, se discutirán aparte los llamados “sedimentos anómalos”, los cuales fueron previamente identificados por medio de análisis de rango intercuartil (IQR) por García-Orozco (2019). Estas anomalías presentes en la zona profunda del Golfo de México (GoM) son posiblemente una consecuencia de corrientes de turbidez (García-Orozco, 2019), las cuales transportaron sedimentos reducidos del Escarpe de Campeche hacia ciertas áreas de la planicie abisal del GoM. Estas turbiditas generalmente presentan condiciones anóxicas y contenidos relativamente elevados de pirita (García-Orozco, 2019).

Con el objetivo de tratar de explicar más adecuadamente el comportamiento de los perfiles de metales traza, se consideraron los grosores de las capas de mezcla reportados para 31 de los núcleos considerados en este estudio, de acuerdo a lo reportado por Diaz-Asencio et al. (2019). El modelo utilizado por estos autores proporciona relaciones entre la edad de la capa de mezcla, tasa de acumulación de sedimentos y la profundidad de la capa de mezcla. La combinación de estas tres variables es de gran utilidad para comprender la relación entre las tasas de sedimentación y suministro-entierro de metales traza en los sedimentos profundos del GoM. La estratigrafía y fechado fue determinada por Diaz-Asencio et al. (2019) con base en la técnica del ^{14}C , tomando en cuenta al menos tres puntos para cada uno de los núcleos utilizados.

Los flujos de masas (MAR; $\text{g cm}^{-2} \text{ ka}^{-1}$) proporcionados por el Dr. Misael Díaz-Asencio para 26 de las 40 estaciones localizadas en la zona profunda (> 950 m) del GoM (comunicación personal), fueron utilizados para calcular los flujos de cada uno de los metales estudiados (Fe, Mn, Cu, Ni y V). En este capítulo se analizará el comportamiento de estos metales traza asociados a la fracción operacionalmente definida como HCl en los sedimentos profundos del Golfo de México y en la Plataforma Continental de Yucatán (SSPY), los factores que determinan su distribución horizontal y vertical y la magnitud de los flujos ocasionados por procesos de sedimentación y turbidíticos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hierro asociado a la fracción HCl

Es importante mencionar que, para el caso del Fe asociado a la fracción operacionalmente definida como HCl, los resultados obtenidos en este trabajo representan la versión extendida de los valores reportados por [García-Orozco \(2019\)](#). Este autor estudió 33 núcleos sedimentarios recolectados en los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 a XIXIMI-5 (X1 a X5), además de las 27 muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán, mientras que en este trabajo se consideraron siete estaciones adicionales correspondientes a los cruceros XIXIMI-6 y XIXIMI-7 (X6 y X7; [Tabla 2.1](#)). Los valores promedio de Fe_{HCl} (sin incluir a las seis estaciones anómalas) de cada uno de los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM ([Tabla 3.1](#)) se presentaron en el intervalo de $26 \pm 17 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-3) a $153 \pm 11 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X5-5), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $78 \pm 44 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n=715$). Es interesante observar que la variabilidad de estos valores fue únicamente del $\pm 56\%$, valor relativamente bajo si se considera el área geográfica cubierta ($\sim 3.8 \times 10^5 \text{ km}^2$) por los núcleos recolectados ([Figura 2.1](#)), lo cual indica la homogeneidad relativa de este tipo de sedimentos, al menos para el caso del Fe_{HCl} .

Tabla 3.1. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de hierro en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}) y pirita (Fe_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DOP) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Los núcleos fueron divididos en sedimentos normales y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra el promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Código	Fe_{HCl} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Fe_{pir} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			DOP (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
<i>Sedimentos normales</i>									
X1-3	26 $\pm$ 17	16	1.0-64.3	1.19 $\pm$ 0.39	16	0.071-1.63	12 $\pm$ 16	16	0.11-51.6
X1-36	71 $\pm$ 20	15	32-102	1.55 $\pm$ 0.75	15	0.14-2.60	2.60 $\pm$ 2.05	15	0.15-7.24
X1-40	100 $\pm$ 15	19	79-143	1.54 $\pm$ 0.20	19	1.3-1.92	1.53 $\pm$ 0.22	19	1.1-1.91
X1-43	51 $\pm$ 13	16	23-66.2	1.36 $\pm$ 0.46	16	0.29-2.12	2.8 $\pm$ 1.5	16	0.68-7.54
X2-2	43 $\pm$ 19	15	0.079-58.4	1.35 $\pm$ 0.44	15	0.25-1.98	14 $\pm$ 29	15	1.6-96.2
X3-7	52.2 $\pm$ 7.3	13	45-70.2	2.18 $\pm$ 0.40	13	1.6-3.00	4.04 $\pm$ 0.70	13	2.8-5.04
X3-38	57.9 $\pm$ 7.3	15	45-66.6	1.63 $\pm$ 0.21	15	1.2-2.16	2.77 $\pm$ 0.41	15	2.2-3.46
X3-43	48.0 $\pm$ 8.1	11	29-60.5	2.4 $\pm$ 1.9	11	1.2-7.66	4.6 $\pm$ 2.6	11	2.8-12.1
X3-46	91 $\pm$ 148	16	8.6-641	2.09 $\pm$ 0.48	16	1.5-2.98	4.5 $\pm$ 4.6	16	0.34-20.7
X4-1	79.9 $\pm$ 7.0	17	65-93.1	1.88 $\pm$ 0.51	17	1.0-2.86	2.28 $\pm$ 0.52	17	1.4-3.46
X4-7	70 $\pm$ 12	16	41-103	1.32 $\pm$ 0.31	16	0.89-2.09	1.86 $\pm$ 0.39	16	1.3-2.86
X4-14	49 $\pm$ 25	15	15-81.7	1.62 $\pm$ 0.54	15	0.89-2.63	3.9 $\pm$ 2.4	15	1.8-10.9
X4-31	53 $\pm$ 12	39	34-80.6	0.117 $\pm$ 0.088	39	0.026-0.510	0.24 $\pm$ 0.22	39	0.053-1.09
X4-34	55 $\pm$ 42	28	7.3-147	1.92 $\pm$ 0.60	28	0.88-3.53	3.5 $\pm$ 2.8	28	0.82-14.2
X4-40	45 $\pm$ 14	28	17-72.7	1.59 $\pm$ 0.32	28	1.1-2.38	3.8 $\pm$ 1.9	28	1.8-11.6
X4-45	56 $\pm$ 14	29	35-105	1.70 $\pm$ 0.48	29	1.1-2.89	3.02 $\pm$ 0.82	29	1.6-4.79
X4-47	82 $\pm$ 12	26	53-101	2.11 $\pm$ 0.35	26	1.5-2.66	2.56 $\pm$ 0.57	26	1.7-4.10
X5-1	112 $\pm$ 46	17	74-238	1.63 $\pm$ 0.26	17	1.2-2.07	1.56 $\pm$ 0.40	17	0.78-2.28
X5-3	112 $\pm$ 20	17	92-185	1.53 $\pm$ 0.37	17	0.59-1.94	1.38 $\pm$ 0.40	17	0.56-2.04

Tabla 3.1. Continuación.

Código	Fe _{HCl} (μmol g ⁻¹)			Fe _{pir} (μmol g ⁻¹)			DOP (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
X5-5	153±11	16	125-170	1.63±0.29	16	1.2-2.40	1.05±0.17	16	0.78-1.47
X5-8	52±38	13	6.1-129	1.56±0.33	13	1.2-2.36	5.3±5.8	13	1.4-20.2
X5-11	120±19	14	99-168	1.28±0.38	14	0.57-2.00	1.06±0.29	14	0.44-1.40
X5-15	131±22	13	92-176	1.33±0.30	13	0.90-1.76	1.03±0.25	13	0.71-1.51
X5-18	68±31	12	15-95.5	0.32±0.11	12	0.21-0.602	0.84±1.05	12	0.25-3.78
X5-22	66±42	17	19-144	1.47±0.35	17	0.56-1.94	2.9±1.9	17	1.3-7.95
X5-28	98±12	17	78-120	1.76±0.35	17	1.1-2.47	1.78±0.38	17	1.2-2.54
X5-44	123±25	17	53-151	1.51±0.49	17	0.81-2.54	1.25±0.42	17	0.60-1.95
X6-12	106.0±8.8	40	87-127	1.39±0.41	40	0.62-1.94	1.31±0.42	40	0.60-1.94
X6-26	120±18	30	91-171	2.11±0.50	30	1.2-3.41	1.76±0.42	30	0.88-2.73
X6-27	61±22	35	42-175	1.50±0.47	35	0.66-2.70	2.51±0.84	35	1.2-3.75
X6-33	49±27	30	22-134	1.33±0.33	30	0.75-1.90	2.96±0.73	30	1.3-3.90
X6-48	132±18	40	101-177	1.86±0.45	40	0.98-2.92	1.39±0.26	40	0.64-1.85
X7-29	37±11	20	3.9-53.1	1.64±0.37	20	0.92-2.27	5.1±3.5	20	2.4-17.7
X7-38	79.7±5.5	20	69-88.6	1.69±0.21	20	1.3-2.16	2.08±0.24	20	1.6-2.53
	78±44	702	0.079-641	1.53±0.61	691	0.026-3.53	2.8±5.6	702	0.053-96.2
<i>Sedimentos anómalos</i>									
X1-31	0.149±0.023	13	0.12-0.210	2.45±0.72	13	1.6-4.34	94.0±1.6	13	91-96.5
X1-33	0.20±0.17	15	0.12-0.767	2.9±1.4	15	1.2-5.51	91.6±8.0	15	69-98.0
X2-10	22±17	13	0.073-40.3	0.75±0.35	13	0.24-1.54	27±40	13	0.79-95.5
X2-24	61±82	13	0.065-195	1.9±1.3	13	0.70-5.56	52±48	13	0.72-98.5
X3-44	17±23	12	0.090-49.9	2.44±0.60	12	1.6-3.39	58±45	12	3.2-97.2

Tabla 3.1. Continuación.

Código	Fe_{HCl} (μmol g⁻¹)			Fe_{pir} (μmol g⁻¹)			DOP (%)		
	Promedio	<i>n</i>	Intervalo	Promedio	<i>n</i>	Intervalo	Promedio	<i>n</i>	Intervalo
X3-47	0.30±0.75	13	0.075-2.78	3.17±0.74	13	1.8-4.27	93±16	13	39-98.2
	16±40	79	0.065-195	2.3±1.2	79	0.24-5.56	70±40	79	0.72-98.5
<i>Sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP)</i>									
SSYP	20±33	27	0.29-157	0.33±0.50	27	0.011-1.58	4.3±5.2	27	0.040-22.6

Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán mostraron una concentración promedio de Fe_{HCl} ($20 \pm 33 \mu\text{mol g}^{-1}$) 3.9 veces menor que la de los sedimentos profundos del GoM ($78 \pm 44 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esta diferencia estadísticamente significativa ($t = 2.02$; $p < 0.05$) puede ser adscrita a que los sedimentos de la SSPY están diluidos por carbonatos, lo que da como resultado la presencia de concentraciones más bajas de Fe_{HCl} . Para el caso especial de las estaciones consideradas como anómalas, correspondientes a las seis estaciones X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44 y X3-47 establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#), sus concentraciones de Fe_{HCl} estuvieron en el intervalo $0.149 \pm 0.023 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-31) a $61 \pm 82 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-24), con un promedio de $16 \pm 40 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 79$). Este promedio es cuatro veces menor y significativamente diferente ($t = 2.16$; $p < 0.05$) al resto de los sedimentos profundos ($78 \pm 44 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 715$), posiblemente debido a que los sedimentos de las estaciones anómalas provienen del Escarpe de Campeche, el cual se caracteriza por tener condiciones reductoras. Estas condiciones producen disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe, en donde una porción se difundirá hacia la zona de reducción de sulfato, que al combinarse con el ácido sulfhídrico dará como resultado la precipitación de pirita. La otra parte se difundirá hacia la columna de agua, en donde eventualmente se dispersará o volverá a precipitar ([García-Orozco, 2019](#)). El comportamiento anterior se puede entender mejor si comparamos las concentraciones de las anomalías con las de los sedimentos de la plataforma continental, ya que ambas (16 ± 40 y $20 \pm 33 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) son

estadísticamente equivalentes ($t= 2.44$; $p > 0.05$). De esta manera, la presencia de las anomalías podría ser atribuida a que las corrientes de turbidez transportan sedimento proveniente del Escarpe de Campeche, localizado en la parte occidental de la Plataforma Continental de Yucatán (Davies, 1968; Ostermeier, 1995; García-Orozco, 2019).

Los valores obtenidos en este estudio muestran que los sedimentos profundos del GoM presentaron concentraciones promedio de Fe_{HCl} ($78 \pm 44 \mu\text{mol g}^{-1}$) similares a las reportadas para otros ambientes sedimentarios del golfo (Figura 3.1a; Tabla 3.2). Por ejemplo, Green Canyon ($95 \pm 29 \mu\text{mol g}^{-1}$, GC; Huerta-Diaz y Morse, 1992), Plataforma y Pendiente Continental del GoM ($88 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$, PyP-GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992) y los sedimentos enriquecidos en materia orgánica de Atchafalaya Bay ($110 \pm 36 \mu\text{mol g}^{-1}$, ORAB-GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992). Sin embargo, algunas de las concentraciones reportadas fueron mayores que las obtenidas para los sedimentos profundos, como es el caso de Orca Basin ($155 \pm 27 \mu\text{mol g}^{-1}$, OrB-GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992), cuyos altos valores en la fracción HCl pueden ser atribuidos a sus elevadas concentraciones de AVS (Hurtgen et al., 1999), minerales (esencialmente FeS) que son extraídos con ácido clorhídrico. Entre las concentraciones menores a las obtenidas en este estudio se encuentran las de la laguna costera Baffin Bay ($26 \pm 10 \mu\text{mol g}^{-1}$, BB-GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992) las cuales, como se verá más adelante, son ocasionadas por la elevada producción de pirita en esta zona. Es interesante observar que los valores que presenta Baffin Bay son muy similares a los de la Plataforma Continental de Yucatán y los sedimentos considerados como anómalos (20 ± 3 y $16 \pm 40 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente). En el primer caso, la plataforma presenta limitación en la formación de pirita debido a la baja disponibilidad de Fe_{HCl} , mientras que en el segundo las turbiditas se caracterizan por bajos valores de Fe_{HCl} (Figura 3.1a) y relativamente altos valores de Fe_{pir} (García-Orozco, 2019).

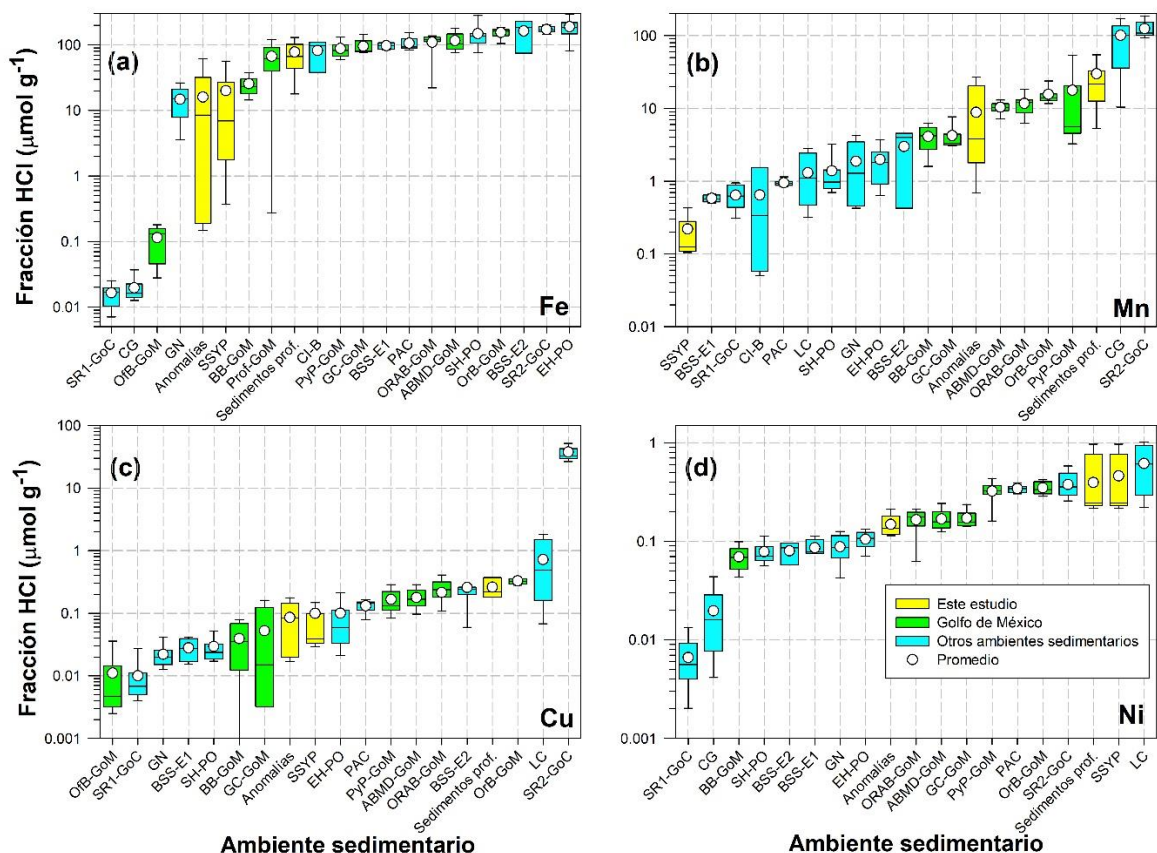


Figura 3.1. Diagrama de cajas y bigotes que expresa la mediana (línea en medio de la caja), primer y tercer cuartil (extremos inferior y superior de la caja, respectivamente) y el valor mínimo y máximo (bigote inferior y superior, respectivamente) para las concentraciones de los metales: (a) Fe, (b) Mn, (c) Cu y (d) Ni de los sedimentos profundos, anómalos y SSYP del GoM (cajas amarillas) en relación a otros valores reportados para esta región (cajas verdes) y para otras zonas geográficas fuera del GoM (cajas azules). Datos de Offatts Bayou, Texas (OfB-GoM; [Cooper y Morse, 1996](#)), puertos de Ensenada y El Sauzal (EH-PO y SH-PO, respectivamente; [Diaz de Alba et al., 2016](#)), Puerto de Santa Rosalía, Baja California Sur (SR1-GoC y SR2-GoC, respectivamente; [Huerta-Díaz et al., 2014](#)), Atchafalaya Bay-Mississippi Delta, Baffin Bay, Atchafalaya-organic rich, Green Canyon, Orca Basin y Plataforma y Pendiente Continental del Golfo de México (ABMD-GoM, BB-GoM, ORAB-GoM, GC-GoM, OrB-GoM y PyP-GoM, respectivamente; [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)), Cuenca Cariaco (CB-CS; [Lyons et al., 2003](#)), costa del Pacífico de Baja California (PAC; [Nava-López y Huerta-Díaz, 2001](#)), Guerrero Negro (GN; [Huerta-Díaz et al., 2011](#)), Cuenca Guaymas (CG; [Otero et al., 2003](#)), Bahía San Simón, España (BSS-E1 y BSS-E2; [Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008 y 2009](#), respectivamente), Lago Clearwater, Canadá (LC; [Huerta-Díaz, et al., 1998](#)), Isla Cardoso, Brasil (CI-B; [Otero et al., 2014](#)). Para la descripción de los diferentes ambientes sedimentarios, ver [Tabla 3.3](#). Los valores de cada ambiente fueron arreglados en orden creciente de acuerdo a sus concentraciones promedio (símbolos blancos). Es importante mencionar que para el caso del V no se han reportado valores para la fracción HCl.

Tabla 3.2. Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de Cu, Mn, Ni y Fe asociados a la fracción HCl medidas en este trabajo y reportadas por otros autores (R) para los ambientes sedimentarios (A) mostrados en la **Tabla 3.3**. ND= no disponible.

Cu ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Ambientes sedimentarios	R
0.26 $\pm$ 0.10	30 $\pm$ 25	0.39 $\pm$ 0.13	78 $\pm$ 44	1 (Sedimentos-prof.)	(1)
0.10 $\pm$ 0.17	0.8 $\pm$ 1.4	0.47 $\pm$ 0.49	20 $\pm$ 33	2 (SSYP)	(1)
ND	ND	ND	67 $\pm$ 48	3 (Prof.-GoM)	(2)
0.178 $\pm$ 0.064	10.4 $\pm$ 2.4	0.168 $\pm$ 0.041	117 $\pm$ 39	4 (ABMD-GoM)	(3)
0.039 $\pm$ 0.029	4.1 $\pm$ 1.7	0.069 $\pm$ 0.022	26 $\pm$ 10	5 (BB-GoM)	(3)
0.011 $\pm$ 0.011	ND	ND	0.114 $\pm$ 0.057	6 (OfB-GoM)	(4)
0.166 $\pm$ 0.074	18 $\pm$ 28	0.323 $\pm$ 0.096	88 $\pm$ 25	7 (PyP-GoM)	(3)
0.328 $\pm$ 0.034	15.5 $\pm$ 4.5	0.348 $\pm$ 0.051	155 $\pm$ 27	8 (OrB-GoM)	(3)
0.052 $\pm$ 0.064	4.2 $\pm$ 2.7	0.172 $\pm$ 0.034	95 $\pm$ 29	9 (GC-GoM)	(3)
0.214 $\pm$ 0.064	11.6 $\pm$ 3.8	0.165 $\pm$ 0.044	110 $\pm$ 36	10 (ORAB-GoM)	(3)
0.10 $\pm$ 0.13	2.0 $\pm$ 1.3	0.105 $\pm$ 0.025	192 $\pm$ 81	11 (EH-PO)	(6)
0.029 $\pm$ 0.017	1.39 $\pm$ 0.93	0.078 $\pm$ 0.021	148 $\pm$ 70	12 (SH-PO)	(6)
38 $\pm$ 13	124 $\pm$ 34	0.376 $\pm$ 0.079	172 $\pm$ 20	13 (SR2-GoC)	(7)
0.131 $\pm$ 0.032	1.3 $\pm$ 1.0	0.343 $\pm$ 0.029	106 $\pm$ 26	14 (PAC)	(8)
ND	101 $\pm$ 83	0.020 $\pm$ 0.014	0.0195 $\pm$ 0.0083	15 (CG)	(9)
0.0220 $\pm$ 0.0094	1.9 $\pm$ 1.5	0.088 $\pm$ 0.028	14.8 $\pm$ 8.2	16 (GN)	(10)
0.021 $\pm$ 0.057	0.64 $\pm$ 0.25	0.0066 $\pm$ 0.0039	0.016 $\pm$ 0.079	17 (SR1-GoC)	(7)
0.720 $\pm$ 0.770	1.3 $\pm$ 1.1	0.62 $\pm$ 0.33	ND	18 (LC)	(11)
ND	0.64 $\pm$ 0.73	ND	82 $\pm$ 38	19 (CI-B)	(12)
0.028 $\pm$ 0.012	0.579 $\pm$ 0.067	0.086 $\pm$ 0.018	97 $\pm$ 12	20 (BSS-E1)	(13)
0.26 $\pm$ 0.10	3.0 $\pm$ 2.2	0.080 $\pm$ 0.020	163 $\pm$ 80	21 (BSS-E2)	(14)

(1) Este trabajo, (2) García-Orozco (2019), (3) Huerta Díaz y Morse (1992), (4) Cooper y Morse (1996), (6) Diaz de Alba et al. (2016), (7) Huerta-Diaz et al. (2014), (8) Nava-López y Huerta-Diaz (2001), (9) Otero et al. (2003), (10) Huerta-Diaz et al. (2011), (11) Huerta-Diaz et al. (1998), (12) Otero et al. (2014), (13) Álvarez-Iglesia y Rubio (2008), (14) Álvarez-Iglesia y Rubio (2009).

Tabla 3.3. Descripción de los diferentes ambientes sedimentarios considerados en la **Figura 3.1.**

Tipo de ambiente	Ambiente	Descripción de las zonas
Sedimentos profundos del Golfo de México (>950 m; Sedimentos-prof.)	1	Zona de muestreo de este estudio con núcleos recolectados a profundidades mayores de 950 m. Erosión continua en las pendientes continentales, las cuales aportan material sedimentario a las zonas pelágicas.
Plataforma continental de Yucatán (SSYP)	2	Sedimentos carbonatados compuestos principalmente por fragmentos esqueléticos de organismos (e.g., moluscos, foraminíferos, corales, entre otros) y gránulos de carbonato.
Sedimentos profundos (>1200 m; Prof.-GoM)	3	Mismas características que el ambiente 1. Es importante mencionar que para este estudio se consideraron menos estaciones de muestreo (33) a comparación del ambiente 1 (40).
Delta de los ríos Mississippi y Atchafalaya (ABMD-GoM)	4	Profundidad promedio del agua de 1.5 m. Los ríos aportan cantidades importantes de agua dulce a la zona. Normalmente cuenta con concentraciones elevadas de oxihidróxidos de hierro y niveles no detectables de ácido sulfhídrico.
Laguna Baffin Bay (BB-GoM)	5	Profundidad promedio del agua de 3 m, zona hipersalina (40-50%) debido al movimiento restringido de agua, lluvia escasa y elevada evaporación.
Cuenca euxínica de Offatts Bayou (OfB-GoM)	6	Zona euxínica estacional localizada en Texas, UEA. Durante verano las aguas se vuelven cálidas y más salinas, lo que ocasiona mayor oxidación de materia orgánica. En invierno la columna de agua se vuelve más fría, relativamente bien mezclada y oxida.
Plataforma continental del Golfo de México (PyP-GoM)	7	Bajas tasas de sedimentación y de reducción de sulfato, bajas concentraciones de materia orgánica lábil y generalmente sedimento homogéneo.
Cuenca hipersalina de Orca Basin (OrB-GoM)	8	Cuenca anóxica. Con contenido de carbonato de calcio entre 15 y 20%, y profundidad promedio del agua de 2400 m. Salinidad de 250 ‰.
Green Canyon (GC-GoM)	9	Filtraciones naturales de hidrocarburos líquidos con sedimentos anóxicos sulfídicos.

Tabla 3.3. Continuación.

Tipo de ambiente	Número de ambiente	Descripción de las zonas
Sedimentos ricos en materia orgánica de Atchafalaya Bay (ORAB-GoM)	10	Profundidad promedio del agua de 1.5 m y contenidos elevados de carbono orgánico (0.25 a 12 mmol g ⁻¹).
Rada portuaria de Ensenada (EH-PO)	11	Ubicada en Baja California, México, con profundidad del agua entre 1.5 a 11 m, escorrentía urbana estacional, descargas de embarcaciones marinas y mercado pesquero cercano.
Rada portuaria de El Sauzal (SH-PO)	12	Ubicada en Baja California, México, con profundidades del agua entre 1 a 9 m. Recibe abundantes desechos orgánicos de barcos pesqueros y polvo durante la descarga de cemento.
Rada portuaria con influencia minera-Santa Rosalía (SR2-GoC)	13	Ubicado en Santa Rosalia, Baja California Sur. Sedimento con elevada influencia de los desechos de las minas de Cu de la región. Los yacimientos minerales de las minas son de origen hidrotermal, lo que ocasiona la presencia de elevados contenidos de sulfuros metálicos en los sedimentos. Profundidades del agua entre 2 y 9 m.
Plataforma continental del Océano Pacífico (PAC)	14	Núcleo de sedimentos óxicos recolectado a ~45 km de la costa de la ciudad de Tijuana y a una profundidad de 1257 m.
Cuenca de Guaymas (CG)	15	Localizada en el Golfo de California, con sedimentos ricos en Mn de origen hidrotermal y materia orgánica, muestra concentraciones abundantes de sulfuros metálicos y sedimentos perturbados por turbiditas.
Zona hipersalina de la salina de Guerrero Negro (GN)	16	Salinidad entre 75-100%, zona sin ríos permanentes y aportes de agua subterránea. Núcleo recolectado a una profundidad del agua entre 0.5-1.5 m.
Rada portuaria con poca influencia minera-Santa Rosalía (SR1-GoC)	17	Ubicado en Santa Rosalía, Baja California Sur. Sedimento con poca influencia de los desechos de las minas de Cu de la región (a comparación con el ambiente 13). Profundidades del agua entre 2 y 9 m.
Lago de agua dulce-Clearwater (LC)	18	Lago de agua dulce ubicado en Canadá y sujeto a elevada depositación atmosférica debido a la proximidad de minas y fundiciones.

Tabla 3.3. Continuación.

Tipo de ambiente	Número de ambiente	Descripción de las zonas
Manglar de Cardoso (CI-B)	19	Localizado en Brasil. Caracterizado por suelos salinos, zona rica en nutrientes e influencia de ríos. Los suelos del manglar están sujetos a largos periodos de inundación, favoreciendo el estancamiento de agua y dando como resultado condiciones anóxicas.
Río San Simón (zona sur; BSS-E1)	20	Ubicado en España. Zona submareal con presencia de cultivos de mejillones, depositación de grano fino rico en materia orgánica, aportes de agua dulce y en la zona más interna se llegan a generar condiciones anóxicas.
Río San Simón (zona norte; BSS-E2)	21	Ubicado en España. Mismas condiciones que el ambiente 20, sin embargo, esta área se clasifica como Zona intermareal y tiene mayor contacto con mar abierto en comparación con el ambiente 20.
Estuario de Enseada (ENS)	22	Localizado en Brasil en un entorno tipo laguna con salinidades de hasta 40‰ y planicies supramareales, bosque de manglar y planicie de lodo.
Lago Haringvliet (L-HA)	23	Localizado en Holanda y caracterizado en 1970 por ser un estuario, pero debido a la construcción de una presa cambió a lago de agua dulce y se produjo una acumulación de sedimentos contaminados con metales de origen antropogénico.
Fiordo Western (FN)	24	Ubicado en Noruega. Presenta condiciones anóxicas debido a que es una cuenca semicerrada con profundidades del agua de ~83 m y circulación restringida.

Para el caso de concentraciones de Fe_{HCl} reportadas para ambientes sedimentarios externos al GoM (Tabla 3.2 y 3.3, Figura 3.1a), las concentraciones obtenidas en este estudio fueron similares a las de Isla Cardoso en Brasil ($82 \pm 38 \mu\text{mol g}^{-1}$, CI-B; Otero et al., 2014), Bahía San Simón en España ($97 \pm 12 \mu\text{mol g}^{-1}$, BSS-E1; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008) y Plataforma Continental del Océano Pacífico ($106 \pm 26 \mu\text{mol g}^{-1}$, PAC; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001). Sin embargo, la rada portuaria de Ensenada B.C. ($192 \pm 81 \mu\text{mol g}^{-1}$, EH-PO; Díaz de Alba et al., 2016) y el puerto de Santa Rosalía ($172 \pm 20 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR1-GoC; Huerta-Díaz et al., 2014) reportaron concentraciones mayores con relación a los sedimentos profundos. Estas diferencias podrían ser adscritas a que en ambos casos se trata de ambientes sedimentarios que presentan aportes producidos por escorrentías y descargas de arroyos producidos por lluvias estacionales, así como por contribuciones por descargas de embarcaciones marinas (Huerta-Díaz et al., 2014; Díaz de Alba et al., 2016). Las concentraciones que fueron menores a la de los sedimentos profundos corresponden a Guerrero Negro ($14.8 \pm 8.2 \mu\text{mol g}^{-1}$, GN; Huerta-Díaz y Morse, 2011), puerto de Santa Rosalía ($0.016 \pm 0.079 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR2-GoC; Huerta-Díaz et al., 2014) y Cuenca Guaymas ($0.0195 \pm 0.0083 \mu\text{mol g}^{-1}$, CG; Otero et al., 2003). Estas bajas concentraciones posiblemente se deben a que estos dos últimos ambientes estén formados por sedimentos constituidos por sulfuros de origen hidrotermal, ricos en Mn (Campbell, 1988), en los cuales el Fe reactivo se encuentra principalmente en forma de pirita (Otero et al., 2003; Huerta-Díaz et al., 2014).

Los 40 perfiles sedimentarios de Fe_{HCl} (Figura 3.2) presentaron esencialmente tres comportamientos diferentes. En el primero, que se presentó en siete perfiles (X1-3, X3-47, X5-1, X5-11, X6-26, X6-27, X6-33; Figura 3.2a, ñ, w, aa, ah, ai, aj), las concentraciones disminuyeron con la profundidad del sedimento, posiblemente debido a una transformación gradual del Fe de la fracción HCl a la de la pirita (como se discutirá en el siguiente capítulo; Berner, 1971). En el caso del segundo comportamiento, las concentraciones de Fe_{HCl} aumentaron en tres perfiles con la profundidad del sedimento (X2-24, X3-44 y X5-3; Figura 3.2i, m, x), posiblemente debido a que dichas estaciones se localizan en zonas influenciadas por procesos turbidíticos, en cuyos sedimentos gran parte del Fe_{HCl} fue transferido a la pirita (e.g., Figura 3.3b). Finalmente, en los 30 perfiles restantes, las concentraciones de Fe_{HCl} permanecieron relativamente constantes, posiblemente debido a que los flujos de aporte se han mantenido constantes con el tiempo. Adicionalmente, las bajas tasas de aportes de MO

lábil ocasionan que no haya cambios redox importantes con el aumento de la profundidad del sedimento. Por ejemplo, [Betts y Holland \(1991\)](#) reportan tasas de enterramiento de carbono orgánico entre 0.0020 a 0.0068 g m⁻² a⁻¹ para sedimentos profundos del Océano Pacífico Norte Central (profundidad > 5000 m), mientras que para sedimentos costeros son de alrededor de 2.4-48 g m⁻² a⁻¹ (profundidad < 1000 m).

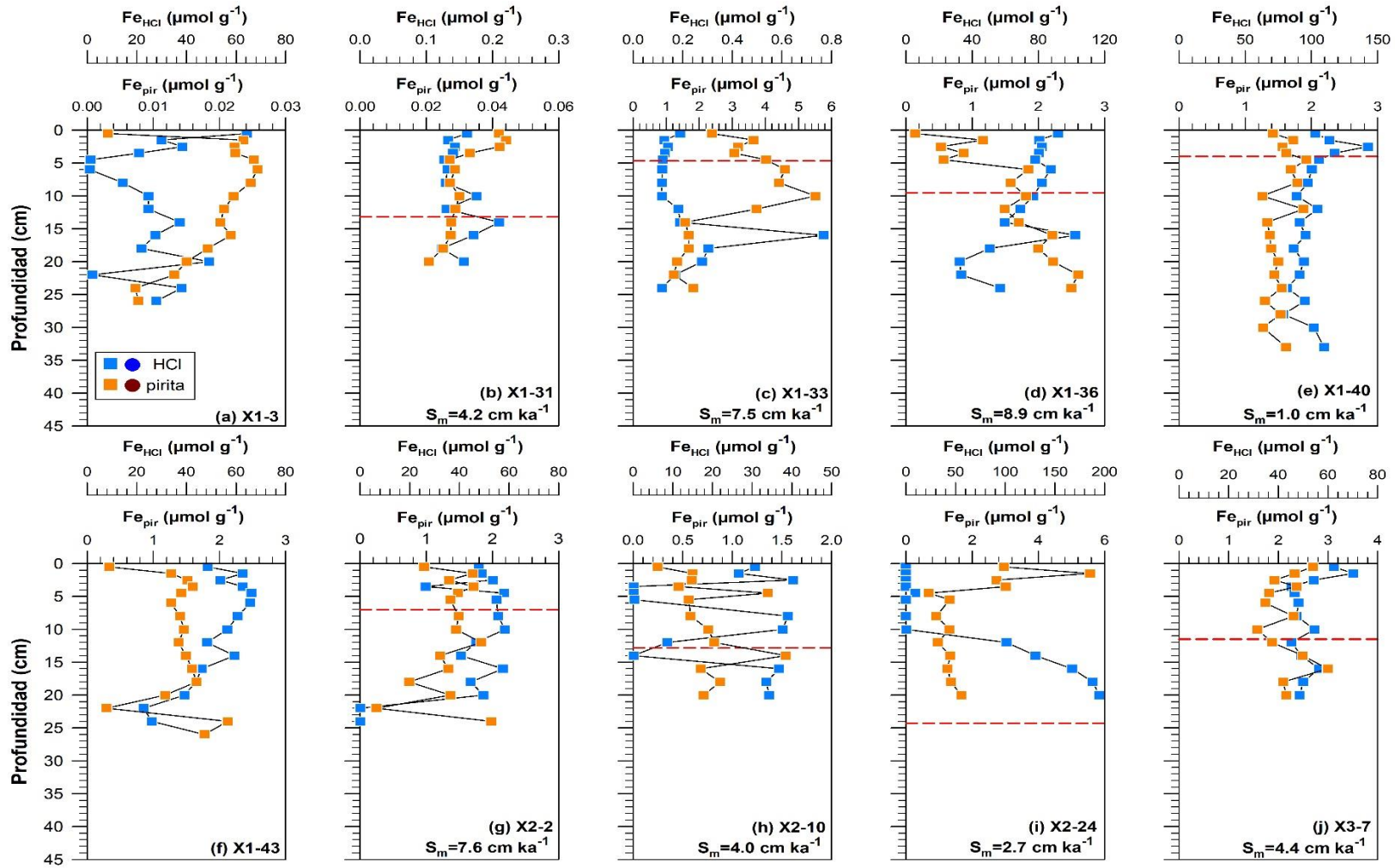


Figura 3.2. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de Fe en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}) y pirita (Fe_{pir}) obtenidas en este estudio (símbolos redondos), así como las reportadas por [García-Orozco \(2019\)](#) (símbolos cuadrados). Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

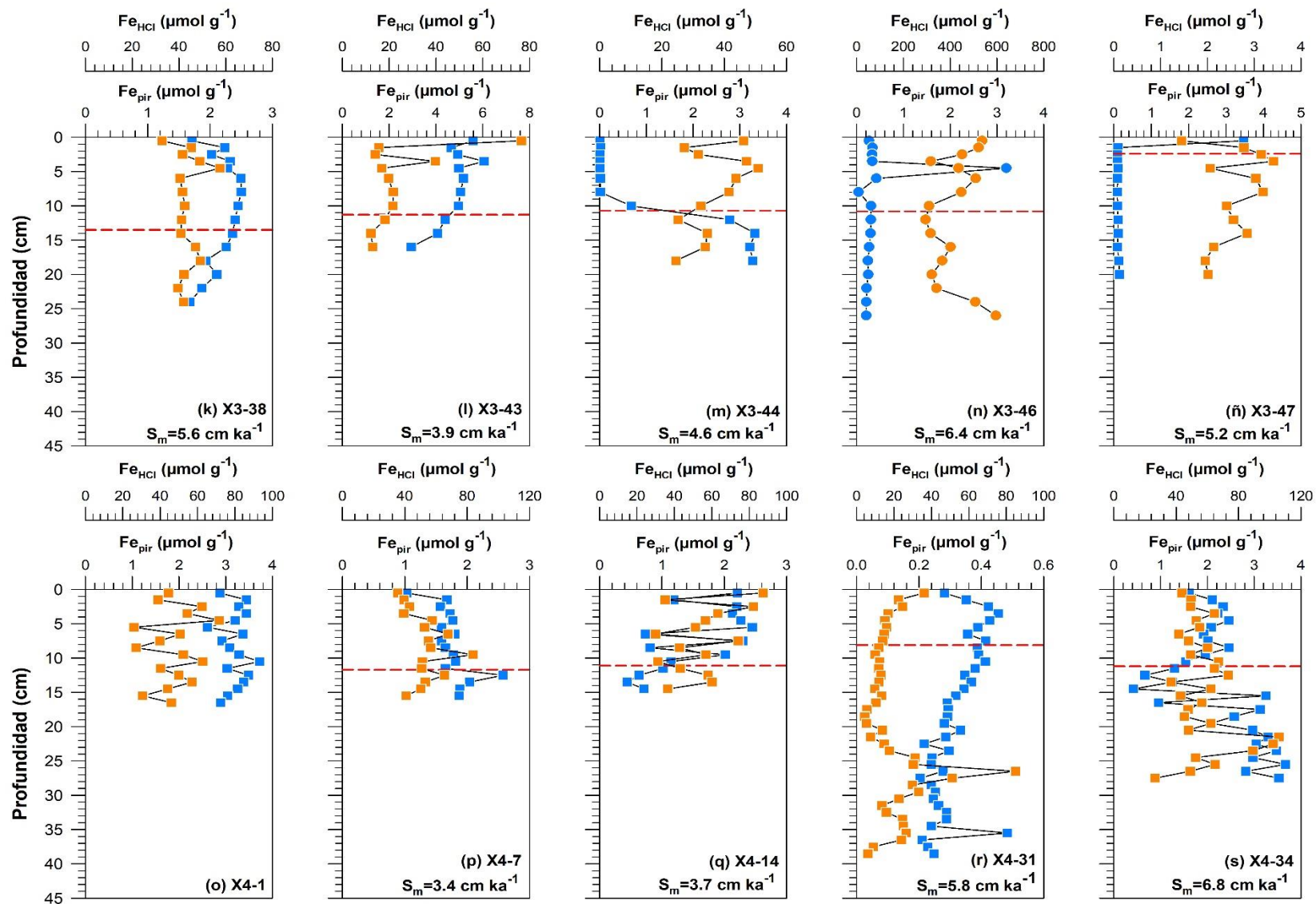


Figura 3.2. Continuación.

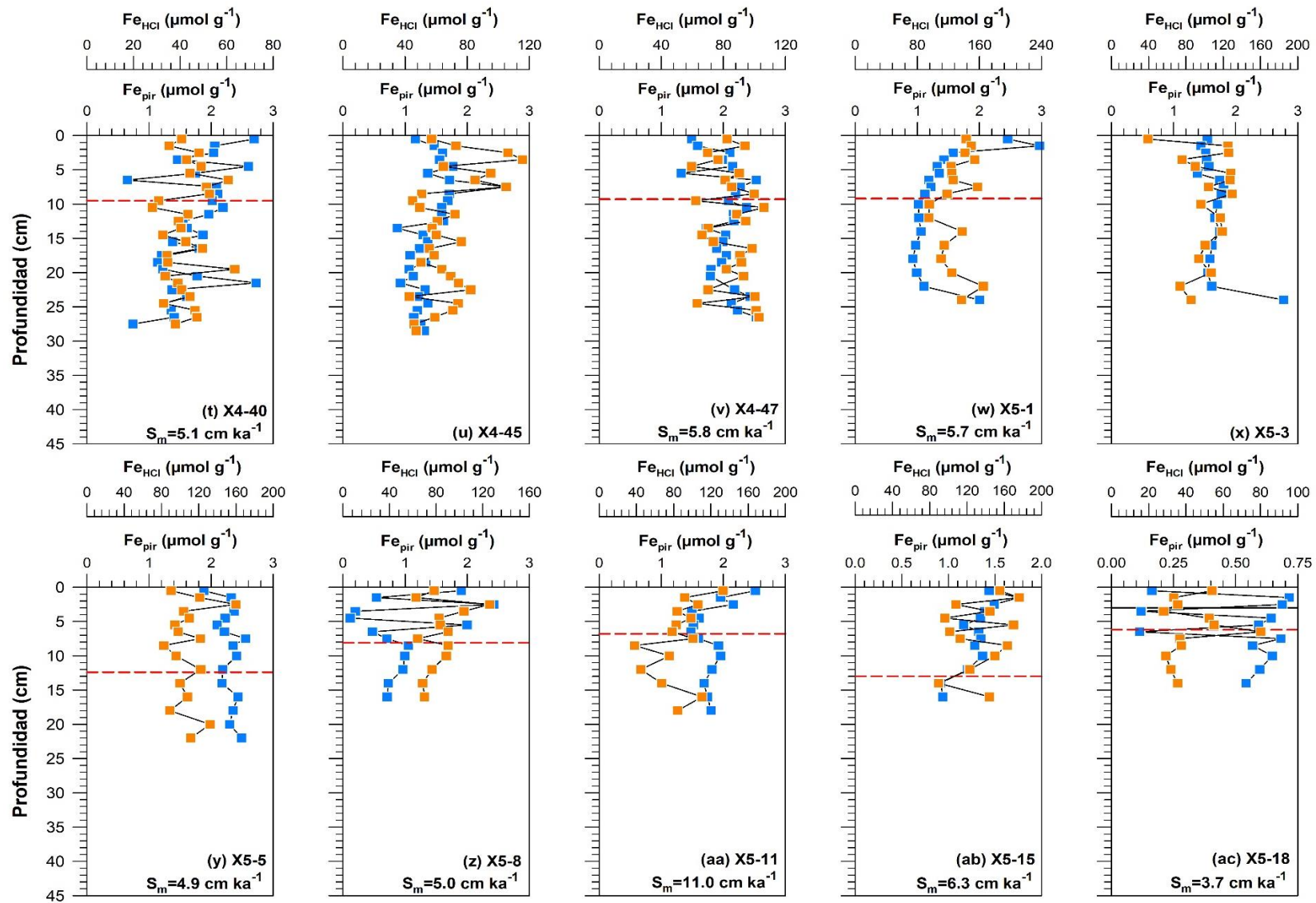


Figura 3.2. Continuación.

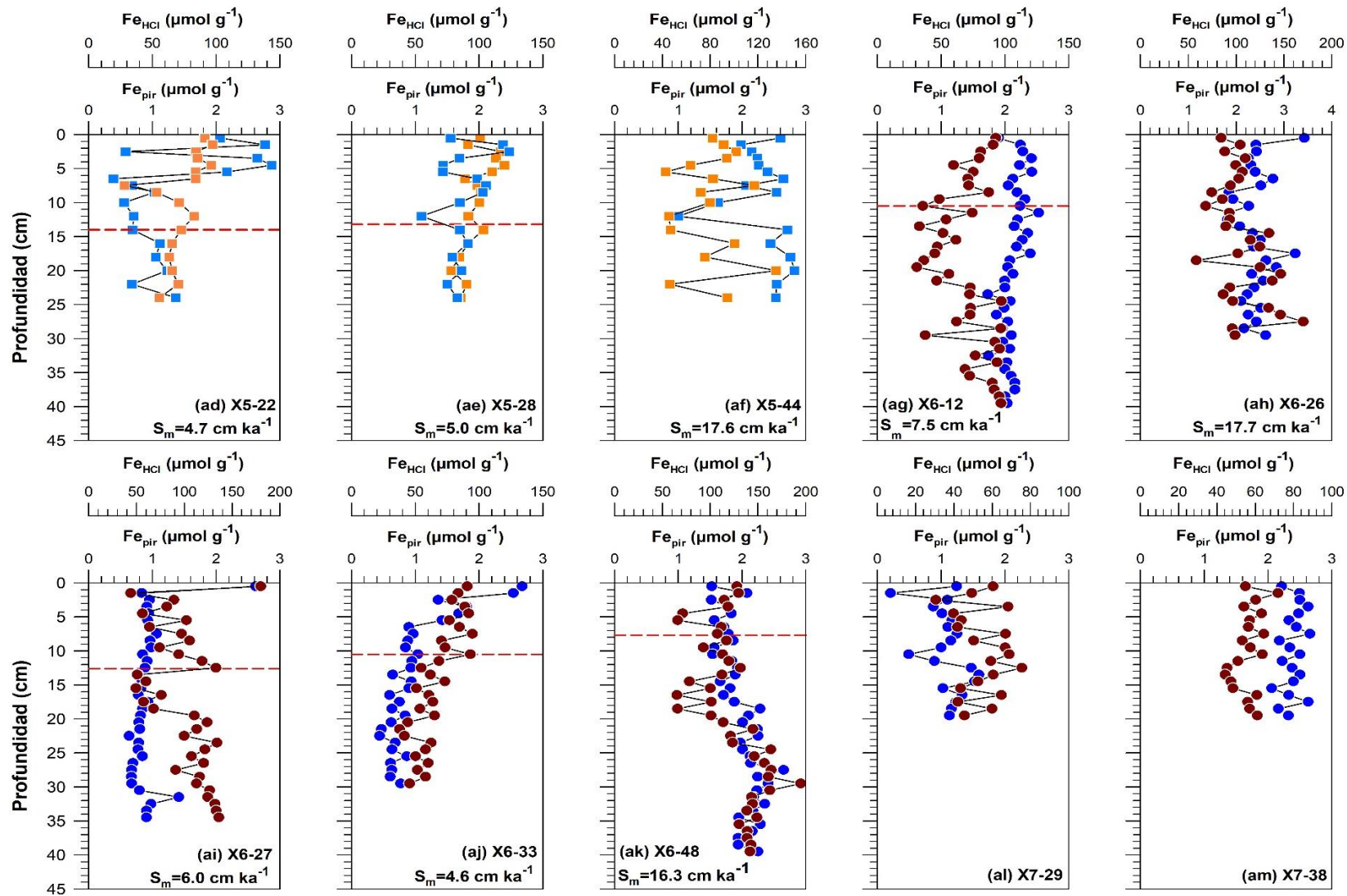


Figura 3.2. Continuación.

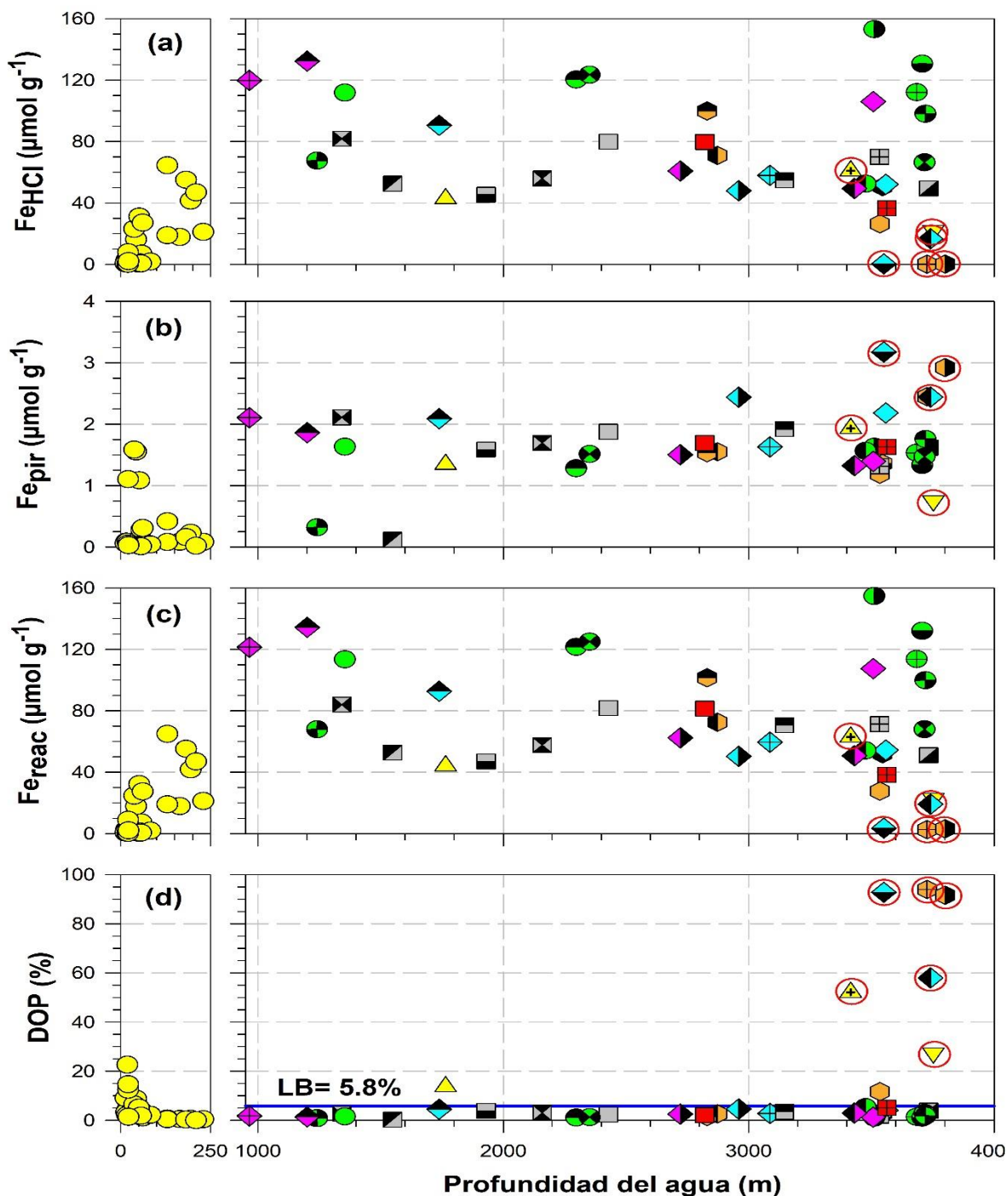


Figura 3.3. Valores promedio de las concentraciones de (a) Fe_{HCl} , (b) Fe_{pir} , (c) Fe_{FR} y porcentajes de los (d) grados de piritización (DOP) para los núcleos sedimentarios de los sedimentos profundos del GoM y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua. Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#), mientras que la línea azul continua en (d) representa el valor de la línea base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es el mismo que en de la [Figura 2.1](#).

Para el área de estudio se esperaría que las concentraciones de MO disminuyan y las de Fe_{HCl} aumenten conforme la profundidad del agua se incrementa, ya que el decremento de la MO ocasiona que cantidades cada vez menores de Fe_{HCl} sean transformadas a pirita (García-Orozco, 2019). Los sedimentos profundos del GoM presentaron una ligera disminución de Fe_{HCl} conforme la profundidad del agua aumentó ($y = -0.018x + 116$, $p < 0.05$, $n = 21$), al menos hasta los 3400 m de profundidad. Sin embargo, es a partir de esta profundidad que se registraron las concentraciones más bajas, pero también las más altas de Fe_{HCl} en varios de los núcleos analizados (Figura 3.3a). No se tiene una explicación razonable para los valores elevados, ya que en general las estaciones involucradas no corresponden a zonas con aportes potenciales por ríos o escurrimientos (Figura 3.3a). En cuanto a los valores bajos, como ya se explicó anteriormente, corresponden a las estaciones afectadas por los eventos turbidíticos que provienen del Escarpe de Campeche. Considerando las características de los sedimentos anómalos, es probable que en los sedimentos de origen parte del Fe se encontrara en forma de pirita y la parte correspondiente al Fe^{2+} disuelto posiblemente fue perdida a la columna de agua por procesos difusivos. Para el caso de la Plataforma Continental de Yucatán y como se esperaba, se presentaron las menores concentraciones de Fe_{HCl} debido a la dilución por carbonatos del sedimento (Berner, 1966). El Fe_{HCl} en estos sedimentos no mostró tendencia alguna en sus valores (Figura 3.3a), posiblemente como consecuencia de la poca variabilidad en la profundidad del agua (14 – 230 m; Tabla 2.2), la gran dispersión de datos ($20 \pm 33 \mu\text{mol g}^{-1}$), elevado intervalo de concentraciones ($0.29 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $157 \mu\text{mol g}^{-1}$) y la gran variabilidad en sus valores (desviación estándar relativa de 165%) (Tabla 3.1).

Las distribuciones espaciales de Fe_{HCl} (Figuras 3.4a, 3.4b) son muy similares a las reportadas por García-Orozco (2019) y muestran la presencia de tres zonas distintivas en el GoM: (1) norte del Golfo de México, con valores elevados de Fe_{HCl} ($> 100 \mu\text{mol g}^{-1}$); (2) zona sur con concentraciones intermedias (60 a $100 \mu\text{mol g}^{-1}$) y (3) zona cercana al Escarpe de Campeche, con valores bajos de Fe_{HCl} ($< 30 \mu\text{mol g}^{-1}$). Para las zonas (1) y (2) las causas de estas distribuciones posiblemente son consecuencia de aportes continentales de oxihidróxidos de Fe (García-Orozco (2019) llevados desde tierra por medio de aportes fluviales (e.g., Pánuco, Papaloapan, Coatzacoalcos, Grijalva-Usumacinta) y escurrimientos. Para el caso de la zona (3), sus bajas concentraciones podrían ser atribuidas a la influencia

de sedimentos carbonatados de la Plataforma Continental de Yucatán, los cuales diluyen al Fe_{HCl} (Berner, 1966). Esta influencia se ve claramente en la Figura 3.4b, en donde se puede observar que la zona (3) presentó concentraciones similares a las de la Plataforma Continental de Yucatán.

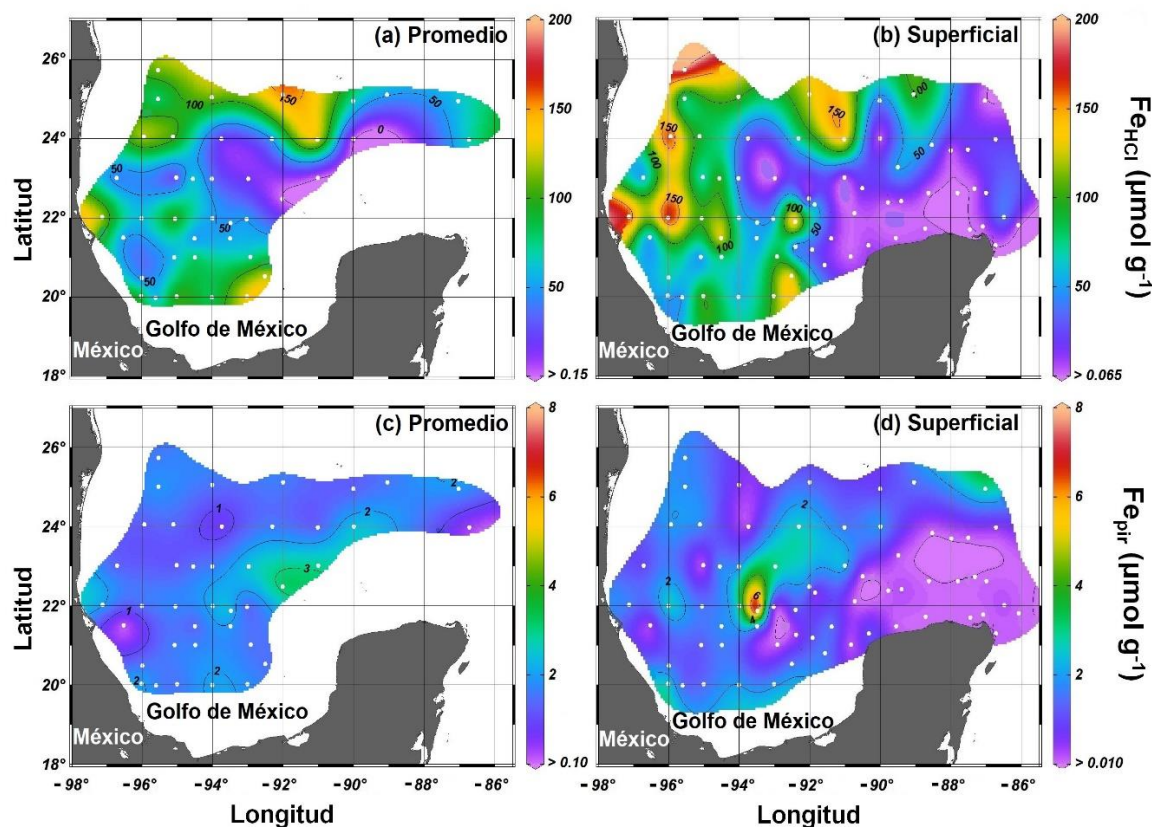


Figura 3.4. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción Fe_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de Fe asociado a pirita (Fe_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en todas las muestras de cada núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Los flujos de masas de Fe_{HCl} tuvieron un promedio general de $0.57 \pm 0.50 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ($n = 26$), con un intervalo de 0.0010 a $1.65 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ (Tabla 3.5), lo cual refleja la gran variabilidad en los flujos de Fe de esta fracción, considerando que la desviación estándar relativa representa el 87% del promedio y el flujo máximo equivale a 1.6×10^3 veces el flujo mínimo. Dicha variabilidad puede ser adscrita a la incertidumbre asociada a las concentraciones de Fe_{HCl} ($78 \pm 44 \mu\text{mol g}^{-1}$; desviación estándar relativa = 56%) y, en menor

grado, a la variabilidad asociada a las tasas de acumulación de masas (MAR; $7.1 \pm 1.3 \text{ g cm}^{-2} \text{ ka}^{-1}$; [Tabla 3.1](#); desviación estándar relativa = 18%), las cuales fueron obtenidas por medio de comunicación personal. La elevada variabilidad obtenida se refleja en la distribución espacial de los flujos de Fe_{HCl} ([Figura 3.5a](#)), en donde se puede observar que en general se presentan tres zonas con flujos $>1.0 \text{ cm}^{-2} \text{ ka}^{-1}$, dos localizadas al sur y norte de la SSYP y una situada en la parte occidental del GoM. Finalmente, se calculó que la masa de Fe_{HCl} que es enterrada anualmente en los sedimentos de la zona profunda del GoM representa $(1.2 \pm 1.1) \times 10^6 \text{ ton a}^{-1}$ ([Tabla 3.6](#)). Para el caso de las turbiditas, la cantidad de masa transportada muestra que existe un déficit de Fe_{HCl} en relación a los sedimentos circundantes de $-78 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, equivalente a -1.6×10^7 a $-4.1 \times 10^6 \text{ ton}$ (para detalles, ver capítulo 2), dependiendo de la anchura de la turbidita que se utilice ([Kraal et al., 2019](#); [Yucel et al., 2010](#); [Elmore et al., 1979](#)). Este intervalo de valores permite calcular que un evento turbidítico produce un déficit de Fe_{HCl} que tardaría de 3 a 14 años en ser cubierto por procesos normales de acumulación de sedimento.

Tabla 3.5. Flujos de metales traza (± 1 desviación estándar) calculados con base en la tasa de sedimentación de cada núcleo (Diaz-Asencio et al., 2019) recolectado durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-6 (X1 a X6) para la fracción operacionalmente definida como HCl (Me_{HCl}).

Estación	Fe_{HCl}	$\text{Cu}_{\text{HCl}} \times 10^{-4}$	Mn_{HCl}	$\text{Ni}_{\text{HCl}} \times 10^{-4}$	$\text{V}_{\text{HCl}} \times 10^{-4}$
	$(\mu\text{mol cm}^{-2}\text{a}^{-1})$				
X1-33	0.00102 $\pm$ 0.00083	2.2 $\pm$ 2.1	0.0077 $\pm$ 0.0051	10.6 $\pm$ 6.9	15.50 $\pm$ 0.90
X3-7	0.204 $\pm$ 0.029	8.3 $\pm$ 84	0.067 $\pm$ 0.034	10.6 $\pm$ 1.0	3.8 $\pm$ 1.8
X3-38	0.336 $\pm$ 0.043	21.0 $\pm$ 2.2	0.155 $\pm$ 0.070	19.0 $\pm$ 1.9	9.5 $\pm$ 1.9
X3-43	0.216 $\pm$ 0.037	8.9 $\pm$ 1.1	0.079 $\pm$ 0.025	14.5 $\pm$ 2.1	5.0 $\pm$ 2.7
X3-44	0.09 $\pm$ 0.12	6.8 $\pm$ 7.0	0.029 $\pm$ 0.022	5.8 $\pm$ 3.2	1.3 $\pm$ 1.4
X3-46	0.50 $\pm$ 0.81	10.0 $\pm$ 1.6	0.138 $\pm$ 0.071	14.9 $\pm$ 2.5	65 $\pm$ 45
X3-47	0.0011 $\pm$ 0.0028	63 $\pm$ 57	0.0094 $\pm$ 0.0059	5 $\pm$ 0.94	0.037 $\pm$ 0
X4-7	0.81 $\pm$ 0.14	42.0 $\pm$ 8.1	0.263 $\pm$ 0.088	50. $\pm$ 11.	29.2 $\pm$ 8.6
X4-14	0.26 $\pm$ 0.13	16.9 $\pm$ 3.7	0.078 $\pm$ 0.051	18.5 $\pm$ 4.3	8.1 $\pm$ 7.0
X4-31	0.357 $\pm$ 0.084	12.8 $\pm$ 2.1	0.133 $\pm$ 0.046	21.3 $\pm$ 7.4	10.7 $\pm$ 3.9
X4-34	1.23 $\pm$ 0.47	57 $\pm$ 18	0.25 $\pm$ 0.19	68 $\pm$ 1.8	40 $\pm$ 40
X4-40	0.35 $\pm$ 0.11	15.1 $\pm$ 4.2	0.18 $\pm$ 0.11	26.8 $\pm$ 6.9	11.2 $\pm$ 8.0
X4-47	0.64 $\pm$ 0.093	16.2 $\pm$ 2.5	0.31 $\pm$ 0.23	31.7 $\pm$ 8.6	31 $\pm$ 18
X5-1	0.35 $\pm$ 0.14	8.9 $\pm$ 1.1	0.215 $\pm$ 0.073	18.4 $\pm$ 2.5	11.5 $\pm$ 2.1
X5-5	0.628 $\pm$ 0.045	16.3 $\pm$ 1.4	0.142 $\pm$ 0.081	23.7 $\pm$ 2.8	16.8 $\pm$ 1.7
X5-8	0.22 $\pm$ 0.15	12.5 $\pm$ 3.1	0.096 $\pm$ 0.060	18.8 $\pm$ 6.1	4.3 $\pm$ 5.2
X5-15	1.45 $\pm$ 0.24	41.4 $\pm$ 6.0	0.334 $\pm$ 0.031	75.4 $\pm$ 9.1	30.0 $\pm$ 6.6
X5-18	0.182 $\pm$ 0.083	49 $\pm$ 71	0.043 $\pm$ 0.018	14.6 $\pm$ 2.4	3.2 $\pm$ 2.0
X5-22	0.33 $\pm$ 0.21	17.4 $\pm$ 4.5	0.088 $\pm$ 0.062	20.8 $\pm$ 6.7	7.2 $\pm$ 8.0
X5-28	0.451 $\pm$ 0.055	19.1 $\pm$ 1.3	0.158 $\pm$ 0.045	24.6 $\pm$ 3.3	9.9 $\pm$ 2.1
X5-44	1.53 $\pm$ 0.31	21.9 $\pm$ 4.1	0.29 $\pm$ 0.18	57.3 $\pm$ 5.8	22 $\pm$ 11
X6-12	0.509 $\pm$ 0.042	22.1 $\pm$ 2.3	0.178 $\pm$ 0.082	23.1 $\pm$ 4.6	5.8 $\pm$ 1.1
X6-26	1.65 $\pm$ 0.25	18.2 $\pm$ 5.3	0.63 $\pm$ 0.60	41.5 $\pm$ 7.3	26.5 $\pm$ 7.9

Tabla 3.5. Continuación.

Estación	Fe_{HCl}	$\text{Cu}_{\text{HCl}} \times 10^{-4}$	Mn_{HCl}	$\text{Ni}_{\text{HCl}} \times 10^{-4}$	$\text{V}_{\text{HCl}} \times 10^{-4}$
	$(\mu\text{mol cm}^{-2}\text{a}^{-1})$				
X6-27	0.67±0.24	32.3±7.4	0.33±0.19	42±12	8.1±6.1
X6-33	0.27±0.15	15.3±2.4	0.124±0.064	19.6±5.5	3.0±2.3
X6-48	1.56±0.21	26.6±4.1	0.64±0.51	63.8±6.4	30±10
Promedio	0.57±0.50	18±13	0.19±0.16	28±20	13±11
Intervalo	0.0010-1.65	$(6.3-570) \times 10^{-5}$	0.0077-0.635	$(49-754) \times 10^{-5}$	$(0.37-400) \times 10^{-5}$

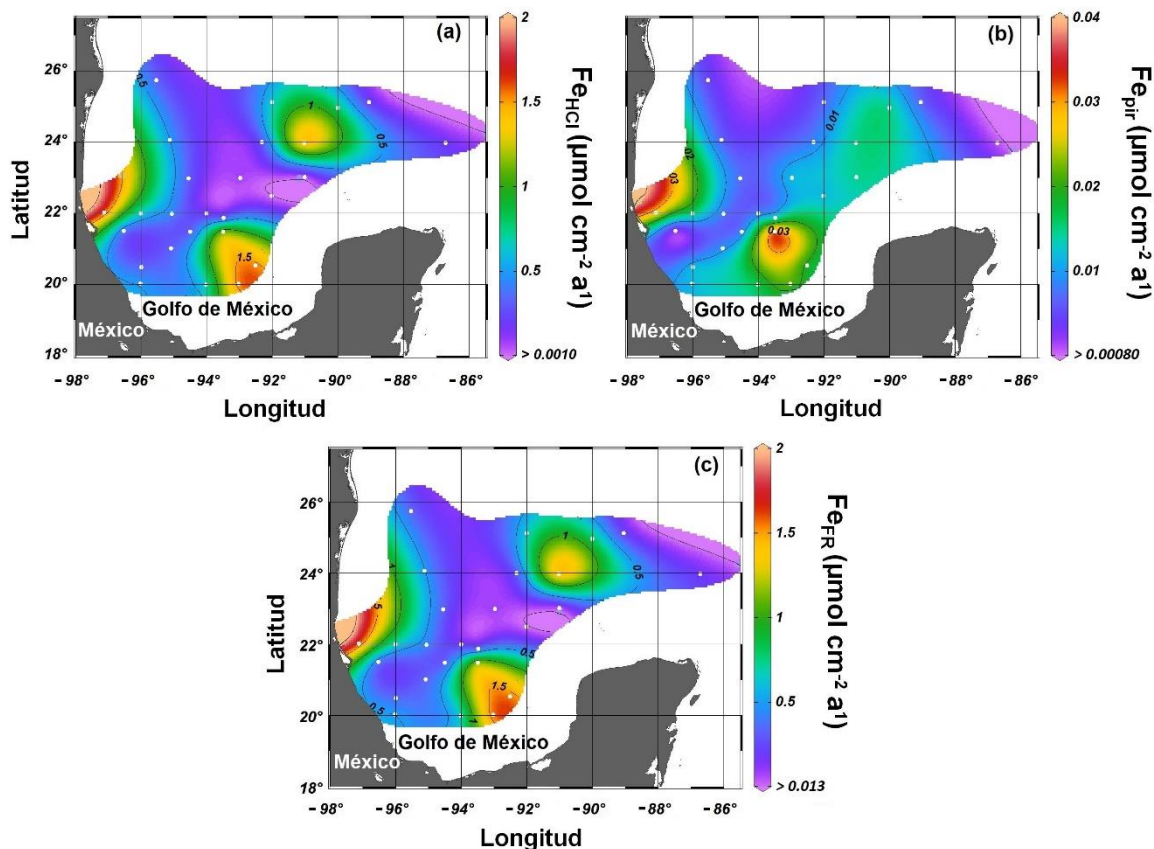


Figura 3.5. Distribución espacial de los flujos de masas para (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pir}) y (c) fracción reactiva (Fe_{reac}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Tabla 3.6. Promedio de tasas de enterramiento de los metales estudiados (Fe, Mn, Cu, Ni y V) en sus diferentes fracciones, calculadas a partir del flujo promedio de cada metal y el área ($\sim 3.8 \times 10^5 \text{ km}^2$) de muestreo constituida por la zona profunda ($>950 \text{ m}$) del GoM.

Metal	TE Me_{HCl} (ton a^{-1})	TE Me_{pir} (ton a^{-1})	TE $Me_{HCl}/TE Me_{pir}$	TE Me_{reac} (ton a^{-1})
Fe	$(1.2 \pm 1.1) \times 10^6$	$(2.6 \pm 1.6) \times 10^4$	46	$(1.2 \pm 1.1) \times 10^6$
Mn	$(4.0 \pm 3.4) \times 10^5$	$(5.7 \pm 6.6) \times 10^3$	70	$(4.2 \pm 3.6) \times 10^5$
Cu	$(4.4 \pm 3.1) \times 10^3$	$(4.9 \pm 4.9) \times 10^2$	9.0	$(4.8 \pm 3.1) \times 10^3$
Ni	$(6.3 \pm 4.4) \times 10^3$	$(3.9 \pm 3.0) \times 10^2$	16	$(6.7 \pm 4.6) \times 10^3$
V	$(2.5 \pm 2.2) \times 10^3$	$(8.2 \pm 4.6) \times 10^1$	30	$(2.5 \pm 2.2) \times 10^3$

Manganeso asociado a la fracción HCl

Los valores promedio de Mn_{HCl} (sin incluir a las estaciones anómalas) de cada uno de los 32 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM (Tabla 3.7) se presentaron en el intervalo de $7.6 \pm 4.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-3) a $69 \pm 24 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X5-1), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $30 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 684$). Es interesante observar que la variabilidad de estos valores fue únicamente del $\pm 83\%$, valor relativamente bajo si se considera el área geográfica cubierta ($\sim 3.8 \times 10^5 \text{ km}^2$) por los núcleos recolectados (Figura 1.1), lo cual nos indica que las concentraciones de este elemento son relativamente homogéneas en este tipo de sedimentos. En contraste, los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán mostraron una concentración promedio mucho más baja de Mn_{HCl} ($0.8 \pm 1.4 \mu\text{mol g}^{-1}$) aproximadamente 38 veces menor que la de los sedimentos profundos del GoM ($30 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esta diferencia estadísticamente significativa ($t = 2.03$; $p < 0.05$) puede ser adscrita a que los pocos óxidos de Mn presentes en los sedimentos someros del SSYP son disueltos reductivamente por procesos diagenéticos. Una vez solubilizados, una parte del Mn(II) puede emigrar hacia la interfase agua-sedimento por procesos difusivos y, ya en la columna de agua, el Mn(II) puede ser dispersado por las corrientes marinas debido a su rápida ($k'_{\text{des}} = 12.7 \pm 3.3 \text{ h}^{-1}$) cinética de desorción y lenta ($k'_{\text{ox}} = 0.020 \pm 0.006 \text{ h}^{-1}$) cinética de oxidación (Pedersen y Price, 1982; Richard et al., 2013; Pakhomova et al, 2007). Es importante mencionar que para el caso especial de las concentraciones consideradas como anómalas, se identificaron dos estaciones adicionales (X3-38 y X3-46), las cuales fueron determinadas con base en la fracción pirítica, como se verá en el capítulo siguiente. Las concentraciones de Mn_{HCl} (Tabla 3.7) en estas ocho estaciones anómalas estuvieron entre $0.68 \pm 0.20 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-31) y $27 \pm 12 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-38), con un valor promedio final de $9 \pm 13 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 110$), concentración estadísticamente diferente ($t = 2.11$; $p < 0.05$) y 3.3 veces menor que la obtenida para los sedimentos profundos ($30 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$). Las razones de estas bajas concentraciones se pueden adscribir a la cinética de desorción y precipitación del Mn(II) mencionadas previamente (e.g., Pedersen y Price, 1982; Richard et al., 2013; Pakhomova et al, 2007).

Tabla 3.7. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de manganeso en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Mn_{HCl}) y pirita (Mn_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DTMP-Mn) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7), los cuales fueron divididos en sedimentos no perturbados y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Código	Mn_{HCl} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Mn_{pir} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			DTMP-Mn (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
<i>Sedimentos normales</i>									
X1-3	7.6 $\pm$ 4.9	16	1.7-18.9	0.20 $\pm$ 0.17	16	0.0048-0.739	3.0 $\pm$ 1.7	16	0.088-6.44
X1-36	46 $\pm$ 50	15	6.5-170	0.15 $\pm$ 0.12	15	<0.0039-0.375	0.48 $\pm$ 0.40	15	0.0047-1.22
X1-40	22 $\pm$ 11	19	9.1-49.2	0.19 $\pm$ 0.44	19	0.034-1.97	0.6 $\pm$ 1.1	19	0.16-5.10
X1-43	20.2 $\pm$ 7.7	16	8.9-42.8	0.165 $\pm$ 0.082	16	0.012-0.261	0.85 $\pm$ 0.45	16	0.066-1.59
X2-2	18 $\pm$ 10	15	6.1-37.9	0.159 $\pm$ 0.064	14	0.041-0.290	1.1 $\pm$ 1.1	15	0.026-4.13
X3-7	17.1 $\pm$ 8.7	13	12-44.9	0.33 $\pm$ 0.13	13	0.095-0.585	2.04 $\pm$ 0.87	13	0.49-3.24
X3-43	17.5 $\pm$ 5.6	11	13-28.1	0.22 $\pm$ 0.11	11	0.048-0.378	1.44 $\pm$ 0.81	11	0.22-2.60
X4-1	29 $\pm$ 17	17	15-69.9	0.28 $\pm$ 0.13	17	0.11-0.544	1.12 $\pm$ 0.67	17	0.52-2.89
X4-7	22.6 $\pm$ 7.5	16	7.5-37.0	0.128 $\pm$ 0.044	16	0.046-0.207	0.69 $\pm$ 0.58	16	0.22-2.69
X4-14	15.1 $\pm$ 9.8	15	4.8-28.3	0.22 $\pm$ 0.12	15	0.076-0.501	2.8 $\pm$ 2.9	15	0.30-9.44
X4-31	19.6 $\pm$ 6.8	39	9.8-38.3	0.29 $\pm$ 0.11	39	0.094-0.561	1.59 $\pm$ 0.60	39	0.38-3.05
X4-34	14 $\pm$ 10	28	8.1-97.8	0.38 $\pm$ 0.27	28	0.040-0.876	1.9 $\pm$ 1.5	28	0.21-6.03
X4-40	23 $\pm$ 14	28	7.9-67.6	0.42 $\pm$ 0.24	28	0.076-0.888	2.2 $\pm$ 1.5	28	0.57-6.22
X4-45	39 $\pm$ 32	29	12-144	0.34 $\pm$ 0.20	29	0.078-0.846	1.25 $\pm$ 0.99	29	0.14-3.95
X4-47	40 $\pm$ 29	27	8.6-120	0.36 $\pm$ 0.25	27	0.065-0.923	0.99 $\pm$ 0.60	27	0.34-3.25
X5-1	69 $\pm$ 24	17	40-121	0.166 $\pm$ 0.070	17	0.10-0.371	0.248 $\pm$ 0.083	17	0.12-0.435
X5-3	39 $\pm$ 15	17	21-80.9	0.110 $\pm$ 0.093	17	0.022-0.415	0.29 $\pm$ 0.25	17	0.032-1.15
X5-5	35 $\pm$ 20	16	23-92.3	0.331 $\pm$ 0.059	16	0.25-0.487	1.09 $\pm$ 0.33	16	0.37-1.60
X5-8	23 $\pm$ 15	13	6.8-50.4	0.318 $\pm$ 0.066	13	0.24-0.480	2.1 $\pm$ 1.5	13	0.51-5.47
X5-11	44 $\pm$ 19	14	32-104	0.089 $\pm$ 0.067	14	0.021-0.307	0.194 $\pm$ 0.066	14	0.051-0.294

Tabla 3.7. Continuación

Código	Mn _{HCl} (μmol g ⁻¹)			Mn _{pir} (μmol g ⁻¹)			DTMP-Mn (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
X5-15	30.1±2.8	13	26-36.0	0.061±0.017	13	0.032-0.0816	0.203±0.057	13	0.12-0.266
X5-18	15.9±6.7	12	7.2-32.6	0.26±0.84	12	0.0096-2.94	0.84±2.3	12	0.066-8.27
X5-22	18±12	17	6.7-39.3	0.28±0.13	17	0.097-0.438	2.6±1.9	17	0.28-6.18
X5-28	34.3±9.8	17	21-59.2	0.22±0.41	17	0.052-1.77	0.53±0.65	17	0.17-2.90
X5-44	23±14	17	3.9-52.0	0.24±0.25	17	0.024-0.834	1.03±0.64	17	0.20-2.72
X6-12	37±17	40	12-82.2	0.12±0.15	40	0.026-0.896	0.30±0.21	40	0.061-1.40
X6-26	46±44	30	8.6-161	0.14±0.13	30	0.026-0.456	0.37±0.17	30	0.11-0.759
X6-27	30±17	35	11-73.5	0.3±1.0	35	0.046-6.12	0.9±1.2	35	0.22-7.69
X6-33	22±12	30	12-56.4	0.20±0.12	30	0.024-0.589	1.05±0.69	30	0.16-2.32
X6-48	54±43	40	18-202	0.16±0.13	40	0.046-0.519	0.319±0.092	40	0.10-0.473
X7-29	10.8±2.6	20	5.4-15.9	0.230±0.053	20	0.15-0.329	2.2±1.0	20	0.93-5.08
X7-38	38±19	20	24-97.8	0.34±0.17	20	0.086-0.965	0.92±0.34	20	0.31-1.77
	30±25	671	0.99-202	0.27±0.39	659	0.0017-6.12	1.1±1.3	671	0.0047-9.44
<i>Sedimentos anómalos</i>									
X1-31	0.68±0.20	13	0.41-1.04	0.092±0.034	13	0.057-0.169	12.1±4.2	13	7.4-23.1
X1-33	1.5±1.0	15	0.53-4.47	0.105±0.080	15	0.032-0.328	6.6±3.5	15	3.5-14.8
X2-10	3.8±2.5	13	0.19-8.13	0.106±0.049	13	0.00094-0.224	6.7±9.5	13	0.11-32.8
X2-24	3.9±4.5	13	0.27-11.9	0.108±0.056	13	0.020-0.196	12±12	13	0.66-30.3
X3-38	27±12	15	16-62.2	1.4±4.5	15	0.13-17.6	2±17	15	0.58-22.0
X3-44	5.8±4.4	12	1.5-11.8	0.395±0.078	12	0.30-0.508	10.9±7.8	12	2.7-24.7
X3-46	25±13	16	14-71.2	1.3±3.1	16	0.16-11.6	3.7±7.5	16	0.61-29.2

Tabla 3.7. Continuación

Código	Mn_{HCl} (μmol g⁻¹)			Mn_{pir} (μmol g⁻¹)			DTMP-Mn (%)		
	Promedio	<i>n</i>	Intervalo	Promedio	<i>n</i>	Intervalo	Promedio	<i>n</i>	Intervalo
X3-47	2.5±1.6	13	0.99-6.69	4±13	13	0.097-48.3	17±24	13	2.5-93.8
	9±13	110	0.19-71.2	0.9±5.0	110	0.0094-48.3	9±11	110	0.11-93.8
<i>Sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP)</i>									
SSYP	0.8±1.4	27	0.10-5.73	0.013±0.016	27	<0.0031- 0.0374	0.13±0.20	27	0-0.816

Los valores obtenidos de Mn_{HCl} para los sedimentos profundos del GoM ($30 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$) presentaron concentraciones promedio similares a las de otros ambientes del golfo (Figura 3.1b; Tabla 3.2). Por ejemplo, Plataforma Continental del Golfo de México ($18 \pm 28 \mu\text{mol g}^{-1}$, PyP-GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992) y Orca Basin ($15.5 \pm 4.5 \mu\text{mol g}^{-1}$, OrB-GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992). Sin embargo, los sedimentos profundos del GoM presentan concentraciones más elevadas de Mn_{HCl} que ambientes más someros ubicados dentro del GoM (Figura 3.1b), por ejemplo: Baffin Bay ($4.1 \pm 1.7 \mu\text{mol g}^{-1}$, BB-GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992) y Green Canyon ($4.2 \pm 2.7 \mu\text{mol g}^{-1}$, GC-GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992). Este comportamiento sugiere que la geoquímica de los metales traza en los sedimentos profundos del GoM no está controlada únicamente por el Fe, sino también por los oxihidróxidos de Mn, los cuales son extraídos en la fracción HCl. Es más, los sedimentos profundos del GoM (Tabla 3.2, Figura 3.1b) también presentan concentraciones mayores a las reportadas para ambientes sedimentarios localizados fuera del golfo: Bahía San Simón en España ($0.579 \pm 0.067 \mu\text{mol g}^{-1}$, BSS-1; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008), rada portuaria de Santa Rosalía ($0.64 \pm 0.25 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR1-GoC; Huerta-Diaz et al., 2014), Isla Cardoso en Brasil ($0.64 \pm 0.73 \mu\text{mol g}^{-1}$, CI-B; Otero et al., 2014), plataforma continental del Océano Pacífico ($1.3 \pm 1.0 \mu\text{mol g}^{-1}$, PAC; Nava-López y Huerta-Diaz, 2001), Lago Clearwater ($1.3 \pm 1.1 \mu\text{mol g}^{-1}$, LC; Huerta-Diaz et al., 1998), rada portuaria de El Sauzal ($1.39 \pm 0.93 \mu\text{mol g}^{-1}$, SH-PO; Diaz de Alba et al., 2016), Guerrero Negro ($1.9 \pm 1.5 \mu\text{mol g}^{-1}$, GN; Huerta-Diaz y Morse, 2011), rada portuaria de Ensenada ($2.0 \pm 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$, EH-PO; Diaz de Alba et al., 2016) y Bahía San Simón en España ($3.0 \pm 2.2 \mu\text{mol g}^{-1}$; BSS-2; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2009). A diferencia del GoM, en estos ambientes sedimentarios la geoquímica de los metales traza no se encuentra controlada por la química del Mn, sino posiblemente por la del Fe (oxihidróxidos y sulfuros de Fe). Los únicos sedimentos que presentaron concentraciones más elevadas que las de los sedimentos profundos, fueron los de la rada portuaria de Santa Rosalía ($124 \pm 34 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR2-GoC; Huerta-Diaz et al., 2014) y Cuenca Guaymas ($101 \pm 83 \mu\text{mol g}^{-1}$, CG; Otero et al., 2003), ambos ambientes fuertemente influidos por sedimentos de origen hidrotermal, ricos en Mn (Campbell, 1988).

Los 40 perfiles sedimentarios de Mn_{HCl} (Figura 3.6) presentaron, al igual que para el caso del Fe, tres comportamientos diferentes. En el primero, que se presentó en cinco perfiles (X1-3, X3-43, X3-47, X5-22, X5-44; Figura 3.6a, l, ñ, ad y af, respectivamente), las

concentraciones disminuyeron con la profundidad del sedimento, posiblemente debido a una transferencia gradual del Mn de la fracción HCl a la de la pirita (como se discutirá en el siguiente capítulo). En el caso del segundo comportamiento, las concentraciones de Mn_{HCl} aumentaron con la profundidad del sedimento (e.g., X2-24, X4-1, X4-7, X5-5, X5-11, X5-18; [Figura 3.6i, o, p, y, aa y ac](#)), sugiriendo que el Mn(II) podría estar precipitando como $MnCO_3$ ([Pedersen y Prince, 1982](#); [Hamilton-Taylor y Prince, 1983](#)), o que los procesos de difusión son lentos debido al tamaño de grano fino del sedimento que ocasiona que el Mn(II) no alcance a llegar a la interfase agua-sedimento ([Yeats y Bowers, 1985](#); [Davies y Morgan, 1989](#); [Ward, 2017](#)). Finalmente, en los 29 perfiles restantes, las concentraciones de Mn_{HCl} permanecieron relativamente constantes, posiblemente debido a que las tasas de aporte de sedimentos han permanecido constantes a lo largo del tiempo y a que no se presentan cambios redox importantes con el aumento de la profundidad del sedimento.

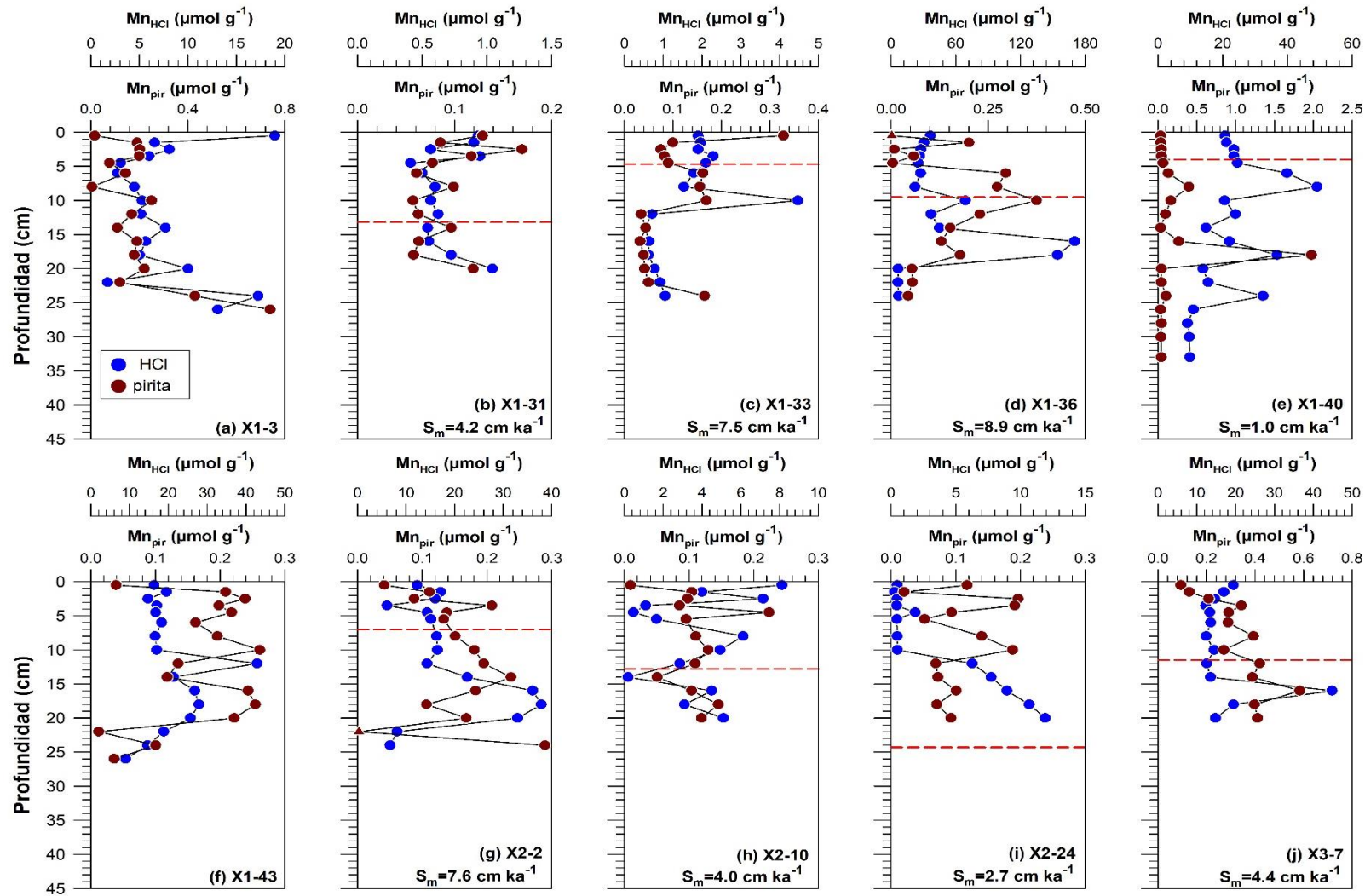


Figura 3.6. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de Mn en las fracciones operacionalmente definidas como pirita (Mn_{pir}) y HCl (Mn_{HCl}) obtenidas en este estudio. Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

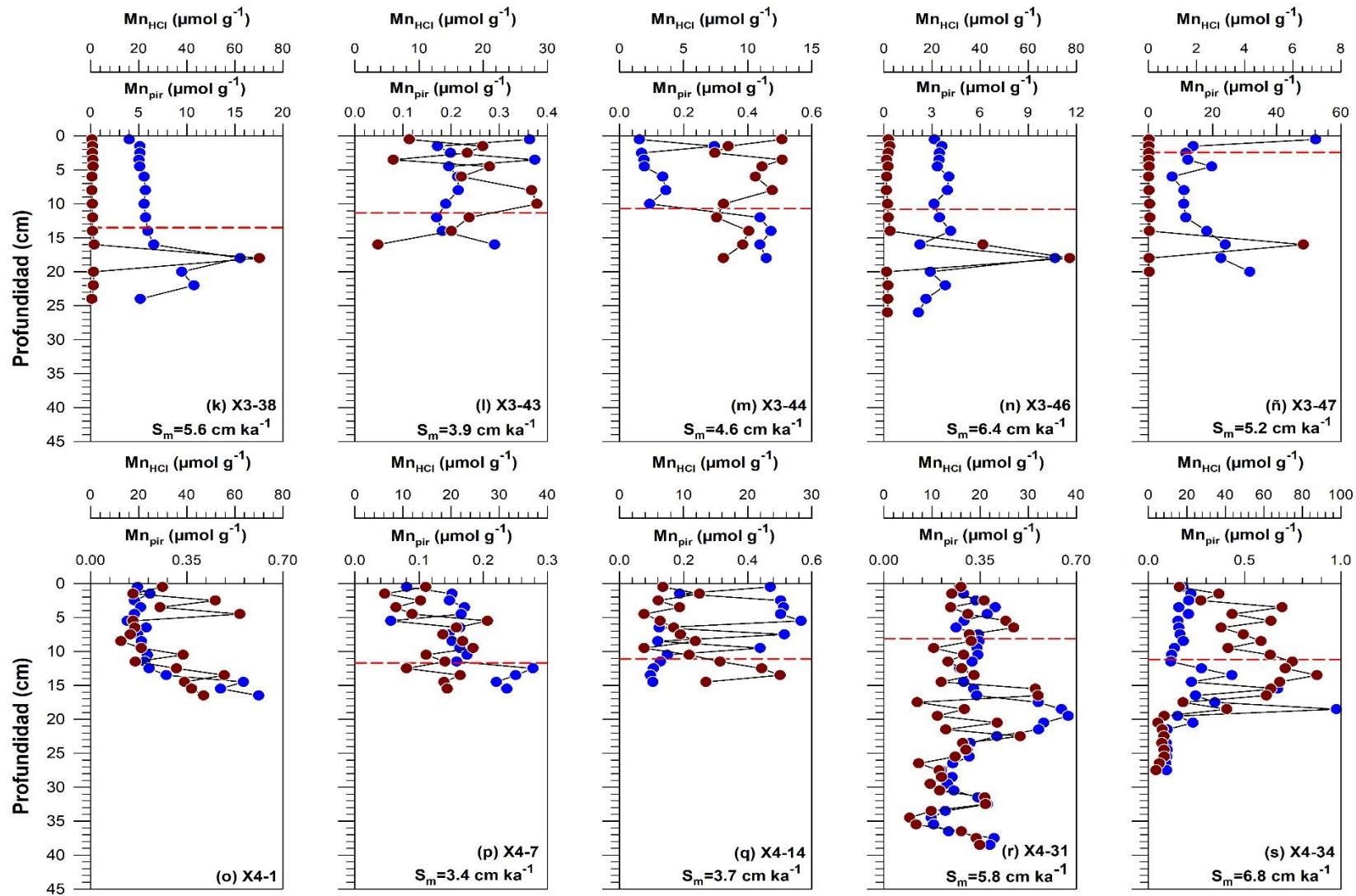


Figura 3.6. Continuación.

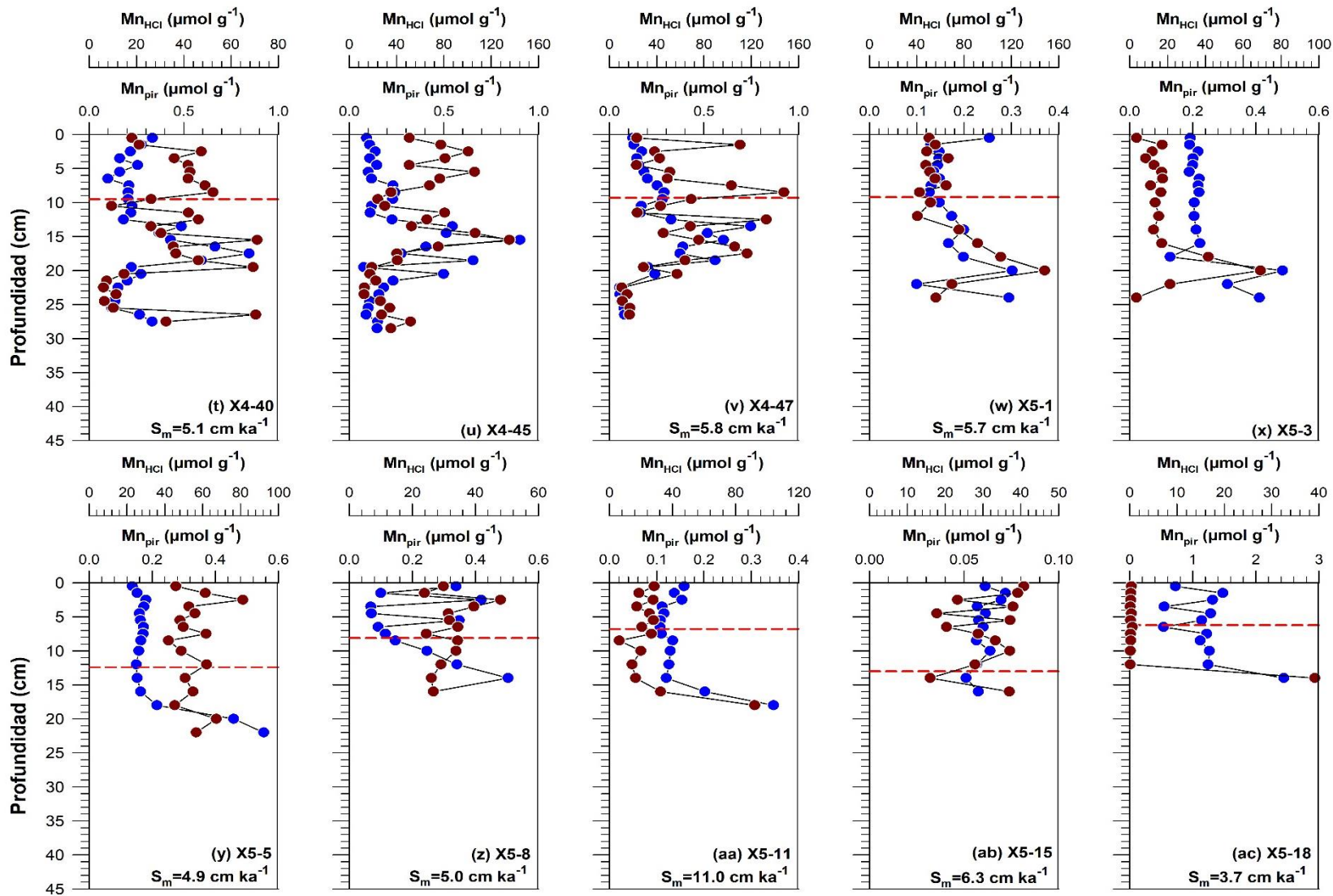


Figura 3.6. Continuación.

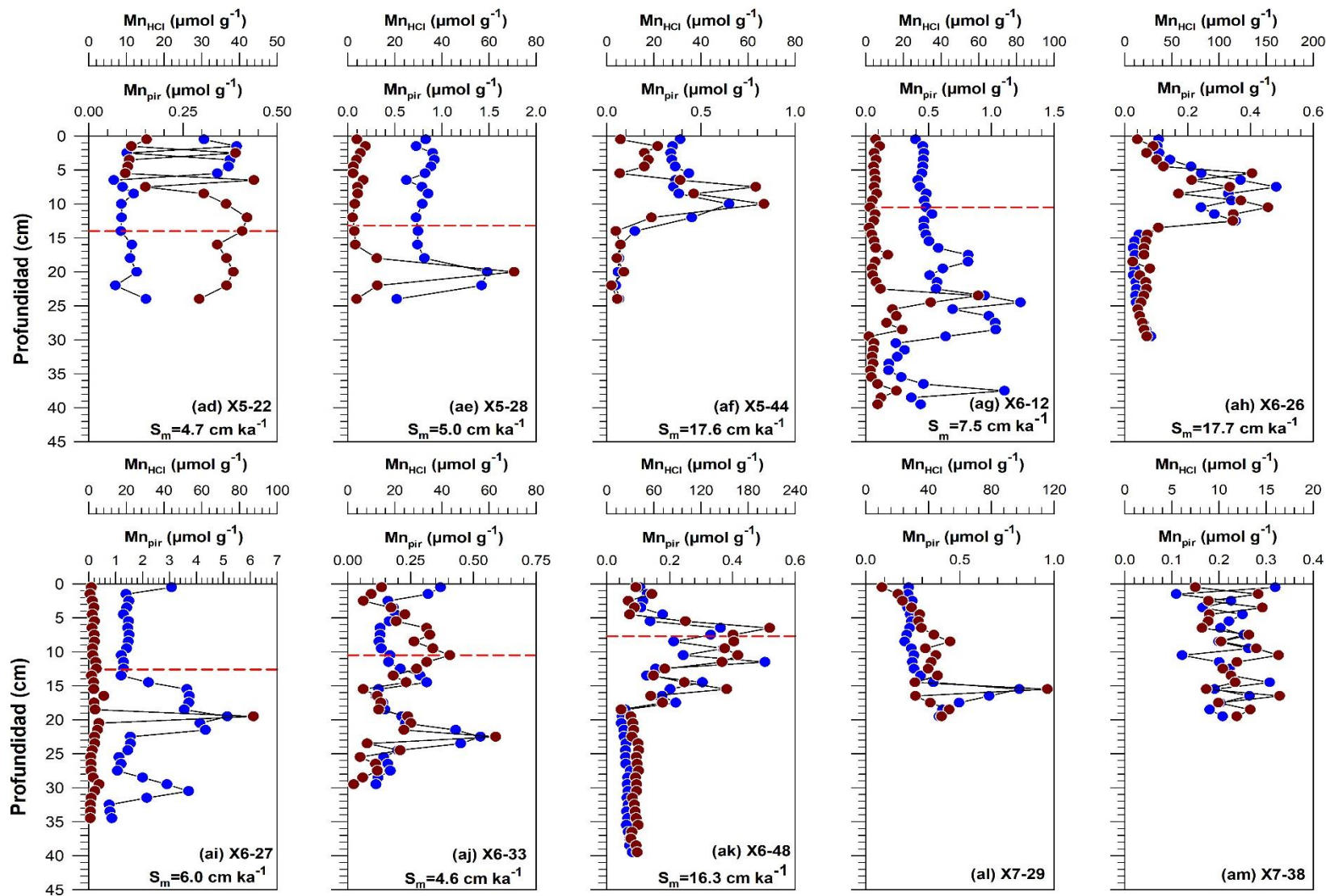


Figura 3.6. Continuación.

De manera general, las concentraciones de Mn_{HCl} disminuyeron conforme la profundidad del agua se incrementó, al menos hasta los 3400 m de profundidad. A profundidades mayores, las estaciones anómalas presentaron concentraciones similares a las de la Plataforma Continental de Yucatán (Figura 3.7), posiblemente debido a que los sedimentos anómalos provienen del Escarpe de Campeche (e.g., Pedersen y Price, 1982; Richard et al., 2013; Pakhomova et al., 2007), a pérdidas por procesos difusivos (Pedersen y Price, 1982; Richard et al., 2013; Pakhomova et al., 2007) y a que parte del Mn es incorporado a la pirita sedimentaria (Huerta-Diaz y Morse, 1992). Para el caso de los sedimentos de la SSYP y como se esperaría para sedimentos con alto contenido de carbonato de calcio, presentaron las menores concentraciones de Mn_{HCl} . Adicionalmente, la lenta cinética de precipitación que presenta el Mn podría contribuir al empobrecimiento de este elemento en los sedimentos (e.g., Yeats y Bowers, 1985; Davies y Morgan, 1989). Finalmente, no se observó tendencia alguna en las concentraciones de Mn_{HCl} con la profundidad del agua en los sedimentos de la SSYP (Figura 3.7), posiblemente como consecuencia de la poca variabilidad en la profundidad del agua de la plataforma (14 – 230 m, Tabla 2.2).

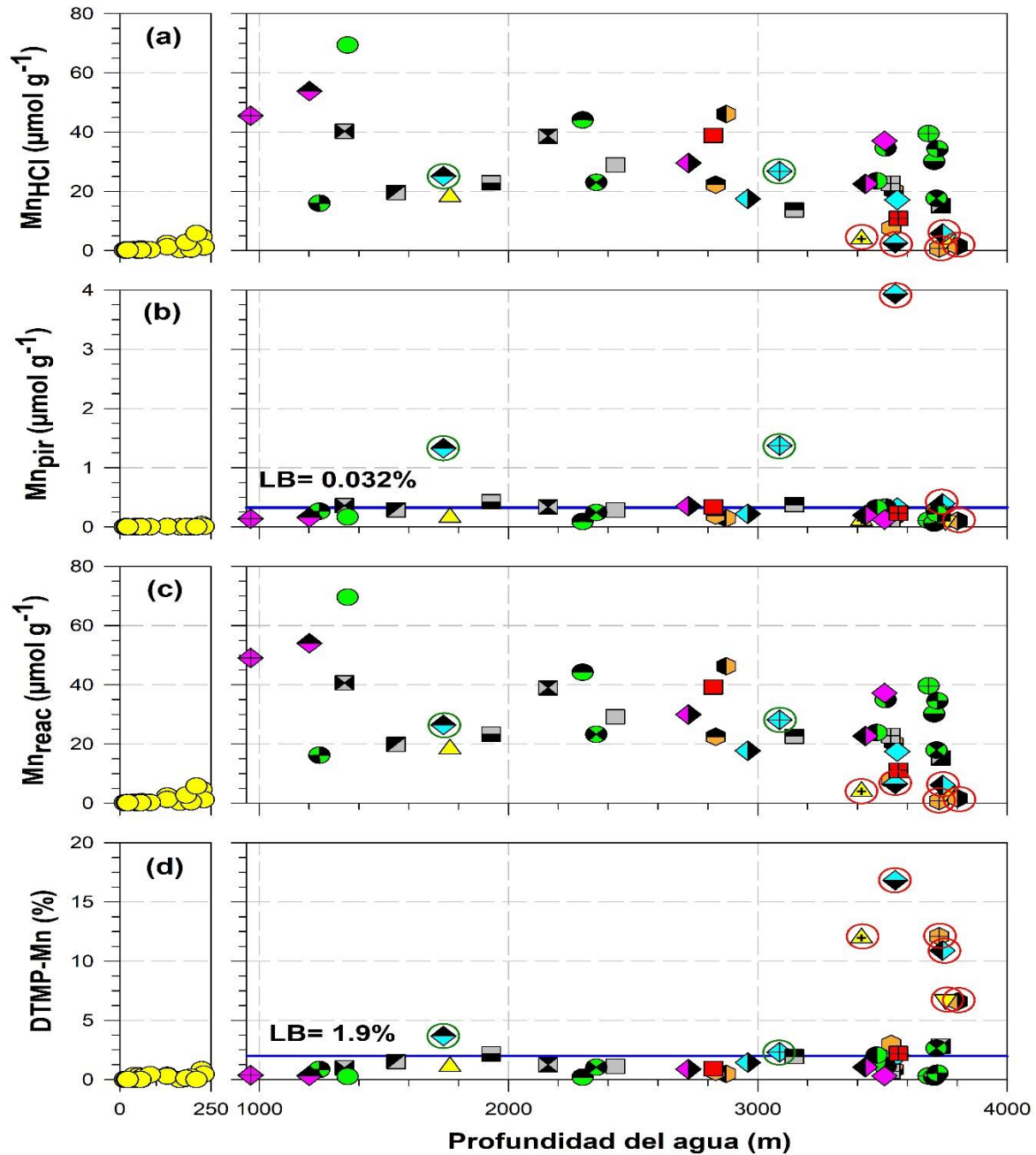


Figura 3.7. Valores promedio de los 40 núcleos sedimentarios y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua para: (a) fracción HCl (Mn_{HCl}), (b) fracción pirita (Mn_{pir}), (c) fracción reactiva (Mn_{reac}) y (d) grados de piritización de Mn (DTMP-Mn). Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#), mientras que los verdes corresponden a los determinados en este estudio. La línea azul continua en (b) y (d) representa el valor de su respectiva línea base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es como en el de la [Figura 2.1](#).

Las distribuciones espaciales de Mn_{HCl} (Figura 3.8a y 3.8b) muestran tres zonas distintivas localizadas: (1) al norte del área de estudio y mostrando concentraciones elevadas ($> 80 \mu\text{mol g}^{-1}$); (2) al sur con valores intermedios (entre 80 y $20 \mu\text{mol g}^{-1}$); y (3) cerca de la Plataforma Continental de Yucatán con concentraciones bajas ($< 20 \mu\text{mol g}^{-1}$). Para el caso de las zonas (1) y (2), sus elevadas concentraciones pueden ser atribuidas a aportes terrígenos transportados a través de ríos (e.g., ríos Grijalva-Usumacinta y Pánuco), los cuales pueden contener oxihidróxidos de Mn y detritos biogénicos en donde el Mn podría estar adsorbido (Ward, 2017). Para el caso de la zona (3), sus bajas concentraciones son ocasionadas como resultado de la influencia de los sedimentos carbonatados de la Plataforma Continental de Yucatán.

Los flujos de masa promedio de Mn_{HCl} (Figura 3.9a; Tabla 3.5) fueron $0.19 \pm 0.16 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ($n = 26$), con un intervalo de 0.0077 a $0.635 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$. Al igual que en el caso del Fe_{HCl} , estos valores nos dejan ver la variabilidad de los flujos de Mn en esta fracción, considerando que la desviación estándar relativa representa el 84% del promedio y que el flujo máximo es equivalente a 82 veces el flujo mínimo. Dicha variabilidad puede ser adscrita principalmente a la incertidumbre asociada a las concentraciones de Mn_{HCl} ($30 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3.7; desviación estándar relativa = 83%) y, en menor grado, a la variabilidad asociada a las tasas de acumulación de masa (MAR; $7.1 \pm 1.3 \text{ g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$; desviación estándar relativa = 18%), las cuales fueron obtenidas por medio de comunicación personal. La distribución espacial de los flujos de Mn_{HCl} (Figura 3.9) muestra la presencia de dos zonas con flujos $> 0.5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$, una localizada en la parte occidental del GoM y la otra al sur de la Plataforma Continental de Yucatán, posiblemente como resultado de la influencia de aportes fluviales (e.g., Pánuco, Papaloapan, Coatzacoalcos, Grijalva-Usumacinta). Finalmente, se calculó que la masa de Mn_{HCl} que es enterrada anualmente en los sedimentos de la zona profunda del GoM representa $(4.0 \pm 3.4) \times 10^5 \text{ ton a}^{-1}$ (Tabla 3.6). Sin embargo, estos valores sugieren que el Mn podría estar enriquecido en estos sedimentos, si se considera que en promedio el Fe es ~ 55 veces más abundante que el Mn en rocas sedimentarias (Turekian y Wedepohl, 1961). Para el caso de las turbiditas, la cantidad de masa transportada muestra que existe un déficit de Mn_{HCl} en relación a los sedimentos circundantes de -27 a $-28 \mu\text{mol g}^{-1}$, equivalente a un transporte de masas de -5.7×10^6 a $-1.4 \times 10^6 \text{ ton}$ (cálculos realizados de manera similar a los mostrados para Fe_{HCl}). Estos valores permiten calcular que este déficit

es equivalente de 35 a 141 años de acumulación de masas por procesos naturales de sedimentación.

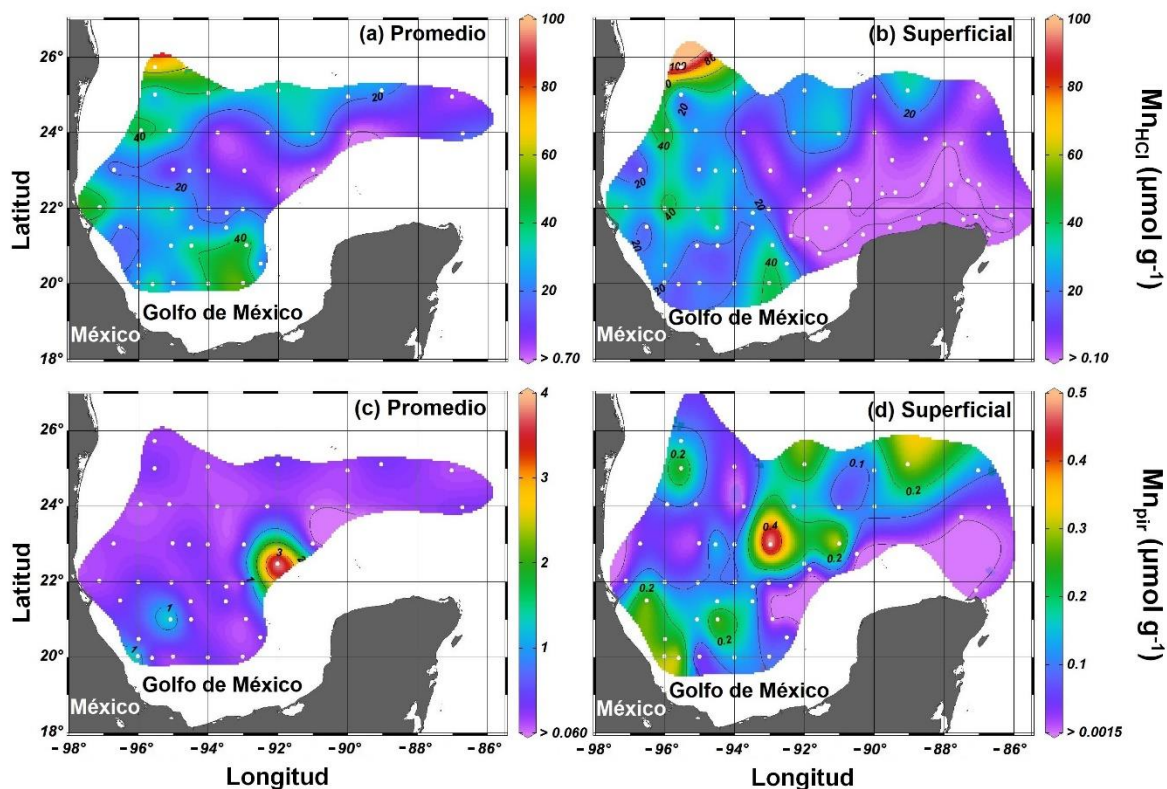


Figura 3.8. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción Mn_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de Fe asociado a pirita (Mn_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en todo el núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

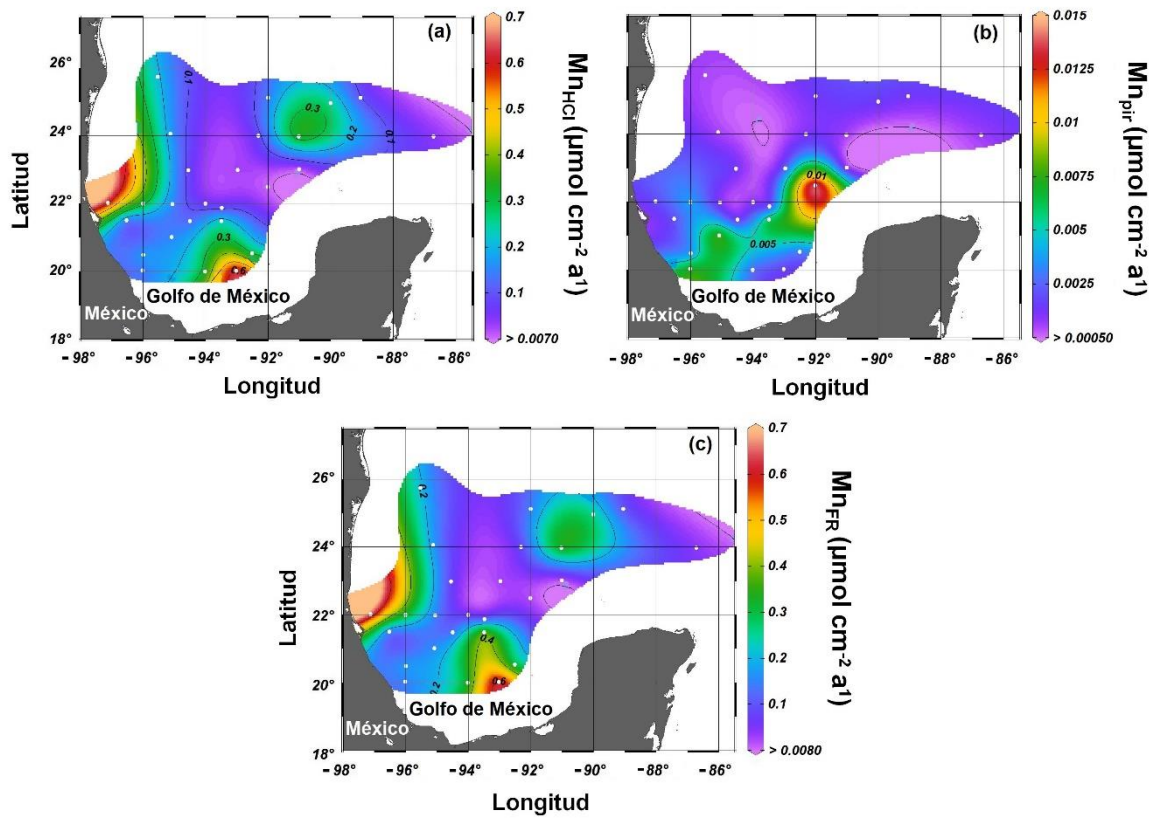


Figura 3.9. Distribución espacial de los flujos de masas para (a) fracción HCl (Mn_{HCl}), (b) fracción pirita (Mn_{pir}) y (c) fracción reactiva (Mn_{FR}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Cobre asociado a la fracción HCl

Los valores promedio de Cu_{HCl} (sin incluir a las estaciones anómalas) de cada uno de los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM (Tabla 3.8) se presentaron en el intervalo de $0.132 \pm 0.038 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X6-26) a $0.461 \pm 0.048 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X6-12), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $0.26 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 715$). Para este elemento, la variabilidad de sus valores fue únicamente del $\pm 38\%$, valor bastante bajo si se consideran los $\sim 3.8 \times 10^5 \text{ km}^2$ cubiertos por los núcleos recolectados (Figura 1.1), lo cual sugiere que sedimentos profundos del GoM son relativamente homogéneos también para el caso del Cu_{HCl} .

Tabla 3.8. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de cobre en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Cu_{HCl}) y pirita (Cu_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DTMP-Cu) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7), los cuales fueron divididos en sedimentos normales y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra el promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Código	Cu_{HCl} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Cu_{pir} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			DTMP-Cu (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
<i>Sedimentos normales</i>									
X1-3	0.195 $\pm$ 0.072	16	0.020-0.276	0.0193 $\pm$ 0.0059	15	<0.0048-0.0257	11.3 $\pm$ 9.4	16	1.1-39.2
X1-36	0.201 $\pm$ 0.046	15	0.090-0.252	0.028 $\pm$ 0.029	15	0.0079-0.0920	13 $\pm$ 14	15	33-48.1
X1-40	0.190 $\pm$ 0.040	19	0.14-0.273	0.037 $\pm$ 0.020	18	<0.0049-0.0703	16.5 $\pm$ 7.8	19	1.8-26.7
X1-43	0.218 $\pm$ 0.044	16	0.12-0.262	0.033 $\pm$ 0.024	16	0.0099-0.100	13 $\pm$ 11	16	4.7-44.9
X2-2	0.158 $\pm$ 0.065	15	0.015-0.220	0.014 $\pm$ 0.011	15	0.0035-0.0429	14 $\pm$ 21	15	1.4-73.6
X3-7	0.213 $\pm$ 0.022	13	0.18-0.250	0.0204 $\pm$ 0.0051	13	0.015-0.0352	8.9 $\pm$ 2.5	13	5.5-15.7
X3-38	0.363 $\pm$ 0.039	15	0.25-0.412	0.0178 $\pm$ 0.0077	15	0.011-0.0389	4.9 $\pm$ 2.7	15	2.7-11.5
X3-43	0.198 $\pm$ 0.024	11	0.16-0.239	0.0217 $\pm$ 0.0085	11	0.013-0.0425	9.9 $\pm$ 4.1	11	7.0-20.5
X3-46	0.181 $\pm$ 0.029	16	0.13-0.259	0.0154 $\pm$ 0.0070	16	0.0086-0.0284	8.2 $\pm$ 4.5	16	4.2-18.1
X4-1	0.275 $\pm$ 0.034	17	0.23-0.333	0.021 $\pm$ 0.015	17	0.0054-0.0577	7.3 $\pm$ 5.0	17	1.7-18.6
X4-7	0.362 $\pm$ 0.069	16	0.23-0.484	0.0135 $\pm$ 0.0044	16	0.0092-0.0253	3.9 $\pm$ 2.2	16	2.2-10.0
X4-14	0.326 $\pm$ 0.072	15	0.23-0.422	0.0169 $\pm$ 0.0068	15	0.0087-0.0271	5.4 $\pm$ 3.0	15	2.2-10.4
X4-31	0.188 $\pm$ 0.031	39	0.12-0.259	0.021 $\pm$ 0.015	39	0.0046-0.0896	10.2 $\pm$ 7.6	39	2.2-37.7
X4-34	0.32 $\pm$ 0.10	28	0.094-0.491	0.039 $\pm$ 0.033	28	0.0057-0.129	14 $\pm$ 13	28	2.3-53.0
X4-40	0.196 $\pm$ 0.055	28	0.084-0.272	0.039 $\pm$ 0.052	28	0.0055-0.234	16 $\pm$ 18	28	2.2-73.7
X4-45	0.223 $\pm$ 0.062	29	0.14-0.364	0.046 $\pm$ 0.052	29	0.0057-0.193	17 $\pm$ 17	29	1.9-58.0
X4-47	0.208 $\pm$ 0.032	27	0.13-0.247	0.032 $\pm$ 0.031	27	0.0038-0.127	13 $\pm$ 11	27	1.7-41.9
X5-1	0.287 $\pm$ 0.035	17	0.24-0.345	0.010 $\pm$ 0.016	14	0.0033-0.0684	2.8 $\pm$ 4.5	17	0.88-20.0
X5-3	0.400 $\pm$ 0.033	17	0.30-0.446	0.0082 $\pm$ 0.0033	16	<0.0028-0.0172	2.0 $\pm$ 1.1	17	0.48-5.37

Tabla 3.8. Continuación.

Código	Cu _{HCl} (μmol g ⁻¹)			Cu _{pir} (μmol g ⁻¹)			DTMP-Cu (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
X5-5	0.398±0.034	16	0.33-0.459	(8.4±1.9)×10 ⁻³	16	(4.6-13.0)×10 ⁻³	2.11±0.62	16	1.0-3.75
X5-8	0.306±0.075	13	0.18-0.443	(21±11)×10 ⁻³	13	(6.6-39.7)×10 ⁻³	6.8±4.4	13	1.9-16.3
X5-11	0.340±0.038	14	0.31-0.448	(12.5±9.1)×10 ⁻³	14	(3.3-36.5)×10 ⁻³	14±21	15	1.4-73.6
X5-15	0.373±0.054	13	0.28-0.472	(7.4±1.2)×10 ⁻³	13	(6.2-10.2)×10 ⁻³	1.98±0.46	13	1.4-3.24
X5-18	0.182±0.026	12	0.14-0.232	(8.0±4.3)×10 ⁻³	11	<0.0028-0.0186	4.0±2.4	12	1.2-10.1
X5-22	0.348±0.090	17	0.23-0.520	(17.0±6.7)×10 ⁻³	17	(8.3-28.3)×10 ⁻³	5.1±2.6	17	1.7-9.35
X5-28	0.416±0.029	17	0.36-0.464	(10.2±8.9)×10 ⁻³	17	(3.6-36.7)×10 ⁻³	2.4±2.0	17	0.87-8.11
X5-44	0.176±0.033	17	0.086-0.222	(36±22)×10 ⁻³	17	(7.5-75.4)×10 ⁻³	17±11	17	3.5-35.9
X6-12	0.461±0.048	40	0.36-0.564	(16±12)×10 ⁻³	40	(3.7-52.1)×10 ⁻³	3.4±2.7	40	0.74-11.6
X6-26	0.132±0.038	30	0.071-0.197	(50±37)×10 ⁻³	30	(3.9-113)×10 ⁻³	26±20	30	1.9-57.2
X6-27	0.294±0.067	35	0.16-0.461	(38±37)×10 ⁻³	35	(2.7-143)×10 ⁻³	12±12	35	0.80-39.4
X6-33	0.278±0.043	30	0.17-0.354	(28±16)×10 ⁻³	30	(5.2-72.8)×10 ⁻³	9.0±4.8	30	1.6-23.4
X6-48	0.225±0.035	40	0.15-0.292	(53±38)×10 ⁻³	40	(4.0-107)×10 ⁻³	18±13	40	1.7-38.7
X7-29	0.210±0.029	20	0.11-0.247	(17.9±2.5)×10 ⁻³	20	(13-22.6)×10 ⁻³	8.1±2.3	20	5.6-15.4
X7-38	0.284±0.030	20	0.20-0.316	(11.8±8.0)×10 ⁻³	20	(5.5-39.3)×10 ⁻³	4.1±3.4	20	1.9-16.3
	0.26±0.10	702	0.015-0.564	0.026±0.028	688	<0.0028-0.234	10±12	702	0.48-73.7
<i>Sedimentos anómalos</i>									
X1-31	(2.0±8.0)×10 ⁻⁴	13	0.019-0.0226	(31.1±7.2)×10 ⁻³	13	(20.8-44.1)×10 ⁻³	59.5±4.9	13	51-67.3
X1-33	0.044±0.042	15	0.020-0.157	0.040±0.013	15	(27.8-65.6)×10 ⁻³	54±12	15	26-72.7
X2-10	0.17±0.11	13	0.015-0.315	(19.6±7.7)×10 ⁻³	13	(6.3-32.7)×10 ⁻³	21±25	13	3.3-67.8
X2-24	0.12±0.13	13	0.015-0.291	(15.7±8.1)×10 ⁻³	13	(4.7-28.0)×10 ⁻³	33±28	13	1.8-65.9
X3-44	0.13±0.14	12	0.011-0.324	(25.2±7.9)×10 ⁻³	12	(11-36.0)×10 ⁻³	37±30	12	3.4-73.9

Tabla 3.8. Continuación.

Código	Cu _{HCl} (μmol g ⁻¹)			Cu _{pir} (μmol g ⁻¹)			DTMP-Cu (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
X3-47	0.017±0.015	13	(8.7-66.8)×10 ⁻³	(37.3±6.9)×10 ⁻³	13	(25-51.2)×10 ⁻³	71±10	13	43-83.7
	0.08±0.11	79	0.0087-0.324	0.028±0.012	79	(4.7-65.6)×10 ⁻³	46±26	79	1.8-83.6
<i>Sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP)</i>									
SSYP	0.10±0.17	27	<0.020-0.918	0.13±0.54	27	<0.0015-2.55	18±17	27	0-73.6

Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán mostraron una concentración promedio de Cu_{HCl} ($0.10 \pm 0.17 \mu\text{mol g}^{-1}$) 2.6 veces menor que las de los sedimentos profundos del GoM ($0.26 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esta diferencia estadísticamente significativa ($t = 2.04$; $p < 0.05$) puede ser adscrita a la baja asociación del Cu con el carbonato de calcio, el cual es el mayor constituyente de los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán (Collier y Edmond, 1984; Ward, 2017). Para el caso especial de las concentraciones de Cu_{HCl} consideradas como anómalas, correspondientes a las estaciones X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44 y X3-47, sus concentraciones estuvieron en el intervalo $(2.0 \pm 8.0) \times 10^{-4} \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-31) a $0.17 \pm 0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-10), con un valor promedio de $0.08 \pm 0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 79$). Este promedio es tres veces menor y significativamente diferente ($t = 2.22$; $p < 0.05$) al correspondiente al resto de los sedimentos profundos ($0.26 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 715$). Este comportamiento puede ser atribuido a que la mayoría de las estaciones anómalas se localizan cerca del Escarpe de Campeche, el cual se caracteriza por tener sedimentos reducidos. En este tipo de sedimentos, el Cu_{HCl} podría estar repartido entre la fracción pirita (Huerta-Díaz y Morse, 1992) y los oxihidróxidos de Fe y Mn, con una parte perdida a la columna de agua como consecuencia de la disolución reductiva de los oxihidróxidos (García-Orozco, 2019). La similitud ($t = 2.06$; $p > 0.05$) de las concentraciones de las anomalías con las de los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán ($0.08 \pm 0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $0.10 \pm 0.17 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) apoya la hipótesis en la cual el origen de las corrientes de turbidez sería el Escarpe de Campeche (Davies, 1968; Ostermeier, 1995; García-Orozco, 2019).

Los valores promedio de Cu_{HCl} obtenidos en este estudio para los sedimentos profundos del GoM ($0.26 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$) exhibieron concentraciones similares a las reportadas para la mayoría de los ambientes del golfo (Figura 3.1c; Tabla 3.2). Entre algunos ejemplos se encuentra Orca Basin ($0.328 \pm 0.034 \mu\text{mol g}^{-1}$, OrB-GoM Huerta Díaz y Morse, 1992), los sedimentos enriquecidos en materia orgánica de Atchafalaya Bay ($0.214 \pm 0.064 \mu\text{mol g}^{-1}$, ORAB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992) y el delta del Mississippi-Atchafalaya ($0.178 \pm 0.064 \mu\text{mol g}^{-1}$, ABMD-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992). Sin embargo, áreas como Green Canyon ($0.052 \pm 0.064 \mu\text{mol g}^{-1}$, GC-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992), Baffin Bay ($0.039 \pm 0.029 \mu\text{mol g}^{-1}$, BB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992) y Offatts Bayou ($0.011 \pm 0.011 \mu\text{mol g}^{-1}$, OfB-GoM; Cooper y Morse, 1996) reportaron las menores concentraciones

comparadas con las obtenidas para los sedimentos profundos. Estos tres ambientes presentan elevadas producciones de pirita, a la cual se encuentra preferencialmente asociado el Cu_{pir} , proceso que disminuye su concentración en la fracción HCl (Huerta Díaz y Morse, 1992).

Para el caso de concentraciones de Cu_{HCl} reportadas para ambientes sedimentarios externos al GoM (Tabla 3.2 y 3.3, Figura 3.1c), los valores de este estudio fueron similares a las de Lago Clearwater ($0.720 \pm 0.770 \mu\text{mol g}^{-1}$, LC; Huerta-Diaz et al., 1998) y Bahía San Simón ($0.26 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$, BSS-E2; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2009). Sin embargo, la rada portuaria de Santa Rosalía ($38 \pm 13 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR2-GoC; Huerta-Diaz et al., 2014) reportó concentraciones mayores con relación a los sedimentos profundos del GoM, debido a que esta zona tiene una fuerte influencia de su pasada actividad minera, en donde el principal metal extraído fue el Cu, cuyas concentraciones minerales eran sumamente elevadas (11 % en peso; Conly et al., 2011). Las concentraciones que fueron menores a la de los sedimentos profundos corresponden a Guerrero Negro ($0.0220 \pm 0.0094 \mu\text{mol g}^{-1}$, GN; Huerta-Diaz y Morse, 2011), y las radas portuarias de El Sauzal ($0.029 \pm 0.017 \mu\text{mol g}^{-1}$, SH-PO; Diaz de Alba et al., 2016) y Ensenada ($0.10 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$, EH-PO; Diaz de Alba et al., 2016). En el caso de Guerrero Negro, representa un sistema en donde la disponibilidad de metales traza es baja debido a las bajas concentraciones de Fe reactivo (e.g., oxihidróxidos de Fe y Mn). Finalmente, en el caso de las radas portuarias de Ensenada y El Sauzal, una parte importante del Cu se encuentra asociado a la pirita sedimentaria, lo que disminuye su concentración en la fracción HCl, como se verá en los siguientes capítulos.

Al igual que con Fe_{HCl} y Mn_{HCl} , las concentraciones de Cu_{HCl} en los núcleos sedimentarios (Figura 3.10), presentaron esencialmente tres comportamientos diferentes. En el primero, que se presentó en seis perfiles (X3-47, X5-1, X5-11, X5-15, X6-27, X6-33; Figura 3.10ñ, w, aa, ab, ai y aj, respectivamente), las concentraciones disminuyeron con la profundidad del sedimento, posiblemente debido a la transferencia gradual del Cu de la fracción HCl a la de la pirita. En el segundo comportamiento, las concentraciones de Cu_{HCl} aumentaron con la profundidad del sedimento en seis perfiles (e.g., X1-36, X2-24, X3-44, X4-1, X5-5, X7-38; Figura 3.10d, i, m, o, y y am, respectivamente), posiblemente debido a que el Fe y el Mn dominan la química del Cu a través de su asociación con los oxihidróxidos de Fe y Mn (Smrzka et al., 2019). De hecho, el comportamiento que presentó el Cu_{HCl} (en los tres ambientes), fue similar al del Fe_{HCl} y al Mn_{HCl} , como se ve reflejado en las

correlaciones significativas encontradas entre el Fe_{HCl} ($r = 0.58$, $p \leq 0.001$) y Mn_{HCl} ($r = 0.49$, $p \leq 0.001$) con el Cu_{HCl} (Tabla 3.11). Finalmente, en los 27 perfiles restantes (Figura 3.10) las concentraciones de Cu_{HCl} permanecieron relativamente constantes, posiblemente debido a que no hay cambios redox importantes con el aumento de la profundidad del sedimento, debido fundamentalmente a las bajas tasas de aportes de MO lábil existentes en la zona de estudio.

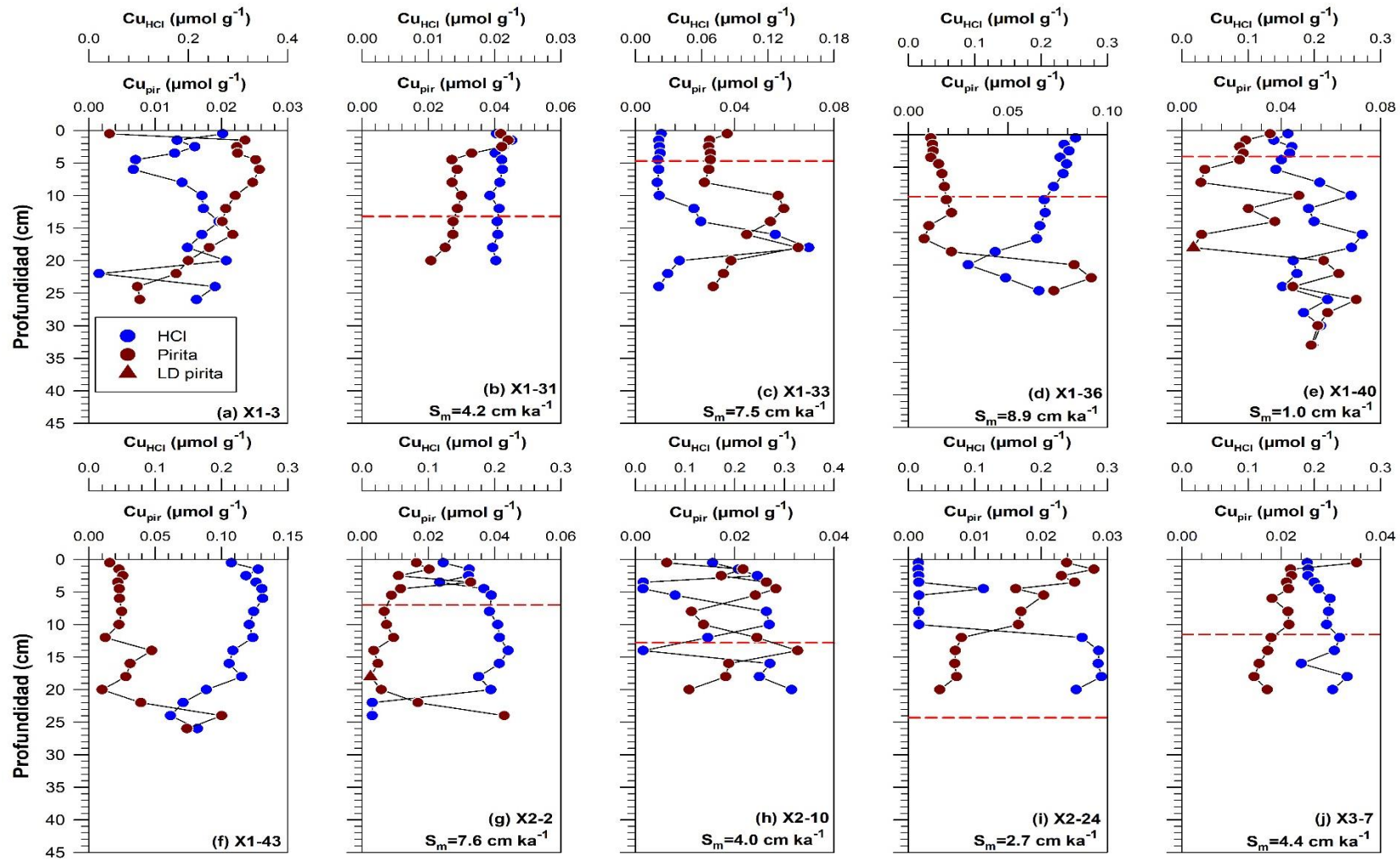


Figura 3.10. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de Cu en las fracciones operacionalmente definidas como pirita (Cu_{pir}) y HCl (Cu_{HCl}) obtenidas en este estudio. Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#)

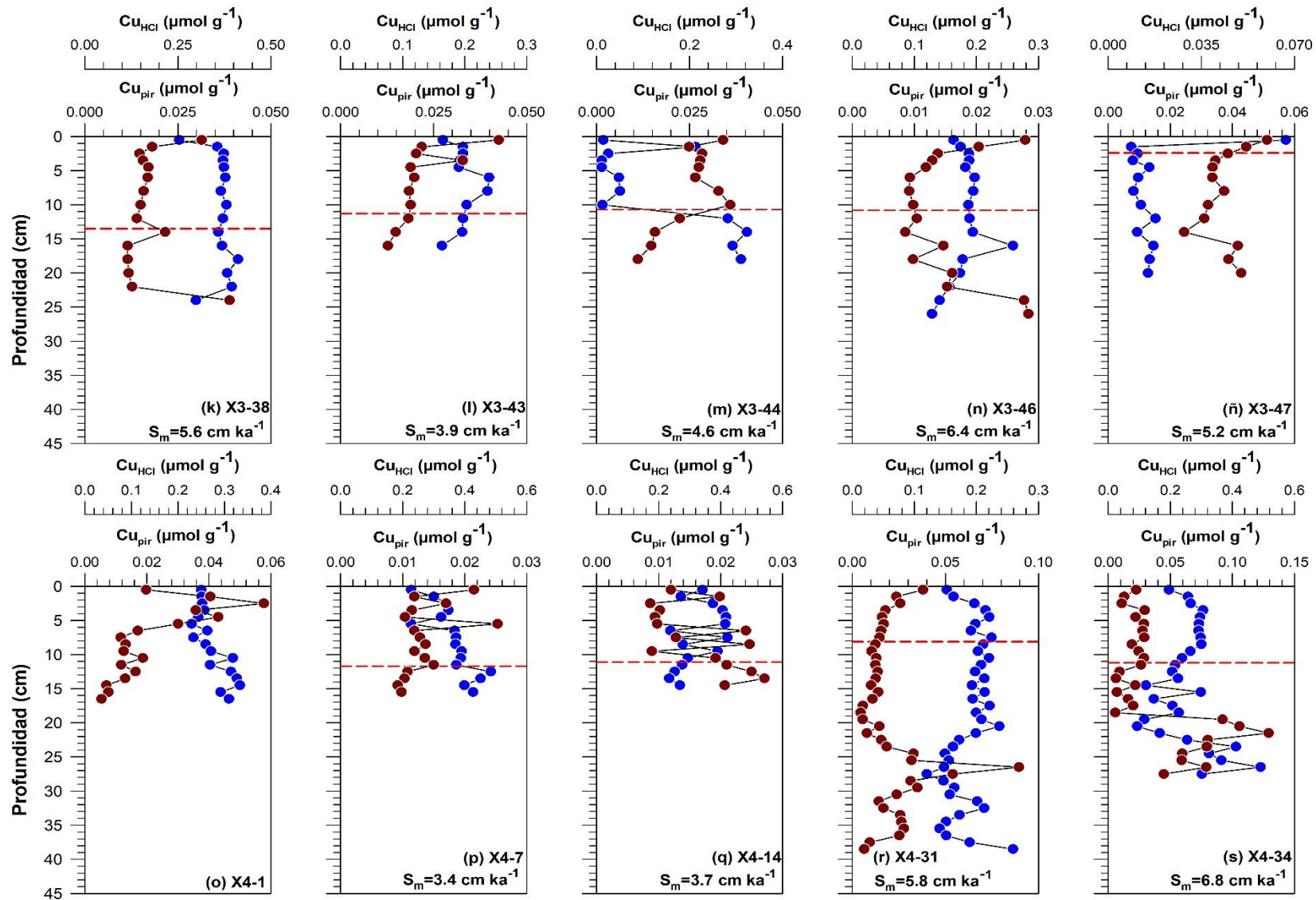


Figura 3.10. Continuación.

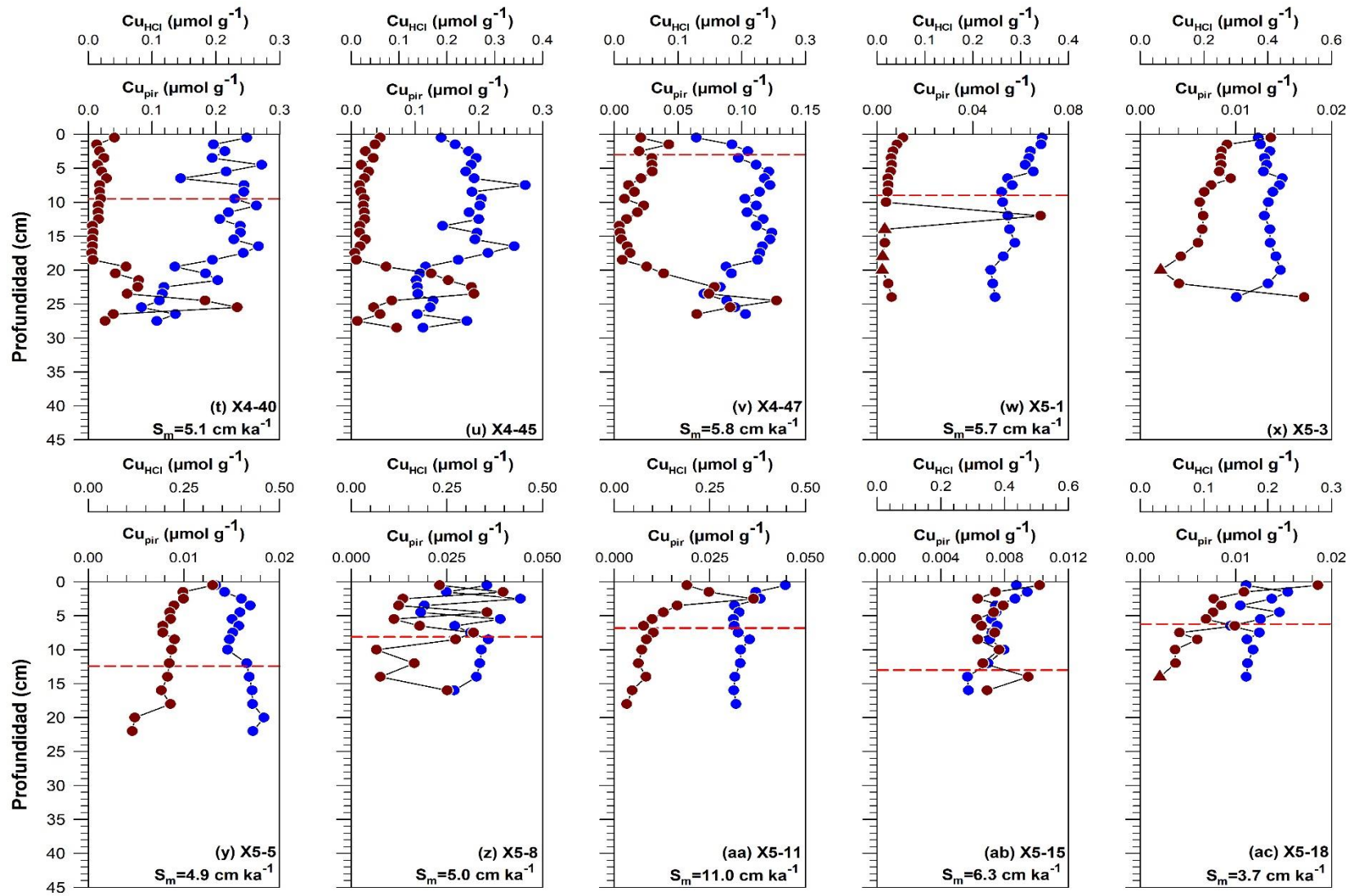


Figura 3.10. Continuación.

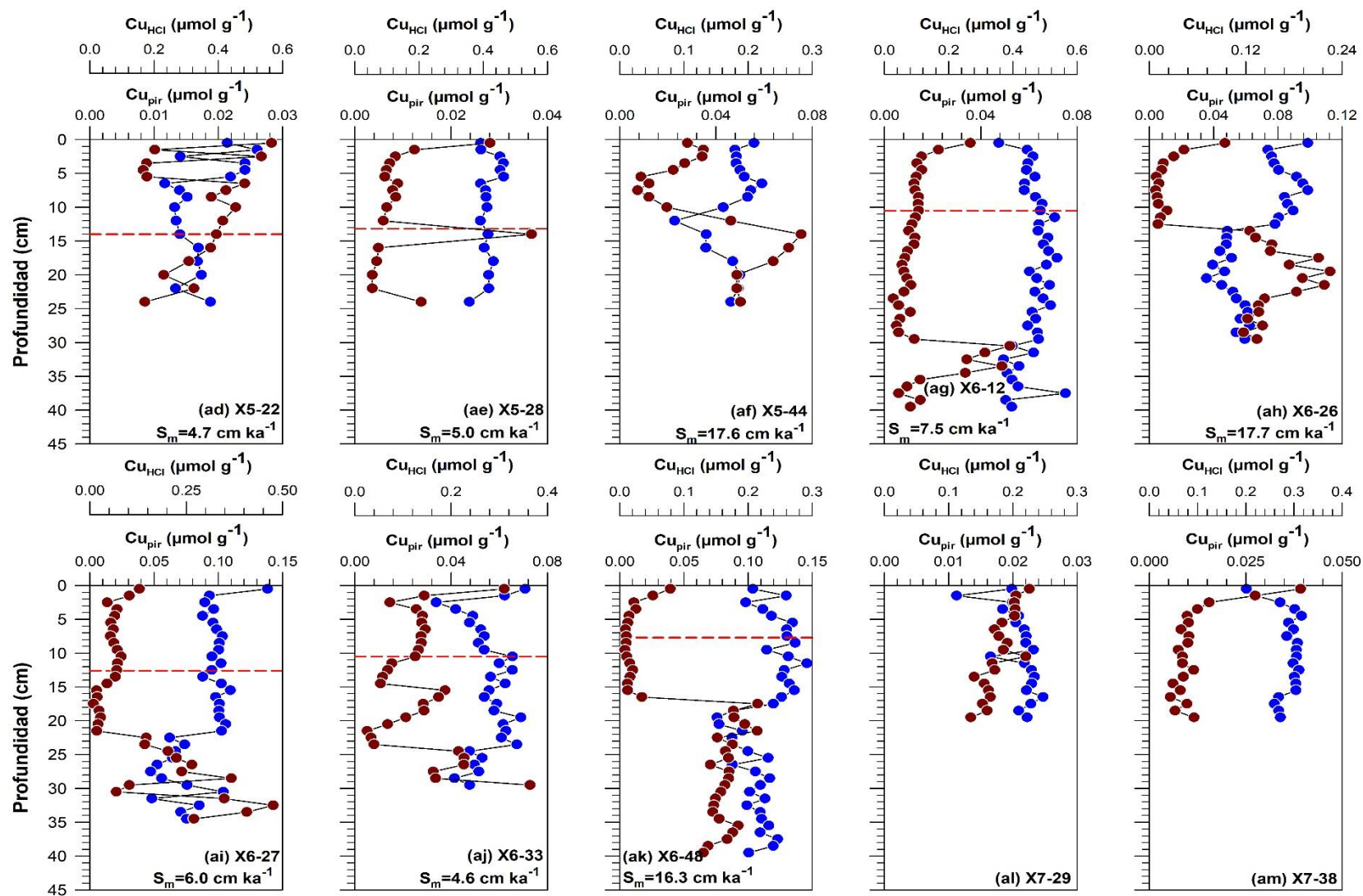


Figura 3.10. Continuación.

Tabla 3.11. Matriz de correlaciones de Pearson para los metales Cu, Mn, Fe, Ni y V en las fracciones de HCl y pirita. Cada correlación es con base al promedio de cada uno de los 40 núcleos recolectados en los sedimentos profundos (>950 m) del Golfo de México.

	Cu _{pir}	Fe _{pir}	Mn _{pir}	Ni _{pir}	V _{pir}	Cu _{HCl}	Fe _{HCl}	Mn _{HCl}	Ni _{HCl}
Cu _{pir}									
Fe _{pir}	0.38**								
Mn _{pir}	0.13*	0.42***							
Ni _{pir}	0.32**	0.15*	-0.246*						
V _{pir}	0.14*	0.45***	0.26*	-0.057*					
Cu _{HCl}	-0.49***	-0.39**	-0.28*	-0.14*	-0.27*				
Fe _{HCl}	-0.18*	-0.25*	-0.27*	0.11*	-0.43***	0.58***			
Mn _{HCl}	-0.015*	-0.15*	-0.21*	0.012*	-0.36**	0.49***	0.76***		
Ni _{HCl}	-0.30*	-0.39**	-0.30*	0.16*	-0.41***	0.73***	0.78***	0.69***	
V _{HCl}	-0.15*	-0.13*	-0.19*	-0.039*	-0.31*	0.55***	0.77***	0.70***	0.70***

Nota: * $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.01$, *** $p \leq 0.001$.

Las concentraciones promedio de Cu_{HCl} en los sedimentos anómalos mostraron las concentraciones más bajas de todos los sedimentos profundos, muy posiblemente porque la mayor parte del Cu se encuentra asociado a la fase pirítica, como se verá en el siguiente capítulo. Sin embargo, el resto de las estaciones profundas incrementaron sus concentraciones conforme la profundidad del agua aumentó ([Figura 3.11a](#)), con los sedimentos de la SSYP representando el extremo inferior de la tendencia. Este comportamiento podría ser el resultado de la disminución de la influencia de los sedimentos de la SSYP conforme se incrementa la profundidad del agua, aunque este efecto no se ve reflejado en los otros metales traza estudiados. Alternativamente, la existencia de correlaciones significativas entre Fe_{HCl} ($r = 0.58$, $p \leq 0.001$) y Mn_{HCl} ($r = 0.49$, $p \leq 0.001$) con el Cu_{HCl} ([Tabla 3.11](#)) sugieren que los oxihidróxidos de Fe y Mn podrían también jugar un papel importante en este comportamiento. Estos resultados también muestran que existen otros procesos (e.g., turbiditas) que pueden estar modificando las concentraciones de Cu_{HCl} en los sedimentos profundos del golfo ([Davies, 1968](#)).

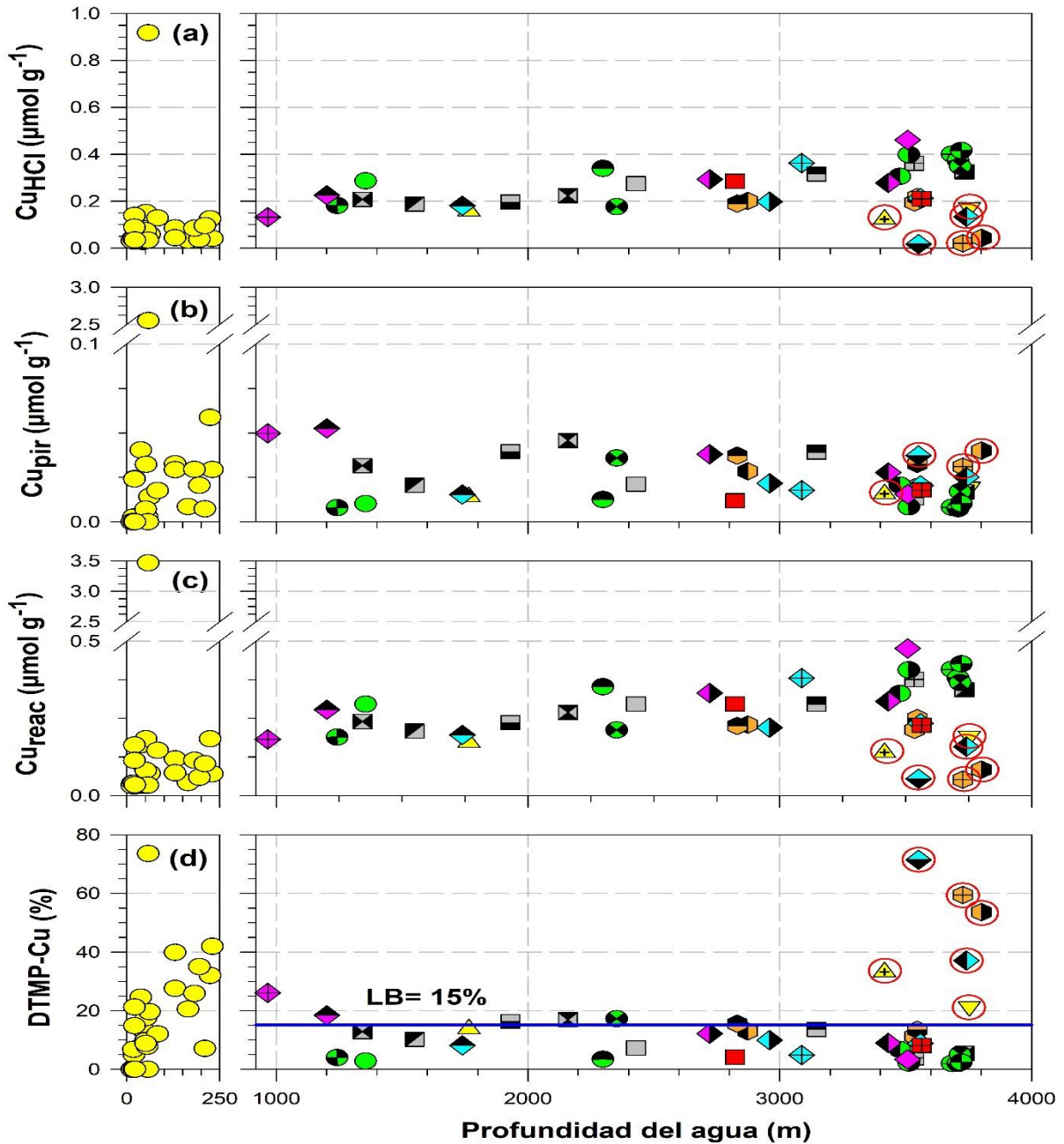


Figura 3.11. Valores promedio de los 40 núcleos sedimentarios y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua para: (a) fracción HCl (Cu_{HCl}), (b) fracción pirita (Cu_{pir}), (c) fracción reactiva (Cu_{reac}) y (d) grados de piritización del Cu (DTMP-Cu). Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#). La línea azul continua en (d) representa el valor de su respectiva línea base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es como en el de la [Figura 2.1](#).

Las distribuciones espaciales de las concentraciones de Cu_{HCl} en el GoM (Figuras 3.12a y 3.12b) muestran tres zonas distintivas a lo largo de todo el GoM: (1) norte del golfo, con valores elevados ($> 0.40 \mu\text{mol g}^{-1}$); (2) sur del golfo, con concentraciones intermedias (0.30 a $0.20 \mu\text{mol g}^{-1}$) y (3) zona oriental, que corresponde a la Plataforma Continental de Yucatán, con valores bajos de Cu_{HCl} ($< 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$). El área (2) refleja posiblemente la influencia de los sedimentos de la SSYP, los cuales tenderían a diluir las concentraciones de fondo del Cu_{HCl} encontradas en los sedimentos profundos del GoM, representados por el área (1). Este comportamiento también se refleja en el incremento de la concentración de Cu_{HCl} con la profundidad del agua, como se observa en la Figura 3.11a. Finalmente, el área (3) sencillamente refleja los bajos valores de Cu_{HCl} presentes en los sedimentos carbonatados que conforman a la Plataforma Continental de Yucatán. Es interesante observar que la estación superficial G4 - H38 de la Plataforma Continental de Yucatán mostró un valor muy elevado de Cu_{HCl} ($0.91 \mu\text{mol g}^{-1}$; Figura 3.12b), para la cual no se tiene una explicación razonable. Contaminación de la muestra no es una posibilidad, considerando que el valor elevado también se repite para la fracción pirita (Figura 3.12d).

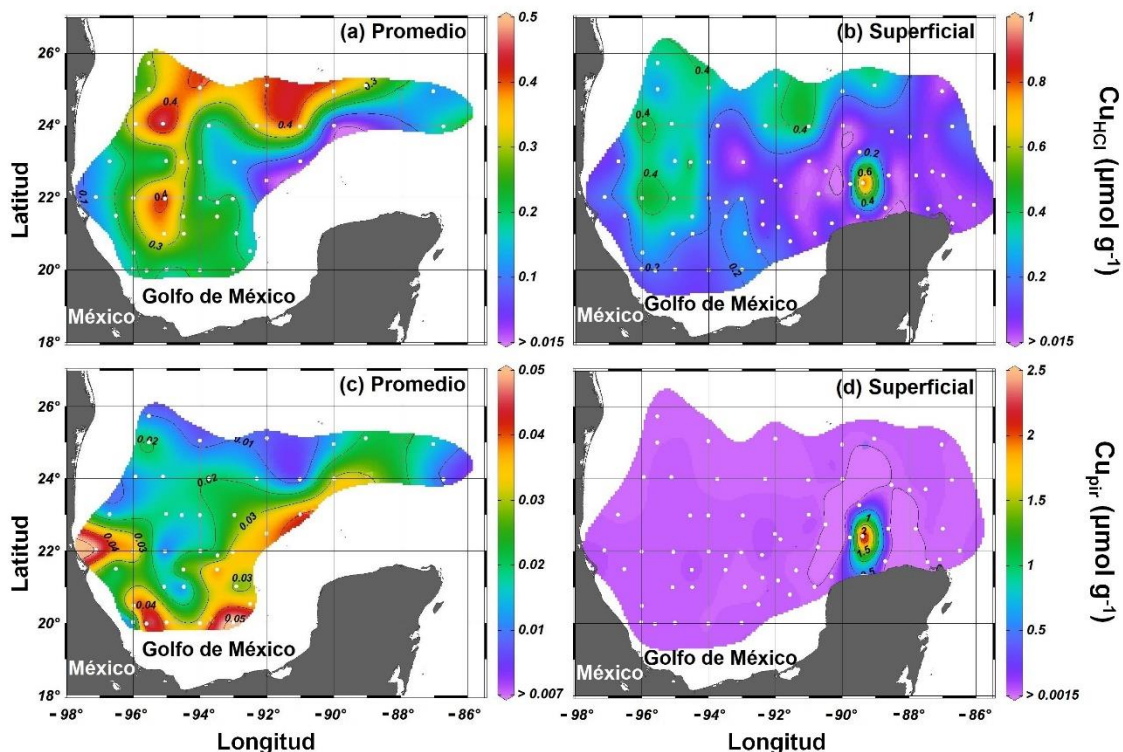


Figura 3.12. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción Cu_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de Cu asociado a pirita (Cu_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en las concentraciones de todo el núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Los resultados de los cálculos de flujos de masa de Cu_{HCl} (Figura 3.13a; Tabla 3.5) mostraron un promedio general de $(18 \pm 13) \times 10^4 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ($n = 26$) con un intervalo de $(6.3 \text{ a } 570) \times 10^5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$. Estos flujos tuvieron una desviación estándar relativa del 72 %, con el flujo máximo equivalente a 90 veces el flujo mínimo. Esta variabilidad puede ser adscrita a la incertidumbre asociada a las concentraciones de Cu_{HCl} ($0.26 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$; desviación estándar relativa = 38%) y, en menor grado, a la variabilidad asociada a las tasas de acumulación de masas (MAR; $7.1 \pm 1.3 \text{ g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$; desviación estándar relativa = 18%), las cuales fueron obtenidas por medio de comunicación personal. En general, se presentan tres zonas con flujos $> 0.0030 \text{ cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$, dos localizadas al sur y norte de la Plataforma Continental de Yucatán y una situada en la parte occidental del GoM. Finalmente, con la distribución espacial de flujos, se puede establecer que la masa de Cu_{HCl} que es enterrada

anualmente en los sedimentos de la zona profunda del GoM representa $(4.4 \pm 3.1) \times 10^5 \text{ ton a}^{-1}$ (Tabla 3.6). Para el caso de las turbiditas, los valores obtenidos muestran que existe un déficit en la concentración de Cu_{HCl} de -0.23 y $-0.21 \mu\text{mol g}^{-1}$. Estos valores indican que un evento turbidítico produce un déficit de -5.3×10^4 a -1.3×10^4 ton, dependiendo de la anchura de la turbidita, que tardaría de 3 a 12 años en reponerse por procesos normales de sedimentación.

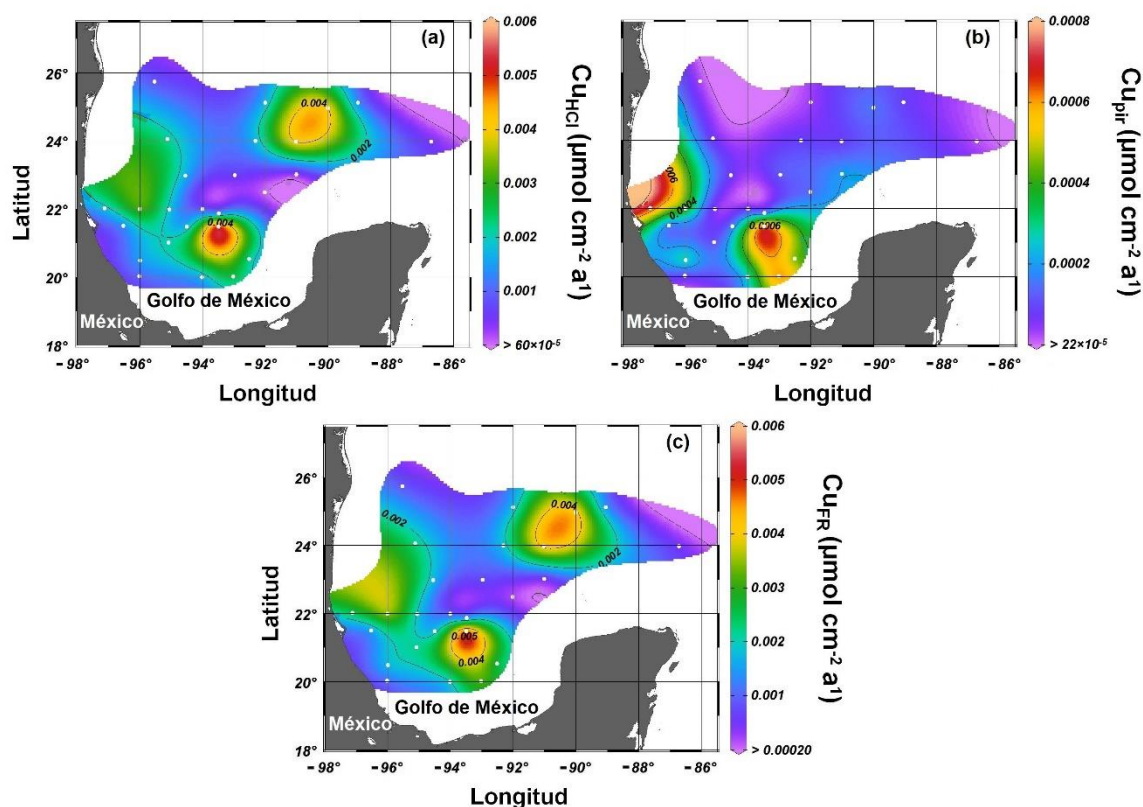


Figura 3.13. Distribución espacial de los flujos de masa para (a) fracción HCl (Cu_{HCl}), (b) fracción pirita (Cu_{pir}) y (c) fracción reactiva (Cu_{reac}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Níquel asociado a la fracción HCl

Para el caso del Ni asociado a la fracción operacionalmente definida como HCl (Ni_{HCl}), las concentraciones promedio (sin incluir a las estaciones anómalas) de cada uno de los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM (**Tabla 3.9**) estuvieron en el intervalo $0.244 \pm 0.034 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-2) a $0.679 \pm 0.082 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X5-15), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $0.39 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 715$). Es interesante observar que la variabilidad de estos valores fue únicamente del 33 %, valor muy bajo si se considera el área cubierta por las estaciones ($\sim 3.8 \times 10^5 \text{ km}^2$; **Figura 1.1**), lo que sugiere que los sedimentos profundos son bastante homogéneos para el caso del Ni_{HCl} .

Tabla 3.9. Promedios (± 1 desviación estándar) y número de valores considerados (n) de las concentraciones de níquel en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Ni_{HCl}) y pirita (Ni_{pir}), así como sus valores de grados de piritización (DTMP-Ni) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7), los cuales fueron divididos en sedimentos normales y sedimentos anómalos (para explicación, ver texto). Para el caso de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP), se muestra el promedio de las muestras superficiales que fueron estudiadas.

Código	Ni_{HCl} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Ni_{pir} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			DTMP-Ni (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
<i>Sedimentos normales</i>									
X1-3	0.258 $\pm$ 0.059	16	0.17-0.387	0.0272 $\pm$ 0.0042	16	0.018-0.0323	9.8 $\pm$ 1.9	16	5.7-13.0
X1-36	0.357 $\pm$ 0.059	15	0.25-0.490	0.0370 $\pm$ 0.0085	15	0.022-0.0527	9.6 $\pm$ 3.1	15	5.9-16.6
X1-40	0.315 $\pm$ 0.062	19	0.25-0.529	0.0391 $\pm$ 0.0040	19	0.029-0.0446	11.3 $\pm$ 1.9	19	5.8-14.1
X1-43	0.366 $\pm$ 0.050	16	0.28-0.452	0.0373 $\pm$ 0.0044	16	0.026-0.0429	9.4 $\pm$ 1.6	16	7.8-13.4
X2-2	0.244 $\pm$ 0.034	15	0.18-0.311	0.0087 $\pm$ 0.0030	12	0.0054-0.0171	3.1 $\pm$ 1.8	15	0.15-8.41
X3-7	0.273 $\pm$ 0.027	13	0.23-0.330	0.0134 $\pm$ 0.0012	3	<0.010-0.0148	3.3 $\pm$ 1.2	13	0.20-4.88
X3-38	0.327 $\pm$ 0.033	15	0.26-0.396	0.01174 $\pm$ 8.0 $\times 10^{-4}$	3	<0.010-0.0126	2 $\pm$ 15	15	1.4-4.20
X3-43	0.322 $\pm$ 0.048	11	0.27-0.418	ND	0	<0.010	2.01 $\pm$ 0.60	11	1.0-2.83
X3-46	0.271 $\pm$ 0.045	16	0.17-0.325	0.0131 $\pm$ 0.0024	4	<0.010-0.0158	3.4 $\pm$ 1.5	16	1.2-7.25
X4-1	0.325 $\pm$ 0.038	17	0.26-0.411	0.0143 $\pm$ 0.0043	17	0.0057-0.0235	4.2 $\pm$ 1.2	17	1.9-6.50
X4-7	0.429 $\pm$ 0.094	16	0.28-0.671	0.017 $\pm$ 0.029	16	0.0043-0.126	3.1 $\pm$ 3.5	16	0.85-15.8
X4-14	0.356 $\pm$ 0.083	15	0.25-0.470	0.0086 $\pm$ 0.0029	15	0.0026-0.0117	2.38 $\pm$ 0.87	15	0.91-3.81
X4-31	0.31 $\pm$ 0.11	39	0.20-0.898	0.0107 $\pm$ 0.0032	39	0.0020-0.0167	3.5 $\pm$ 1.3	39	0.57-5.93
X4-34	0.38 $\pm$ 0.10	28	0.26-0.774	0.0171 $\pm$ 0.0055	28	0.011-0.0328	4.4 $\pm$ 1.4	28	1.6-7.57
X4-40	0.34 $\pm$ 0.89	28	0.24-0.650	0.0179 $\pm$ 0.0037	28	0.012-0.0272	5.2 $\pm$ 1.7	28	2.2-9.42
X4-45	0.35 $\pm$ 0.11	29	0.21-0.657	0.0130 $\pm$ 0.0055	29	0.0037-0.0291	4.0 $\pm$ 2.4	29	0.92-11.8
X4-47	0.41 $\pm$ 0.11	25	0.25-0.779	0.0127 $\pm$ 0.0057	25	0.0058-0.0269	3.1 $\pm$ 1.4	27	1.3-6.53
X5-1	0.594 $\pm$ 0.079	17	0.40-0.710	0.0185 $\pm$ 0.0018	3	<0.017-0.0206	2.02 $\pm$ 0.64	17	1.0-3.24
X5-3	0.521 $\pm$ 0.053	17	0.47-0.628	0.0221 $\pm$ 0.0043	2	<0.0046-0.0251	1.90 $\pm$ 0.87	17	0.74-3.85

Tabla 3.9. Continuación.

Código	Ni _{HCl} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Ni _{pir} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			DTMP-Ni (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
X5-5	0.577±0.068	16	0.51-0.737	0.035±0.014	16	0.023-0.0684	5.8±2.4	16	3.0-11.4
X5-8	0.46±0.15	13	0.27-0.694	0.0308±0.0049	13	0.022-0.0381	7.0±2.9	13	3.0-12.4
X5-11	0.501±0.069	14	0.44-0.679	0.0208±0.0024	3	0.018-0.0224	2.39±0.97	14	1.2-4.61
X5-15	0.679±0.082	13	0.59-0.879	0.0314±0.0050	13	0.022-0.0412	4.47±0.76	13	2.7-5.28
X5-18	0.540±0.090	12	0.40-0.708	0.0207±0.0011	4	<0.017-0.0217	2.3±1.3	12	0-4.10
X5-22	0.42±0.13	17	0.28-0.676	0.041±0.017	17	0.027-0.0923	9.5±4.7	17	4.3-22.9
X5-28	0.536±0.072	17	0.32-0.614	0.01803±5.0×10 ⁻⁴	3	<0.016-0.0185	2.0±1.0	17	0-4.03
X5-44	0.462±0.047	17	0.37-0.545	0.0389±0.0075	17	0.023-0.0523	7.8±1.4	17	4.2-10.2
X6-12	0.481±0.096	40	0.29-0.686	0.0224±0.0043	40	0.016-0.0336	4.6±1.4	40	2.7-9.23
X6-26	0.301±0.053	30	0.23-0.516	0.0294±0.0097	30	0.014-0.0465	8.9±3.1	30	3.4-15.2
X6-27	0.38±0.11	35	0.24-0.789	0.0298±0.0066	35	0.021-0.0463	7.6±2.4	35	3.4-15.0
X6-33	0.35±0.10	30	0.25-0.631	0.0217±0.0052	30	0.016-0.0389	5.9±1.5	30	2.8-9.81
X6-48	0.541±0.054	40	0.43-0.665	0.039±0.011	40	0.022-0.0660	6.6±1.5	40	4.4-9.17
X7-29	0.281±0.022	20	0.23-0.335	0.0138±0.0045	19	0.0076-0.0230	2.2±1.0	20	0.93-5.08
X7-38	0.373±0.040	20	0.29-0.448	0.0211±0.0050	20	0.013-0.0330	0.92±0.34	20	0.31-1.77
	0.39±0.13	702	0.17-0.898	0.022±0.013	691	<0.0046-0.126	6±11	700	0-100
<i>Sedimentos anómalos</i>									
X1-31	0.1401±0.0052	13	0.13-0.147	0.0524±0.0049	13	0.044-0.0598	27.2±2.2	13	24-30.4
X1-33	0.21±0.14	15	0.13-0.551	0.050±0.010	15	0.034-0.0642	22.3±8.6	15	6.9-32.3
X2-10	0.171±0.055	13	0.087-0.266	0.0160±0.0046	13	0.0097-0.0289	9.7±5.7	13	5.3-24.9
X2-24	0.120±0.046	13	0.079-0.185	0.0113±0.0045	11	<0.0050-0.0194	9.3±6.0	13	0.66-30.3
X3-44	0.114±0.064	12	0.054-0.230	0.0130±0.0023	4	0.011-0.0163	9.3±4.5	12	3.5-18.6

Tabla 3.9. Continuación.

Código	Ni _{HCl} (μmol g ⁻¹)			Ni _{pir} (μmol g ⁻¹)			DTMP-Ni (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
X3-47	0.133±0.026	13	<0.010-0.203	0.0143±0.0037	8	<0.010-0.0214	15±26	13	3.1-100
	0.151±0.079	79	<0.010-0.551	0.026±0.020	79	0.0043-0.0642	16±13	79	2.6-100
<i>Sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán</i>									
SSYP	0.47±0.49	27	<0.0059-2.47	0.0174±0.0086	27	<0.0082-0.0359	1.9±2.2	27	0-7.71

Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán mostraron una concentración promedio de Ni_{HCl} ($0.47 \pm 0.49 \mu\text{mol g}^{-1}$) estadísticamente equivalente ($t = 2.03$, $p > 0.05$) a los sedimentos profundos del GoM ($0.39 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$). No se tiene una explicación razonable para este comportamiento, aunque no se puede descartar que este elemento se pudiera encontrar asociado a los carbonatos (e.g., [Isaacs, 1963](#); [Junuzović et al., 2019](#)), además de su conocida asociación con los oxihidróxidos de Mn ([Calvert y Price, 1977](#); [Koschinsky y Hein, 2003](#)). Para el caso especial de las estaciones consideradas como anómalas, las concentraciones de Ni_{HCl} estuvieron en el intervalo $0.114 \pm 0.064 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-44) a $0.21 \pm 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-33), con un promedio de 0.151 ± 0.079 ($n = 79$). Este promedio es 2.6 veces menor que el de los sedimentos profundos, aunque estadísticamente no existe diferencia significativa entre estos dos tipos de sedimentos ($t = 2.5$; $p > 0.05$).

Los valores obtenidos muestran que los sedimentos profundos del GOM presentaron concentraciones promedio ($0.39 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$) similares a las reportadas para la Plataforma y Pendiente Continental del Golfo de México y Orca Basin ($0.323 \pm 0.096 \mu\text{mol g}^{-1}$, PyP-GoM y $0.348 \pm 0.051 \mu\text{mol g}^{-1}$, OrB-GoM; respectivamente, [Huerta Díaz y Morse, 1992](#); [Figura 3.1d](#); [Tabla 3.2](#)). Sin embargo, las concentraciones en este estudio fueron mayores que las obtenidas para Green Canyon, sedimentos enriquecidos en materia orgánica de Atchafalaya Bay y Delta del Mississippi-Atchafalaya (0.172 ± 0.034 , 0.165 ± 0.044 y $0.168 \pm 0.041 \mu\text{mol g}^{-1}$; GC-GoM, ORAB-GoM y ABMD-GoM, respectivamente; [Huerta Díaz y Morse, 1992](#)). En todos estos casos, y como se verá en el capítulo siguiente, el Ni se encuentra preferencialmente asociado a la fracción pirita ([Huerta Díaz y Morse, 1992](#)), lo que disminuye sus concentraciones en la fracción HCl. Los valores de Ni_{HCl} reportados para ambientes sedimentarios externos al GoM ([Tabla 3.2](#), [Figura 3.1d](#)), fueron similares a las del puerto de Santa Rosalía ($0.376 \pm 0.079 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR2-GoC; [Huerta-Diaz et al., 2014](#)) y Lago Clearwater ($0.62 \pm 0.33 \mu\text{mol g}^{-1}$, LC; [Huerta-Diaz et al., 1998](#)). Sin embargo, la rada portuaria de Ensenada ($0.105 \pm 0.025 \mu\text{mol g}^{-1}$, EH-PO; [Diaz de Alba et al., 2016](#)), Bahía San Simón, España ($0.086 \pm 0.018 \mu\text{mol g}^{-1}$, BSS-E1; [Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008](#)) y rada portuaria de El Sauzal ($0.078 \pm 0.021 \mu\text{mol g}^{-1}$, SH-PO; [Diaz de Alba et al., 2016](#)) reportaron concentraciones menores con relación a los sedimentos profundos, posiblemente porque en estos ambientes el Ni se asocia preferencialmente a la pirita sedimentaria.

Los 40 perfiles sedimentarios de Ni_{HCl} (Figura 3.14) presentaron esencialmente tres comportamientos diferentes. En el primero, que se presentó en ocho perfiles (X3-43, X3-47, X5-1, X5-11, X5-15, X6-26, X6-27, X6-33; Figura 3.14l, ñ, w, aa, ab, ah, ai y aj), las concentraciones disminuyeron con la profundidad del sedimento, posiblemente debido a una transformación gradual del Ni de la fracción HCl a la de la pirita (como se discutirá en el siguiente capítulo). En el segundo comportamiento, las concentraciones de Ni_{HCl} aumentaron con la profundidad del sedimento en cinco perfiles (X2-24, X3-44, X4-7, X5-8 y X5-18; Figura 3.14i, m, p, z y ac), posiblemente debido a que el Fe y Mn dominan la química del Ni a través de su asociación con los oxihidróxidos de Fe y Mn. Este comportamiento se puede ver reflejado en las correlaciones significativas encontradas entre el Fe_{HCl} ($r = 0.78$, $p \leq 0.001$) y Mn_{HCl} ($r = 0.69$, $p \leq 0.001$) con el Ni_{HCl} (Tabla 3.11), sugiriendo que el Fe está dominando el comportamiento del Ni en esta fracción. Finalmente, en los 27 perfiles restantes, las concentraciones de Ni_{HCl} permanecieron relativamente constantes, posiblemente debido a que no hay cambios diagenéticos importantes con el aumento de la profundidad del sedimento.

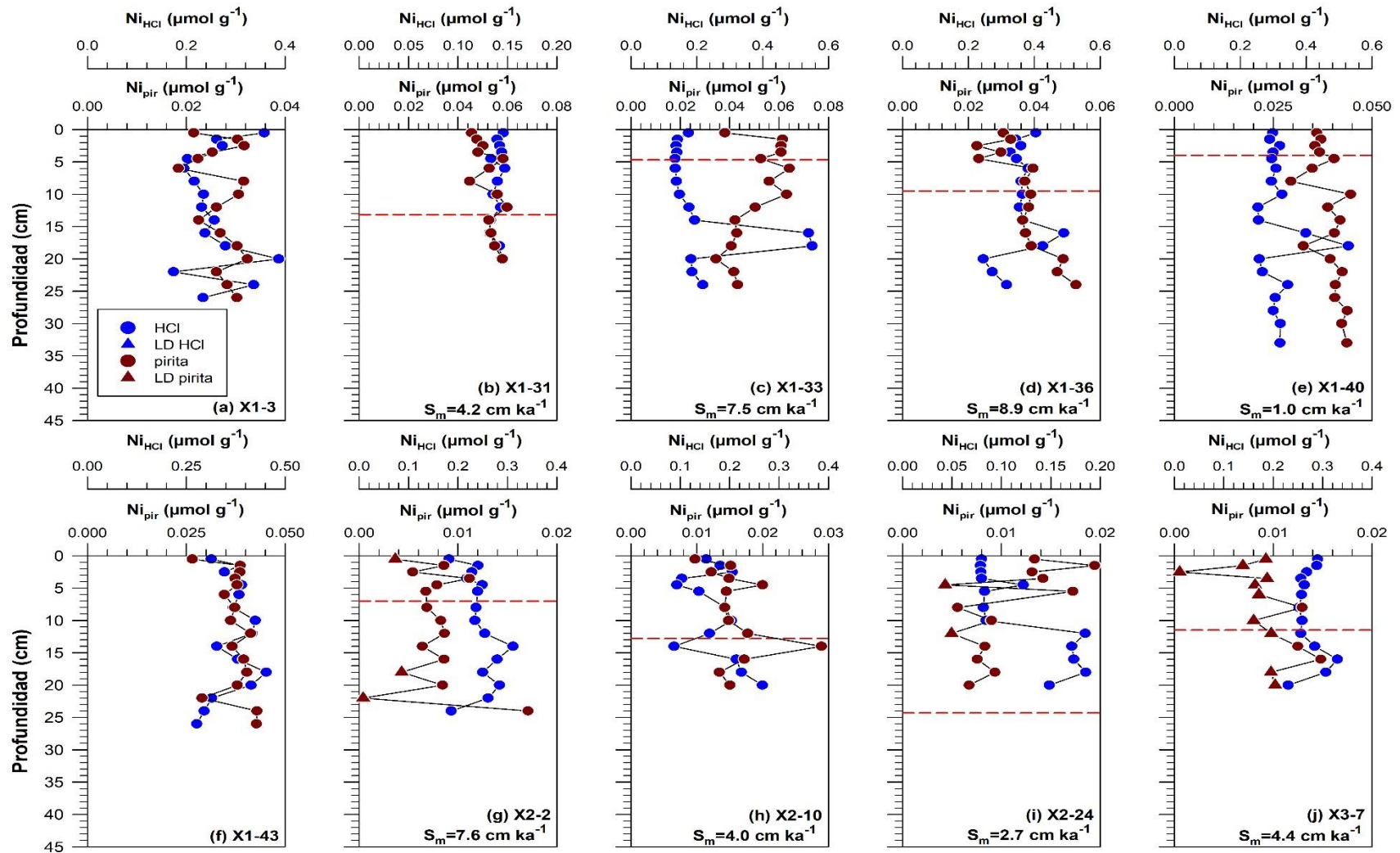


Figura 3.14. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de Ni en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Ni_{HCl}) y pirita (Ni_{pir}) obtenidas en este estudio. Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Diaz-Asencio et al \(2019\)](#).

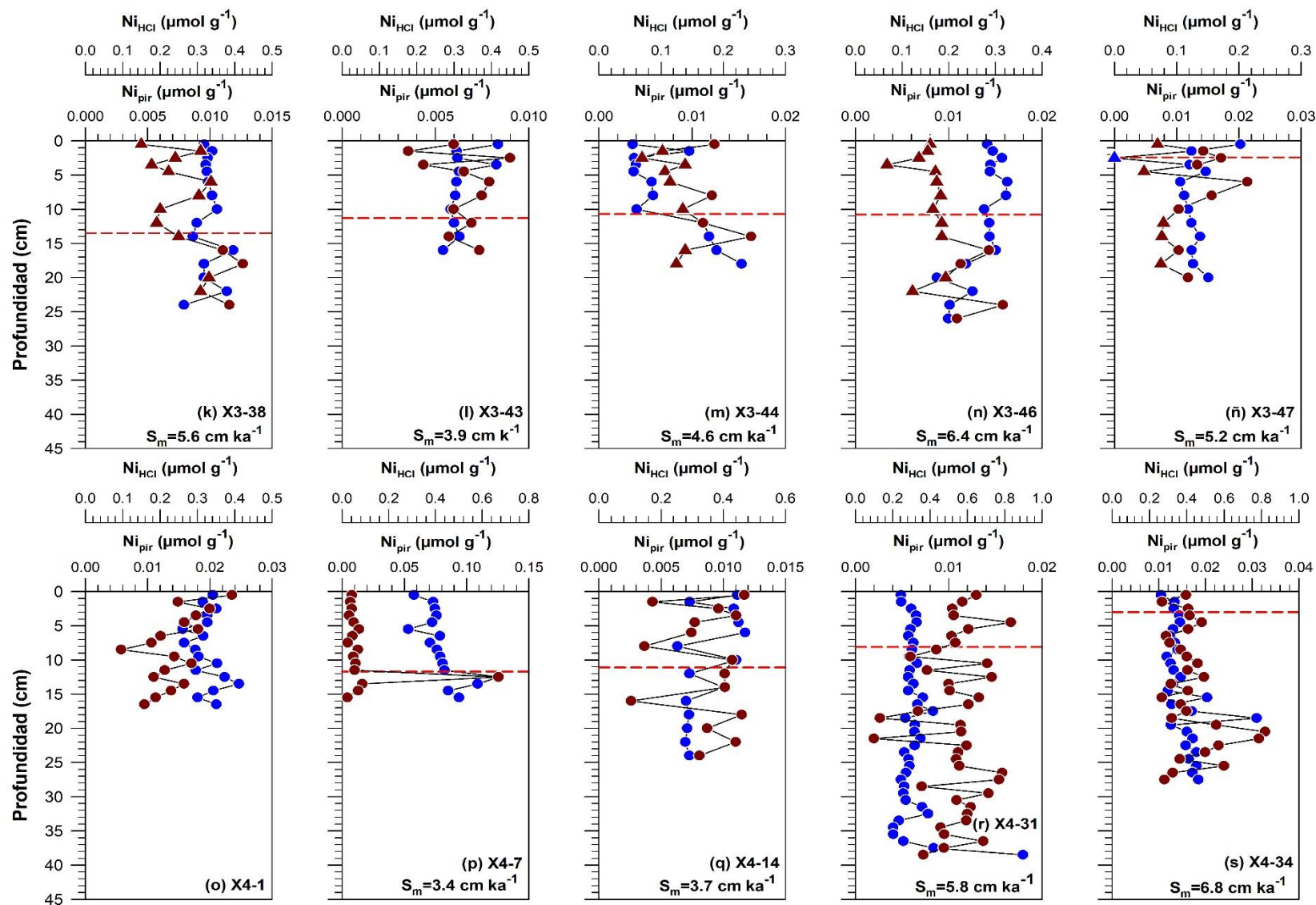


Figura 3.14. Continuación.

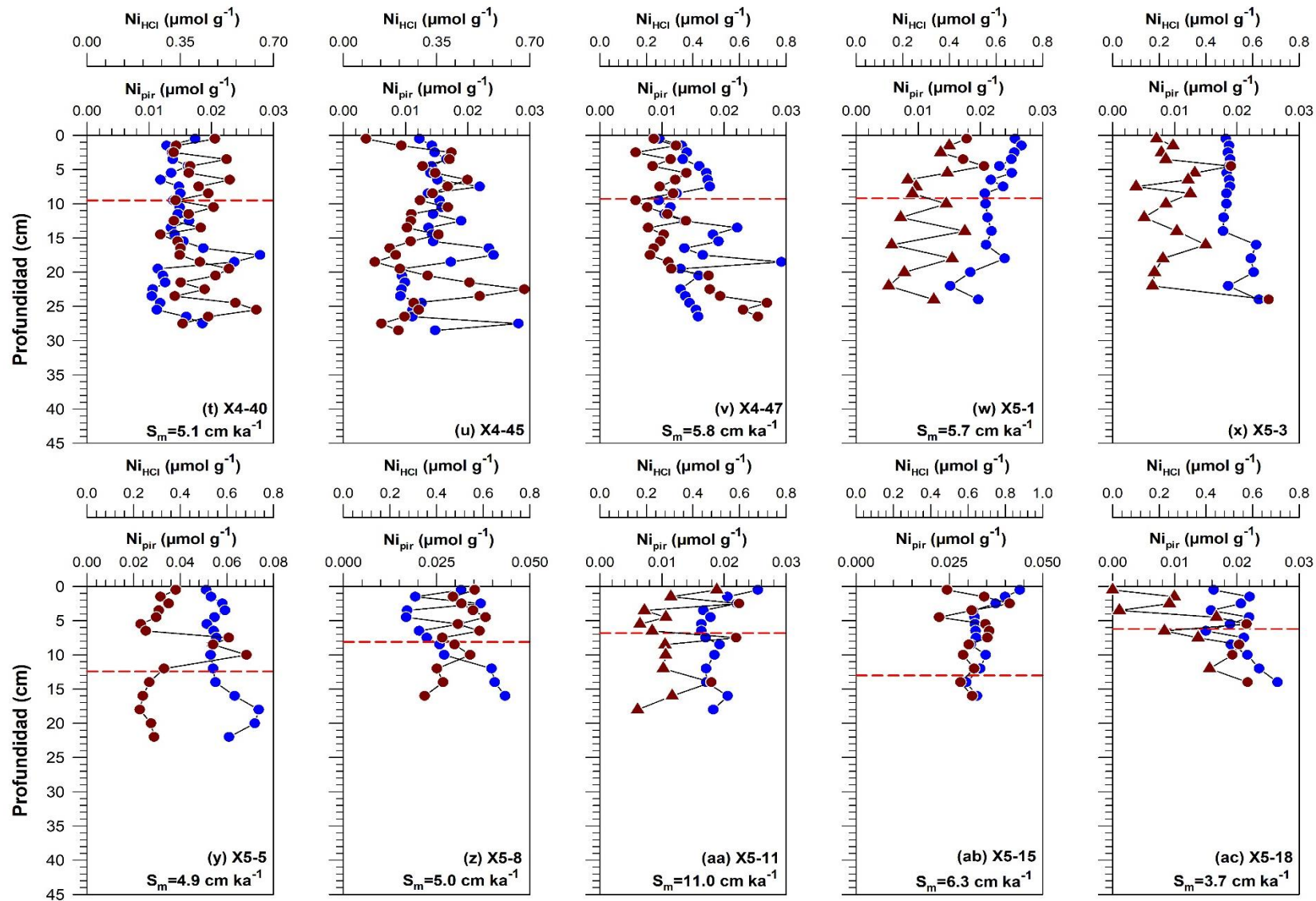


Figura 3.14. Continuación.

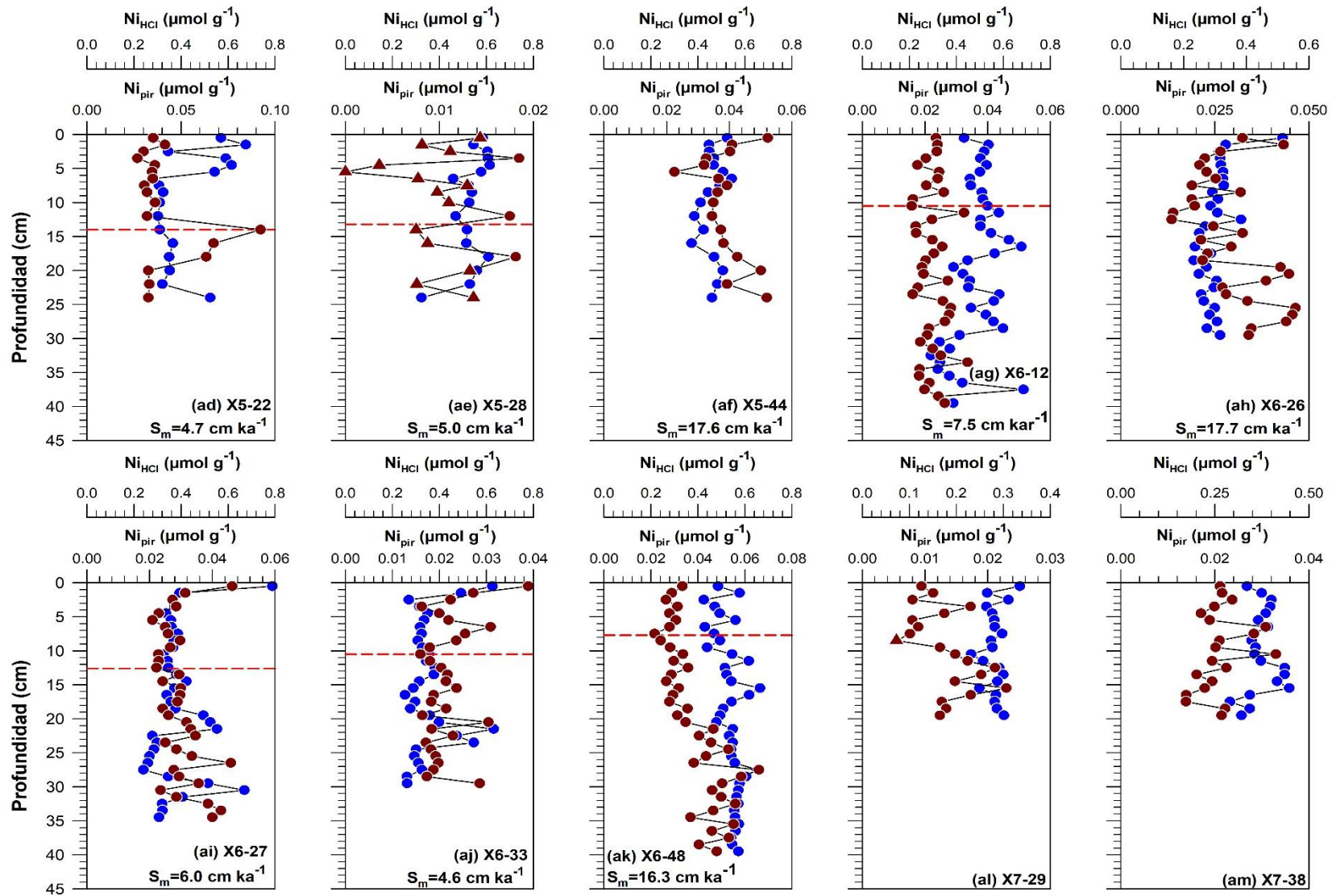


Figura 3.14. Continuación.

Las concentraciones promedio de Ni_{HCl} con relación a la profundidad del agua ([Figura 3.15a](#)) permanecieron relativamente constantes; sin embargo, las estaciones consideradas como anómalas presentaron las menores concentraciones, lo cual podría ser atribuido a las combinaciones de pérdida de los oxihidróxidos de Mn (y Ni asociado) y transferencia del Ni liberado al agua intersticial hacia el mineral pirita, como se discutirá posteriormente. Finalmente, algunas de las estaciones de la SSYP presentaron concentraciones similares a las de los sedimentos profundos del GoM, pero otras presentaron concentraciones mayores. Es difícil establecer con la información disponible si en los sedimentos carbonatados de la SSYP el Ni se encuentra asociado a los oxihidróxidos de Mn y/o a los de Fe (e.g., [Lei y Broström, 1995](#); [Van Der Weijden, 1976](#)) o a los carbonatos (e.g., [Isaacs, 1963](#); [Junuzović et al., 2019](#)).

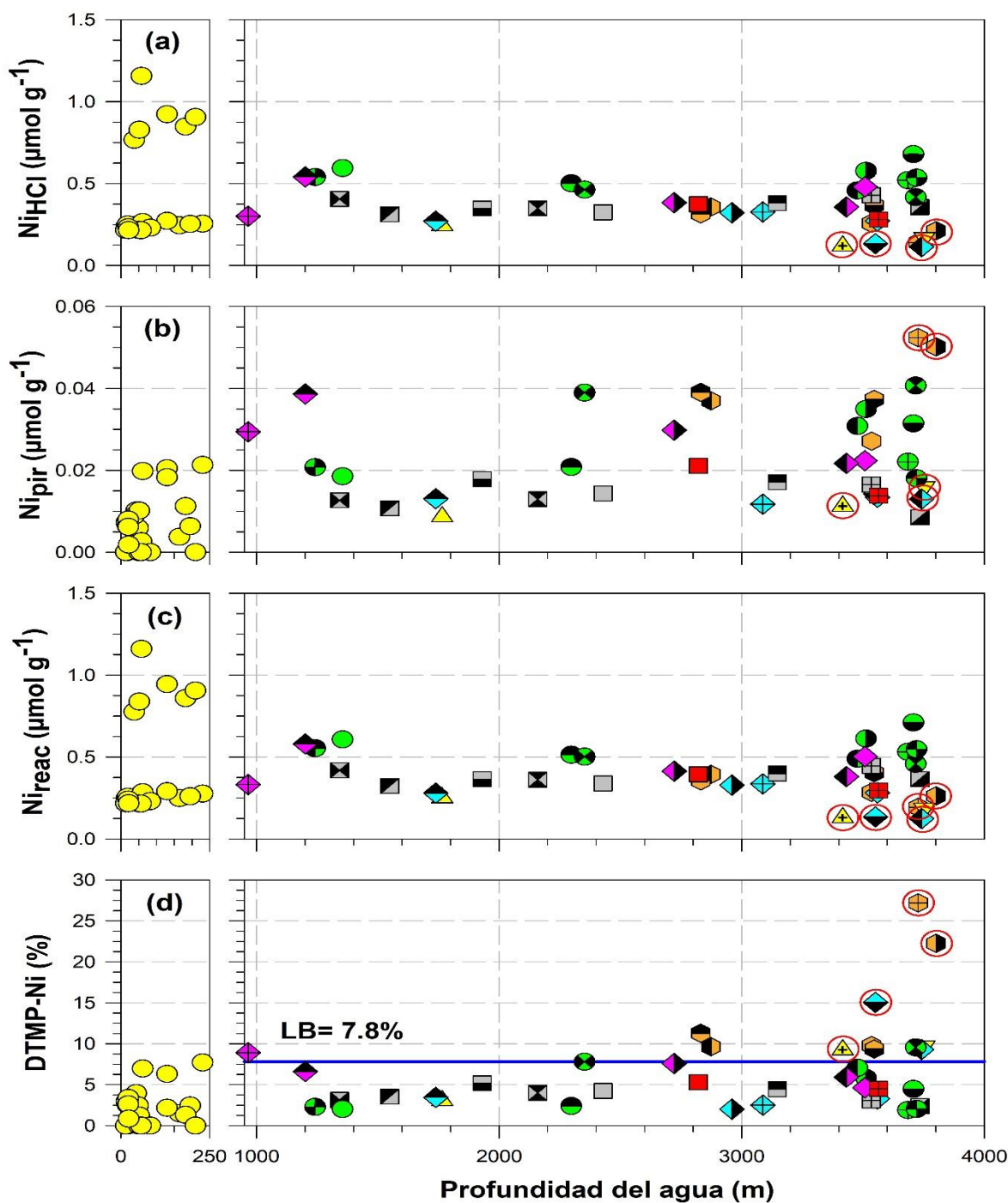


Figura 3.15. Valores promedio de los 40 núcleos sedimentarios y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua para: (a) fracción HCl (Ni_{HCl}), (b) fracción pirita (Ni_{pir}), (c) fracción reactiva (Ni_{reac}) y (d) grados de piritización del Ni (DTMP-Ni). Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#). La línea azul continua en (d) representa el valor de sus respectivas líneas base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es como en el de la [Figura 2.1](#).

Las distribuciones espaciales de Ni_{HCl} (Figura 3.16a y 3.16b) muestran de manera general concentraciones bajas ($< 0.5 \mu\text{mol g}^{-1}$) y constantes en los sedimentos profundos del GoM, con las distribuciones espaciales superficiales mostrando prácticamente el mismo comportamiento que las promediadas, a excepción de un punto máximo localizado cerca de la pendiente de la plataforma continental de Yucatán. En dicha zona, Davies (1968) y García-Orozco (2019) reportan la presencia de turbiditas, las cuales podrían haber aportado una cantidad importante de material sedimentario a los sedimentos superficiales, lo que provocó las elevadas concentraciones de Ni_{HCl} .

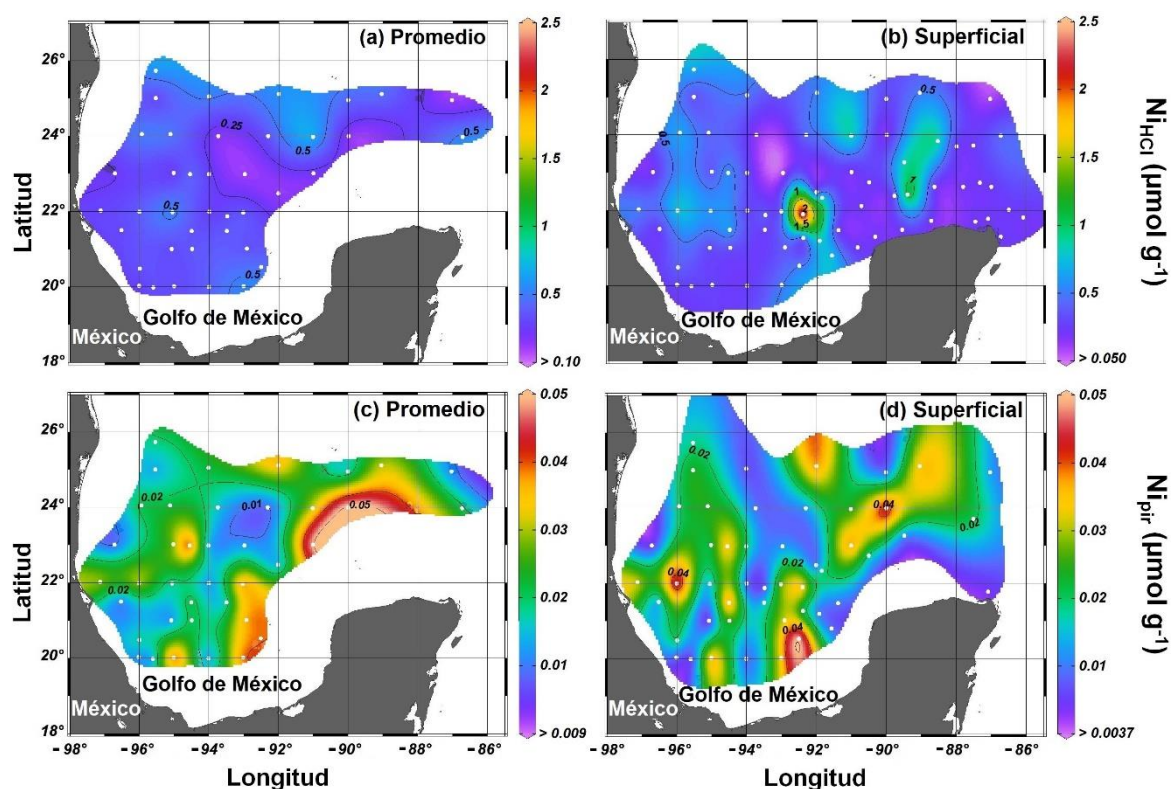


Figura 3.16. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción Ni_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de Ni asociado a pirita (Ni_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en la totalidad de muestras de cada núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Los flujos de masa de Ni en la fracción HCl (Figura 3.17a; Tabla 3.5) tuvieron un promedio general de $(28 \pm 20) \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ($n = 26$), con un intervalo de 49×10^{-5} a

$754 \times 10^{-5} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Estos flujos de masa de Ni_{HCl} nos dejan ver su variabilidad, considerando que la desviación estándar relativa representa el 71 % del promedio y el valor máximo es equivalente a 15 veces el flujo mínimo. Dicha variabilidad está distribuida entre la incertidumbre asociada a las concentraciones de Ni_{HCl} ($0.39 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$; desviación estándar relativa = 33%) y a la variabilidad asociada a las tasas de acumulación de masas (MAR; $7.1 \pm 1.3 \text{ g cm}^{-2} \text{ ka}^{-1}$; desviación estándar relativa = 18%), las cuales fueron obtenidas por medio de comunicación personal. De manera general, se presentan tres zonas con flujos máximos (**Figura 3.17a**): (1) zona sur, (2) zona noreste y (3) zona oeste. Las zonas (1) y (3) posiblemente sean el producto de aportes provenientes de la descarga de ríos (e.g., río Pánuco, Grijalva-Usumacinta, Coatzacoalcos; [Hudson, 2000](#), [Garduño et al. 2016](#); [Ward, 2017](#)), mientras que la zona (2) podría estar influenciada por procesos turbidíticos ([Davies, 1968](#)). Finalmente, se calculó que la masa de Ni_{HCl} que es enterrada anualmente en los sedimentos de la zona profunda del GoM representa $(6.3 \pm 4.4) \times 10^3 \text{ ton a}^{-1}$ (**Tabla 3.6**). Con esta información y con los valores calculados del transporte de masas por turbiditas es posible calcular que el Ni_{HCl} presenta un déficit en su concentración de -0.29 y $-0.30 \mu\text{mol g}^{-1}$, equivalente a -6.5×10^4 a $-1.6 \times 10^4 \text{ ton}$. Estos valores indican que un evento turbidítico produce un déficit de Ni_{HCl} que tardaría entre 3 y 10 años en ser compensado por procesos naturales de sedimentación.

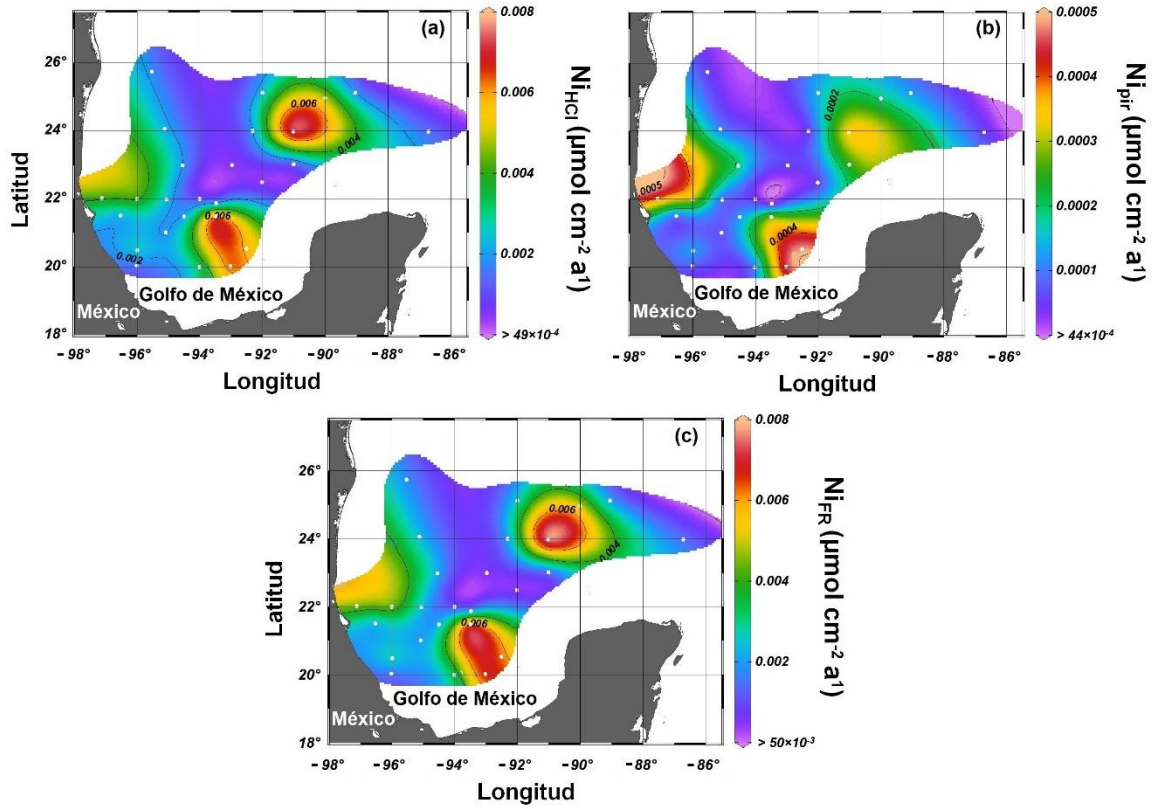


Figura 3.17. Distribución espacial de los flujos de masas para (a) fracción HCl (Ni_{HCl}), (b) fracción pirita (Ni_{pir}) y (c) fracción reactiva (Ni_{reac}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Vanadio asociado a la fracción HCl

Los valores promedio de V_{HCl} (sin incluir a las estaciones anómalas) de cada uno de los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM (Tabla 3.10) estuvieron en el intervalo de $0.0098 \pm 0.0044 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-2) a $0.409 \pm 0.042 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X5-5), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $0.17 \pm 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n=715$). Es interesante observar que la variabilidad de estos valores fue $\pm 82\%$, valor relativamente alto que nos deja ver la gran variabilidad del V_{HCl} en los sedimentos profundos del GoM.

Tabla 3.10. Promedios (± 1 desviación estándar) de las concentraciones de níquel en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pir}), número de muestras consideradas (n) y valores de grados de piritización de V (DTMP-V) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Se incluyen los valores de los sedimentos anómalos influidos por eventos turbidíticos, mientras que para las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP) se muestra el promedio de las 27 muestras superficiales.

Código	V_{HCl} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			V_{pir} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			DTMP-V (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
<i>Sedimentos normales</i>									
X1-3	0.044 $\pm$ 0.014	16	(21-7.79) $\times 10^{-3}$	0.0051 $\pm$ 0.0015	16	(8.9-71.8) $\times 10^{-4}$	111 $\pm$ 4.9	16	2.7-21.4
X1-36	0.112 $\pm$ 0.081	15	(20-311) $\times 10^{-3}$	0.0032 $\pm$ 0.0014	15	(7.3-48.2) $\times 10^{-4}$	4.9 $\pm$ 4.7	15	0.37-18.8
X1-40	0.269 $\pm$ 0.098	19	(100-508) $\times 10^{-3}$	0.0067 $\pm$ 0.0015	19	(47-106) $\times 10^{-4}$	2.8 $\pm$ 1.7	19	1.2-9.31
X1-43	0.055 $\pm$ 0.037	16	(17-163) $\times 10^{-3}$	<1.8 $\times 10^{-4}$	0	<1.8 $\times 10^{-4}$	0.058 $\pm$ 0.042	16	0.0060-0.125
X2-2	0.0098 $\pm$ 0.0044	14	(9.0-141) $\times 10^{-4}$	0.0045 $\pm$ 0.0017	15	(20-72.0) $\times 10^{-4}$	36 $\pm$ 20	15	17-87.1
X3-7	0.097 $\pm$ 0.047	13	(65-213) $\times 10^{-3}$	0.0067 $\pm$ 0.0010	13	(47-82.2) $\times 10^{-4}$	7.2 $\pm$ 1.9	13	3.7-9.45
X3-38	0.164 $\pm$ 0.032	15	(120-223) $\times 10^{-3}$	0.0070 $\pm$ 0.0015	15	(46-94.8) $\times 10^{-4}$	4 $\pm$ 97	15	2.3-7.50
X3-43	0.111 $\pm$ 0.060	11	(46-261) $\times 10^{-3}$	0.0074 $\pm$ 0.0016	11	(51-107) $\times 10^{-4}$	7.0 $\pm$ 2.2	11	3.4-12.7
X3-46	0.119 $\pm$ 0.082	16	(17-238) $\times 10^{-3}$	0.0076 $\pm$ 0.0023	16	(50-138) $\times 10^{-4}$	13 $\pm$ 14	16	2.4-44.1
X4-1	0.35 $\pm$ 0.12	17	(160-629) $\times 10^{-3}$	0.0096 $\pm$ 0.0044	17	(40-182) $\times 10^{-4}$	2.8 $\pm$ 1.4	17	1.2-5.62
X4-7	0.252 $\pm$ 0.074	16	(93-341) $\times 10^{-3}$	0.0050 $\pm$ 0.0026	16	(19-109) $\times 10^{-4}$	2.1 $\pm$ 1.3	16	1.0-6.40
X4-14	0.16 $\pm$ 0.13	15	(2.7-363) $\times 10^{-3}$	0.0084 $\pm$ 0.0037	15	(42-180) $\times 10^{-4}$	15 $\pm$ 22	15	2.3-75.9
X4-31	0.158 $\pm$ 0.058	39	(63-310) $\times 10^{-3}$	0.0025 $\pm$ 0.0023	35	(<1.6-127) $\times 10^{-4}$	1.5 $\pm$ 1.7	39	0-8.78
X4-34	0.22 $\pm$ 0.22	26	(<18-906) $\times 10^{-3}$	0.0062 $\pm$ 0.0036	28	(10-133) $\times 10^{-4}$	5.8 $\pm$ 5.5	28	0.37-21.0
X4-40	0.15 $\pm$ 0.10	28	(20-535) $\times 10^{-3}$	0.0068 $\pm$ 0.0033	27	(<1.6-175) $\times 10^{-4}$	6.1 $\pm$ 5.9	28	0-30.4
X4-45	0.17 $\pm$ 0.10	29	(51-550) $\times 10^{-3}$	0.0058 $\pm$ 0.0024	21	<2.2 $\times 10^{-6}$ -0.0114	2.5 $\pm$ 2.2	29	0-7.97
X4-47	0.39 $\pm$ 0.23	27	(120-985) $\times 10^{-3}$	0.0085 $\pm$ 0.0032	27	(17-151) $\times 10^{-4}$	2.6 $\pm$ 1.5	27	0.37-5.90
X5-1	0.369 $\pm$ 0.068	17	(270-508) $\times 10^{-3}$	0.00201 $\pm$ 0.00050	10	(<12-27.9) $\times 10^{-4}$	0.33 $\pm$ 0.25	17	0-0.722
X5-3	0.267 $\pm$ 0.024	17	(210-296) $\times 10^{-3}$	0.0053 $\pm$ 0.0018	14	(<27-88.8) $\times 10^{-4}$	1.73 $\pm$ 0.87	17	0.28-3.27
X5-5	0.409 $\pm$ 0.042	16	(300-465) $\times 10^{-3}$	0.0023 $\pm$ 0.0014	10	(<11-59.7) $\times 10^{-4}$	0.39 $\pm$ 0.31	16	0-1.29

Tabla 3.10. Continuación.

Código	V _{HCl} (μmol g ⁻¹)			V _{pir} (μmol g ⁻¹)			DTMP-V (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
X5-8	0.10±0.13	13	(7.4-348)×10 ⁻³	0.0040±0.0018	10	(<12-70.7)×10 ⁻⁴	8±11	13	0-36.5
X5-11	0.293±0.060	14	(230-453)×10 ⁻³	0.0047±0.0021	10	(22-84.0)×10 ⁻⁴	1.10±0.83	14	0-1.76
X5-15	0.271±0.059	13	(180-392)×10 ⁻³	0.0030±0.0012	8	(<11-49.8)×10 ⁻⁴	0.75±0.54	13	0-1.76
X5-18	0.120±0.074	12	(5.9-255)×10 ⁻³	0.0033	1	(<35)×10 ⁻⁴	0.8±1.3	12	0-3.55
X5-22	0.14±0.16	17	(170-438)×10 ⁻³	0.0076±0.0029	8	(<30-130)×10 ⁻⁴	5.4±7.9	17	0-24.5
X5-28	0.215±0.046	17	(120-286)×10 ⁻³	0.0060±0.0015	17	(34-90.2)×10 ⁻⁴	2.81±0.96	17	1.6-4.77
X5-44	0.177±0.092	17	(120-343)×10 ⁻³	0.0045±0.0013	8	(<26-63.0)×10 ⁻⁴	1.9±2.3	17	0-8.90
X6-12	0.121±0.023	40	(85-171)×10 ⁻³	0.0054±0.0013	19	(<36-79.1)×10 ⁻⁴	3.2±1.7	40	1.3-8.18
X6-26	0.192±0.057	30	(94-348)×10 ⁻³	0.0055±0.0018	28	(<31-90.1)×10 ⁻⁴	2.81±0.81	30	1.1-4.27
X6-27	0.073±0.055	35	(24-271)×10 ⁻³	0.0056±0.0011	34	(<32-83.9)×10 ⁻⁴	9.4±4.7	35	2.8-19.5
X6-33	0.054±0.043	29	(<15-207)×10 ⁻³	0.0102±0.0022	7	(<74-146)×10 ⁻⁴	10.4±6.1	30	2.8-34.9
X6-48	0.250±0.088	40	(110-500)×10 ⁻³	0.0049±0.0016	6	(<36-80.2)	0.9±1.1	40	0-5.68
X7-29	0.048±0.022	20	(12-122)×10 ⁻³	0.022±0.0050	20	0.014-0.0327	33±11	20	16-64.3
X7-38	0.164±0.073	20	(80-351)×10 ⁻³	0.0114±0.0011	20	(88-134)×10 ⁻⁴	7.5±2.9	20	2.4-13.1
	0.17±0.14	702	(<15-985)×10 ⁻³	0.0053±0.0045	691	<1.6×10 ⁻⁴ -0.0327	5.3±3.1	702	0-22.9
<i>Sedimentos anómalos</i>									
X1-31	0.00100±0.00030	13	(0.70-1.90)×10 ⁻³	0.0099±0.0027	13	(50-142)×10 ⁻⁴	89.7±4.5	13	83-94.6
X1-33	0.0031±0.0018	15	(0.90-7.89)×10 ⁻³	0.0119±0.0065	15	(39-203)×10 ⁻⁴	77±13	15	45-90.5
X2-10	0.0095±0.0080	13	(0.83-22.4)×10 ⁻³	0.0033±0.0021	13	(13-91.0)×10 ⁻⁴	37±30	13	11-91.6
X2-24	0.0068±0.0070	13	(0.40-17.0)×10 ⁻³	0.0065±0.0043	13	(23-137)×10 ⁻⁴	58±36	13	18-96.3
X3-44	0.026±0.028	10	(8.0-597)×10 ⁻⁴	0.0059±0.0019	12	(37-112)×10 ⁻⁴	55±39	12	6.0-90.3

Tabla 10. Continuación.

Código	V_{HCl} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			V_{pir} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			DTMP-V (%)		
	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo	Promedio	n	Intervalo
X3-47	0.0010	1	$(<0.78-1.00)\times 10^{-3}$	0.0121 ± 0.0065	13	$(43-218)\times 10^{-4}$	97.0 ± 2.3	13	91-100
	0.007 ± 0.013	79	$<0.00078-0.0597$	0.0084 ± 0.0055	79	$0.0013-0.0218$	69 ± 32	79	6.0-100
<i>Sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán</i>									
SSYP	0.048 ± 0.032	27	$0.0080-0.172$	0.006 ± 0.010	27	$(<51-542)\times 10^{-4}$	11 ± 10	27	0-44.4

Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán mostraron una concentración promedio de V_{HCl} ($0.048 \pm 0.032 \mu\text{mol g}^{-1}$), la cual es 3.5 veces menor que las de los sedimentos profundos del GoM ($0.17 \pm 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esta diferencia estadísticamente significativa ($t = 2.02$; $p < 0.05$) puede ser adscrita muy posiblemente a la dilución del V_{HCl} por los sedimentos carbonatados de la SSYP. Para el caso especial de las concentraciones consideradas como anómalas, las concentraciones de V_{HCl} estuvieron en el intervalo $< 0.78 \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-47) a $0.026 \pm 0.028 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-44), con un valor promedio de $0.007 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 79$). Este promedio es 24 veces menor y significativamente diferente ($t = 2.03$; $p < 0.05$) al correspondiente al resto de los sedimentos profundos ($0.17 \pm 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 715$). Este comportamiento puede ser atribuido a que los sedimentos anómalos se encuentran reducidos, lo que ocasiona agotamiento de las concentraciones de oxihidróxidos de Mn (y V asociado; Takematsu et al., 1985) y transferencia parcial a la pirita, como se verá en el siguiente capítulo. Es importante mencionar que no fue posible comparar las concentraciones obtenidas en la zona de estudio con las de otros ambientes sedimentarios, ya que no hay valores reportados de V_{HCl} , por lo que este trabajo será de los primeros en reportar valores de referencia para V_{HCl} .

Los 40 perfiles sedimentarios de V_{HCl} (Figura 3.18) presentaron esencialmente tres comportamientos diferentes. En el primero, que se presentó en 7 perfiles (X2-24, X3-43, X3-44, X4-1, X4-40, X5-1 y X6-33; Figura 3.18i, l, m, o, t, w y aj), las concentraciones disminuyeron con la profundidad del sedimento, posiblemente debido a una transferencia gradual del V de la fracción HCl a la de la pirita (como se discutirá en el siguiente capítulo). En el segundo comportamiento, las concentraciones de V_{HCl} aumentaron con la profundidad del sedimento en tres perfiles (X1-3, X2-24, X3-44; Figura 3.18a, i y m), posiblemente debido a la influencia de los oxihidróxidos de Fe y Mn, como se puede ver en las correlaciones significativas encontradas entre el Fe_{HCl} ($r = 0.77$, $p \leq 0.001$) y Mn_{HCl} ($r = 0.70$, $p \leq 0.001$) con el V_{HCl} (Tabla 3.11), sugiriendo que ambos elementos están dominando el comportamiento del V. Finalmente, en los 26 perfiles restantes, las concentraciones de V_{HCl} permanecieron relativamente constantes, posiblemente debido a que no hay cambios redox importantes con el aumento de la profundidad del sedimento.

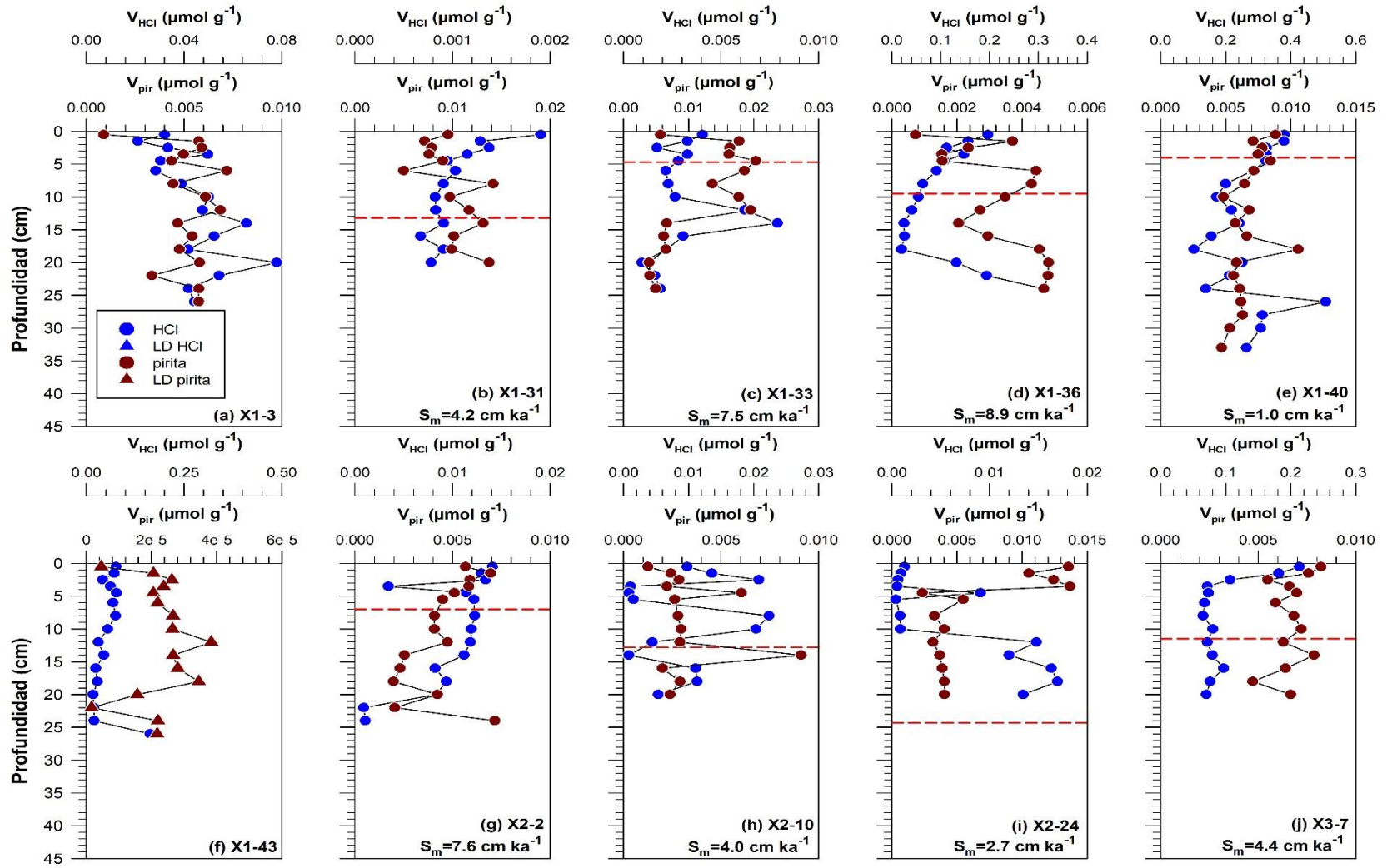


Figura 3.18. Perfiles sedimentarios de las concentraciones de V en las fracciones operativamente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pir}) obtenidas en este estudio. Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Diaz-Asencio et al \(2019\)](#).

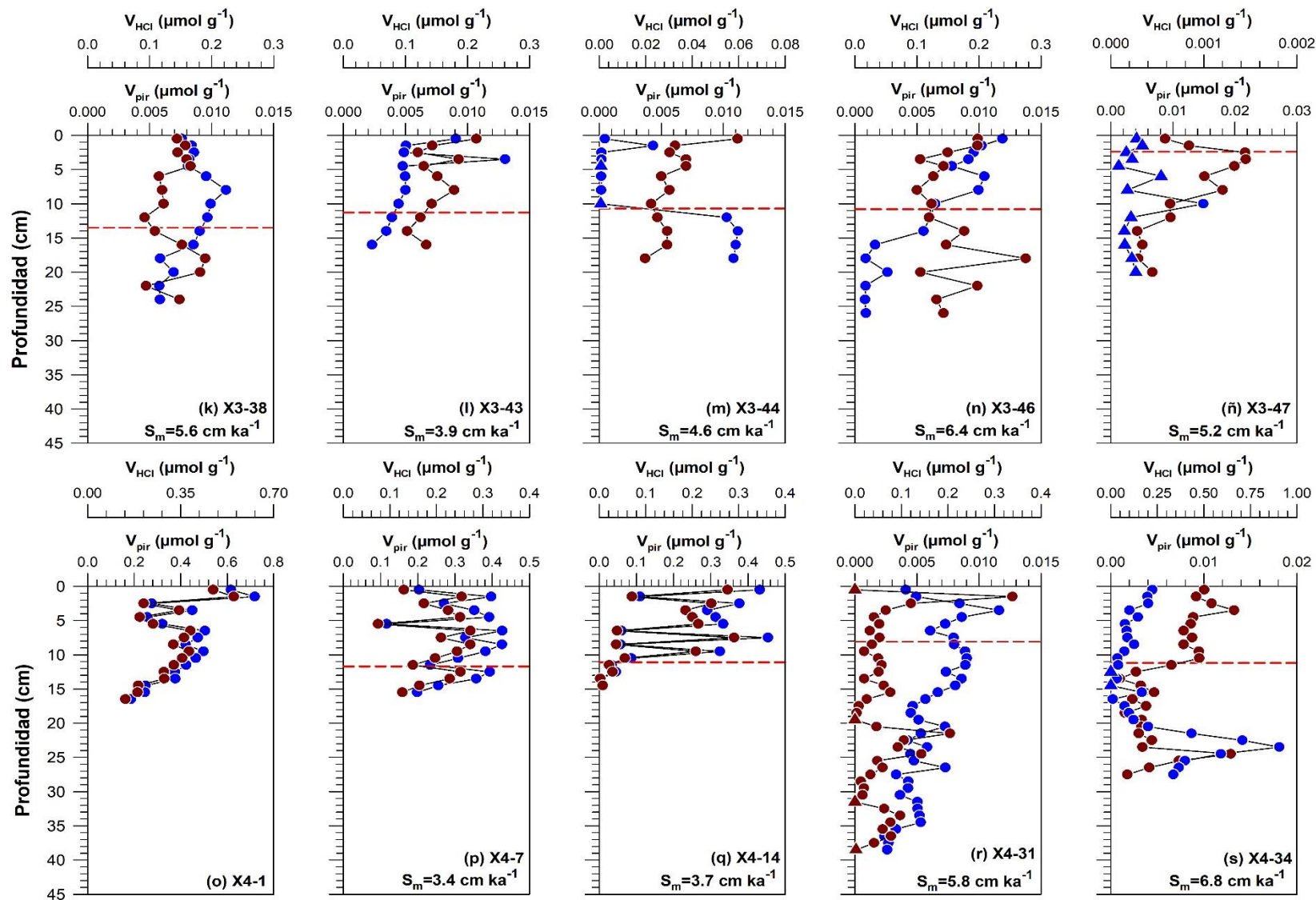


Figura 3.18. Continuación.

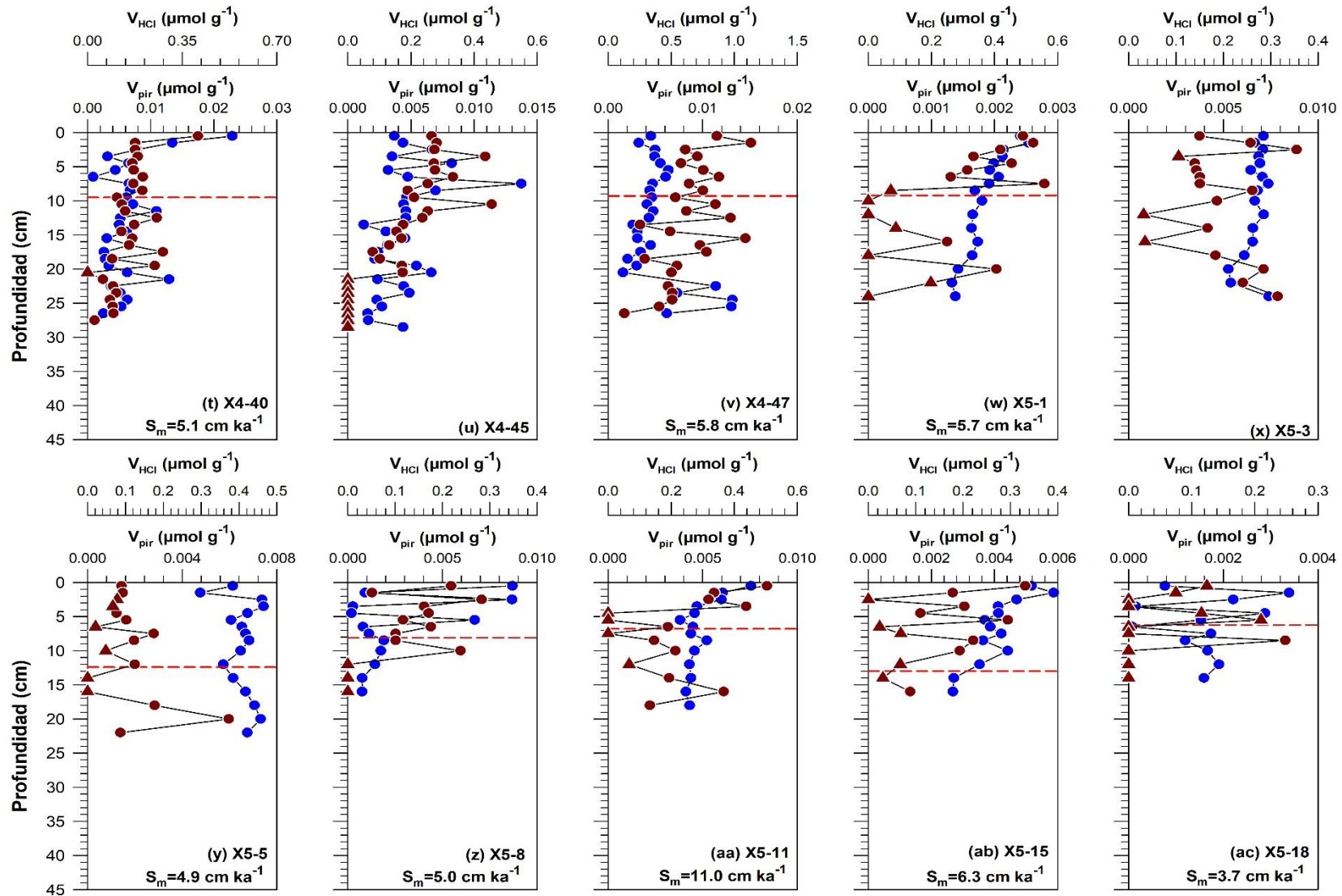


Figura 3.18. Continuación.

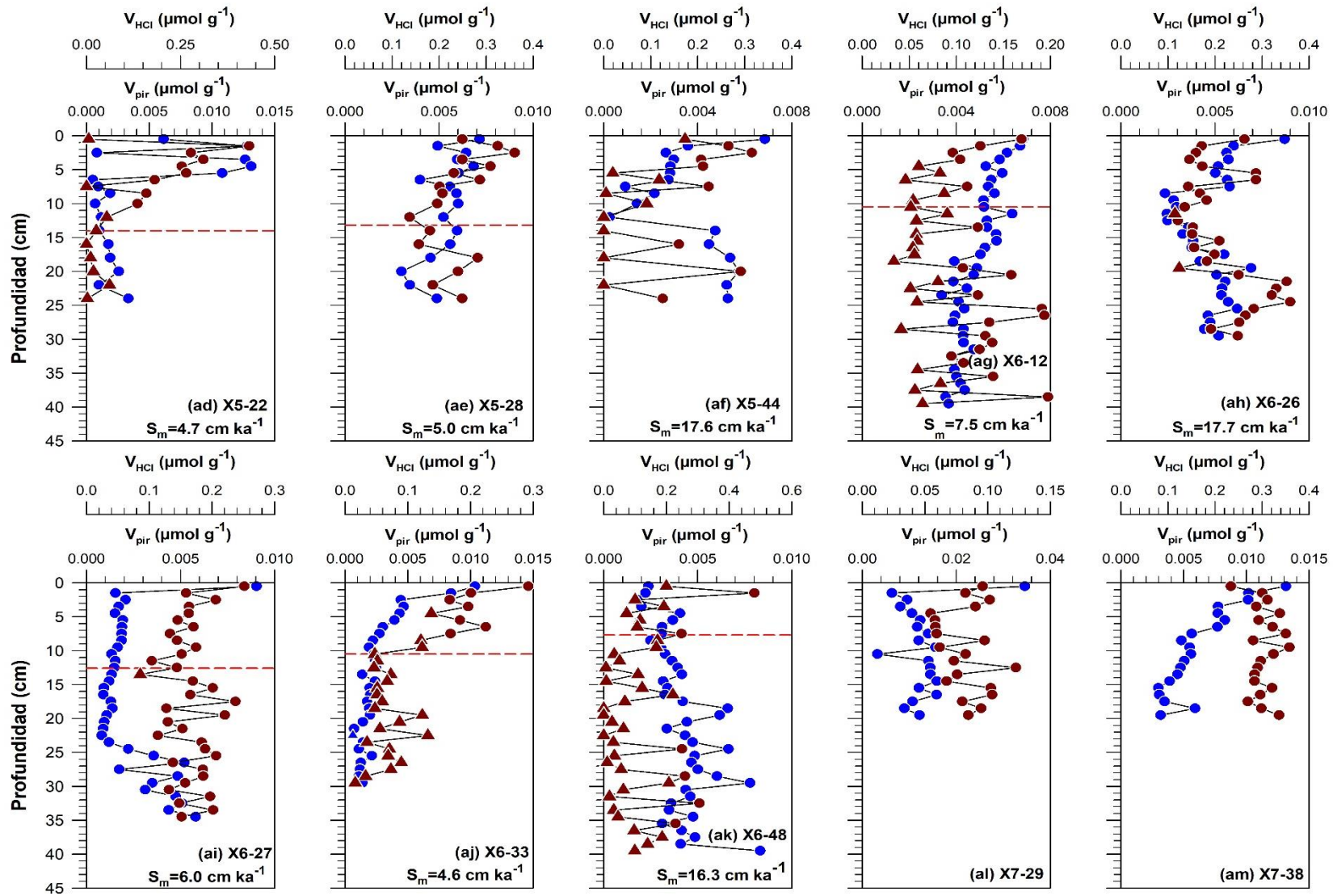


Figura 3.18. Continuación.

Las concentraciones promedio de V_{HCl} con relación a la profundidad del agua (Figura 3.19a) en general no mostraron tendencia alguna; sin embargo, se puede observar que las concentraciones de los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán y las estaciones anómalas presentaron los valores más bajos de V_{HCl} . Los valores bajos de los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán (Figura 3.19a) muy posiblemente reflejan la dilución producida por los carbonatos de calcio, lo que tendería a reducir las concentraciones de vanadio.

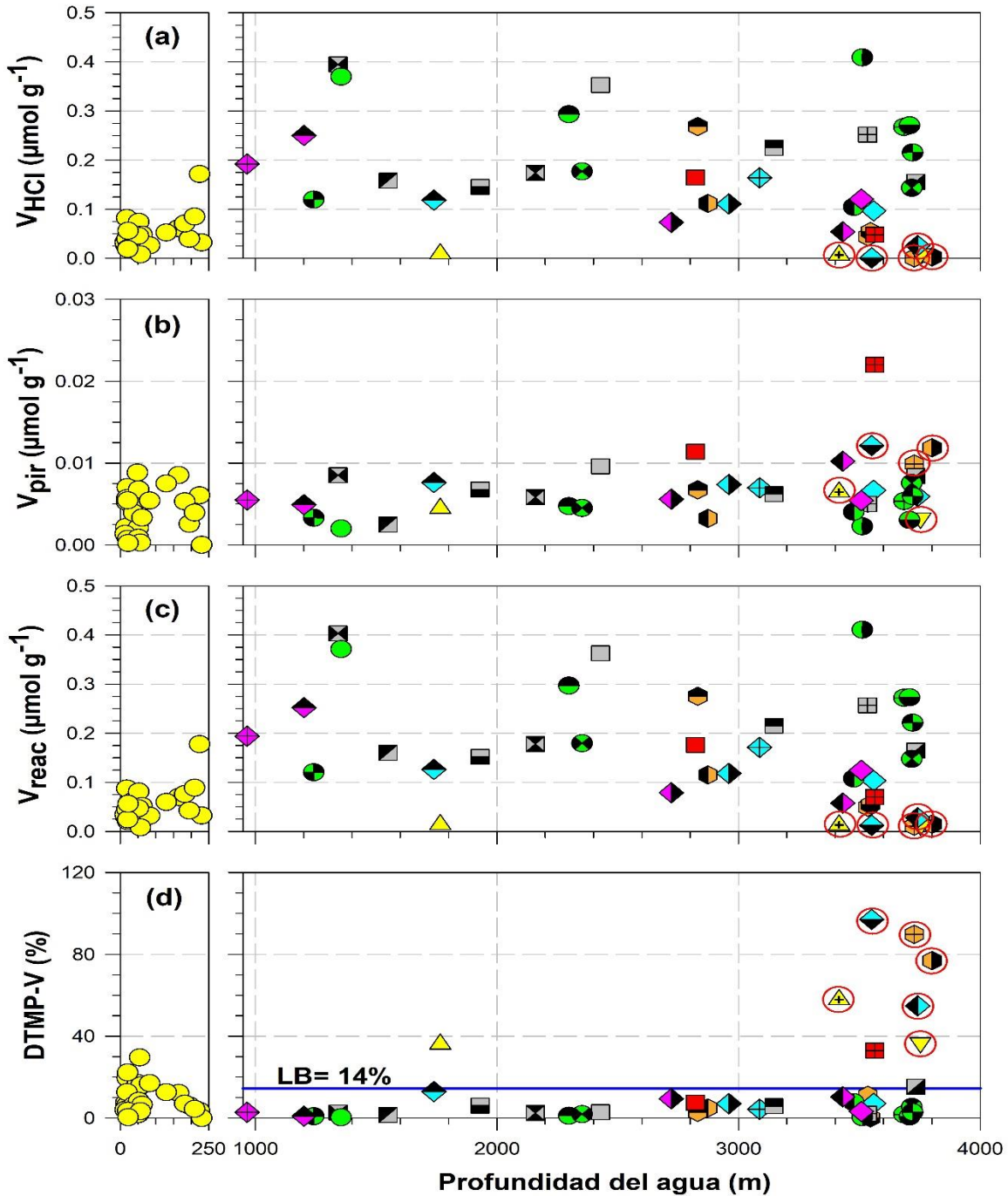


Figura 3.19. Valores promedio de los 40 núcleos sedimentarios y las 27 estaciones pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán en función de la profundidad del agua para: (a) fracción HCl (V_{HCl}), (b) fracción pirita (V_{pir}), (c) fracción reactiva (V_{reac}) y (d) grados de piritización de V (DTMP-V). Los círculos rojos que rodean a algunos símbolos señalan las estaciones anómalas establecidas por [García-Orozco \(2019\)](#), mientras que la línea azul continua en (d) representa el valor de la línea base (LB) para el Golfo de México. El significado de los símbolos es como en el de la [Figura 2.1](#).

La distribución espacial de V_{HCl} (Figura 3.20a y Figura 3.20b) muestra la existencia de tres zonas distintivas: zona (1) y (2) con concentraciones elevadas ($> 0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$) y localizadas al sur y al norte del área de estudio, mientras que la zona (3) se localiza en la parte central del GoM, presentando concentraciones bajas ($< 0.1 \mu\text{mol g}^{-1}$). De manera similar al caso del Cu_{HCl} , el área (3) posiblemente refleja la influencia de los sedimentos de la SSYP, los cuales tenderían a diluir las concentraciones de fondo del V_{HCl} encontradas en los sedimentos profundos del GoM y representados por las áreas (1) y (2). La distribución de los valores superficiales de V_{HCl} (Figura 3.20b) apoya esta hipótesis, ya que las menores concentraciones se registran sobre la Plataforma Continental de Yucatán. Es interesante observar que la mayoría de los sedimentos superficiales de la zona profunda ($> 950 \text{ m}$) poseen elevadas concentraciones ($> 0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$) en comparación con los valores promedio de la Plataforma Continental de Yucatán ($0.048 \pm 0.032 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3.10, Figura 3.20a).

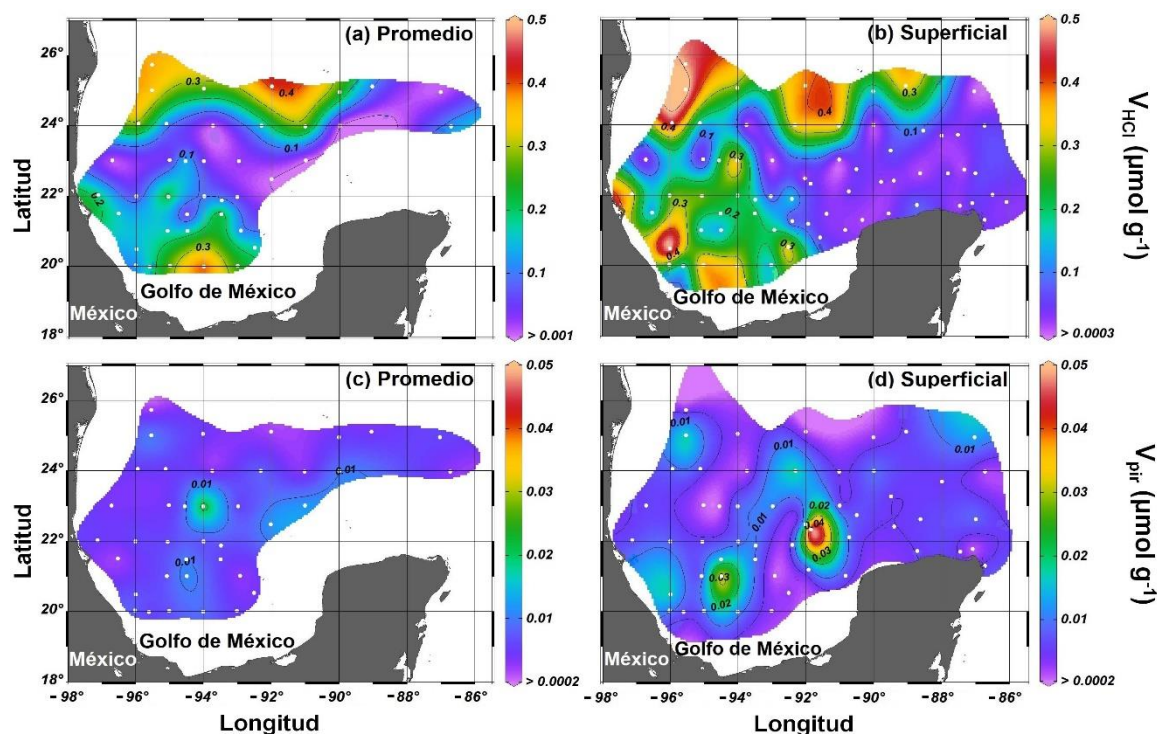


Figura 3.20. Distribución espacial de concentraciones (a) promedio y (b) superficiales de la fracción V_{HCl} , así como (c) promedio y (d) superficiales de V asociado a pirita (V_{pir}). Los promedios fueron calculados con base en la totalidad de las muestras de cada núcleo, mientras que para los valores superficiales se consideraron únicamente las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de cada núcleo, así como los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

Los flujos de masas de V_{HCl} (Figura 3.21; Tabla 3.5) tuvieron un promedio general de $(13 \pm 11) \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ($n = 26$) con un intervalo de 0.37×10^{-5} a $400 \times 10^{-5} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$. Estos datos nos dejan ver la variabilidad en flujos de V de esta fracción, considerando que la desviación estándar relativa representa el 85 % del promedio y el flujo máximo equivale a 1×10^3 veces el flujo mínimo. Dicha variabilidad puede ser adscrita a la incertidumbre asociada a las concentraciones de V_{HCl} ($0.17 \pm 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$; desviación estándar relativa = 82%) y, en mucho menor grado, a la variabilidad asociada a las tasas de acumulación de masas (MAR; $7.1 \pm 1.3 \text{ g cm}^{-2} \text{ka}^{-1}$; desviación estándar relativa = 18%), las cuales fueron obtenidas por medio de comunicación personal. La distribución espacial de los flujos de V_{HCl} (Figura 3.21) muestra tres zonas con flujos $> 0.0030 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$, dos localizadas al suroeste y norte de la Plataforma Continental de Yucatán y una situada en la parte occidental del GoM. Para el caso de las turbiditas, los valores obtenidos muestran que el V_{HCl} presenta una concentración neta que se encuentra por arriba del valor de fondo de los sedimentos profundos, con valores de $2.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (prisma 1) y $-0.17 \mu\text{mol g}^{-1}$ (prisma 2). Con base en estas concentraciones se pudo calcular que, dependiendo de la anchura que se considere de la turbidita, se transporta entre 7.1×10^4 a 2.8×10^5 ton de V_{HCl} . Estos valores indican que un evento turbidítico equivale de 28 a 114 años de acumulación de sedimento por procesos naturales de sedimentación.

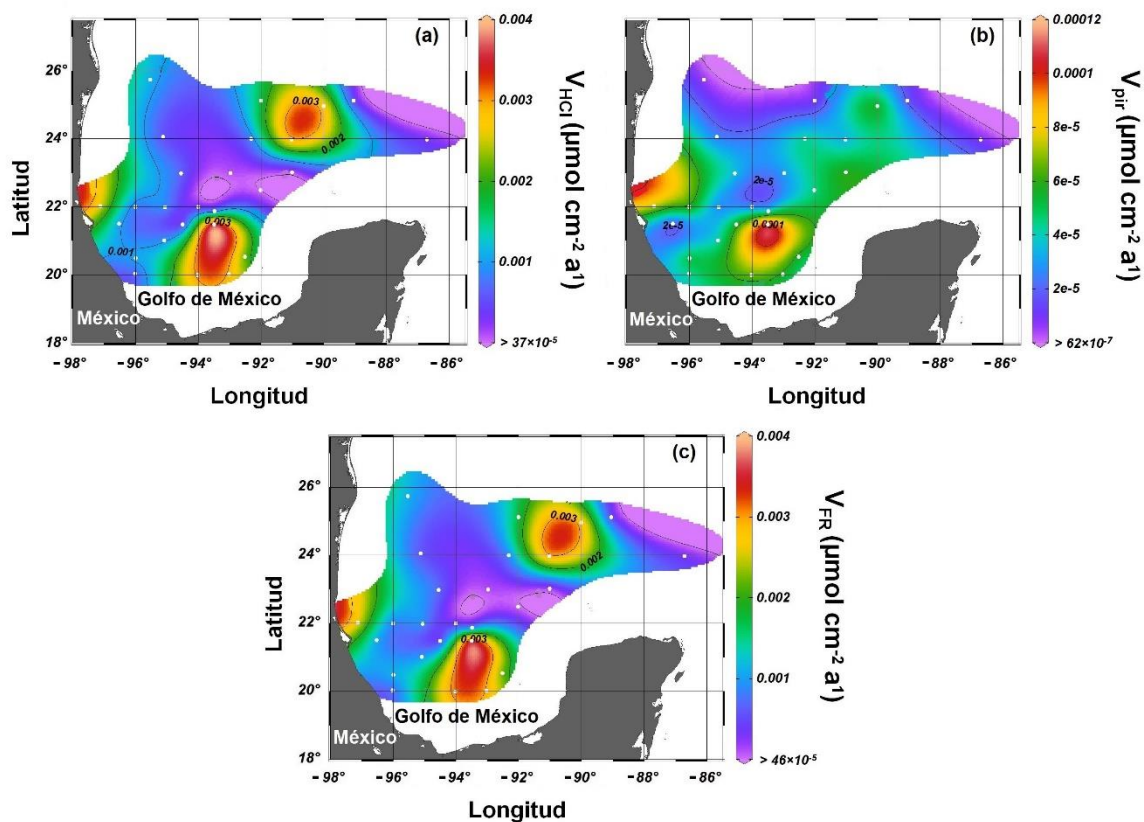


Figura 3.21. Distribución espacial de los flujos de masas para (a) fracción HCl (V_{HCl}), (b) fracción pirita (V_{pir}) y (c) fracción reactiva (V_{reac}). Los círculos blancos representan la localización de las estaciones de muestreo.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de los metales traza Fe, Mn, Cu y Ni de la fracción HCl de los sedimentos profundos del GoM no fueron estadísticamente diferentes (prueba de Tukey) a los reportados para la Plataforma y Pendiente continental del Golfo de México (e.g., [Figura 3.1](#)) por [Huerta-Díaz et al. \(2014\)](#), ambientes sedimentarios que son los más parecidos a los estudiados en este trabajo. Para el caso de las estaciones anómalas cuyos sedimentos provienen de sedimentos reducidos del Escarpe de Campeche transportados por eventos turbidíticos, sus valores fueron generalmente similares a otros ambientes del GoM con concentraciones reportadas de pirita elevadas (e.g., Baffin Bay, Green Canyon; [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)). Para el caso de los sedimentos de la Plataforma Continental de Yucatán, cuyas concentraciones de metales traza se encuentran diluidas por carbonato de calcio, tendieron a mostrar concentraciones menores a las de los sedimentos profundos del GoM. Sin embargo, las concentraciones de los sedimentos del SSYP fueron similares a algunos ambientes sedimentarios cuya producción de pirita está limitada por la disponibilidad de Fe reactivo, como sería el caso de Guerrero Negro ([Huerta-Díaz et al., 2011](#)) y las estaciones anómalas. No se tiene una explicación razonable para el comportamiento de Ni_{HCl} , cuyas concentraciones en SSYP fueron similares a las medidas en las estaciones profundas, aunque no se puede descartar la precipitación del Ni en forma de carbonato (e.g., [Isaacs, 1963](#); [Junuzović et al., 2019](#)). Adicionalmente, para el V_{HCl} no se tienen concentraciones de referencia, pero se estableció un intervalo de concentraciones de 0.0098 ± 0.047 (X2-2) a 0.409 ± 0.042 (X5-5) $\mu\text{mol g}^{-1}$, con un valor promedio de 0.17 ± 0.14 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para los sedimentos profundos del Golfo de México. Finalmente, se estableció que el orden de las concentraciones que presentaron los cinco metales estudiados que fue: $\text{Fe}_{\text{HCl}} > \text{Mn}_{\text{HCl}} > \text{Ni}_{\text{HCl}} > \text{Cu}_{\text{HCl}} > \text{V}_{\text{HCl}}$.

La gran mayoría de perfiles sedimentarios correspondientes a los diferentes metales traza en la fracción HCl no mostraron cambios importantes con la profundidad del sedimento ([Figuras 3.2, 3.6, 3.10, 3.14 y 3.18](#)), posiblemente debido a que los flujos de masas se han mantenido constantes con el tiempo y en ausencia de cambios redox importantes. Aquellos perfiles que mostraron disminución en sus concentraciones posiblemente fue a consecuencia de la solubilización reductiva de los oxihidróxidos de Fe y Mn (y metales traza asociados),

con una porción perdida hacia la columna de agua subyacente y otra transferida gradualmente a la fracción pirita. Sin embargo, la influencia de procesos de bioturbación en los perfiles sedimentarios no puede ser excluida.

El comportamiento exhibido por los diferentes metales conforme la profundidad del agua se incrementó (Figuras 3.3a, 3.7a, 3.11a, 3.15a, y 3.19a) no mostró patrones consistentes de comportamiento. En el caso del Fe_{HCl} , Mn_{HCl} y Ni_{HCl} (Figuras 3.3a, 3.7a y 3.15a) sus valores mostraron una ligera tendencia a disminuir con el aumento de la profundidad, al menos hasta los 3400 m aproximadamente. En contraste, el Cu_{HCl} aumentó y el V_{HCl} se mantuvo relativamente constante conforme la profundidad del agua se incrementó (Figuras 3.11a y 3.19a, respectivamente). Los decrementos con la profundidad del agua podrían ser explicados sencillamente por la disminución de los aportes terrígenos conforme se incrementa la distancia de las fuentes de aporte. Sin embargo, no se tiene una explicación razonable para el caso del Cu_{HCl} y el V_{HCl} . Finalmente, es interesante observar que las concentraciones de las estaciones anómalas fueron siempre las más bajas, posiblemente debido a la transferencia de metales traza de la fracción HCl a la pirita en los sedimentos del Escarpe de Campeche, los cuales fueron transportados a las partes profundas (> 3400 m) del GoM por eventos turbidíticos.

Las distribuciones espaciales superficiales mostraron que, para los cinco metales traza considerados, las menores concentraciones generalmente se presentaron en la SSYP (Figuras 3.4a, 3.8a, 3.12a, 3.16a y 3.20a), debido a su dilución por carbonato de calcio. En general y para la mayoría de los metales, se obtuvieron los valores más elevados en la zona norte y sur del GoM, mientras que las menores estuvieron localizadas cerca del Escarpe de Campeche. Para el caso particular del Ni_{HCl} (Figuras 3.16a), este elemento presentó un comportamiento uniforme con bajas concentraciones a lo largo de toda la zona de muestreo. Finalmente, los flujos de masas hacia los sedimentos (Figuras 3.5a, 3.9a, 3.13a, 3.17a y 3.21a) estuvieron en el siguiente orden: Fe_{HCl} ($0.57 \pm 0.50 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$) > Mn_{HCl} ($0.19 \pm 0.16 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$) > Ni_{HCl} ($28 \pm 20 \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$) > Cu_{HCl} ($18 \pm 13 \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$) > V_{HCl} ($13 \pm 11 \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$). Los flujos de masas más elevados se presentaron consistentemente en las porciones oeste, norte y sur del GoM para los cinco elementos considerados en la fracción HCl (Figuras 3.5a, 3.9a, 3.13a, 3.17a y 3.21a). La presencia de estas tres zonas puede ser

atribuida fundamentalmente a aportes fluviales. Finalmente, los procesos turbidíticos pueden potencialmente producir déficits de Me_{HCl} que van de -1.6×10^7 a -4.1×10^6 ton (Fe_{HCl}) a -5.3×10^4 a -1.3×10^4 ton (Cu_{HCl}). El único elemento que presentó aportes importantes de masa fue el V_{HCl} , con valores entre 7.1×10^4 a 2.8×10^5 ton. Las magnitudes de transporte de masas obtenidas muestran la importancia que pueden tener los eventos turbidíticos en la química de metales traza, al menos para el caso de los sedimentos profundos del Golfo de México.

CAPÍTULO IV

FRACCIÓN PIRITA

Introducción

Los sedimentos marinos se componen por diversos elementos reactivos (e.g., materia orgánica, monosulfuros de hierro, pirita) y no reactivos (e.g., arcillas como clorita, mica, smectita), al menos durante los procesos de diagénesis temprana. La fracción operacionalmente definida en este trabajo como pirita se encuentra conformada por algunas de las fases anteriormente mencionadas (pirita y materia orgánica) y metales traza asociados (Huerta-Diaz et al., 1990, 2011, 2014). Sin embargo, considerando que para sedimentos profundos (>950 m) la calidad y cantidad de materia orgánica es muy baja (Froelich, 1979), se considerará que esta fracción representa únicamente a la pirita sedimentaria.

La pirita es uno de los principales minerales autigénicos que se encuentran en los sedimentos marinos anóxicos-sulfídicos (Berner, 1981). Su formación es el resultado de la solubilización reductiva de los oxihidróxidos de Fe, en donde el Fe^{2+} resultante se combina con el H_2S producido por el proceso de reducción de sulfato, durante el cual se oxida a la materia orgánica (MO) sedimentaria utilizando a los oxihidróxidos de Fe como agentes oxidantes y fuente de energía (Berner, 1983). Es importante mencionar que el producto inicial de la reacción anterior no siempre es pirita la fase mineral resultante, sino que también pueden producirse monosulfuros de hierro metaestables (e.g., mackinawita, pirrotita), los cuales eventualmente se transforman en pirita (Berner, 1984). La cantidad de pirita que llegue a formarse en un ambiente marino depende de sus características redox (e.g., óxico, anóxico no sulfídico, anóxico sulfídico; Berner, 1981; Huerta-Diaz y Morse, 1992) y de la disponibilidad de materia orgánica lábil, Fe reactivo y azufre (generalmente en forma de sulfato). Como se discutió anteriormente, la pirita puede llegar a ser un sumidero de elementos traza (e.g., Cu, Mn, Ni; Boulegue et al., 1981; Huerta-Diaz y Morse, 1992; Huerta-Diaz et al., 1998), posiblemente a través del reemplazo isomórfico de los metales en la estructura de la pirita (Stumm y Morgan, 1981; Huerta-Diaz y Morse, 1992). La formación de pirita se da principalmente en sedimentos costeros, en donde las tasas de sedimentación son elevadas (mm a cm por año) y la MO es abundante y reactiva. Estas características

promueven los procesos de oxidación de la MO y la reducción de los oxihidróxidos de Fe y del sulfato. En contraste, con las presentes en sedimentos profundos, en donde la producción de pirita llega a estar limitada por la disponibilidad de materia orgánica (Berner, 1970; Jørgensen y Kasten, 2006; Hoehler y Jørgensen, 2013). En la actualidad existen diversos estudios publicados que reportan el comportamiento y valores de las concentraciones de metales traza asociados a la fracción pirita para diferentes ambientes sedimentarios (e.g., Huerta Díaz y Morse, 1992, Otero et al., 2003, Diaz de Alba et al., 2016), los cuales serán discutidos para cada uno de los metales estudiados en este trabajo (Fe, Mn, Cu, Ni y V). Adicionalmente, y al igual que en el capítulo tres, se analizará el comportamiento de estos metales asociados a la fracción operacionalmente definida como pirita en los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM). Finalmente, se realizará un análisis de la distribución horizontal y vertical de los metales traza asociados a la pirita y la magnitud de sus flujos ocasionados por procesos de sedimentación y por eventos turbidíticos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hierro asociado a la fracción pirita

Los valores de concentración promedio obtenidos de Fe_{pir} (excluyendo a las estaciones anómalas) de cada uno de los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos clasificados como “no perturbados” del GoM (Tabla 3.1) se presentaron en el intervalo de $0.117 \pm 0.088 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X4-31) a $2.4 \pm 1.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-43), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $1.53 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 691$). La variabilidad de estos valores fue únicamente de $\pm 40\%$, valor relativamente bajo si se considera el área geográfica cubierta por los núcleos recolectados (Figura 2.1), lo cual sugiere que la distribución de este mineral es relativamente homogénea en este ambiente sedimentario. Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP) mostraron una concentración promedio de Fe_{pir} ($0.33 \pm 0.50 \mu\text{mol g}^{-1}$), aproximadamente cinco veces menor que la de los sedimentos profundos del GoM ($1.53 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esta diferencia estadísticamente significativa ($t = 0.27$, $p > 0.05$; Figura 4.1a) puede ser adscrita a que los sedimentos de la SSYP se encuentran diluidos por carbonatos, lo que ocasiona la presencia de concentraciones más bajas de Fe reactivo y, por ende, limitación en la formación de Fe_{pir} (Berner, 1966; Raiswell y Canfield, 1998). Para el caso especial de las concentraciones consideradas como no perturbadas (estaciones X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44 y X3-47) establecidas por García-Orozco (2019), sus concentraciones de Fe_{pir} estuvieron en el intervalo $0.75 \pm 0.35 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-10) a $3.17 \pm 0.74 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-47), con un promedio de $2.3 \pm 1.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 79$). Este promedio es estadísticamente diferente ($t = 0.0021$, $p > 0.05$) al obtenido para los sedimentos profundos clasificados como “no perturbados” ($1.53 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$), como se puede observar en la Figura 4.1a. Este comportamiento puede ser atribuido a que la mayoría de las estaciones anómalas son producto de eventos turbidíticos, cuyos sedimentos se originan en el Escarpe de Campeche. Esta zona se caracteriza por tener sedimentos reducidos, los cuales tienden a estar más enriquecidos en pirita diagenética (García-Orozco, 2019). Si comparamos las concentraciones de las anomalías ($2.3 \pm 1.2 \mu\text{mol g}^{-1}$) con las de los sedimentos de la SSYP ($0.33 \pm 0.50 \mu\text{mol g}^{-1}$), podemos observar que los valores anómalos son siete veces mayores

que los de la plataforma. Esta diferencia significativa ($t = 0.0023$, $p > 0.05$; [Figura 4.1a](#)) puede ser adscrita a la baja concentración de Fe_{pir} producto de la dilución por carbonatos ([Berner, 1966](#); [Raiswell y Canfield, 1998](#)).

Los valores obtenidos en este estudio muestran que los sedimentos profundos del GoM presentaron concentraciones promedio ($1.53 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$) similares a los sedimentos de la Plataforma Continental del Golfo de México ($12 \pm 18 \mu\text{mol g}^{-1}$, PyP-GoM; [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)) y los sedimentos profundos del Golfo de México ($1.61 \pm 0.84 \mu\text{mol g}^{-1}$, Prof.-GoM; [García-Orozco, 2019](#)), debido fundamentalmente a la elevada dispersión de estas concentraciones ($\pm 150\%$). De esta manera, prácticamente todas las concentraciones de Fe_{pir} reportadas en la literatura, para sedimentos relativamente someros del GoM, fueron mayores que las obtenidas para los sedimentos profundos, como son los casos de Orca Basin ($7.9 \pm 5.0 \mu\text{mol g}^{-1}$, OrB-GoM; [Huerta Díaz y Morse, 1992](#)), Delta de los ríos Atchafalaya y Mississippi ($12.6 \pm 6.8 \mu\text{mol g}^{-1}$, ABMD-GoM; [Huerta Díaz y Morse, 1992](#)) y Green Canyon ($74 \pm 42 \mu\text{mol g}^{-1}$, GC-GoM; [Huerta Díaz y Morse, 1992](#)). Estos resultados son razonables para sedimentos profundos en donde se esperarían valores bajos de Fe_{pir} debido a la limitación en su producción ocasionada por los bajos contenidos de MO. Para el caso de concentraciones de Fe_{pir} reportadas para ambientes sedimentarios externos al GoM ([Tabla 4.1](#), [Figura 4.1a](#)), las concentraciones de este estudio fueron similares únicamente a la estación 2 de la Bahía San Simón en España ($1.31 \pm 0.75 \mu\text{mol g}^{-1}$, BSS-E2 [Álvarez-Iglesia y Rubio, 2009](#)). Excepto por el caso anterior, todas las concentraciones reportadas para ambientes externos al GoM fueron mayores que las obtenidas para los sedimentos profundos ([Tabla 4.1](#), [Figura 4.1a](#)). Algunos ejemplos: el puerto de Santa Rosalía ($54 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR2-GoC; [Huerta-Diaz et al., 2014](#)), rada portuaria del Sauzal ($49 \pm 23 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Diaz de Alba et al., 2016](#)) y rada portuaria de Ensenada ($32 \pm 20 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Diaz de Alba et al., 2016](#)). Los valores elevados del primer ambiente son una consecuencia de las elevadas concentraciones de Fe_{pir} presentes en esta zona minera cuyos minerales son de origen hidrotermal y, por consiguiente, presentan elevadas concentraciones de sulfuros de Fe ([Huerta-Diaz et al., 2014](#)). Los otros dos ambientes representan radas portuarias, las cuales son zonas de baja energía y elevada productividad orgánica y, por consiguiente, elevada producción de pirita ([Diaz de Alba et al., 2016](#)).

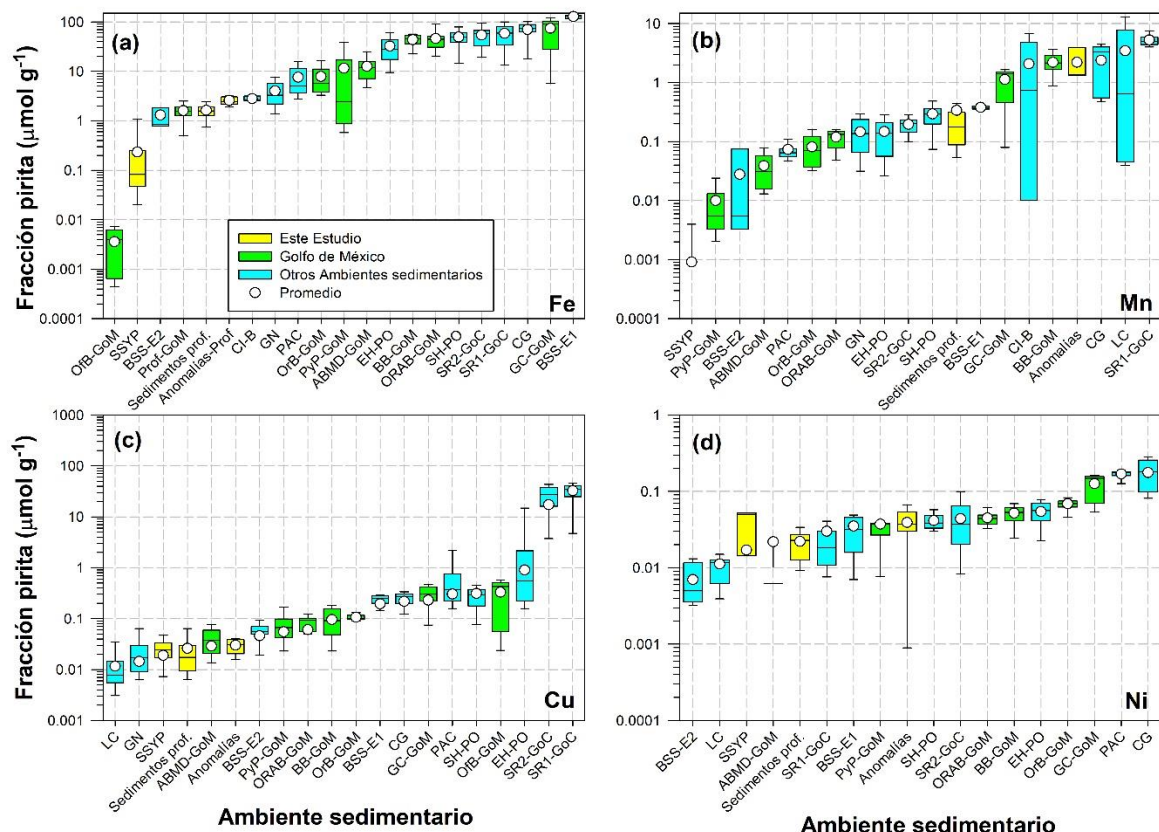


Figura 4.1. Diagrama de cajas y bigotes que expresa la mediana (línea en medio de la caja), primer tercer cuartil (extremos inferior y superior de la caja, respectivamente) y el valor mínimo y máximo (bigote inferior y superior, respectivamente) para los metales: (a) Fe, (b) Mn, (c) Cu y (d) Ni de los sedimentos profundos, anomalías y SSYP del GoM (cajas amarillas) en relación a otros valores reportados para esta región (cajas verdes) y para otras zonas geográficas fuera del GoM (cajas azules). Datos de Offatts Bayou, Texas (OfB-GoM; Cooper y Morse, 1996), puertos de Ensenada y El Sauzal (EH-PO y SH-PO, respectivamente; Diaz de Alba et al., 2016), Puerto de Santa Rosalía, Baja California Sur (SR1-GoC y SR2-GoC, respectivamente; Huerta-Diaz et al., 2014), Atchafalaya Bay-Mississippi Delta, Baffin Bay, Atchafalaya-organic rich, Green Canyon, Orca Basin y Plataforma y Pendiente Continental del Golfo de México (ABMD-GoM, BB-GoM, ORAB-GoM, GC-GoM, OrB-GoM y PyP-GoM, respectivamente; Huerta-Diaz y Morse, 1992), Cuenca Cariaco (CB-CS; Lyons et al., 2003), costa del Pacífico de Baja California (PAC; Nava-López y Huerta-Diaz, 2001), Guerrero Negro (GN; Huerta-Diaz et al., 2011), Cuenca Guaymas (CG; Otero et al., 2003), Bahía San Simón, España (BSS-E1 y BSS-E2; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008 y 2009, respectivamente), Lago Clearwater, Canadá (LC; Huerta-Diaz, et al., 1998), Isla Cardoso, Brasil (CI-B; Otero et al., 2014). Para la descripción de los diferentes ambientes sedimentarios, ver Tabla 3.3. Los valores de cada ambiente fueron arreglados en orden creciente de acuerdo a sus concentraciones promedio (símbolos blancos). Es importante mencionar que para el caso del V no se han reportado valores para la fracción pirita.

Tabla 4.1. Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de Cu, Mn, Ni y Fe asociados a la fracción pirita medidas en este trabajo comparadas con las reportadas por otros autores (R) para los ambientes sedimentarios mostrados en la [Tabla 3.3](#). ND = no disponible.

Cu ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Ambientes sedimentarios	R
0.026 $\pm$ 0.028	0.27 $\pm$ 0.39	0.022 $\pm$ 0.013	1.52 $\pm$ 0.60	1 (Sedimentos-prof.)	(1)
0.13 $\pm$ 0.54	0.013 $\pm$ 0.016	0.0174 $\pm$ 0.0086	0.33 $\pm$ 0.50	2 (SSYP)	(1)
ND	ND	ND	1.61 $\pm$ 0.84	3 (Prof.-GoM)	(2)
0.029 $\pm$ 0.015	0.039 $\pm$ 0.026	0.022 $\pm$ 0.010	12.6 $\pm$ 6.8	4 (ABMD-GoM)	(3)
0.095 $\pm$ 0.057	2.20 $\pm$ 0.97	0.052 $\pm$ 0.016	43 $\pm$ 12	5 (BB-GoM)	(3)
0.33 $\pm$ 0.22	ND	ND	0.016 $\pm$ 0.030	6 (OfB-GoM)	(4)
0.055 $\pm$ 0.024	0.010 $\pm$ 0.010	0.037 $\pm$ 0.022	12 $\pm$ 18	7 (PyP-GoM)	(3)
0.106 $\pm$ 0.018	0.081 $\pm$ 0.051	0.068 $\pm$ 0.014	7.9 $\pm$ 5.0	8 (OrB-GoM)	(3)
0.230 $\pm$ 0.067	1.13 $\pm$ 0.60	0.126 $\pm$ 0.043	74 $\pm$ 42	9 (GC-GoM)	(3)
0.061 $\pm$ 0.014	0.119 $\pm$ 0.047	0.045 $\pm$ 0.011	46 $\pm$ 23	10 (ORAB-GoM)	(3)
0.9 $\pm$ 1.3	0.15 $\pm$ 0.10	0.054 $\pm$ 0.020	32 $\pm$ 20	11 (EH-PO)	(6)
0.31 $\pm$ 0.15	0.29 $\pm$ 0.15	0.041 $\pm$ 0.012	49 $\pm$ 23	12 (SH-PO)	(6)
17 $\pm$ 11	0.196 $\pm$ 0.065	0.044 $\pm$ 0.032	54 $\pm$ 25	13 (SR2-GoC)	(7)
0.303 $\pm$ 0.037	0.073 $\pm$ 0.035	0.169 $\pm$ 0.022	12 $\pm$ 18	14 (PAC)	(8)
0.218 $\pm$ 0.079	2.4 $\pm$ 1.8	0.176 $\pm$ 0.084	70 $\pm$ 28	15 (CG)	(9)
0.014 $\pm$ 0.014	0.146 $\pm$ 0.093	0.00 $\pm$ 0.00	4.0 $\pm$ 2.1	16 (GN)	(10)
32 $\pm$ 13	5.3 $\pm$ 1.3	0.030 $\pm$ 0.016	58 $\pm$ 29	17 (SR1-GoC)	(7)
0.0116 $\pm$ 0.0058	3.5 $\pm$ 5.0	0.0112 $\pm$ 0.0037	ND	18 (LC)	(11)
ND	2.1 $\pm$ 2.8	ND	2.80 $\pm$ 0.33	19 (CI-B)	(12)
0.194 $\pm$ 0.016	0.380 $\pm$ 0.024	0.0351 $\pm$ 0.0056	128 $\pm$ 11	20 (BSS-E1)	(13)
0.046 $\pm$ 0.051	0.028 $\pm$ 0.041	0.0070 $\pm$ 0.0054	1.31 $\pm$ 0.75	21 (BSS-E2)	(14)

(1) Este trabajo, (2) García-Orozco (2019), (3) Huerta Díaz y Morse (1992), (4) Cooper y Morse (1996), (6) Diaz de Alba et al. (2016), (7) Huerta-Diaz et al. (2014), (8) Nava-López y Huerta-Diaz (2001), (9)), (10) Huerta-Diaz y Morse (2011), (11) Huerta-Diaz y Morse (1998), (12) Otero et al. (2014), (13) Álvarez-Iglesia y Rubio (2008), (14) Álvarez-Iglesia y Rubio (2009).

Los 40 perfiles sedimentarios de Fe_{pir} (Figura 3.2) presentaron esencialmente tres comportamientos diferentes. En el primero, que se presentó en cinco perfiles (X2-24, X3-43, X4-31, X5-11 y X6-27; Figuras 3.2i, l, r, aa y ai, respectivamente), las concentraciones disminuyeron con la profundidad del sedimento, posiblemente debido a la baja o prácticamente nula presencia de MO lábil. En el caso del segundo comportamiento, las concentraciones de Fe_{pir} aumentaron con la profundidad del sedimento (e.g., X1-3 y X1-36; Figuras 3.2a y d, respectivamente), posiblemente debido a que en dichas estaciones se observa una transferencia gradual de la fracción HCl a la pirítica. Finalmente, en los 33 perfiles restantes, las concentraciones de Fe_{pir} permanecieron relativamente constantes con la profundidad, posiblemente debido a que no hay cambios redox importantes conforme se incrementa la profundidad del sedimento, debido posiblemente a sus bajas tasas de aportes de MO lábil. Betts y Holland (1991) reportaron que, en general, las tasas de aportes de carbono orgánico se encuentran alrededor de $0.0020 - 11 \text{ g}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (profundidad $> 1000 \text{ m}$), mientras que para sedimentos costeros son de alrededor de $2.4-48 \text{ g}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (profundidad $< 1000 \text{ m}$).

Las concentraciones promedio de Fe_{pir} (Figura 3.3b) en general se mantuvieron constantes conforme la profundidad del agua se incrementó, comportamiento esperado con base en la baja cantidad y calidad de la MO presente en los sedimentos profundos del GoM (Froelich, 1979). Sin embargo, a partir de $\sim 3,400 \text{ m}$ las concentraciones de Fe_{pir} de algunas de las estaciones muestran valores elevados, los cuales corresponden a la mayoría de las estaciones anómalas (X1-33, X3-44 y X3-47). Es importante mencionar que, si comparamos el comportamiento de las estaciones anómalas correspondientes a la fracción HCl con las obtenidas en la pirítica, se puede observar que se comportan de manera inversa, sugiriendo que para estas estaciones existe una transferencia gradual de la fracción HCl a la pirítica. Para el caso de la Plataforma Continental de Yucatán, sus concentraciones de Fe_{pir} no presentaron tendencia alguna, posiblemente como consecuencia de la poca variabilidad en la profundidad del agua ($14 - 230 \text{ m}$, Tabla 2.2) y también en el aporte de materia orgánica. Finalmente, es conveniente observar que en esta zona se presentó una gran dispersión de datos ($0.33 \pm 0.50 \mu\text{mol g}^{-1}$), con valores de Fe_{pir} en el intervalo de $0.011 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $1.58 \mu\text{mol g}^{-1}$ y desviación estándar relativa de 152% (Tabla 3.1).

Las distribuciones espaciales de Fe_{pir} (Figura 3.4c y 3.4d) mostraron las mayores concentraciones ($> 2 \mu\text{mol g}^{-1}$) cerca del Escarpe de Campeche y centro-sur del GoM. Dichas áreas coinciden con los valores bajos de Fe_{HCl} (Figura 3.4a y 3.4b), lo cual de nuevo sugiere la existencia de una transferencia activa de hierro de la fracción HCl a la pirítica. Para el caso de la Plataforma Continental de Yucatán (Figura 3.4d), sus sedimentos presentaron las concentraciones más bajas de Fe_{pir} de prácticamente todo el GoM, resultado esperado debido a su composición elevada de CaCO_3 .

Los flujos de masas de Fe en la fracción pirita presentaron un promedio general de $0.0121 \pm 0.0077 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ($n = 26$), con un intervalo de 0.00080 a $0.0343 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Figura 3.5b; Tabla 4.2). Estos resultados sugieren una regular variabilidad en los flujos de Fe_{pir} hacia los sedimentos considerando que la desviación estándar relativa del flujo promedio representa $\pm 64\%$ del promedio, aunque el flujo máximo equivale a 43 veces el flujo mínimo. Esta variabilidad se refleja en la distribución espacial de los flujos de Fe_{pir} (Figura 3.5b), en donde se puede observar que, en general, se presentan dos zonas localizadas al sur de la Plataforma Continental de Yucatán con flujos $> 0.02 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Adicionalmente, se calculó la masa de Fe_{pir} enterrada anualmente en los sedimentos de la zona profunda del GoM, la cual representa $(2.6 \pm 1.6) \times 10^4 \text{ ton a}^{-1}$ (Tabla 3.6). Este flujo de enterramiento fue obtenido utilizando un área de sedimentos profundos equivalente a $3.7 \times 10^5 \text{ km}^2$ y el flujo promedio de Fe_{pir} ($0.0121 \pm 0.0077 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$), determinado previamente (la manera en la que se determinó el área de los sedimentos profundos se explicó previamente en el capítulo 2). Para el caso de las turbiditas, la cantidad de masa transportada muestra que el Fe_{pir} presenta una concentración neta por arriba del valor de fondo de los sedimentos profundos, con valores de $1.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ (prisma 1) y $0.52 \mu\text{mol g}^{-1}$ (prisma 2). Con base en estas concentraciones se pudo calcular que, dependiendo de la anchura que se considere para la turbidita (e.g., Kraal et al., 2019, Yucel et al., 2010, Elmore et al., 1979), se transportan entre 6.4×10^4 y $2.5 \times 10^5 \text{ ton}$ (para detalles, ver capítulo 2). Este intervalo de valores permite calcular que un evento turbidítico equivale a 2 a 10 años de acumulación de Fe_{pir} en los sedimentos profundos del GoM por procesos naturales de sedimentación.

Tabla 4.2. Flujos promedio (± 1 desviación estándar) para cada una de las estaciones profundas (>950 m) del Golfo de México para los metales (Me) Fe, Cu, Mn, Ni y V, asociados a la fracción operacionalmente definida como piritita (Me_{pir}), correspondientes a los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-6 (X1 a X6). ND = No detectado.

Estación	$\text{Fe}_{\text{pir}} \times 10^{-2}$	$\text{Cu}_{\text{pir}} \times 10^{-3}$	$\text{Mn}_{\text{pir}} \times 10^{-3}$	$\text{Ni}_{\text{pir}} \times 10^{-4}$	$\text{V}_{\text{pir}} \times 10^{-4}$
$(\mu\text{mol cm}^{-2}\text{a}^{-1})$					
X5-1	0.5 $\pm$ 7.9	0.032 $\pm$ 0.052	510 $\pm$ 22	0.575 $\pm$ 0.056	0.062 $\pm$ 0.016
X5-5	67 $\pm$ 12	0.034 $\pm$ 0.078	136 $\pm$ 24	143 $\pm$ 57	0.093 $\pm$ 0.057
X4-7	1.53 $\pm$ 0.36	157 $\pm$ 51	148 $\pm$ 51	1.9 $\pm$ 3.4	58 $\pm$ 30
X5-8	0.64 $\pm$ 0.13	0.085 $\pm$ 0.044	130 $\pm$ 27	126 $\pm$ 20	0.166 $\pm$ 0.074
X6-12	67 $\pm$ 20	0.075 $\pm$ 0.057	60 $\pm$ 74	107 $\pm$ 21	0.260 $\pm$ 0.062
X4-14	84 $\pm$ 28	0.088 $\pm$ 0.036	115 $\pm$ 64	44 $\pm$ 15	44 $\pm$ 19
X5-15	0.0148 $\pm$ 0.0033	0.082 $\pm$ 0.013	68 $\pm$ 19	349 $\pm$ 56	34 $\pm$ 13
X5-18	0.086 $\pm$ 0.031	0.022 $\pm$ 0.012	0.71 $\pm$ 0.23	0.5 $\pm$ 3.0	0.089 $\pm$ 0
X5-22	73 $\pm$ 18	0.085 $\pm$ 0.034	141 $\pm$ 64	203 $\pm$ 87	38 $\pm$ 15
X3-44	122 $\pm$ 30	0.0128 $\pm$ 0.040	201 $\pm$ 40	66 $\pm$ 12	0.302 $\pm$ 0.097
X3-47	117 $\pm$ 27	0.0138 $\pm$ 0.026	0.015 $\pm$ 0.049	53 $\pm$ 14	45 $\pm$ 24
X1-33	146 $\pm$ 68	0.0201 $\pm$ 0.065	52 $\pm$ 40	251 $\pm$ 52	59 $\pm$ 33
X6-26	290 $\pm$ 69	69 $\pm$ 52	0.19 $\pm$ 0.18	4.1 $\pm$ 1.3	76 $\pm$ 25
X6-27	165 $\pm$ 52	42 $\pm$ 41	0.004 $\pm$ 0.011	328 $\pm$ 73	62 $\pm$ 12
X5-28	81 $\pm$ 16	0.047 $\pm$ 0.041	0.10 $\pm$ 0.19	0.82 $\pm$ 0.23	0.274 $\pm$ 0.069
X3-7	85 $\pm$ 16	0.080 $\pm$ 0.020	127 $\pm$ 51	0.52 $\pm$ 0.47	0.260 $\pm$ 0.039
X3-43	110 $\pm$ 85	0.098 $\pm$ 0.038	99 $\pm$ 48	ND	0.333 $\pm$ 0.072
X4-31	0.80 $\pm$ 0.60	14 $\pm$ 10	196 $\pm$ 78	73 $\pm$ 21	17 $\pm$ 16
X6-33	73 $\pm$ 18	0.0153 $\pm$ 0.085	109 $\pm$ 68	119 $\pm$ 29	56 $\pm$ 12
X4-34	0.034 $\pm$ 0.011	70 $\pm$ 60	0.67 $\pm$ 0.48	3.1 $\pm$ 1.0	111 $\pm$ 64
X3-38	95 $\pm$ 12	0.0103 $\pm$ 0.045	0.008 $\pm$ 0.026	681 $\pm$ 0.46	0.405 $\pm$ 0.087
X4-40	122 $\pm$ 25	30 $\pm$ 40	0.33 $\pm$ 0.19	138 $\pm$ 29	52 $\pm$ 26

Tabla 4.2. Continuación.

Estación	$\text{Fe}_{\text{pir}} \times 10^{-2}$	$\text{Cu}_{\text{pir}} \times 10^{-3}$	$\text{Mn}_{\text{pir}} \times 10^{-3}$	$\text{Ni}_{\text{pir}} \times 10^{-4}$	$\text{V}_{\text{pir}} \times 10^{-4}$
	$(\mu\text{mol cm}^{-2}\text{a}^{-1})$				
X5-44	188±61	44±27	0.30±0.31	483±93	56±16
X3-46	115±27	0.085±0.044	0.007±0.017	72±13	42±13
X4-47	165±27	25±24	0.28±0.20	99±45	66±25
X6-48	219±52	62±45	0.19±0.15	4.6±1.3	58±19
Promedio	0.0121±0.0077	20±20	2.7±3.2	$(17 \pm 14) \times 10^{-3}$	42±24
Intervalo	0.00080-0.0343	$(0.22-7.03) \times 10^{-4}$	0.51-14.6	$(0-483) \times 10^{-3}$	$(0.062-1.11) \times 10^{-4}$

Manganeso asociado a la fracción pirita

Los valores promedio de Mn_{pir} (sin incluir a las estaciones anómalas) de cada uno de los 32 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos no perturbados del GoM (Tabla 3.7) se presentaron en el intervalo $0.061 \pm 0.017 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X5-15) a $0.42 \pm 0.24 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X4-40), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $0.27 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 659$). Es interesante observar que la variabilidad de estas concentraciones fue del $\pm 141\%$, lo que indica que las concentraciones de Mn_{pir} no son muy homogéneas en este tipo de sedimentos. Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP) mostraron una concentración promedio de Mn_{pir} ($0.013 \pm 0.016 \mu\text{mol g}^{-1}$) ~20 veces menor que la de los sedimentos profundos del GoM ($0.27 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esta diferencia estadística ($t = 2.4 \times 10^{-8}$, $p > 0.05$; Figura 4.1b), como ya se ha mencionado anteriormente, puede ser atribuida a la baja disponibilidad de Fe y Mn en estos sedimentos ocasionada por su pérdida a la columna de agua en sus estados reducidos (Fe^{2+} y Mn^{2+}) por procesos difusivos. Para el caso especial de las concentraciones consideradas como anómalas, de manera tentativa se consideraron las estaciones X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44 y X3-47, establecidas por García-Orozco (2019). Sin embargo, se identificaron dos estaciones anómalas adicionales (X3-38 y X3-46) únicamente en la fracción pirita, por medio de un análisis de rango intercuartil (IQR). Las concentraciones de Mn_{pir} en estas estaciones estuvieron en el intervalo $0.092 \pm 0.034 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-31) a $4 \pm 13 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-47), con un promedio general final para las ocho estaciones de $0.9 \pm 5.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 110$).

La concentración promedio de Mn_{pir} obtenida en este estudio (Figura 4.1b; Tabla 4.1) para los sedimentos profundos del GoM ($0.27 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$) fue similar únicamente a las de los sedimentos enriquecidos en materia orgánica de Atchafalaya Bay y a los de Orca Basin (0.119 ± 0.047 y $0.081 \pm 0.051 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Huerta Díaz y Morse, 1992), dentro del GoM. Sin embargo, estudios realizados en áreas como Baffin Bay y Green Canyon (2.20 ± 0.97 y $1.13 \pm 0.60 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Huerta Díaz y Morse, 1992), reportaron concentraciones considerablemente mayores en comparación con las obtenidas para los sedimentos profundos. Para ambos ambientes se ha reportado una elevada producción de pirita, en el caso de Baffin Bay es el resultado de su elevada productividad orgánica, mientras

que en Green Canyon el derrame natural de petróleo para la reducción de sulfato (Huerta Díaz y Morse, 1992), promueve la formación del mineral. En lo que se refiere a concentraciones menores en comparación a la de los sedimentos profundos del GoM, se tienen las áreas de la Plataforma Continental del Golfo de México y el Delta del Atchafalaya Bay-Mississippi (0.010 ± 0.010 y $0.039 \pm 0.026 \mu\text{mol g}^{-1}$, PyP-GoM y ABMD-GoM, respectivamente; Huerta Díaz y Morse, 1992), posiblemente debido a que en estos dos ambientes el Mn estaría precipitando preferencialmente en forma de MnCO_3 (Pedersen y Price, 1982; Middelburg et al., 1987).

Para el caso de las concentraciones de Mn_{pir} reportadas para ambientes sedimentarios externos al GoM (Figura 4.1a; Tabla 4.1), las concentraciones de este estudio fueron similares a las de Guerrero Negro ($0.146 \pm 0.093 \mu\text{mol g}^{-1}$, GN; Huerta-Díaz y Morse, 2011), rada portuaria de Ensenada ($0.15 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$, EH-PO; Díaz de Alba et al., 2016), Puerto de Santa Rosalía ($0.196 \pm 0.065 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR2-GoC; Huerta-Díaz et al., 2014) y Rada Portuaria de El Sauzal ($0.29 \pm 0.15 \mu\text{mol g}^{-1}$, SH-PO; Díaz de Alba et al., 2016). Estos resultados sugieren que las magnitudes de las concentraciones de Fe_{pir} aparentemente influyen poco en las concentraciones de Mn_{pir} (e.g., Sedimentos prof., anomalías-Prof.; Figura 4.1a y 4.1b). Por otro lado, áreas como Cuenca Guaymas ($2.4 \pm 1.8 \mu\text{mol g}^{-1}$, CG; Otero et al., 2003) y el Puerto de Santa Rosalía ($5.3 \pm 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR1-GoC; Huerta-Díaz et al., 2014), presentaron las mayores concentraciones en comparación a las obtenidas para los sedimentos profundos. Estos dos ambientes se encuentran fuertemente influenciados por sedimentos constituidos por sulfuros de origen hidrotermal, ricos en Mn (Huerta-Díaz et al., 2014). Las concentraciones que fueron menores a la de los sedimentos profundos corresponden a la Plataforma Continental del Océano Pacífico ($0.073 \pm 0.035 \mu\text{mol g}^{-1}$, PAC; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001) y Bahía San Simón en España ($0.028 \pm 0.041 \mu\text{mol g}^{-1}$, BSS-E2; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2009). El comportamiento de dichos ambientes sedimentarios, puede ser atribuido a que la geoquímica de los metales traza no se encuentra controlada por la química del Mn, sino posiblemente por la del Fe (oxihidróxidos y sulfuros de Fe).

Algunos de los perfiles de Mn_{pir} (Figura 3.6) presentaron comportamientos similares a los de sus respectivas fracciones HCl (e.g., X1-31, X1-40, X3-38, X3-46; Figuras 3.6b, e,

k y n), mientras que otros exhibieron un comportamiento opuesto (e.g., X2-2, X3-7, X3-43, X3-44, X4-14, X5-22; Figuras 3.6g, j, l, m, q y ad). Para el primer grupo, es posible que las concentraciones de Mn_{pir} simplemente estén reflejando la abundancia de Mn_{HCl} que se encuentra disponible, mientras que en el segundo grupo posiblemente se presenta una transferencia más activa de Mn de la fracción HCl a la pirítica y viceversa. Se podría especular que este último comportamiento pudiera estar relacionado con la presencia de mayores niveles de MO lábil que intensifiquen el proceso de reducción de sulfato en las partes más profundas del sedimento. Sin embargo, no se cuenta con información suficiente para probar esta hipótesis.

Las concentraciones promedio de Mn_{pir} con relación a la profundidad del agua (Figura 3.7b) para los sedimentos profundos del GoM generalmente fueron constantes y relativamente bajas conforme la profundidad del agua aumentó. Este comportamiento no es sorprendente, considerando que en general el Mn no se encuentra asociado en gran medida a la pirita (Huerta Díaz y Morse, 1992). Este comportamiento fue similar al que presentó la Plataforma Continental de Yucatán, aunque las concentraciones en este caso fueron menores. Entre las estaciones consideradas como anómalas, únicamente tres de ellas (X3-38, X3-46 y X3-47) presentaron concentraciones relativamente elevadas de Mn_{pir} (1.3 ± 3.1 a $4 \pm 13 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3.7). Dos de ellas (X3-38 y X3-47) podrían estar influenciadas por procesos turbidíticos, mientras que en la tercera (X3-46) podría ser debido a su cercanía con Escarpe de Campeche.

La distribución espacial de Mn_{pir} (Figuras 3.8c y Figura 3.8d) muestra una zona distintiva localizada en el Escarpe de Campeche con concentraciones elevadas que podrían ser atribuidas a corrientes de turbidez, las cuales ya fueron previamente identificadas en dicha área. En general, los sedimentos profundos mostraron mayores concentraciones de Mn_{pir} en comparación con la Plataforma Continental de Yucatán, la cual incluso presenta valores por debajo del límite de detección ($<0.0031 \mu\text{mol g}^{-1}$). Estos resultados muestran una vez más la influencia que tienen los sedimentos carbonatados de la Plataforma Continental de Yucatán en la distribución de Mn_{pir} en el Golfo de México (Figuras 3.8c y Figura 3.8d). El flujo de masas promedio de Mn_{pir} (Figura 3.9b; Tabla 4.2) fue $(27 \pm 32) \times 10^{-2} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ($n = 26$), con un intervalo de valores de 0.22×10^{-4} a $7.03 \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$. Al igual que para el caso del Fe_{pir} , estos valores nos dejan ver la variabilidad de los flujos de Mn en esta fracción,

considerando que la desviación estándar relativa representa el 118% del promedio y que el flujo máximo es equivalente a 29 veces el flujo mínimo. La variabilidad que presentan los flujos de Mn_{pir} se refleja en su distribución espacial ([Figura 3.9b](#)), en donde se puede observar que, en general, se presentan dos zonas con flujos $>0.0075 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$, ambas localizadas en la zona sur del GoM, las cuales posiblemente se encuentran influenciadas por la presencia de turbiditas. Finalmente, se calculó que la masa de Mn_{pir} que es enterrada anualmente en los sedimentos de la zona profunda del GoM representa $(5.7 \pm 6.6) \times 10^3 \text{ ton a}^{-1}$ ([Tabla 3.6](#)). Este flujo anual es cinco veces inferior al valor de $(2.6 \pm 1.6) \times 10^4 \text{ ton a}^{-1}$ calculado para Fe_{pir} , lo cual puede ser atribuido al bajo nivel de asociación del Mn con la pirita sedimentaria ([Huerta Díaz y Morse, 1992](#)). Para el caso del Mn_{pir} , cálculos realizados muestran que este elemento tiene una concentración promedio en los sedimentos influenciados por la turbidita que se encuentran por arriba del valor de fondo de los sedimentos profundos. El intervalo de concentraciones resultantes estuvo en el intervalo 0.0070 a $2.3 \mu\text{mol g}^{-1}$, equivalente a un transporte de masas de 7.8×10^4 y $3.1 \times 10^5 \text{ ton}$. Estos valores permiten calcular que un evento turbidítico equivale a 14 a 55 años de acumulación de sedimento por procesos naturales de sedimentación.

Cobre asociado a la fracción pirita

Los valores promedio de Cu_{pir} (sin incluir a las estaciones anómalas) de cada uno de los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM (Tabla 3.8) se presentaron en el intervalo de $0.0074 \pm 0.0012 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X5-15) a $0.050 \pm 0.037 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X6-26), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $0.026 \pm 0.028 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 688$). Es interesante observar que la variabilidad de estos valores fue elevada ($\pm 108\%$), lo que sugiere que las concentraciones de este elemento son relativamente variables en este tipo de sedimentos. La concentración promedio de Cu_{pir} en los sedimentos profundos ($0.026 \pm 0.028 \mu\text{mol g}^{-1}$; $n = 688$) fue similar a la de SSYP ($0.13 \pm 0.54 \mu\text{mol g}^{-1}$, $t = 0.42$, $p > 0.05$; $n = 27$) y a la de las estaciones anómalas ($0.028 \pm 0.012 \mu\text{mol g}^{-1}$, $t = 0.45$, $p > 0.05$; $n = 79$) (Figura 4.1c). Estos resultados muestran que, de manera similar al Mn_{pir} , las concentraciones de cobre asociadas a la fracción pirita son relativamente independientes de la concentración de este mineral (e.g., Figuras 4.1a vs. 4.1c), al menos para los sedimentos del GoM. Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán mostraron concentraciones de Cu_{pir} en el intervalo <0.0015 a $2.55 \mu\text{mol g}^{-1}$, mientras que el correspondiente a los promedios de las estaciones anómalas estuvo en el intervalo $(15.7 \pm 8.1) \times 10^{-3} \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-24) a $0.040 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-33).

Los valores de Cu_{pir} obtenidos en este estudio para los sedimentos profundos del GoM exhibieron concentraciones similares únicamente a las reportadas para el Delta del Mississippi-Atchafalaya ($0.029 \pm 0.015 \mu\text{mol g}^{-1}$, ABMD; Huerta Díaz y Morse, 1992); (Figura 4.1c; Tabla 4.1). Entre los ambientes que presentaron las mayores concentraciones de Cu_{pir} están Offatts Bayou ($0.33 \pm 0.22 \mu\text{mol g}^{-1}$, OfB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992), Green Canyon ($0.230 \pm 0.067 \mu\text{mol g}^{-1}$, GC; Huerta Díaz y Morse, 1992), Orca Basin ($0.106 \pm 0.018 \mu\text{mol g}^{-1}$, OrB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992), Baffin Bay ($0.095 \pm 0.057 \mu\text{mol g}^{-1}$, BB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992), los sedimentos enriquecidos en materia orgánica de Atchafalaya Bay ($0.061 \pm 0.014 \mu\text{mol g}^{-1}$, ORAB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992) y la Plataforma Continental del Golfo de México ($0.055 \pm 0.024 \mu\text{mol g}^{-1}$, PyP-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992). En general, los sedimentos profundos del GoM presentaron las menores concentraciones de Cu_{pir} en comparación con otros ambientes, tanto dentro y como fuera del golfo. Este comportamiento podría ser ocasionado por la conocida asociación del Cu con la

MO (e.g., Williams, 1969; Van Den Berg, 1984, 1995) y la baja calidad y concentración de esta MO en sedimentos pelágicos, lo que reduciría la disponibilidad del Cu para asociarse con la pirita. Las únicas concentraciones de Cu_{pir} reportadas para ambientes sedimentarios externos al GoM que fueron similares a las reportadas en este trabajo (Figura 4.1c; Tabla 4.1) fueron las del Lago Clearwater ($0.0116 \pm 0.0058 \mu\text{mol g}^{-1}$, LC; Huerta-Diaz et al., 1998) y Guerrero Negro ($0.014 \pm 0.014 \mu\text{mol g}^{-1}$, GN; Huerta-Diaz et al., 2011). Por otro lado, los ambientes externos que presentaron las mayores concentraciones en comparación a los sedimentos profundos del GoM fueron el puerto minero de Santa Rosalía (17 ± 11 y $32 \pm 13 \mu\text{mol g}^{-1}$, SR2-GoC y SR1-GoC, respectivamente; Huerta-Diaz et al., 2014), las radas portuarias de Ensenada y El Sauzal (0.9 ± 1.3 y $0.31 \pm 0.15 \mu\text{mol g}^{-1}$, EH-PO y SH-PO, respectivamente; Diaz de Alba et al., 2016), la Plataforma Continental del Pacífico ($0.303 \pm 0.037 \mu\text{mol g}^{-1}$, PAC; Nava-López y Huerta-Diaz, 2001), Cuenca Guaymas ($0.218 \pm 0.079 \mu\text{mol g}^{-1}$, CG; Otero et al., 2003) y Bahía San Simón en España ($0.194 \pm 0.016 \mu\text{mol g}^{-1}$, BSS-E1; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008).

Los perfiles de los núcleos sedimentarios de Cu_{pir} (Figura 3.10) generalmente mostraron comportamientos opuestos a los exhibidos por la fracción HCl, en donde el incremento en una fracción se ve reflejada en un decremento en la otra. Este comportamiento sugiere que en los sedimentos profundos del GoM se presenta una transferencia de masas de la fracción HCl a la pirítica y viceversa, incluso en este tipo de ambientes limitados por la calidad y cantidad de materia orgánica. Se podría especular que dado que el Cu se asocia preferencialmente a la materia orgánica disuelta (e.g., Williams, 1969; Van Den Berg, 1984, 1995), entonces estaría más disponible en el agua intersticial en relación a los otros metales estudiados en este trabajo para interactuar durante la formación de pirita. Esta hipótesis podría estar apoyada por la ligera disminución del Cu_{pir} que se observa conforme la profundidad del agua se incrementa (Figura 3.11b). De esta manera, considerando que las concentraciones y calidad de la MO deberían disminuir con la profundidad del agua, entonces la disponibilidad de Cu para ser incorporado a la pirita también debería disminuir, que es precisamente lo que se observa (Figura 3.11b). Si comparamos las estaciones anómalas de Cu_{HCl} con las de Cu_{pir} , se puede apreciar que se comportan de manera inversa, proporcionando evidencia adicional que existe una transferencia gradual de una fracción hacia la otra en los sedimentos profundos del GoM. Para el caso de la Plataforma Continental

de Yucatán y como se esperaba, presentaron las menores concentraciones de Cu_{pir} debido a la dilución de Fe_{pir} por los sedimentos carbonatados (Berner, 1966; Raiswell y Canfield, 1998). No podemos explicar la razón del elevado valor de Cu_{pir} obtenido en la estación G4-H38 ($2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$) de la Plataforma Continental de Yucatán (Figura 3.11b), aunque contaminación de la muestra puede ser excluida ya que también en la fracción HCl se obtuvieron valores elevados de Cu (Figura 3.11a).

Las distribuciones espaciales de Cu_{pir} en el GoM (Figura 3.12c y 3.12d) muestran que la zona sur del GoM presenta las mayores concentraciones ($>0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$), mientras que las menores se localizan en la parte norte del golfo. Este comportamiento es inverso al observado en la fracción HCl, lo cual de nuevo sugiere una transferencia gradual de una fracción hacia la otra. La distribución espacial de Cu_{pir} que incluye a las muestras superficiales de SSYP muestra en general concentraciones relativamente bajas, aunque el elevado valor de la estación G4-H38 no permite distinguir la distribución en el GoM. Los flujos de masas de Cu_{pir} tuvieron un promedio general de $(20 \pm 20) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ($n = 26$), con un intervalo de 0.22×10^{-4} a $7.03 \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Tabla 4.2). Estos datos nos dejan ver la variabilidad de los flujos de Cu en esta fracción, considerando que la desviación estándar relativa representa el 100% del promedio y el flujo máximo equivale a 32 veces el flujo mínimo. La distribución espacial de los flujos de Cu_{pir} (Figura 3.13b) presenta dos zonas con flujos $>0.0004 \text{ cm}^{-2} \text{ ka}^{-1}$, una localizada al sur del GoM y la otra en su parte occidental. Con esta distribución se puede establecer que la masa de Cu_{pir} que es enterrada anualmente en los sedimentos representa $(4.9 \pm 4.9) \times 10^2 \text{ ton a}^{-1}$ (Tabla 3.6). Para el caso de las turbiditas, los valores obtenidos muestran que el Cu_{pir} presenta una concentración neta que se encuentra por arriba del valor de fondo de los sedimentos profundos, con valores de 0.0013 y $0.0058 \mu\text{mol g}^{-1}$, equivalente a un transporte de masas de 2.6×10^2 y $1.0 \times 10^3 \text{ ton}$. Estos valores permiten calcular que un evento turbidítico equivale a 1 a 2 años de acumulación de sedimento por procesos naturales de sedimentación.

Níquel asociado a la fracción pirita

Los valores promedio (sin incluir a las estaciones anómalas) de Ni asociado a la fracción operacionalmente definida como pirita (Ni_{pir}) considerando los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM (Tabla 3.9), tuvieron un intervalo de concentraciones de $<0.010 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-43) a $0.041 \pm 0.017 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X5-22), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $0.022 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 691$). La variabilidad de estos valores fue del $\pm 59\%$, valor relativamente bajo (Tabla 4.1) que sugiere que el Ni_{pir} presenta valores relativamente constantes a todo lo largo de los sedimentos profundos del GoM. Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán mostraron una concentración promedio de $0.0174 \pm 0.0086 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 4.1d, Tabla 4.1) similar a la de los sedimentos profundos del GoM ($0.022 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1}$), a pesar de la presencia de concentraciones significativamente más bajas de pirita en este ambiente ($0.33 \pm 0.50 \mu\text{mol g}^{-1}$) que en los sedimentos profundos ($1.53 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$, Tabla 4.1). Este comportamiento sugiere que de alguna manera la poca pirita presente en los sedimentos de la SSYP es capaz de incorporar concentraciones más elevadas de Ni en su estructura. Para el caso especial de las estaciones consideradas como anómalas, las concentraciones de Ni_{pir} estuvieron en el intervalo $0.0113 \pm 0.0045 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-24) a $0.0524 \pm 0.0049 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-31), con un promedio de $0.026 \pm 0.020 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 79$), diferente al promedio de los sedimentos profundos (Figura 4.1d).

Los valores obtenidos para los sedimentos profundos fueron menores a los reportados para otros ambientes del GoM (Figura 4.1d; Tabla 4.1). Huerta Díaz y Morse (1992) reportaron valores para: Delta Mississippi-Atchafalaya ($0.022 \pm 0.010 \mu\text{mol g}^{-1}$; ABMD-GoM), Green Canyon ($0.126 \pm 0.043 \mu\text{mol g}^{-1}$; GC-GoM), Orca Basin ($0.068 \pm 0.014 \mu\text{mol g}^{-1}$; OrB-GoM), Baffin Bay ($0.052 \pm 0.016 \mu\text{mol g}^{-1}$; BB-GoM), sedimentos enriquecidos en materia orgánica de Atchafalaya Bay ($0.045 \pm 0.011 \mu\text{mol g}^{-1}$; ORAB-GoM) y Plataforma Continental del Golfo de México ($0.037 \pm 0.022 \mu\text{mol g}^{-1}$; PyP-GoM). Los bajos valores de Ni_{pir} que presentaron los sedimentos profundos del GoM pueden ser atribuidos a las bajas concentraciones de pirita en este ambiente sedimentario en relación a los otros ambientes considerados (e.g., comparar la Figura 4.1a con la Figura 4.1d). Las concentraciones de Ni_{pir} reportadas para ambientes sedimentarios dentro del GoM (Tabla 4.1; Figura 4.1d) fueron

similares a las del Puerto de Santa Rosalía (0.030 ± 0.016 y $0.044 \pm 0.032 \mu\text{mol g}^{-1}$ para SR1-GoC y SR2-GoC, respectivamente) y Bahía San Simón en España ($0.0351 \pm 0.0056 \mu\text{mol g}^{-1}$; BSS-E1). Por otro lado, las concentraciones de Ni_{pir} en los sedimentos profundos fueron menores a los de Cuenca Guaymas ($0.176 \pm 0.084 \mu\text{mol g}^{-1}$, CG; Otero et al., 2003), Plataforma Continental del Pacífico ($0.169 \pm 0.022 \mu\text{mol g}^{-1}$, PAC; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001), y radas portuarias de Ensenada y El Sauzal (0.054 ± 0.020 , EH-PO y $0.041 \pm 0.012 \mu\text{mol g}^{-1}$, SH-PO, respectivamente; Díaz de Alba et al., 2016). Las concentraciones que fueron menores a la de los sedimentos profundos corresponden a Bahía San Simón en España (0.0070 ± 0.0054 , BSS-E2 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2009) y Lago Clearwater en Canadá ($0.0112 \pm 0.0037 \mu\text{mol g}^{-1}$, LC; Huerta-Díaz et al., 1998).

De manera similar al Cu_{pir} , un gran número de los perfiles de Ni_{pir} mostraron perfiles opuestos a los obtenidos para Ni_{HCl} (e.g., X1-40, X2-10, X5-8, X6-12, X6-48; Figuras 3.14e, h, z, ag y ak), lo que sugiere que existe una transferencia de masas de la fracción HCl a la pirítica y viceversa. Por otro lado, algunos de los perfiles de Ni_{pir} (Figura 3.14) presentaron comportamientos similares a los de sus respectivas fracciones HCl (e.g., X1-3, X4-7, X4-34, X5-18, X5-44; Figuras 3.14a, p, s, ac y af), posiblemente reflejando la abundancia de Ni_{HCl} . El comportamiento de las concentraciones promedio de Ni_{pir} con el aumento de profundidad (Figura 3.15b) no muestra tendencia alguna, aunque se observa un ligero incremento un poco antes de los 3000 m, especialmente en las estaciones anómalas. Las estaciones correspondientes a la plataforma continental de Yucatán presentaron concentraciones de Ni_{pir} que fueron bajas en relación a las presentes en los sedimentos profundos, aunque varias de ellas mostraron valores similares. Dicho comportamiento puede atribuirse a la mayor disponibilidad de Ni_{HCl} para asociarse con la pirita (Figura 3.15b).

La distribución espacial de los valores promedio y superficiales de Ni_{pir} (Figuras 3.17c, d) muestra que esta fracción concentra sus valores máximos principalmente a lo largo del margen occidental de la Plataforma Continental de Yucatán. Estas concentraciones elevadas ($> 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$) posiblemente son consecuencia de aportes provenientes del Escarpe de Campeche, los cuales representan sedimentos reducidos enriquecidos en pirita (a la cual tiende a asociarse el Ni), los cuales son transportados por medio de turbiditas hacia las zonas abisales del GoM. El flujo promedio de masa de Ni_{pir} (Figura 3.17b; Tabla 4.2) fue de $(17 \pm 14) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ($n = 26$), con un amplio intervalo de valores entre $< 44 \times 10^{-4}$

y $483 \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$. Esta variabilidad se refleja en la distribución espacial de los flujos de Ni_{pir} (Figura 3.17b), en donde se puede observar que, de manera general, se presentan tres zonas con flujos máximos: (1) parte sur, (2) zona noreste y (3) área oeste, en donde las primeras dos zonas posiblemente reflejen el enterramiento de cantidades importantes de Ni_{pir} aportadas por el Escarpe de Campeche (e.g., Davies, 1968). Para el caso de la zona (3), los flujos elevados podrían reflejar el aporte de cantidades importantes de materia orgánica promovidos por las descargas de ríos (e.g., ríos Pánuco y Coatzacoalcos; Hudson, 2000, Garduño et al. 2016; Ward, 2017). Estos flujos combinados entierran anualmente en los sedimentos de la zona profunda del GoM el equivalente a $(3.9 \pm 3.0) \times 10^2 \text{ ton a}^{-1}$ de Ni_{pir} (Tabla 3.6). Con esta información y con los valores calculados del transporte de masas por turbiditas es posible calcular que el Ni_{pir} presenta un déficit en su concentración de -0.0099 a $-0.012 \mu\text{mol g}^{-1}$, equivalente a -2.5×10^3 a $-6.3 \times 10^2 \text{ ton}$. Estos valores indican que un evento turbidítico produce un déficit de Ni_{pir} que tardaría entre 2 y 6 años en ser compensado por procesos naturales de sedimentación.

Vanadio asociado a la fracción pirita

Los valores promedio de V_{pir} (sin incluir a las estaciones anómalas) de cada uno de los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM (Tabla 3.10) estuvieron en el intervalo $< 1.8 \times 10^{-4} \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-43) a $0.022 \pm 0.0050 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X7-29), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $0.0053 \pm 0.0045 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 691$). Es interesante observar que la variabilidad de estos valores fue muy baja ($\pm 23\%$) considerando la amplitud del área estudiada ($\sim 3.8 \times 10^5 \text{ km}^2$; Figura 2.1), lo cual indica que las concentraciones de V_{pir} se mantienen relativamente constantes en los sedimentos profundos del GoM. Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán mostraron una concentración promedio similar ($0.006 \pm 0.010 \mu\text{mol g}^{-1}$) que las de los sedimentos profundos del GoM ($0.0053 \pm 0.0045 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esta diferencia estadísticamente significativa ($t = 2.03$; $p < 0.05$) podría ser ocasionada por un mayor aporte a los sedimentos de la SSYP de partículas minerales y biogénicas (Collier, 1984; Shiller y Mao, 1999; Wang y Sañudo-Wilhelmy, 2009) debido a su poca profundidad ($< 200 \text{ m}$), lo que le podría permitir al V ser eventualmente redistribuido a la fase pirítica. Para el caso especial de las concentraciones consideradas como anómalas, las concentraciones de V_{pir} estuvieron en el intervalo $0.0033 \pm 0.0021 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-10) a $0.0121 \pm 0.0065 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-47), con un valor promedio de $0.0084 \pm 0.0055 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 79$), el cual es casi dos veces mayor y significativamente diferente ($t = 2.3$; $p < 0.05$) al de los sedimentos profundos ($0.0053 \pm 0.0045 \mu\text{mol g}^{-1}$). Este comportamiento muy posiblemente es ocasionado por el mayor contenido de pirita en estos sedimentos. Es importante mencionar que no fue posible comparar las concentraciones obtenidas en la zona de estudio con las de otros ambientes sedimentarios, ya que no hay valores reportados de V_{pir} para sedimentos acuáticos por lo que una de las contribuciones más importantes de este trabajo es reportar por primera vez los valores de V asociado a la pirita.

De manera similar al Cu_{pir} y Ni_{pir} , varios perfiles de V_{pir} mostraron perfiles opuestos a los obtenidos para V_{pir} (X2-24, X3-38, X6-48, X7-38; Figuras 3.18i, k, ak y am), lo cual sugiere que existe una transferencia de masas de la fracción HCl a la pirítica y viceversa. Por otra parte, algunos perfiles de V_{pir} (Figura 3.18) presentaron comportamientos similares a los de sus respectivas fracciones HCl (X4-1, X4-7, X4-14, X4-40; Figuras 3.18°, p, q y t),

sugiriendo abundancia de V_{pir} que se encuentra disponible en la fracción HCl. Las concentraciones promedio de V_{pir} en general mostraron un ligero incremento conforme la profundidad del agua aumentó (Figura 3.19b). Sin embargo, en este caso las concentraciones de V_{pir} de las estaciones anómalas no mostraron diferencias importantes con respecto a los valores promedio obtenidos para las estaciones profundas. Es más, no hay diferencias aparentes entre los valores de las estaciones superficiales de SSYP y las de los sedimentos profundos e, incluso, con los de las estaciones anómalas. Es interesante observar, sin embargo, las correlaciones existentes de Fe_{pir} ($r = 0.45$, $p \leq 0.001$) y Mn_{pir} ($r = 0.26$, $p \leq 0.05$) con V_{pir} (Tabla 3.11), las cuales sugieren que el Mn podría tener un proceso de incorporación a la pirita similar al del Mn.

La distribución espacial de V_{pir} (Figura 3.20c y Figura 3.20d) muestra de manera general concentraciones bajas ($< 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$) y constantes en los sedimentos profundos del GoM, con las distribuciones espaciales superficiales mostrando prácticamente el mismo comportamiento que los promedios, a excepción de dos puntos máximos (X7-38 y G5-D20) localizados cerca de la pendiente de la Plataforma Continental de Yucatán. En dicha área, Davies (1968) reportó la presencia de turbiditas, las cuales podrían haber aportado una cantidad importante de material sedimentario, afectando en mayor proporción a los sedimentos superficiales y causando las elevadas concentraciones de V_{pir} . El flujo de masa promedio de V en la fracción pirita (Figura 3.21b; Tabla 4.2) fue $(42 \pm 24) \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ ($n = 26$), con un intervalo de valores de 0.62×10^{-5} a $111 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \text{a}^{-1}$, en donde el valor máximo es 179 veces el flujo mínimo. De manera general, se presentan dos zonas con flujos $> 0.0001 \text{ cm}^{-2} \text{a}^{-1}$, (Figura 3.21b), una localizada al sur del GoM y la otra en la parte occidental del GoM. Con la información obtenida de los flujos se puede establecer que la masa de V_{pir} que es enterrada anualmente en los sedimentos de la zona profunda del GoM representa $82 \pm 46 \text{ ton a}^{-1}$ (Tabla 3.6). Para el caso de las turbiditas, los valores obtenidos muestran que el V_{pir} presenta una concentración neta que se encuentra por arriba del valor de fondo de los sedimentos profundos, con valores de $0.0043 \mu\text{mol g}^{-1}$ (prisma 1) y $-0.000035 \mu\text{mol g}^{-1}$ (prisma 2). Con base en estas concentraciones se puede calcular que, dependiendo de la anchura que se considere de la turbidita, se transporta entre 1.4×10^2 a $5.5 \times 10^2 \text{ ton}$ de V_{pir} . Estos valores indican que un evento turbidítico equivale de 2 a 7 años de acumulación de sedimento por procesos naturales de sedimentación.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de los metales traza Cu y Ni en la fracción pirita de los sedimentos profundos del GoM no fueron estadísticamente diferentes (prueba de Tukey) a los reportados para la Plataforma Continental del Golfo de México (e.g., [Figura 4.1c](#) y [4.1d](#)). Para el caso de Fe y Mn, los sedimentos profundos del GoM fueron mayores a los de la Plataforma Continental del Golfo de México (prueba de Tukey; [Figura 4.1a](#) y [4.1b](#)), lo cual se atribuye a una dilución de los metales debido a los sedimentos carbonatados característicos de la SSYP. Para el caso de las estaciones anómalas, cuyos sedimentos provienen de los sedimentos reducidos del Escarpe de Campeche transportados por eventos turbidíticos, los valores de Mn_{pir} y Ni_{pir} fueron generalmente similares a otros ambientes del GoM con concentraciones reportadas de pirita elevadas (e.g., Baffin Bay, Plataforma Continental del Golfo de México; [Huerta-Diaz y Morse, 1992](#)). Para el caso de la Plataforma Continental de Yucatán, el Fe_{pir} y Mn_{pir} tendieron a mostrar concentraciones menores a las de los sedimentos profundos del GoM. Este comportamiento puede ser atribuido a sus bajas concentraciones de pirita autigénica producidas por la dilución de los sedimentos por carbonato de calcio. Sin embargo, las concentraciones para Cu_{pir} y Ni_{pir} en la SSYP fueron similares a algunos ambientes sedimentarios, tal es el caso del delta de Mississippi-Atchafalaya ([Huerta-Diaz y Morse, 1992](#)) y las estaciones anómalas. Específicamente, para el V_{pir} se estableció un intervalo de concentraciones de $< 1.6 \times 10^{-4}$ a $0.0327 \mu\text{mol g}^{-1}$, con un valor promedio de $0.0053 \pm 0.0045 \mu\text{mol g}^{-1}$ para los sedimentos profundos del Golfo de México. Finalmente, se estableció que el orden de las concentraciones que presentaron los cinco metales estudiados fue: $Fe_{pir} > Mn_{pir} > Cu_{pir} > Ni_{pir} > V_{pir}$.

Las concentraciones de los diferentes elementos estudiados conforme la profundidad del agua se incrementó ([Figuras 3.3b, 3.7b, 3.11b, 3.15b, y 3.19b](#)) mostraron esencialmente tres comportamientos: (1) disminución en las concentraciones de Cu_{pir} en la zona más profunda (> 3000 m), (2) valores constantes a lo largo de la columna del agua para Mn_{pir} y Fe_{pir} , y (3) aumento en las concentraciones de Ni_{pir} y V_{pir} en la zona más profunda (> 3000 m), esencialmente en las estaciones consideradas como anómalas. En el caso del Fe_{pir} y Ni_{pir} ([Figura 3.3b](#) y [3.15b](#), respectivamente) sus valores mostraron un aumento en profundidades mayores a los 3000 m, en donde la mayoría de las estaciones corresponden a las estaciones

anómalas. El comportamiento de las concentraciones correspondiente a las anomalías se explica mediante la transferencia gradual de la fracción HCl a la pirítica en los sedimentos provenientes del Escarpe de Campeche. Finalmente, para el caso particular del Cu_{pir} (Figura 3.11b) se observa que sus concentraciones disminuyen ligeramente conforme la profundidad del agua aumenta, posiblemente debido a la creciente escasez de MO a la cual se encuentra generalmente asociado el Cu.

Al igual que en la fracción HCl, las distribuciones espaciales superficiales de la fracción pirítica mostraron que para los cinco metales traza considerados, las menores concentraciones se encontraron en la SSYP (Figuras 3.4b, 3.8b, 3.12b, 3.16b y 3.20b). Los bajos valores pueden ser atribuidos a la dilución del mineral pirita por carbonato de calcio, el principal componente sedimentario de la plataforma. Esta dilución aparentemente también llega a afectar las concentraciones de los metales traza asociados a la pirita. En general, las concentraciones más elevadas de los metales piríticos se presentaron en la zona norte y sur del GoM, mientras que las menores fueron las cercanas del Escarpe de Campeche. Para el caso particular del Ni_{pir} (Figuras 3.16c y d), esta fracción consistentemente presentó bajas concentraciones a lo largo de toda la zona de muestreo, como se observó previamente para la fracción HCl. Los flujos de masa hacia los sedimentos (Figuras 3.5a, 3.9a, 3.13a, 3.17a y 3.21a) se presentaron en el siguiente orden de magnitud descendente: Fe_{pir} ($0.0121 \pm 0.0077 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$) > Mn_{pir} [$(27 \pm 32) \times 10^{-2} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$] > Cu_{pir} [$(20 \pm 20) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$] > Ni_{pir} [$(17 \pm 14) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$] > V_{pir} [$(42 \pm 24) \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$]. La distribución de estos flujos de masas mostró que los valores más elevados que presentaron el Fe_{pir} , Cu_{pir} y V_{pir} se localizaron al oeste y sur del GoM, Ni_{pir} al oeste, norte y sur del golfo, y finalmente el Mn_{pir} cerca del Escarpe de Campeche (Figuras 3.5b, 3.9b, 3.13b, 3.17b y 3.21b). El comportamiento de los flujos elevados pudo ser atribuido a aportes provenientes del Escarpe de Campeche y a descargas de ríos (e.g., ríos Pánuco y Coatzacoalcos). Finalmente, los procesos turbidíticos pueden potencialmente producir déficits de Me_{pir} que van de -2.5×10^3 a -6.3×10^2 ton (Ni_{pir}) a 7.8×10^4 a 3.1×10^5 ton (Mn_{pir}). Para el caso de la fracción pirita, se puede observar que existen aportes importantes para el Fe_{pir} (6.4×10^4 a 2.5×10^5), Mn_{pir} (7.8×10^4 a 3.1×10^5), Cu_{pir} (2.6×10^2 a 1.0×10^3) y V_{pir} (1.4×10^2 a 5.5×10^2), mientras el Ni_{pir} presentaron déficit (-2.5×10^3 a -6.3×10^2).

CAPÍTULO V

GRADOS DE PIRITIZACIÓN Y GRADOS DE PIRITIZACIÓN DE METALES TRAZA

Introducción

En este trabajo se analizaron las dos fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita (Capítulos 3 y 4, respectivamente), las cuales están conformadas por diferentes componentes reactivos (e.g., materia orgánica, monosulfuros de hierro, pirita, carbonatos, hierro amorfo y cristalino; [Huerta-Diaz et al., 1990, 2011, 2014](#)). Los resultados de la extracción de estas dos fracciones para hierro (Fe_{HCl} y Fe_{pir} , respectivamente) se combinaron para calcular el grado de piritización (DOP) de los sedimentos. Este término fue introducido por [Berner \(1970\)](#) y se utilizó para evaluar el porcentaje de Fe reactivo o lábil ($Fe_{HCl} + Fe_{pir}$) que se encuentra en forma de pirita. De manera similar al DOP, [Huerta-Diaz y Morse \(1990\)](#) desarrollaron el término grado de piritización de metal traza (DTMP), que cual nos indica el porcentaje de la fracción reactiva ($Me_{HCl} + Me_{pir}$) de un elemento dado que se encuentra asociado a la pirita sedimentaria.

La combinación de los parámetros DTMP y DOP proporcionan información más amplia acerca del comportamiento de metales traza en diferentes ambientes sedimentarios, ya que considera a la fracción reactiva, así como el comportamiento del DTMP en función del DOP. De esta manera, ambos términos son de gran utilidad para estudiar la incorporación de metales traza reactivos a la fase pirita ([Huerta-Diaz y Morse, 1992](#)). Adicionalmente, el uso de DTMP y DOP ha demostrado que en diferentes ambientes (anóxicos-sulfídicos y anóxicos-no sulfídicos) la mayoría de los metales traza asociados presentan la tendencia general de aumentar su DTMP conforme aumenta el DOP, aunque dicho aumento se comporta de manera diferente dependiendo del metal traza estudiado, ya que no todos se incorporan de la misma manera. Por ejemplo, [Huerta-Diaz y Morse \(1992\)](#) establecieron tres grupos de elementos traza de acuerdo a la manera en que se asocian a la pirita sedimentaria: (1) As, Hg y Mo en el cual sus valores de DTMP aumentan casi de manera exponencial conforme el DOP se incrementa, alcanzando valores elevados de piritización aún a porcentajes de DOP relativamente bajos; (2) Co, Cu, Mn y Ni los cuales presentan un

aumento prácticamente lineal en los valores de DTMP conforme aumenta el DOP; y (3) Cr, Pb y Zn que muestran tendencias similares al grupo (2), pero sin alcanzar valores elevados de DTMP.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fracción reactiva

Las concentraciones de la fracción reactiva ([Figuras 3.3c, 3.7c, 3.11c, 3.15c, y 3.19c](#)) para Fe_{FR} , Ni_{FR} y V_{FR} no mostraron tendencia alguna conforme la profundidad del agua se incrementó ([Figuras 3.3c, 3.7c y 3.15c](#)). En contraste, las concentraciones promedio de Cu_{FR} y Mn_{FR} mostraron ligeros incrementos y decrementos con la profundidad del agua, respectivamente. Sin embargo, en todos los casos los valores de las estaciones anómalas y los correspondientes a la SSYP fueron generalmente los más bajos. En el caso del Cu, su comportamiento ([Figura 3.11c](#)) podría ser el resultado de su asociación con la materia orgánica (MO), la cual se vuelve gradualmente más refractaria con la profundidad del agua, tendiendo entonces a permanecer en los sedimentos asociado a la MO. La tendencia inversa observada para Cu_{pir} ([Figura 3.11c](#)) tendería a apoyar esta hipótesis, ya que su incorporación a la pirita se dificultaría conforme la materia orgánica a la cual se encuentra asociado se vuelve más refractaria. En el caso del Mn_{FR} , su disminución conforme aumenta la profundidad del agua podría ser ocasionado simplemente por reducciones en los aportes de material terrígeno a los cuales generalmente se encuentra asociado en forma de oxihidróxidos de Mn.

Se ha reportado que existe una dependencia entre las concentraciones de metales traza en la fracción HCl y las correspondientes para la fracción pirita (e.g., [Díaz de Alba et al., 2016](#)). Esta dependencia establece que cuanto mayor es la concentración de un metal dado en la fracción HCl, mayor es su concentración en la fracción pirita (e.g., [Díaz de Alba et al., 2016](#)). Este comportamiento fue observado en los sedimentos profundos del GoM, tanto cuando se consideraron los promedios de cada uno de los 40 núcleos estudiados, los valores de los sedimentos superficiales recolectados en la SSYP ($p < 0.01$, $r = 0.44$, $n = 40$; [Figura 5.1a](#)) y, finalmente, los promedios globales de todas las muestras para cada uno de los cinco elementos estudiados ($p < 0.01$, $r = 0.97$, $n = 5$; [Figura 5.1b](#)).

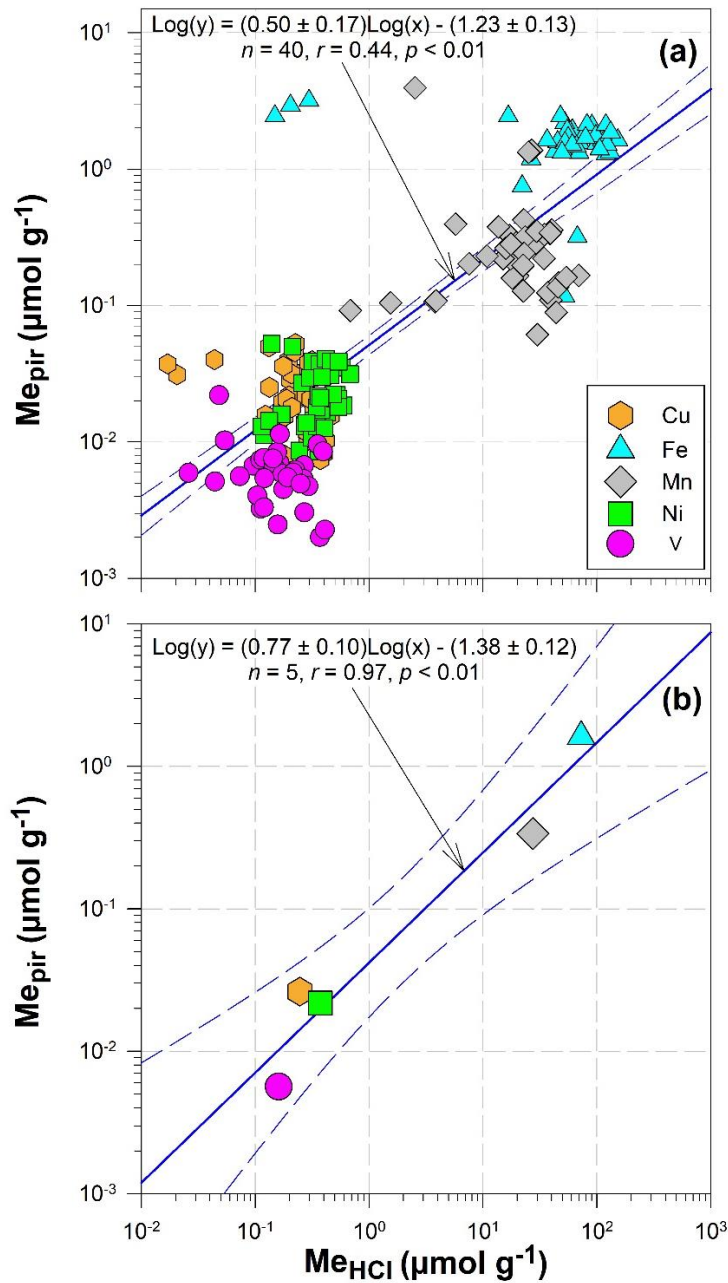


Figura 5.1. (a) Concentraciones promedio (± 1 desviación estándar) de Cu, Fe, Mn, Ni y V para cada núcleo correspondientes a los metales Cu, Fe, Mn, Ni y V en la fracción HCl (Me_{HCl}) vs. sus respectivas concentraciones promedio en la fracción pirita (Me_{pir}) para los sedimentos profundos del Golfo de México, y (b) concentraciones promedio globales (todas las muestras consideradas) para los mismos metales traza. Se muestra el resultado de los análisis de regresión lineal con el nivel de confianza del 95% (líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente) para (a) y (b), así como sus coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n). Nótese la escala logarítmica en ambos ejes.

Los flujos de masas (Tabla 5.3) de los metales traza reactivos (Me_{FR}) hacia los sedimentos (Figuras 3.5c, 3.9c, 3.13c, 3.17c y 3.21c) estuvieron en el siguiente orden ascendente: Fe_{FR} ($0.58 \pm 0.50 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$) > Mn_{FR} ($0.20 \pm 0.17 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$) > Ni_{FR} [$(3.0 \pm 2.1) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$] > Cu_{FR} [$(2.0 \pm 1.3) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$] > V_{FR} [$(1.3 \pm 1.1) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$]. Los flujos de masas más elevados de la fracción reactiva se presentaron consistentemente en las porciones oeste, norte y sur del GoM para los cinco elementos considerados (Figuras 3.5c, 3.9c, 3.13c, 3.17c y 3.21c), posiblemente debido a aportes provenientes del Escarpe de Campeche y a descargas de ríos (e.g., ríos Pánuco y Coatzacoalcos). Finalmente, se observó que los procesos turbidíticos aportan cantidades de masa importantes para el caso de los cinco metales traza: $(1.2 \pm 1.1) \times 10^6$ ton para Fe_{FR} , $(4.2 \pm 3.6) \times 10^5$ ton para Mn_{FR} , $(6.7 \pm 4.6) \times 10^3$ ton para Ni_{FR} , $(4.8 \pm 3.1) \times 10^3$ ton para Cu_{FR} y $(2.5 \pm 2.2) \times 10^3$ ton para V_{FR} .

DOP y DTMP

Los valores obtenidos de DOP (sin incluir a las seis estaciones anómalas) de cada uno de los 34 núcleos sedimentarios correspondientes a los sedimentos profundos del GoM (Tabla 3.1) se presentaron en el intervalo $0.24 \pm 0.22\%$ (X4-31) a $14 \pm 29\%$ (X2-2), con una concentración promedio general (todos los núcleos considerados) de $2.8 \pm 5.6\%$ ($n = 702$). Estos valores de DOP son bastante bajos, resultado esperado si se considera la escasez de MO que poseen los sedimentos profundos, lo cual genera una producción de pirita limitada y de baja calidad (Berner, 1970, 1984, 1985; Raiswell y Berner, 1986). Los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP) mostraron un valor promedio de DOP ($4.3 \pm 5.2\%$) estadísticamente equivalente ($t = 2.02$; $p > 0.05$) al correspondiente a los sedimentos profundos del GoM ($2.8 \pm 5.6\%$). Es muy probable que en este caso los bajos valores de DOP sean una consecuencia de la limitación en la formación de pirita ocasionada por la escasez de Fe reactivo producida por la dilución de los sedimentos por carbonatos y su precipitación preferencial en forma de monosulfuros de Fe (e.g., (Hurtgen et al., 1999). De esta manera, los bajos valores de DOP observados en los sedimentos profundos del GoM y en la Plataforma Continental de Yucatán podrían ser la consecuencia de dos procesos biogeoquímicos completamente diferentes. En contraste, en el caso especial de las concentraciones consideradas como anómalas (estaciones X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44, X3-47) establecidas previamente por García-Orozco (2019), sus valores de DOP fueron mucho mayores que para los casos de los sedimentos profundos del GoM y la SSYP, con porcentajes en el intervalo $27 \pm 40\%$ (X2-10) a $94.0 \pm 1.6\%$ (X1-31) y promedio general de $70 \pm 40\%$ ($n = 79$). Este promedio es significativamente diferente ($t = 2.5$; $p < 0.05$) y 25 veces mayor al correspondiente a los sedimentos profundos ($2.8 \pm 5.6\%$), así como significativamente diferente ($t = 2.5$; $p < 0.05$) y 16 veces mayor que el promedio para la SSYP.

Los perfiles sedimentarios de DOP y DTMP (Figuras 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 y 5.11) para los cinco metales presentaron esencialmente tres comportamientos diferentes conforme la profundidad del sedimento aumentó: (1) aumento, (2) disminución y (3) sin cambios importantes (valores de DOP o DTMP constantes), con este último predominando. Estos resultados sugieren que no hay cambios redox importantes a lo largo de la columna

sedimentaria debido posiblemente a las bajas tasas de aportes de MO lábil típica de sedimentos profundos. Los metales estudiados que tuvieron aumento con la profundidad del sedimento se presentaron en diferentes estaciones, entre algunos ejemplos están (Figuras 5.7g, ñ, aj, 5.8q, ac, 5.9g, ñ, ak, 5.10a, k, ac, 5.11g, p y am) X2-2, X3-47, X6-33 (DOP), X4-14, X5-18 (DTMP-Mn), X2-2, X3-47, X6-48 (DTMP-Cu), X1-3, X3-38, X5-18 (DTMP-Ni), X2-2, X4-7, X7-38 (DTMP-V). En el caso del segundo comportamiento, las concentraciones disminuyeron con la profundidad del sedimento para las estaciones (Figuras 5.7l, m, al, 5.8m, u, y, 5.9i, j, l, 5.10m, o, z, 5.11i, m y s) X3-43, X3-44 y X7-29 (DOP), X3-44, X4-45 y X5-5 (DTMP-Mn), X2-24, X3-7 y X3-43 (DTMP-Cu), X3-44, X4-1, X5-8 (DTMP-Ni), X2-24, X3-44 y X4-34 (DTMP-V). Finalmente, entre algunos ejemplos de estaciones que presentaron valores relativamente constantes están (Figuras 5.7a, c, e, 5.8r, t, ak, 5.9b, al, 5.10b, f y r): X1-3, X1-33 y X1-40 (DOP), X4-31, X4-40 y X6-48 (DTMP-Mn), X1-31, X7-29 (DTMP-Cu), X1-31, X143 y X4-31 (DTMP-Ni).

Los grados de piritización promedio de metales traza (DTMP) para los sedimentos profundos del GoM estuvieron en el orden $\text{Cu} (10 \pm 12\%) > \text{Ni} (6 \pm 11) > \text{V} (5.3 \pm 3.1\%) > \text{Fe} (2.8 \pm 5.6\%) > \text{Mn} (1.1 \pm 1.3\%)$, con la SSYP mostrando un orden similar: $\text{Cu} (18 \pm 17\%) > \text{V} (11 \pm 10 \%) > \text{Fe} (4.3 \pm 5.2\%) > \text{Ni} (1.9 \pm 2.2 \%) > \text{Mn} (0.13 \pm 0.20\%)$. Estos resultados indican que el metal traza con menor y mayor grado de piritización para ambos ambientes fue el Mn y Cu, respectivamente. Para el caso del Cu, los resultados obtenidos en este estudio coincidieron en general con los obtenidos por Díaz de Alba et al., (2016), Nava-López y Huerta-Díaz (2001) y Huerta-Díaz y Morse (1992) para los sedimentos de los puertos de Ensenada y El Sauzal, Pacífico Mexicano y Golfo de México, respectivamente. Dichos autores reportaron que el Cu tiende a tener valores de DTMP de moderados a altos (10 - 100%). Respecto al Mn, bajos valores de DTMP ya han sido reportados previamente (Huerta-Díaz y Morse, 1992) en ambientes como: Plataforma Continental del Golfo de México, Delta de los ríos Atchafalaya y Mississippi, Orca Basin y sedimentos ricos en materia orgánica de Atchafalaya Bay. Los elementos analizados para los sedimentos profundos del GoM se agruparon arbitrariamente en dos diferentes grupos, dependiendo de sus niveles de asociación con la piritita (valores de DTMP): Grupo 1 que incluye al Mn y V, en donde estos dos metales traza presentan bajos valores de DTMP y moderados a altos valores de DOP; y Grupo 2 que incluye al Cu y Ni, elementos que mostraron niveles elevados, tanto de DTMP como de DOP.

Resultados obtenidos de análisis de regresión lineal entre los valores de DTMP y DOP mostraron correlaciones lineales altamente significativas, tanto cuando se consideraron únicamente los promedios de los núcleos y de las muestras superficiales de la SSYP ($0.81 > r > 0.97$, $p < 0.001$, $n = 41$; [Tabla 5.1](#), [Figuras 5.2a](#), [5.3a](#), [5.4a](#) y [5.5a](#)), como cuando se consideraron todas las muestras ($0.61 > r > 0.92$, $p < 0.001$, $n = 808$; [Tabla 5.1](#), [Figuras 5.2b](#), [5.3b](#), [5.4b](#) y [5.5b](#)). Es importante mencionar que, cuanto más inclinada es la pendiente en una gráfica DOP vs. DTMP, mayor será la piritización del elemento, por lo que el orden en que los elementos se piritizan en los sedimentos del GoM, si se utilizan los promedios de los núcleos ([Figuras 5.2a](#), [5.3a](#), [5.4a](#) y [5.5a](#)), sería Mn ($0.133 \pm 0.010\%$) < Ni ($0.166 \pm 0.019\%$) < Cu ($0.563 \pm 0.036\%$) < V ($0.934 \pm 0.040\%$). Si se consideran todos los datos ([Figuras 5.2b](#), [5.3b](#), [5.4b](#) y [5.5b](#)), también se obtiene el mismo orden que con los promediados: Mn ($0.133 \pm 0.010\%$) < Ni ($0.152 \pm 0.007\%$) < Cu ($0.548 \pm 0.017\%$) < V ($0.880 \pm 0.014\%$).

Los resultados obtenidos de los análisis de regresión lineal de DTMP vs. DOP muestran que estas tendencias altamente significativas ([Tabla 5.1](#)) estuvieron determinadas fundamentalmente por los seis valores de las estaciones anómalas ([Figuras 5.2a](#), [5.3a](#), [5.4a](#) y [5.5a](#)), ya que en todos los casos los valores promedios de los núcleos de los sedimentos no perturbados profundos se agruparon muy cerca del origen de las curvas. De esta manera, los resultados obtenidos sugieren que se requieren elevados valores de DOP para poder observar las tendencias lineales mostradas en las figuras antes mencionadas. Es decir, en aquellos ambientes sedimentarios en donde la producción de piritita está limitada por la disponibilidad de materia orgánica lábil (sedimentos profundos del GoM) o Fe reactivo (sedimentos de la SSYP), la dependencia de los valores de DTMP con los de DOP difícilmente puede ser observada. Adicionalmente, se puede establecer que los valores de los sedimentos profundos representan uno de los miembros terminales de la relación DOP vs. DTMP.

Tabla 5.1. Resultados de los análisis de regresión lineal para la relación grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de metales traza (DTMP-Me) para Cu, Mn, Ni y V. Se muestran los valores de la pendiente ± 1 error estándar ($m \pm es$), intercepto en el eje de las ordenadas ± 1 error estándar ($b \pm es$), número de observaciones (n), coeficiente de correlación (r) y significancia estadística (p). El primer grupo (*Total de muestras*) de

regresiones incluye todas las muestras de sedimentos, mientras que el segundo (*Promedio de núcleos sedimentarios*) incluye el promedio de cada uno de los 40 núcleos recolectados en la zona profunda, además del promedio de todas las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán.

Relación	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>p</i>	<i>m</i> ± es	<i>b</i> ± es
<i>Total de muestras</i>					
DTMP-Cu	808	0.75	<0.001	0.548±0.017	8.86±0.44
DTMP-Mn	808	0.64	<0.001	0.1354±0.0057	0.82±0.15
DTMP-Ni	808	0.61	<0.001	0.1516±0.0070	4.74±0.18
DTMP-V	808	0.92	<0.001	0.880±0.014	4.01±0.35
<i>Promedio de núcleos sedimentarios</i>					
DTMP-Cu	41	0.93	<0.001	0.563±0.036	7.6±1.0
DTMP-Mn	41	0.90	<0.001	0.133±0.010	0.94±0.29
DTMP-Ni	41	0.81	<0.001	0.166±0.019	4.41±0.54
DTMP-V	41	0.97	<0.001	0.934±0.040	3.6±1.1

Los valores obtenidos en este estudio muestran que los sedimentos profundos del GoM presentaron concentraciones promedio de DOP (2.8% ± 5.6%) similares a las reportadas para otros ambientes sedimentarios del golfo (Figura 5.6a; Tabla 5.2), como es el caso de Offatts Bayou (0.07% ± 0.11%; Cooper y Morse, 1996), Orca Basin (4.9% ± 3.0%; Huerta Díaz y Morse, 1992), Plataforma Continental del Golfo de México (10 ± 12%; Huerta Díaz y Morse, 1992) y delta del Mississippi-Atchafalaya (10.0% ± 4.9%; Huerta Díaz y Morse, 1992). Sin embargo, algunas de las concentraciones reportadas fueron mayores que las obtenidas para los sedimentos profundos, como son los casos de Green Canyon (42% ± 22%; Huerta Díaz y Morse, 1992), Baffin Bay (63% ± 13%; Huerta Díaz y Morse, 1992) y los sedimentos enriquecidos en MO de Atchafalaya Bay (31% ± 20%; Huerta Díaz y Morse, 1992), ambientes sedimentarios en los que la producción de pirita no se encuentra limitada por la disponibilidad de materia orgánica lábil o Fe reactivo. Para el caso de los valores de DOP reportados para ambientes sedimentarios externos al GoM (Figura 5.6a; Tabla 5.2), los valores de este estudio fueron similares a los de la Plataforma Continental del Océano Pacífico (7.2% ± 4.9%; Nava-López y Huerta-Diaz, 2001) y rada portuaria de Ensenada

($15.1\% \pm 7.4\%$; [Diaz de Alba et al., 2016](#)). La mayoría de los ambientes externos presentaron los valores más elevados en comparación con los sedimentos profundos del GoM. Por ejemplo, Lago Haringvliet ($17\% \pm 7\%$; [Canavan et al., 2007](#)), rada portuaria de Santa Rosalía ($22.9\% \pm 7.8\%$ y $53.8\% \pm 3.8\%$, SR2-GoC y SR1-GoC, respectivamente; [Huerta-Diaz et al., 2014](#)), Guerrero Negro ($23.1\% \pm 8.8\%$; [Huerta-Diaz y Morse, 2011](#)), rada portuaria de El Sauzal ($25.2\% \pm 8.7\%$; [Diaz de Alba et al., 2016](#)), Fiordo Western ($53.8\% \pm 3.8\%$; [Müller, 2002](#)), y Bahía San Simón en España ($57.0\% \pm 4.8\%$, BSS-E1; [Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008](#)), entre otros.

Tabla 5.2. Valores promedio (± 1 desviación estándar) de los grados de piritización (DOP, para Fe únicamente) y grados de piritización de metales traza (DTMP) calculados en este trabajo y los reportados por otros autores (R) para los ambientes sedimentarios mostrados en la **Tabla 3.3**. ND = no disponible.

DTMP-Cu (%)	DTMP-Mn (%)	DTMP-Ni (%)	DOP-Fe (%)	Ambientes sedimentarios	R
14 $\pm$ 18	2.2 $\pm$ 5.1	6.3 $\pm$ 6.1	10 $\pm$ 24	1 (Sedimentos-prof.)	(1)
18 $\pm$ 17	0.13 $\pm$ 0.20	1.9 $\pm$ 2.2	4.3 $\pm$ 5.2	2 (SSYP)	(1)
ND	ND	ND	12 $\pm$ 28	3 (Prof.-GoM)	(2)
13.7 $\pm$ 4.0	0.39 $\pm$ 0.26	11.7 $\pm$ 5.3	10.0 $\pm$ 4.9	4 (ABMD-GoM)	(3)
66 $\pm$ 28	37 $\pm$ 17	43.1 $\pm$ 12.4	63 $\pm$ 13	5 (BB-GoM)	(3)
0.91 $\pm$ 0.12	ND	ND	0.07 $\pm$ 0.11	6 (OfB-GoM)	(4)
27 $\pm$ 13	0.12 $\pm$ 0.14	11.3 $\pm$ 6.9	10 $\pm$ 12	7 (PyP-GoM)	(3)
24.6 $\pm$ 4.1	0.50 $\pm$ 0.27	16.5 $\pm$ 3.2	4.9 $\pm$ 3.0	8 (OrB-GoM)	(8)
81 $\pm$ 23	24 $\pm$ 13	42 $\pm$ 13	42 $\pm$ 22	9 (GC-GoM)	(3)
19.7 $\pm$ 1.8	1.21 $\pm$ 0.87	22.6 $\pm$ 9.5	31 $\pm$ 20	10 (ORAB-GoM)	(3)
81 $\pm$ 18	8.1 $\pm$ 5.3	33.3 $\pm$ 8.4	15.1 $\pm$ 7.4	11 (EH-PO)	(6)
91 $\pm$ 7	19.3 $\pm$ 8.7	34.6 $\pm$ 5.2	25.2 $\pm$ 8.7	12 (SH-PO)	(6)
29 $\pm$ 13	0.158 $\pm$ 0.038	9.5 $\pm$ 5.3	22.9 $\pm$ 7.8	13 (SR2-GoC)	(7)
35.5 $\pm$ 8.3	6.2 $\pm$ 2.1	33.0 $\pm$ 4.1	7.2 $\pm$ 4.9	14 (PAC)	(8)
100 $\pm$ 0	2.6 $\pm$ 1.2	87 $\pm$ 11	42 $\pm$ 22	15 (CG)	(9)
34 $\pm$ 22	9.7 $\pm$ 6.4	ND	23.1 $\pm$ 8.8	16 (GN)	(10)
99.6 $\pm$ 1.1	89.0 $\pm$ 4.3	86 $\pm$ 22	99.963 $\pm$ 0.031	17 (SR1-GoC)	(7)
3.0 $\pm$ 2.0	3.9 $\pm$ 5.4	10.5 $\pm$ 12.2	ND	18 (LC)	(11)
ND	43 $\pm$ 34	ND	71 $\pm$ 15	19 (CI-B)	(12)

(1) Este trabajo, (2) García-Orozco (2019), (3) Huerta Díaz y Morse (1992), (4) Cooper y Morse (1996), (5) Otero et al. (2014), (6) Diaz de Alba et al. (2016), (7) Huerta-Diaz et al. (2014), (8) Nava-López y Huerta-Diaz (2001), (9) Otero et al. (2003), (10) Huerta-Diaz y Morse (2011), (11) Huerta-Diaz y Morse (1998), (12) Hurtgen et al. (1999), (13) Álvarez-Iglesia y Rubio (2008), (14) Álvarez-Iglesia y Rubio (2009), (15) Andrade et al. (2012), (16) Canavan et al. (2007), (17) Müller (2002).

Tabla 5.2. Continuación.

DTMP-Cu (%)	DTMP-Mn (%)	DTMP-Ni (%)	DOP-Fe (%)	Ambientes sedimentarios	R
87.8±3.9	39.7±1.4	29.5±6.9	57.0±4.8	20 (BSS-E1)	(13)
6.3±2.9	0.10±0.10	4.10±0.66	0.61±0.26	21 (BSS-E2)	(14)
ND	24.7±16.2	73.8±7.5	59.4±7.7	22 (ENS)	(15)
ND	1.20±0.55	13.6±3.5	17±7	23 (L-HA)	(16)
99.05±0.71	91.0±1.2	99.36±0.074	53.8±3.8	24 (FN)	(17)

(1) Este trabajo, (2) García-Orozco (2019), (3) Huerta Díaz y Morse (1992), (4) Cooper y Morse (1996), (5) Otero et al. (2014), (6) Diaz de Alba et al. (2016), (7) Huerta-Diaz et al. (2014), (8) Nava-López y Huerta-Diaz (2001), (9) Otero et al. (2003), (10) Huerta-Diaz y Morse (2011), (11) Huerta-Diaz y Morse (1998), (12) Hurtgen et al. (1999), (13) Álvarez-Iglesia y Rubio (2008), (14) Álvarez-Iglesia y Rubio (2009), (15) Andrade et al. (2012), (16) Canavan et al. (2007), (17) Müller (2002).

En el caso del Mn y Ni, los sedimentos profundos del GoM presentaron concentraciones promedio de DTMP-Mn y DTMP-Ni similares a otros ambientes dentro del golfo (Figura 5.6b y 5.6d). Por ejemplo, Plataforma Continental del Golfo de México (PyP-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992) y delta del Mississippi-Atchafalaya (ABMD-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992). Sin embargo, algunas concentraciones reportadas fueron mayores que las obtenidas para los sedimentos profundos, como son los casos de Baffin Bay (BB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992) y Green Canyon (GC-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992). Para el caso de valores reportados para ambientes sedimentarios externos al GoM (Tabla 5.1, Figura 5.6b y 5.6d), las concentraciones de este estudio fueron similares a Bahía San Simón en España (BSS-E2; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2009), puerto de Santa Rosalía (SR2-GoC; Huerta-Diaz et al., 2014) y el lago de agua dulce Clearwater (LC; Huerta-Diaz et al., 1998). Sin embargo, ambientes externos como el Fiordo Western en Noruega (FN; Müller, 2002), Manglar de Cardoso en Brasil (CI-B; Andrade et al. 2012) y rada portuaria de El Sauzal (SH-PO; Diaz de Alba et al., 2016) presentaron los mayores valores en comparación a los sedimentos profundos del GoM.

Para el caso del DTMP-Cu, los valores obtenidos en este estudio fueron similares (Figura 5.6c) al delta del Mississippi-Atchafalaya (ABMD-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992) y a sedimentos ricos en materia orgánica de Atchafalaya Bay (ORAB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992). Sin embargo, la mayoría de los ambientes dentro del GoM presentaron valores mayores de DTMP-Cu, como es el caso de Baffin Bay (BB-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992), Green Canyon (GC-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992) y plataforma continental del Golfo de México (PyP-GoM; Huerta Díaz y Morse, 1992). Así mismo, la mayoría de los sitios fuera del golfo presentó mayores porcentajes en comparación con los sedimentos profundos del GoM, como en el caso de Cuenca Guaymas (CG; Otero et al., 2003), puerto de Santa Rosalía (SR1-GoC; Huerta-Diaz et al., 2014) y rada portuaria de El Sauzal (SH-PO; Diaz de Alba et al., 2016). Los únicos valores externos al GoM que fueron similares a los obtenidos en este estudio fueron los reportados para el lago de agua dulce Clearwater (LC; Huerta-Diaz et al., 1998) y Bahía San simón en España (BSS-E2; Álvarez-Iglesia y Rubio, 2009).

El comportamiento de los valores promedio de DOP y DTMP con la profundidad del agua para los cinco metales traza considerados en este estudio mostraron prácticamente el mismo comportamiento en todos los casos: valores relativamente constantes para los núcleos “normales”, con incrementos importantes en los valores de las seis estaciones anómalas (Figuras 3.3d, 3.7d, 3.11d, 3.15d, 3.19d). Es importante mencionar que, los valores elevados de DOP y DTMP de las estaciones anómalas son el resultado de la combinación de valores bajos de Me_{HCl} y altos de Me_{pir} .

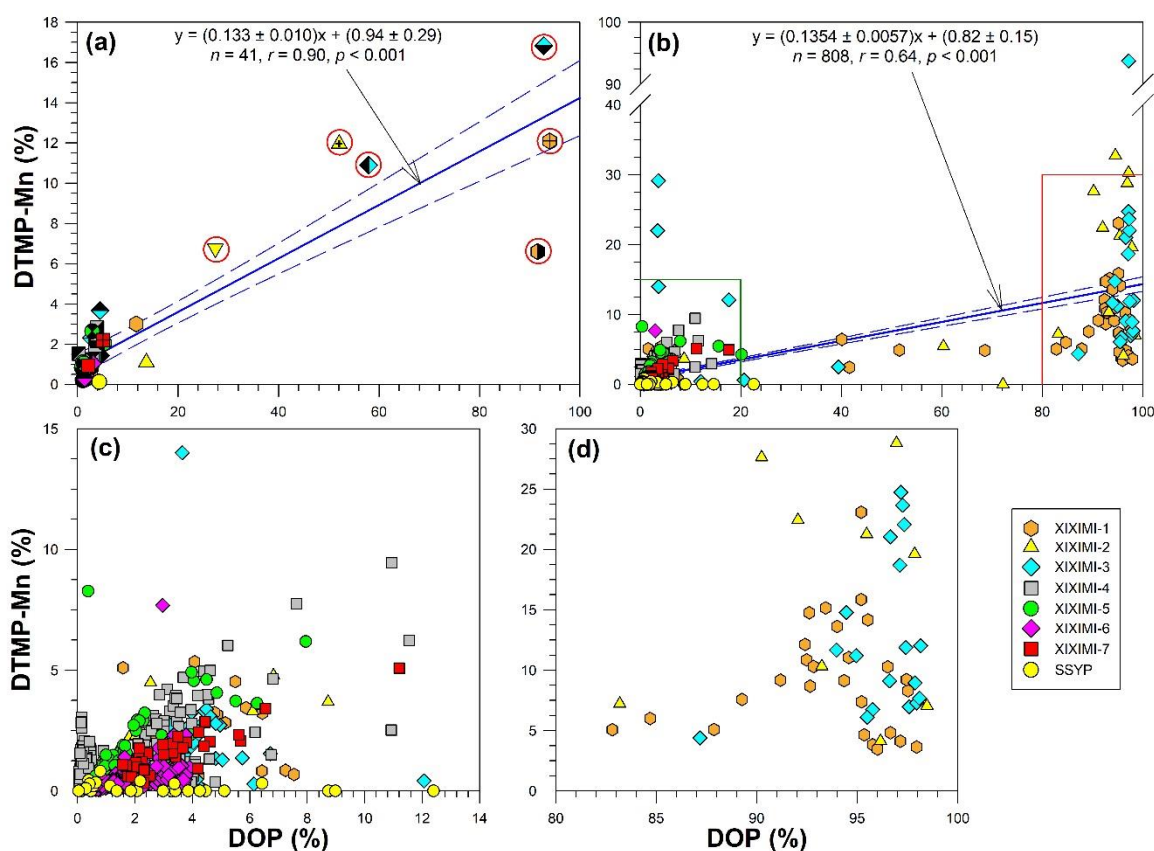


Figura 5.2. Grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de Mn (DTMP-Mn) para (a) valores promedio de los núcleos de los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) y promedio de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP); (b) todas las muestras del GoM y la SSYP. Los recuadros verdes y rojos en (b) se muestran expandidos en (c) y (d), respectivamente. Los análisis de regresión lineal y su nivel de confianza del 95% están representados por las líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente. Se incluyen los coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n) para las ecuaciones de regresión lineal mostradas en (a) y (b). Los círculos rojos alrededor de los símbolos indican las estaciones anómalas.

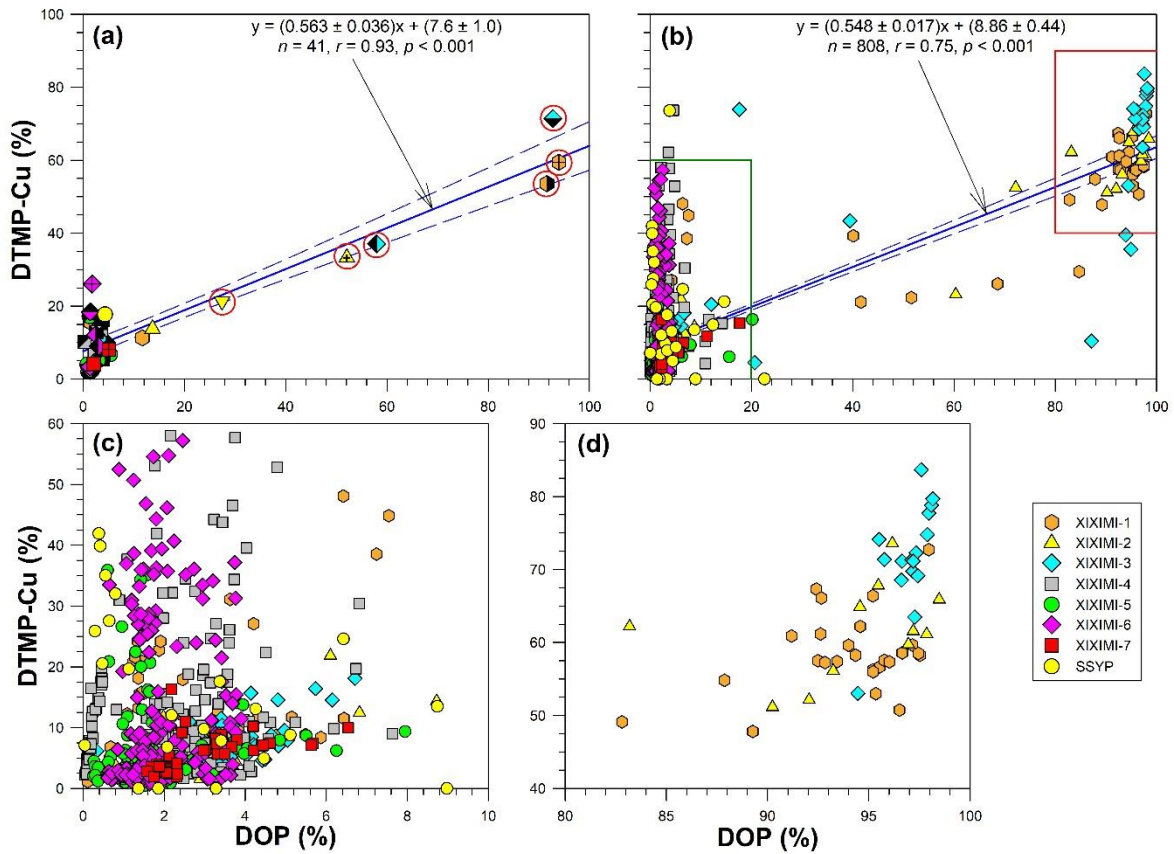


Figura 5.3. Grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de Cu (DTMP-Cu) para (a) valores promedio de los núcleos de los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) y promedio de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP); (b) todas las muestras del GoM y la SSYP. Los recuadros verdes y rojos en (b) se muestran expandidos en (c) y (d), respectivamente. Los análisis de regresión lineal y su nivel de confianza del 95% están representados por las líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente. Se incluyen los coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n) para las ecuaciones de regresión lineal mostradas en (a) y (b). Los círculos rojos alrededor de los símbolos indican las estaciones anómalas.

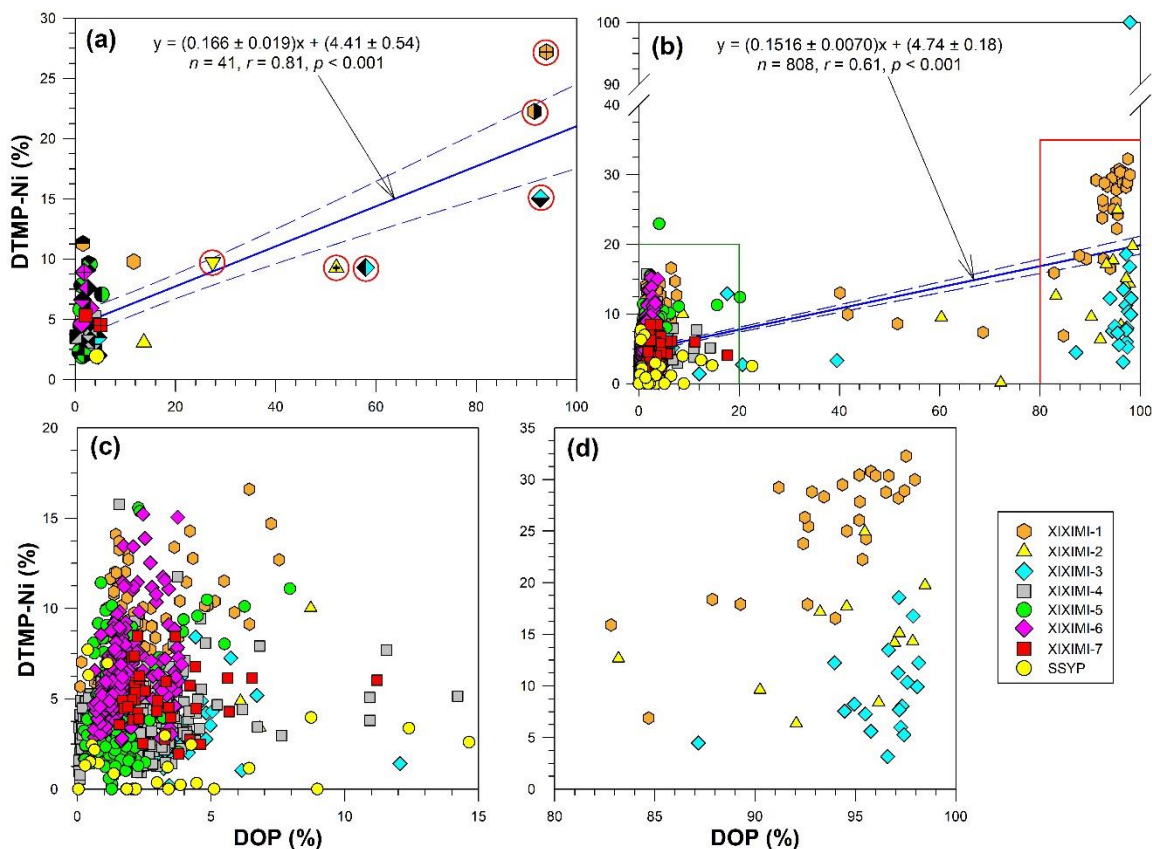


Figura 5.4. Grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de Ni (DTMP-Ni) para (a) valores promedio de los núcleos de los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) y promedio de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP); (b) todas las muestras del GoM y la SSYP. Los recuadros verdes y rojos en (b) se muestran expandidos en (c) y (d), respectivamente. Los análisis de regresión lineal y su nivel de confianza del 95% están representados por las líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente. Se incluyen los coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n) para las ecuaciones de regresión lineal mostradas en (a) y (b). Los círculos rojos alrededor de los símbolos indican las estaciones anómalas.

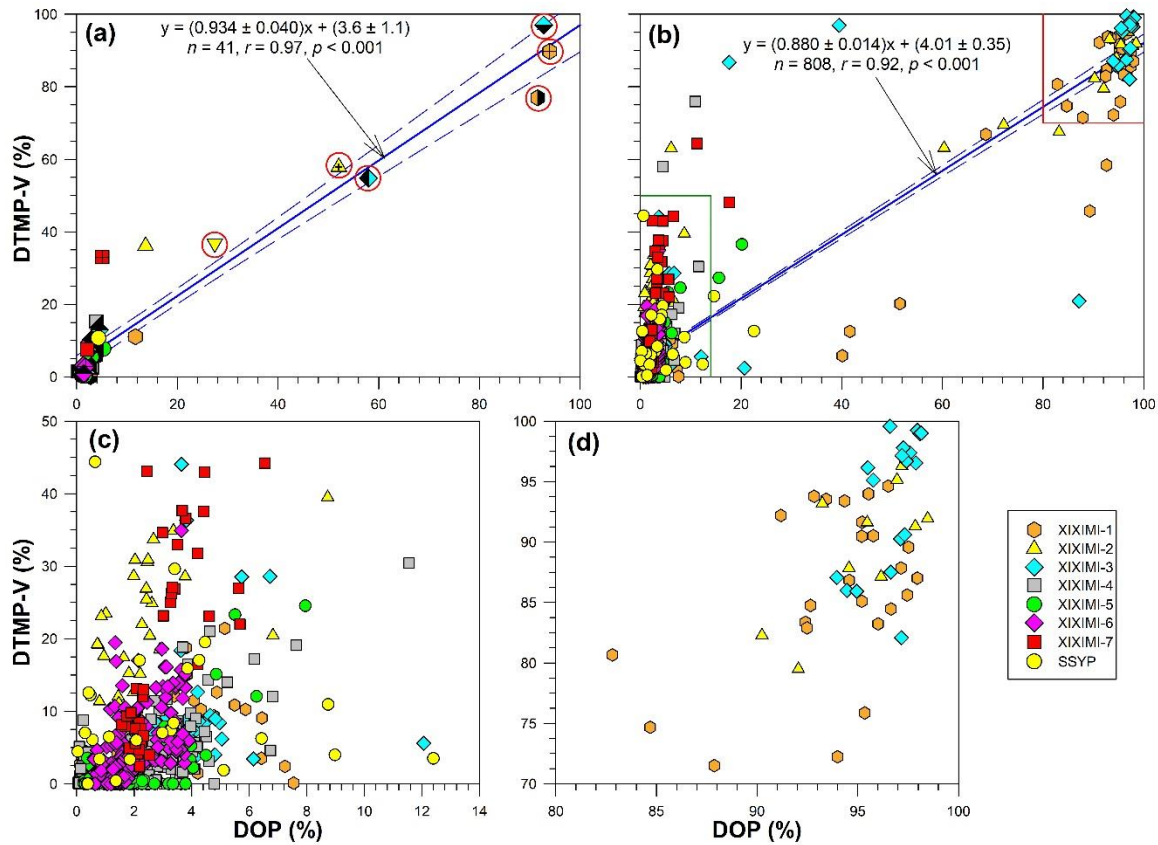


Figura 5.5. Grados de piritización (DOP) vs. grados de piritización de V (DTMP-V) para (a) valores promedio de los núcleos de los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) y promedio de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP); (b) todas las muestras del GoM y la SSYP. Los recuadros verdes y rojos en (b) se muestran expandidos en (c) y (d), respectivamente. Los análisis de regresión lineal y su nivel de confianza del 95% están representados por las líneas azules continuas y discontinuas, respectivamente. Se incluyen los coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n) para las ecuaciones de regresión lineal mostradas en (a) y (b). Los círculos rojos alrededor de los símbolos indican las estaciones anómalas.

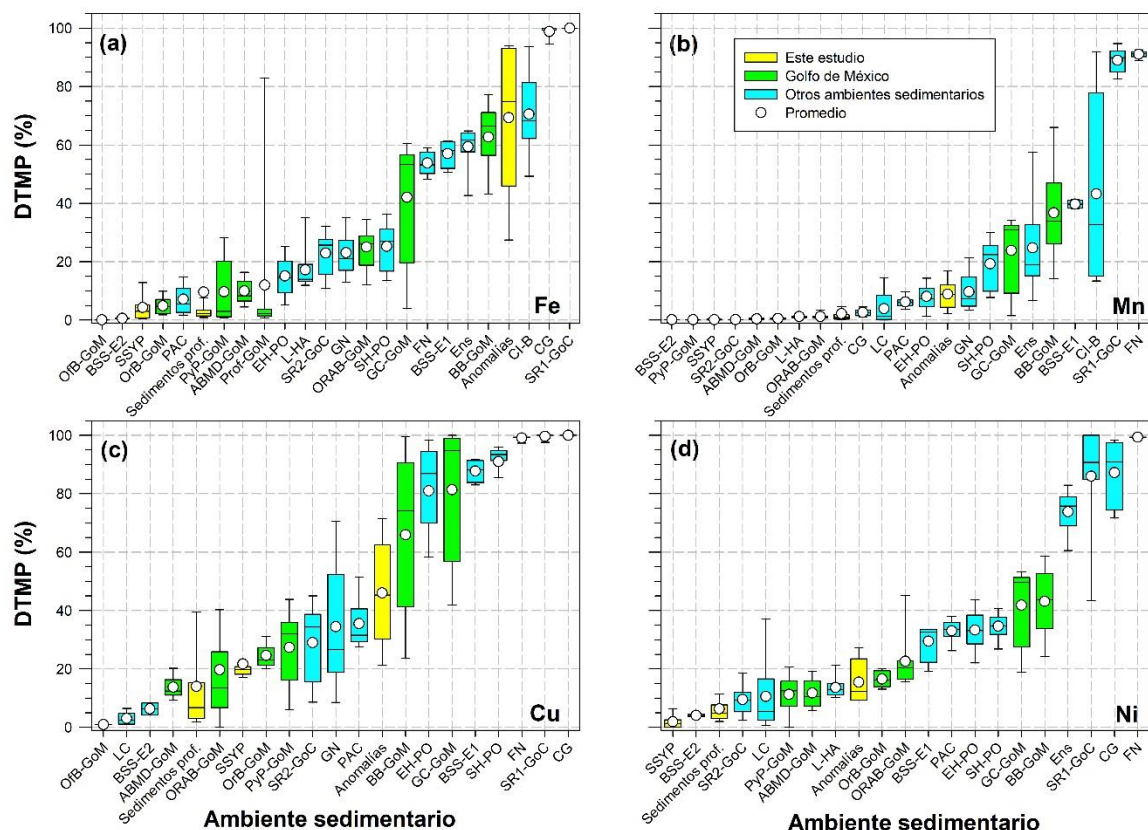


Figura 5.6. Diagrama de cajas y bigotes que expresa la mediana (línea en medio de la caja), primer y tercer cuartil (extremos inferior y superior de la caja, respectivamente) y el valor mínimo y máximo (bigote inferior y superior, respectivamente) para los valores de DOP y DTMP de los metales Mn, Cu, Ni y V de los sedimentos profundos (Sedimentos prof.), estaciones anómalas (Anomalías) y Plataforma Continental de Yucatán (SSYP) del Golfo de México (cajas amarillas) en relación a otros valores reportados para esta región (cajas verdes) y para otras zonas geográficas fuera del GoM (cajas azules). Datos de Offatts Bayou, Texas (OfB-GoM; [Cooper y Morse, 1996](#)), puertos de Ensenada y El Sauzal (EH-PO y SH-PO, respectivamente; [Díaz de Alba et al., 2016](#)), Puerto de Santa Rosalía (SR1-GoC y SR2-GoC, respectivamente; [Huerta-Díaz et al., 2014](#)), Delta del Atchafalaya-Mississippi, Baffin, Atchafalaya-organic rich, Green Canyon, Orca Basin y plataforma continental del Golfo de México (ABMD-GoM, BB-GoM, ORAB-GoM, GC-GoM, OrB-GoM y PyP-GoM, respectivamente; [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)), Cuenca Cariaco (CB-CS; [Lyons et al., 2003](#)), costa del Pacífico de Baja California (PAC; [Nava-López y Huerta-Díaz, 2001](#)), Guerrero Negro (GN; [Huerta-Díaz y Morse, 2011](#)), Bahía San Simón, España (BSS-E1; [Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008](#)), Bahía San Simón, España (BSS-E2; [Álvarez-Iglesia y Rubio, 2008](#)), Lago Clearwater, Texas (LC; [Huerta-Díaz et al., 1998](#)), Isla Cardoso, Brasil (CI-B?; [Hurtgen et al., 1999](#)), Lago Haringvliet, Holanda (L-HA; [Canavan et al., 2007](#)), Fiordo en Western, Norway (Ens; [Müller, 2002](#)).

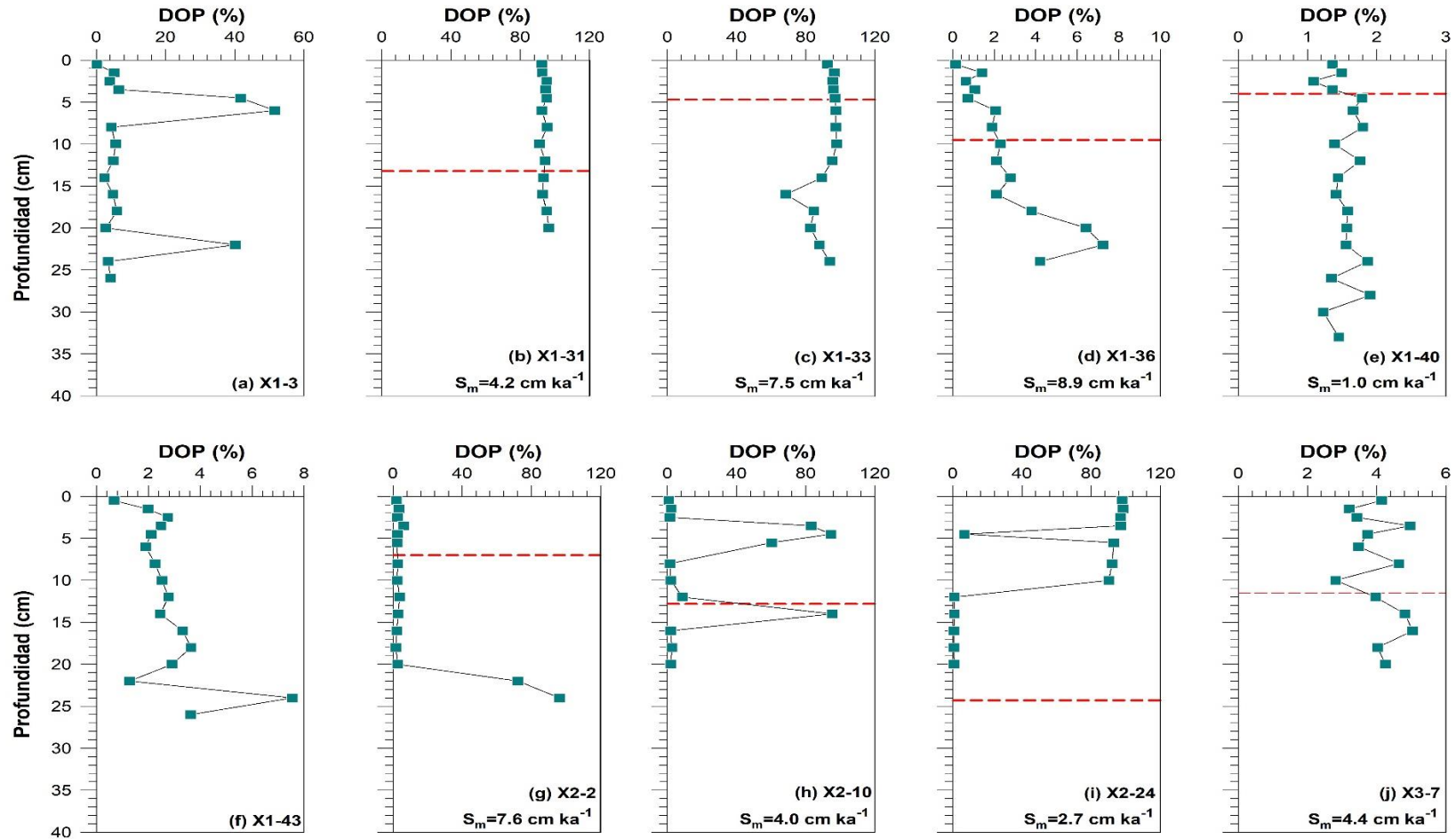


Figura 5.7. Valores de DOP en función de la profundidad del sedimento obtenidos en este estudio (símbolos redondos color verde), así como los reportados por [García-Orozco \(2019\)](#) (símbolos cuadrados color cian) para los 40 núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

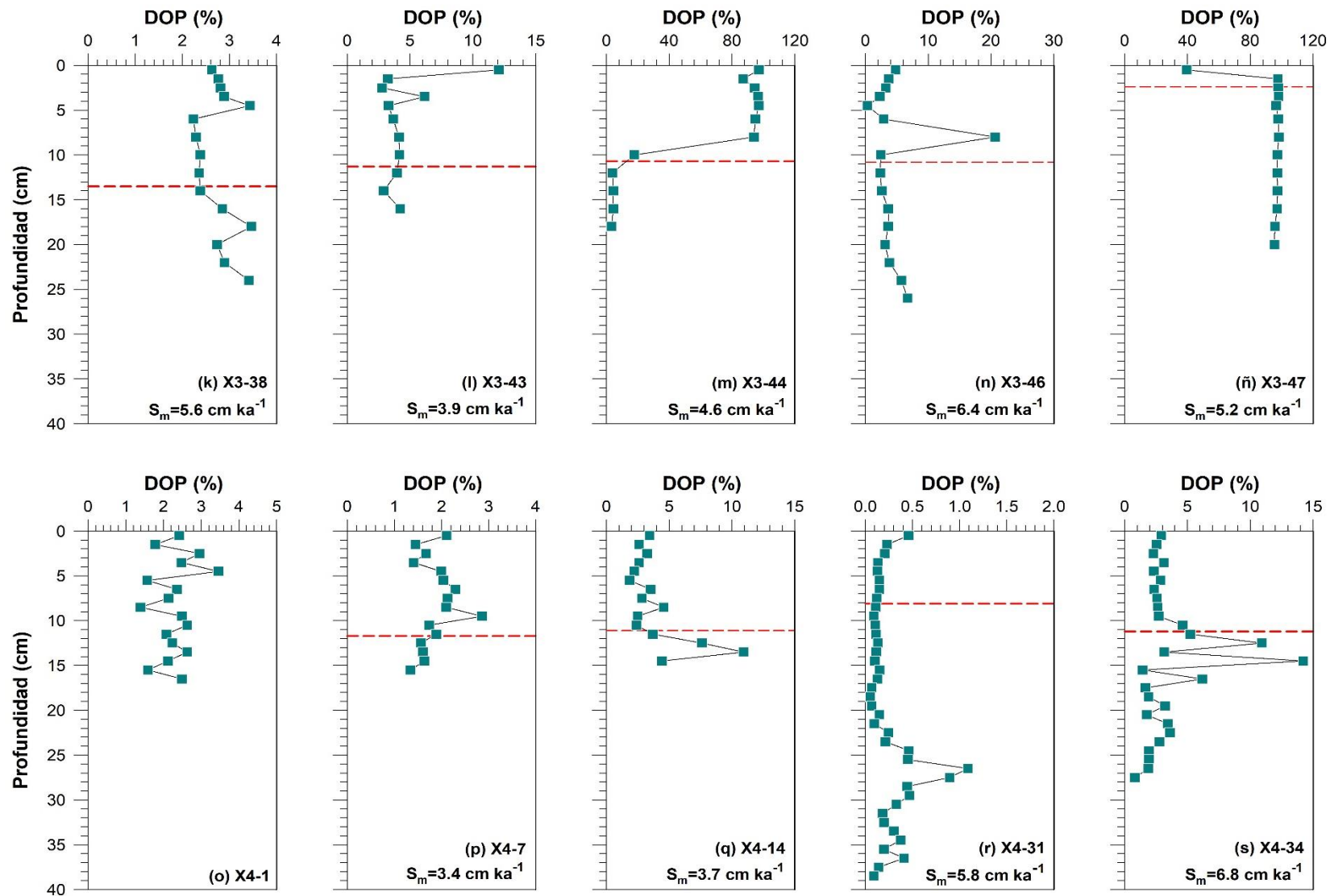


Figura 5.7. Continuación.

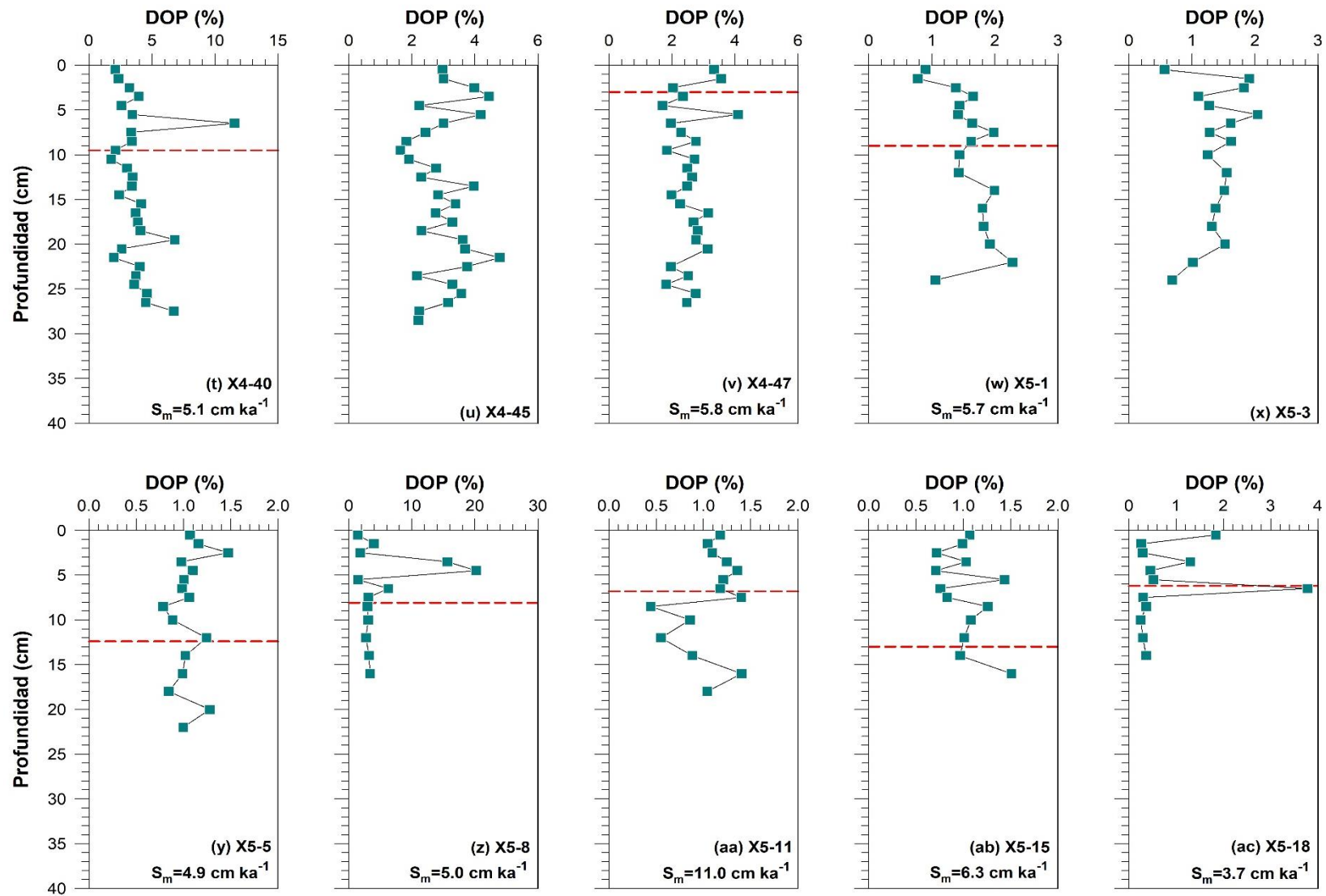


Figura 5.7. Continuación.

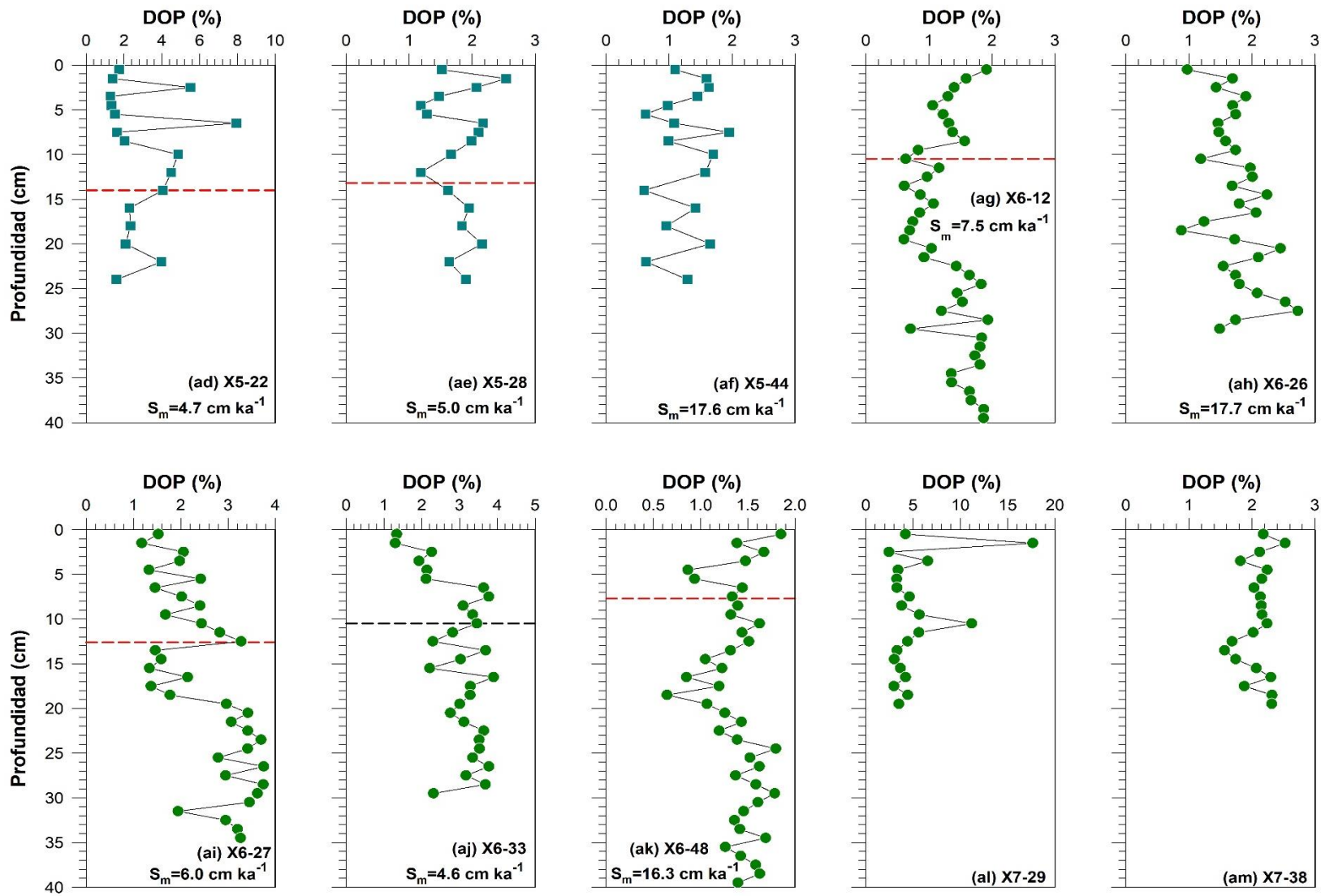


Figura 5.7. Continuación.

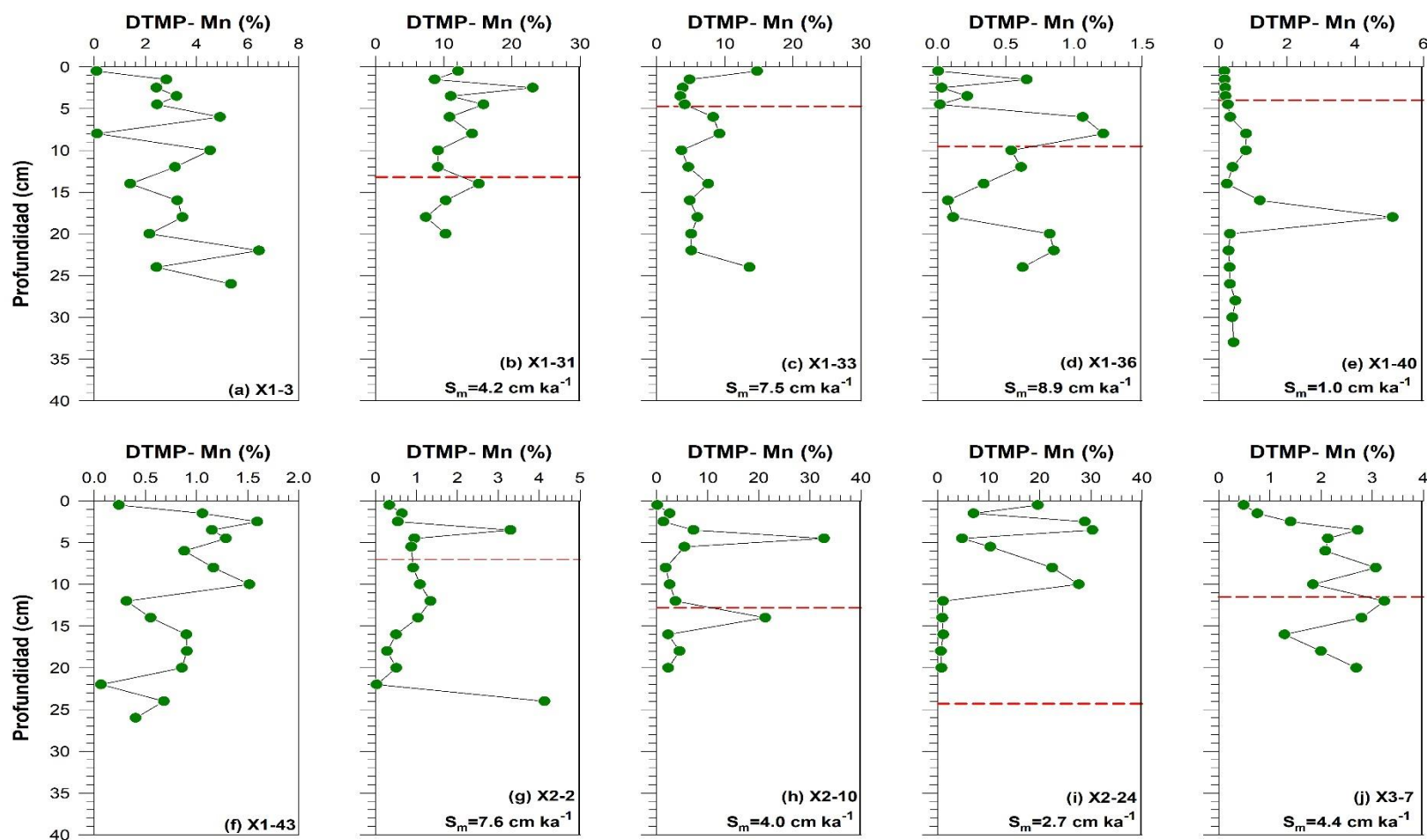


Figura 5.8. Valores de DTMP-Mn en función de la profundidad del sedimento obtenidos en este estudio (símbolos redondos color verde), para los 40 núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

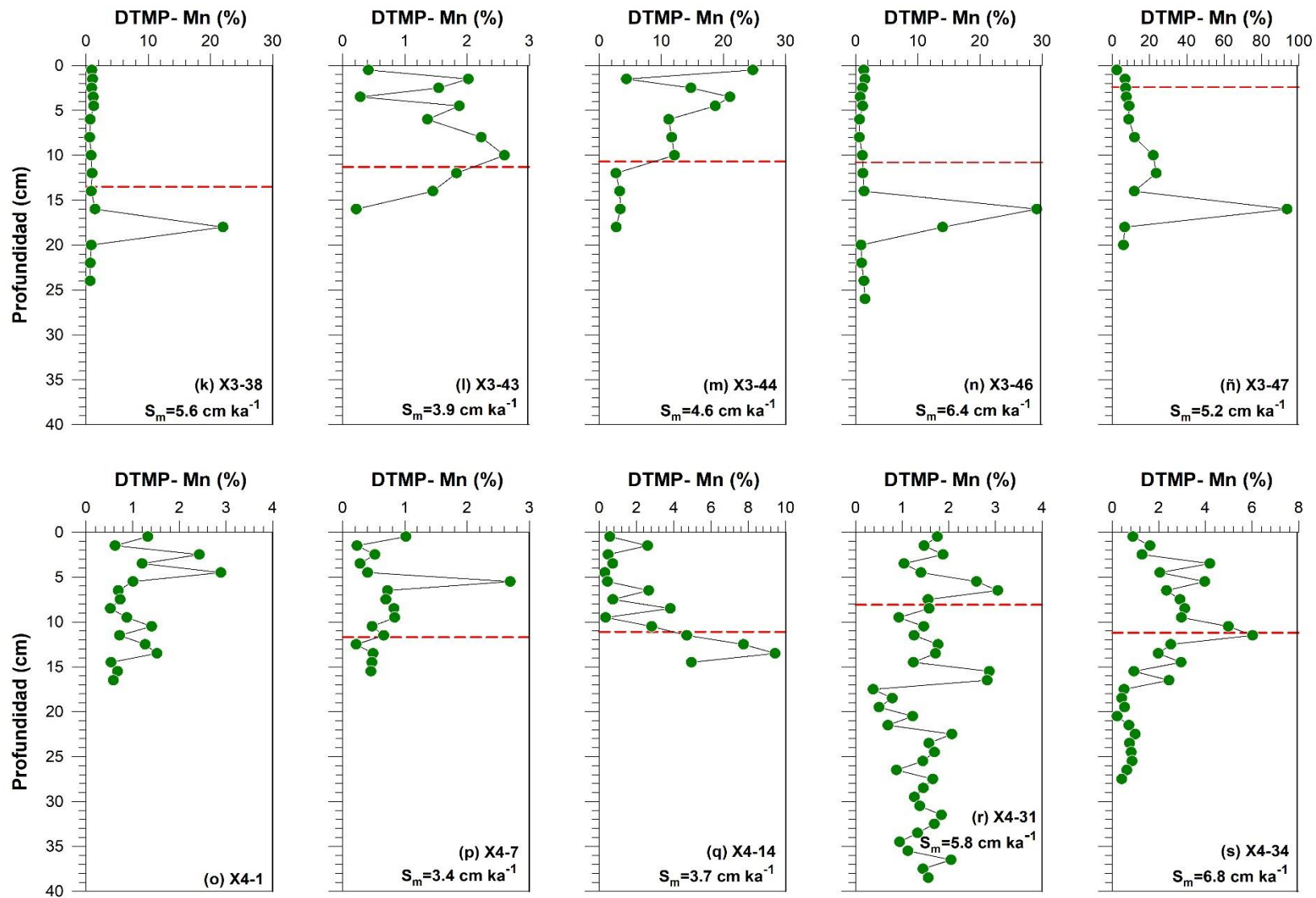


Figura 5.8. Continuación.

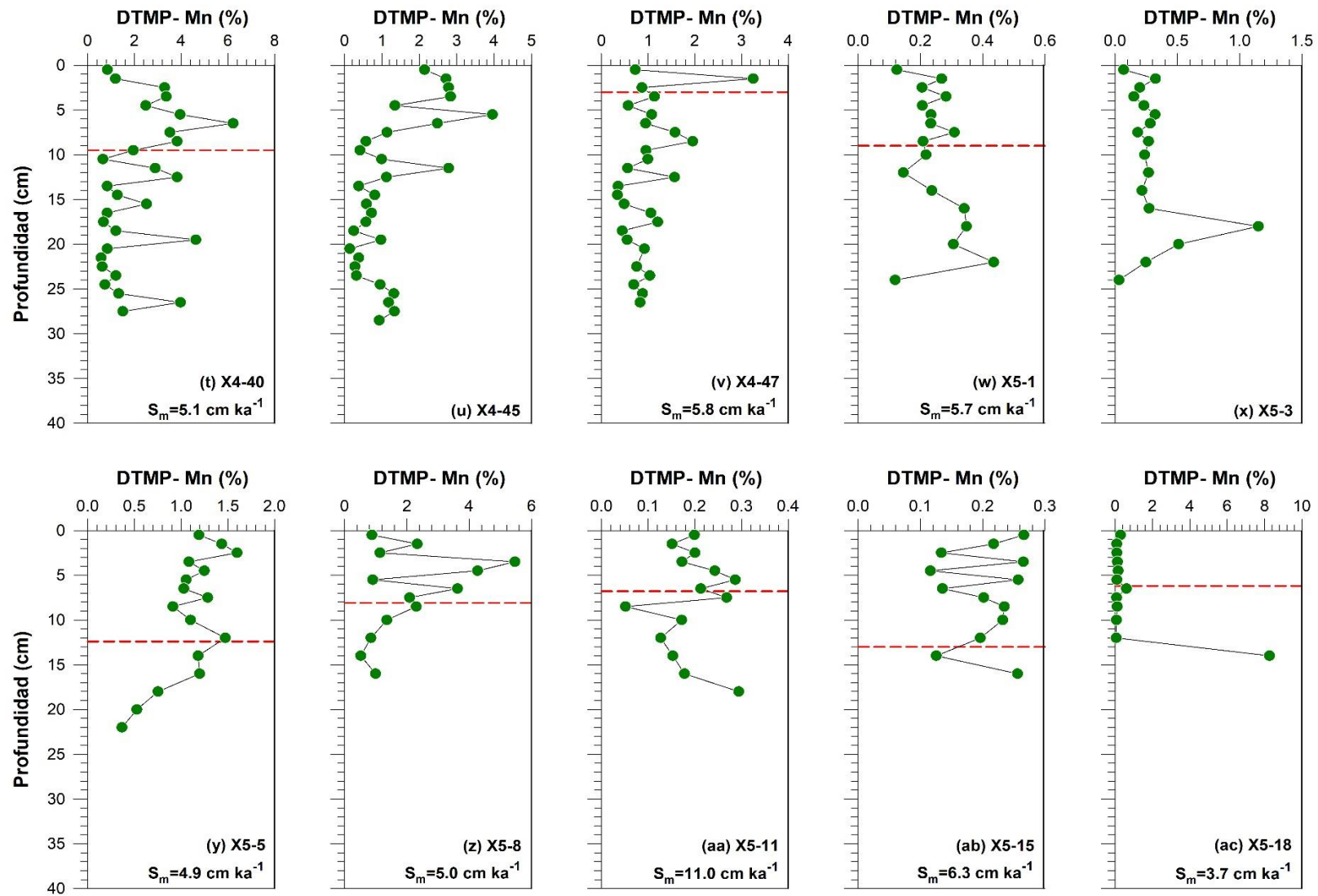


Figura 5.8. Continuación.

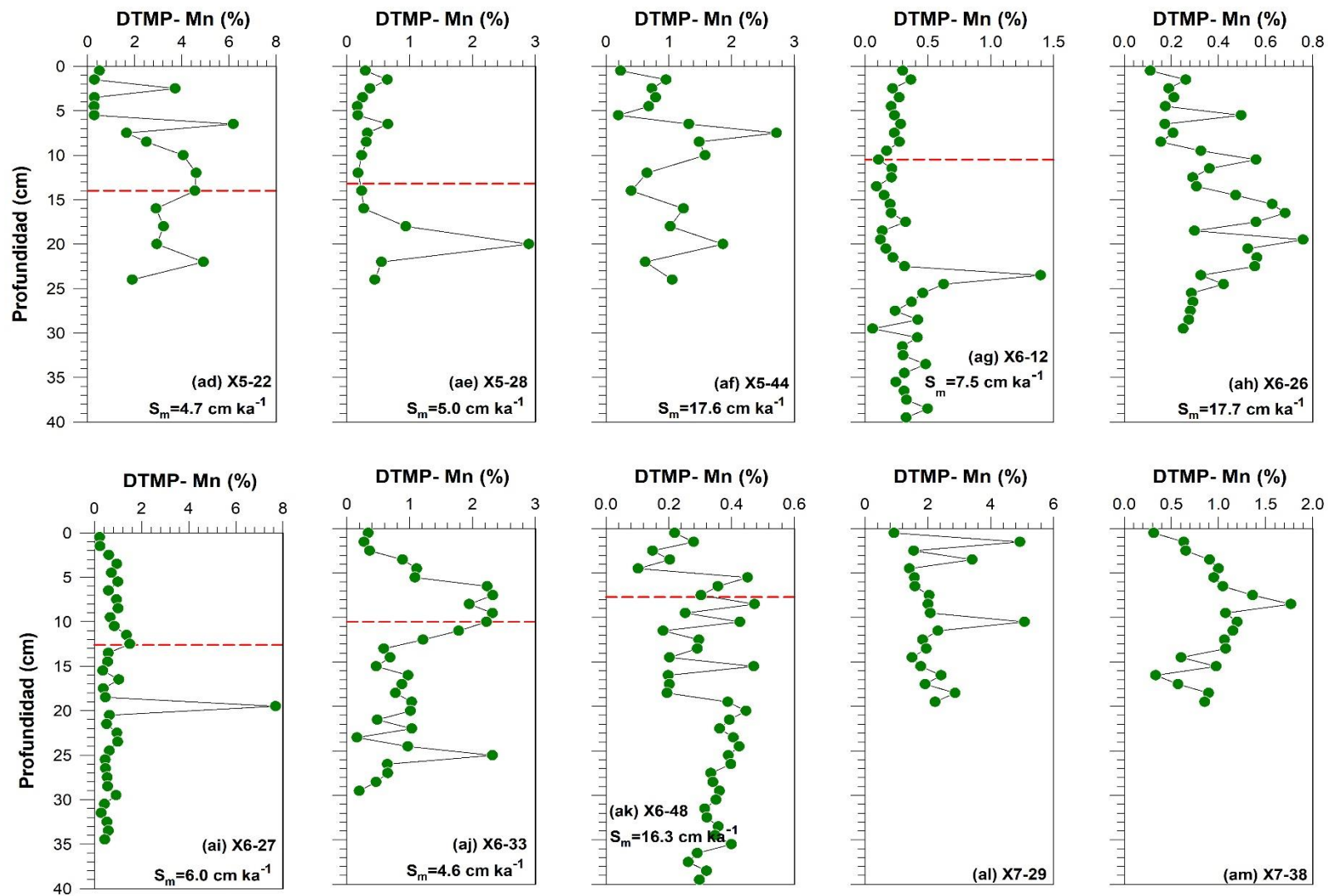


Figura 5.8. Continuación.

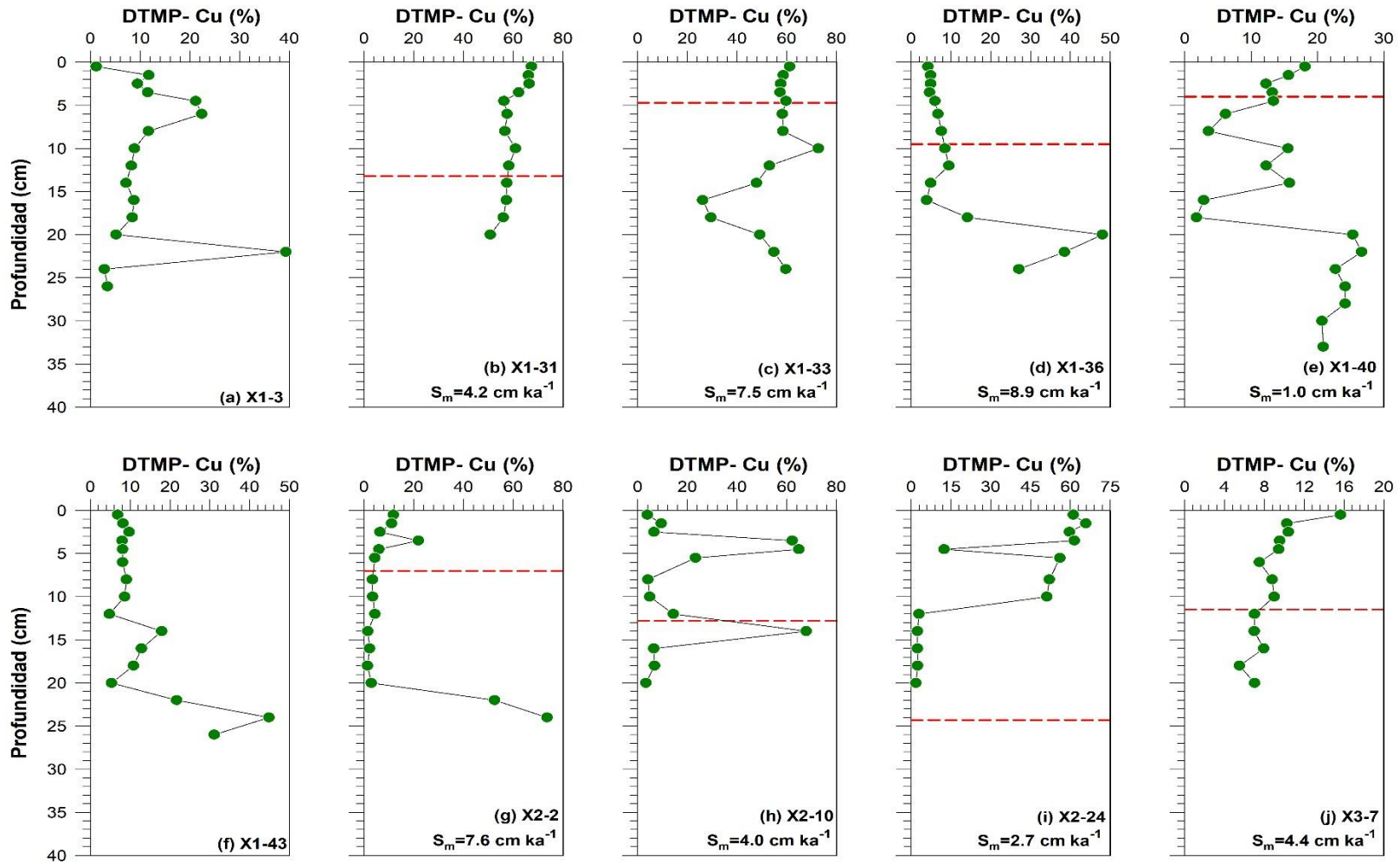


Figura 5.9. Valores de DTMP-Cu en función de la profundidad del sedimento obtenidos en este estudio (símbolos redondos color verde), para los 40 núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

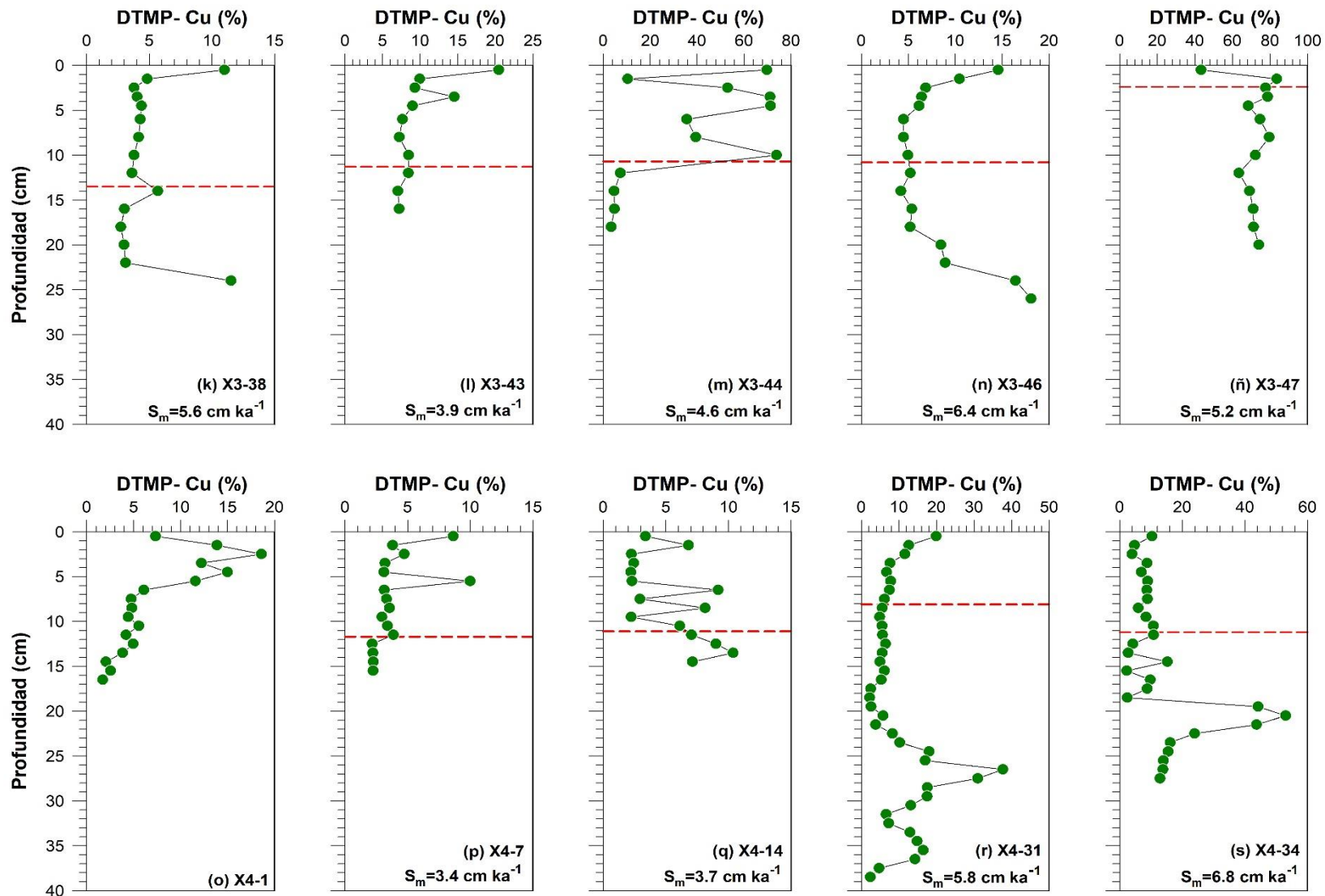


Figura 5.9. Continuación.

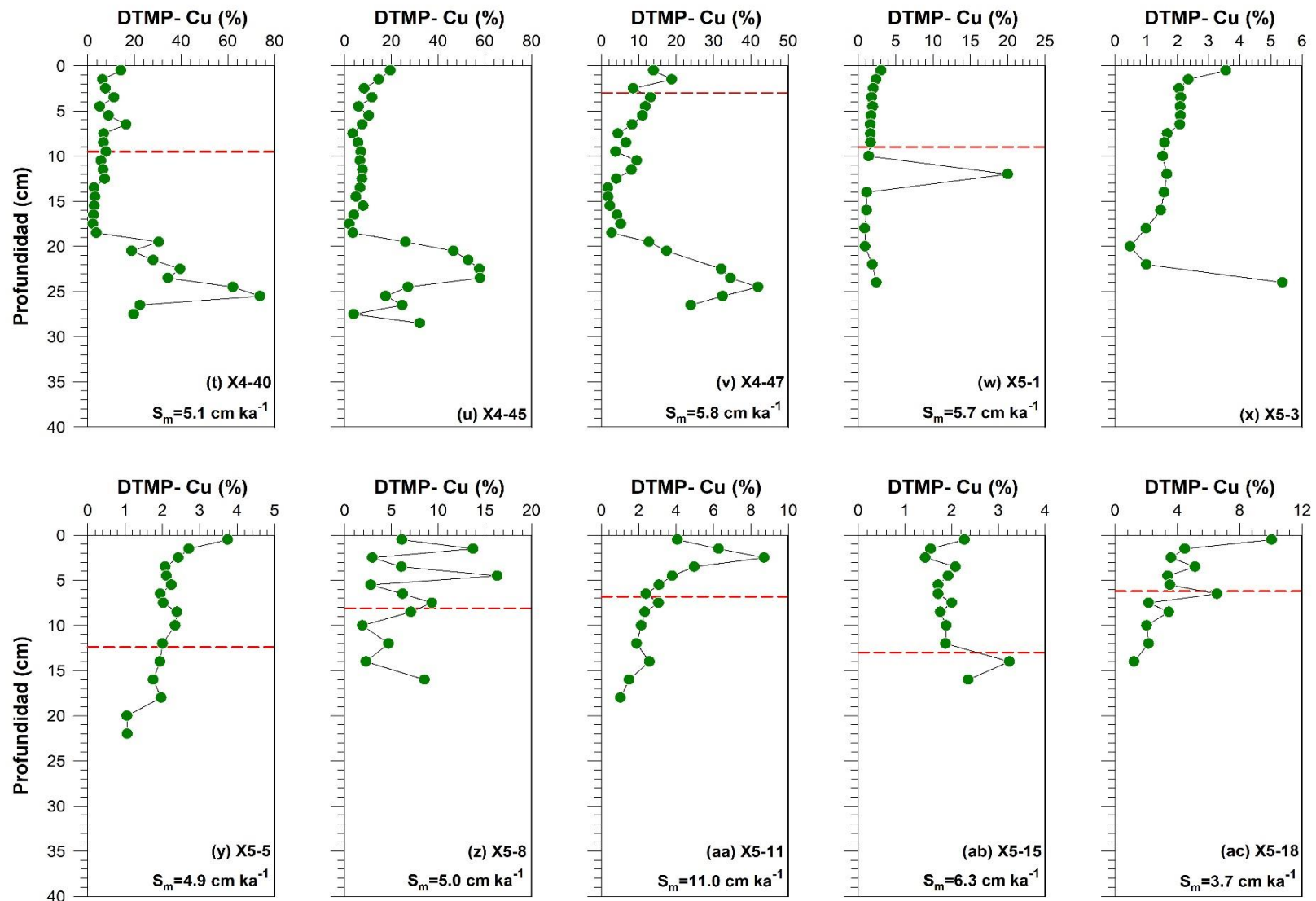


Figura 5.9. Continuación.

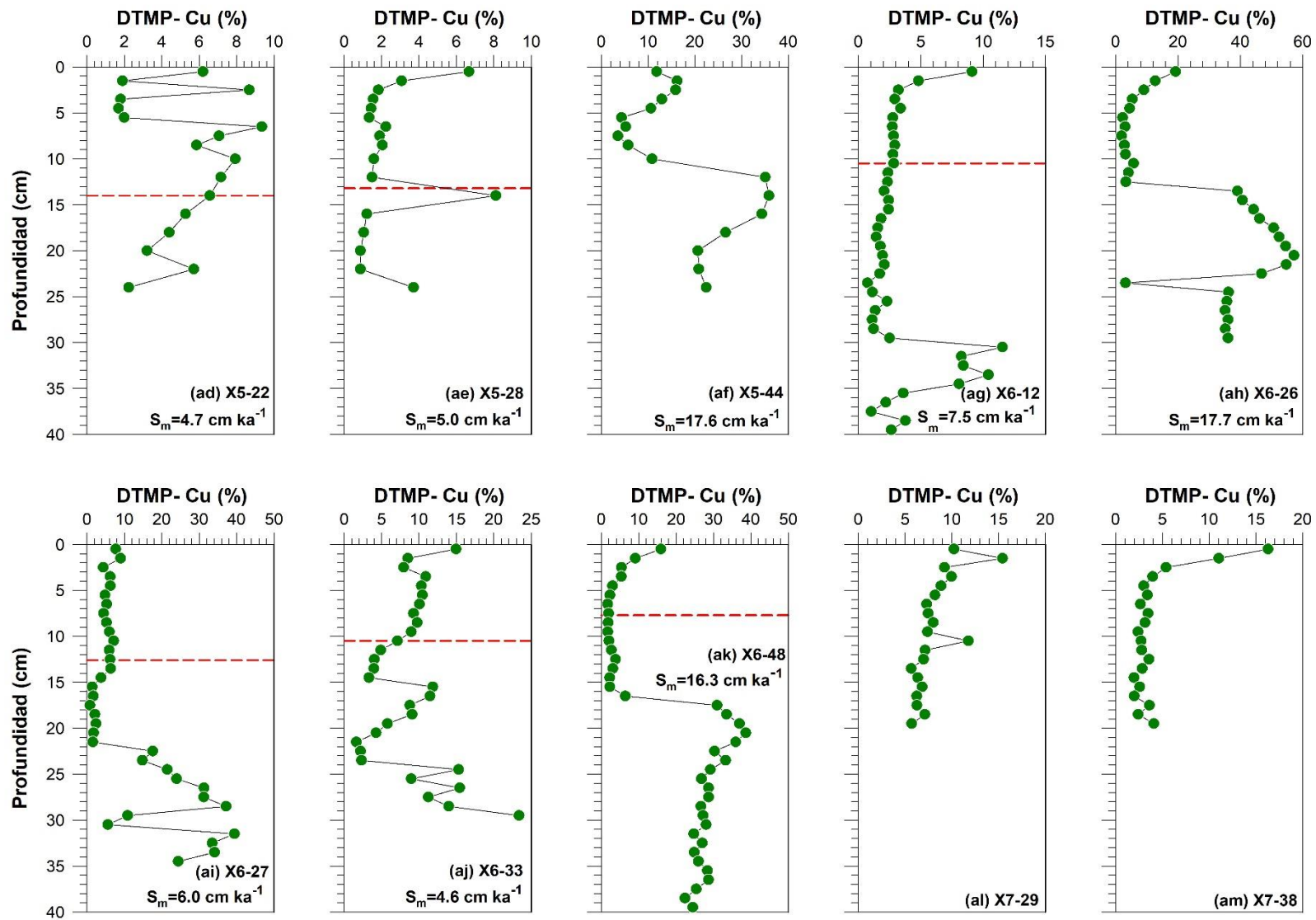


Figura 5.9. Continuación.

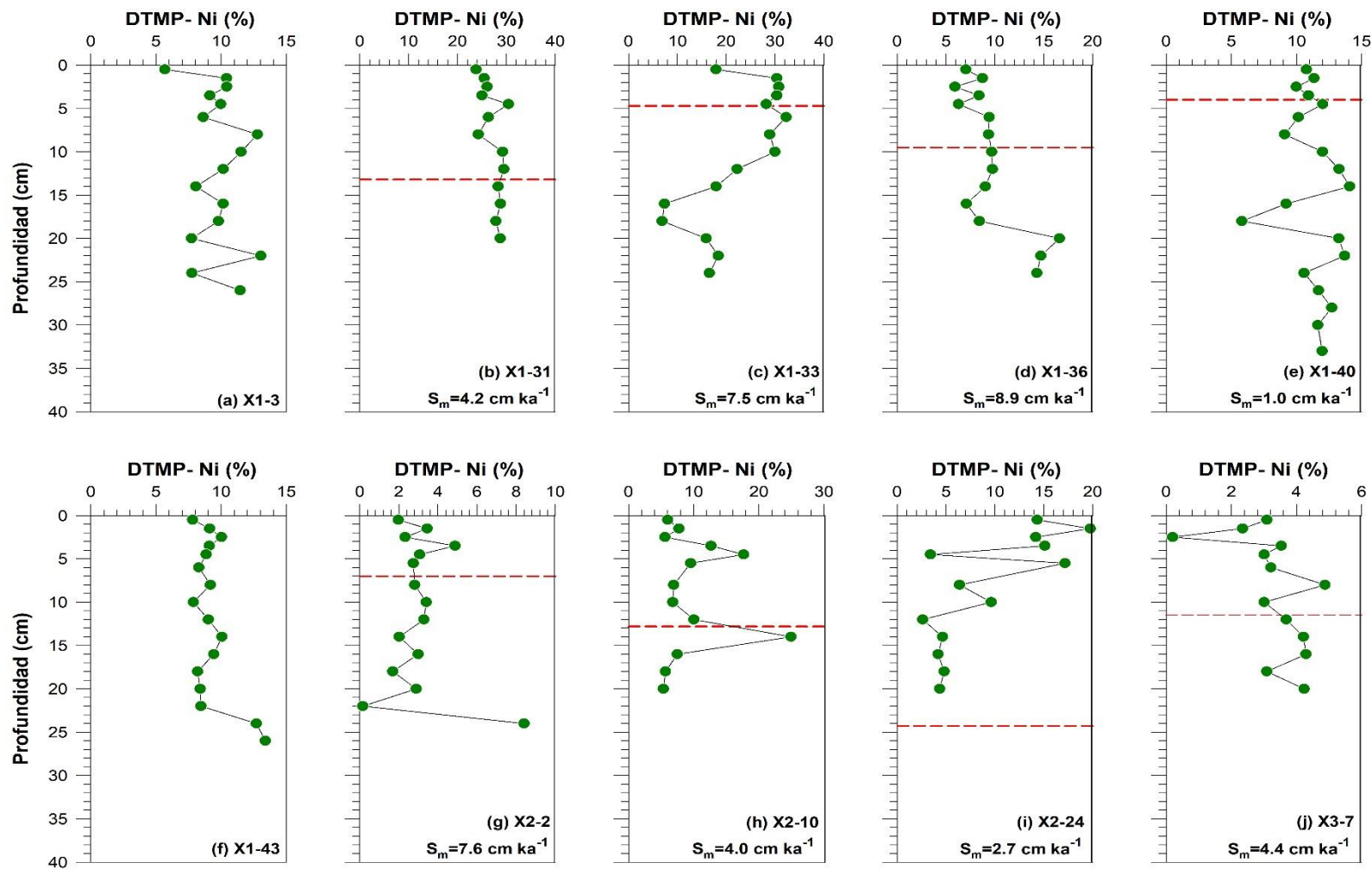


Figura 5.10. Valores de DTMP-Ni en función de la profundidad del sedimento obtenidos en este estudio (símbolos redondos color verde), para los 40 núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

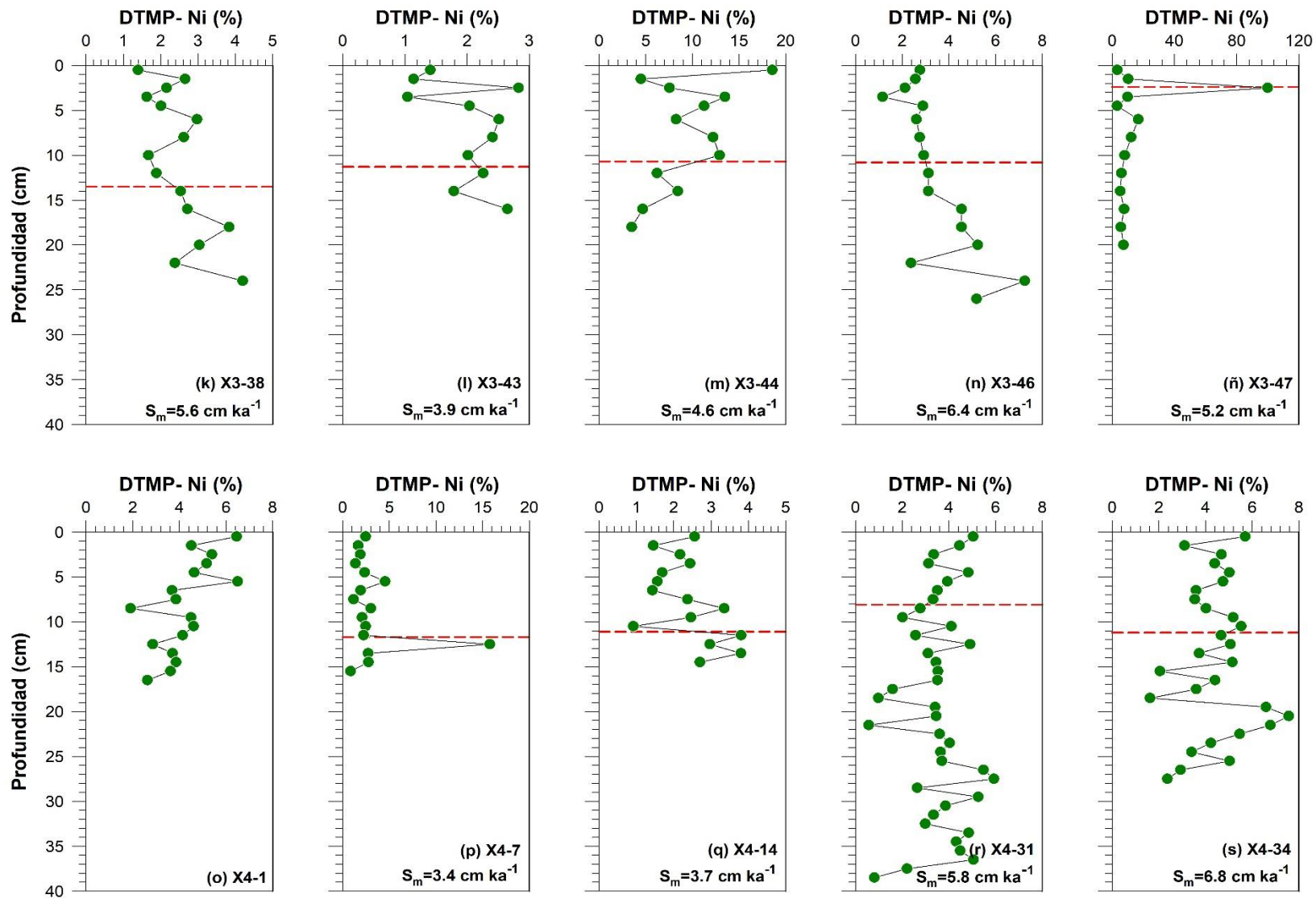


Figura 5.10. Continuación.

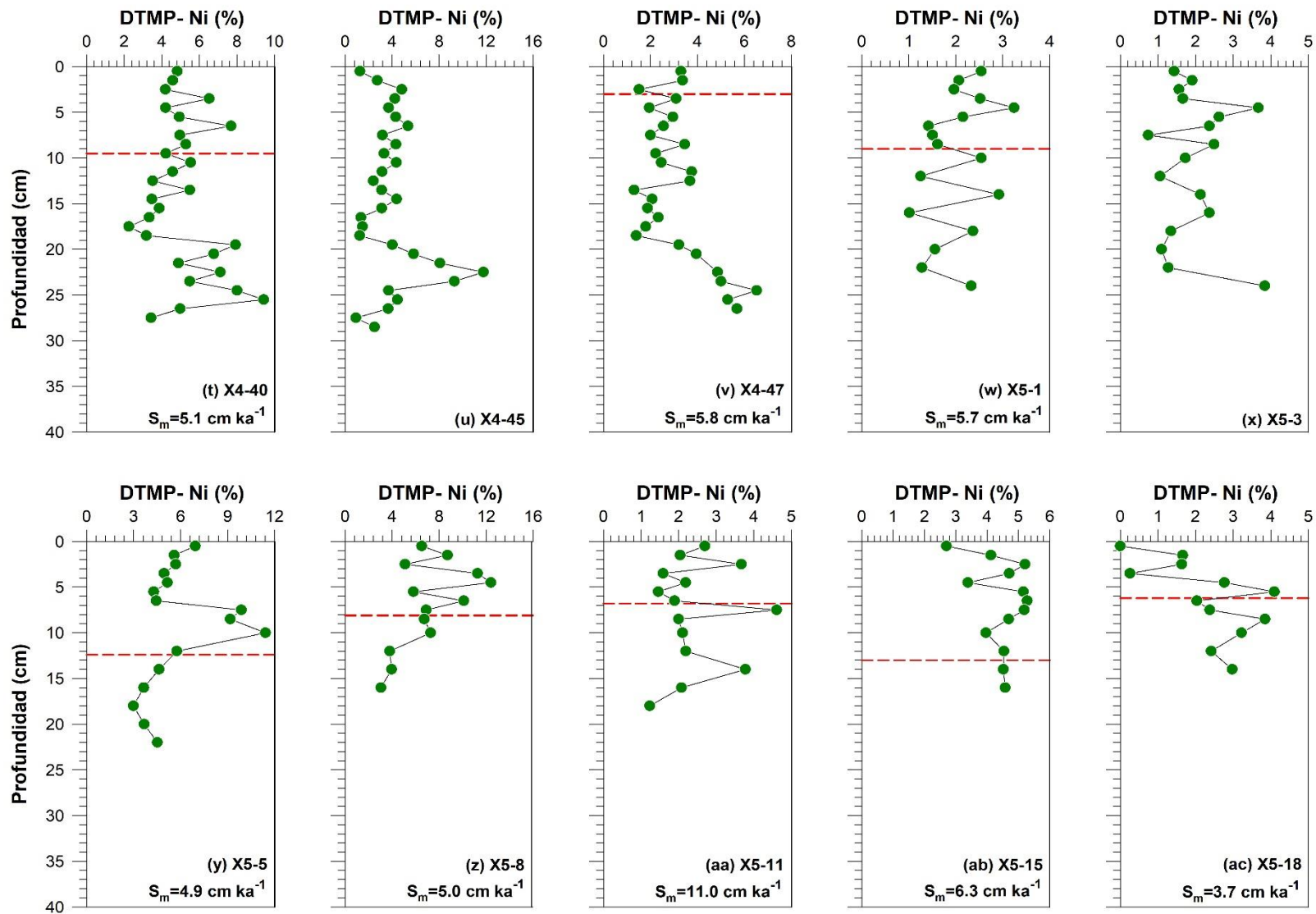


Figura 5.10. Continuación.

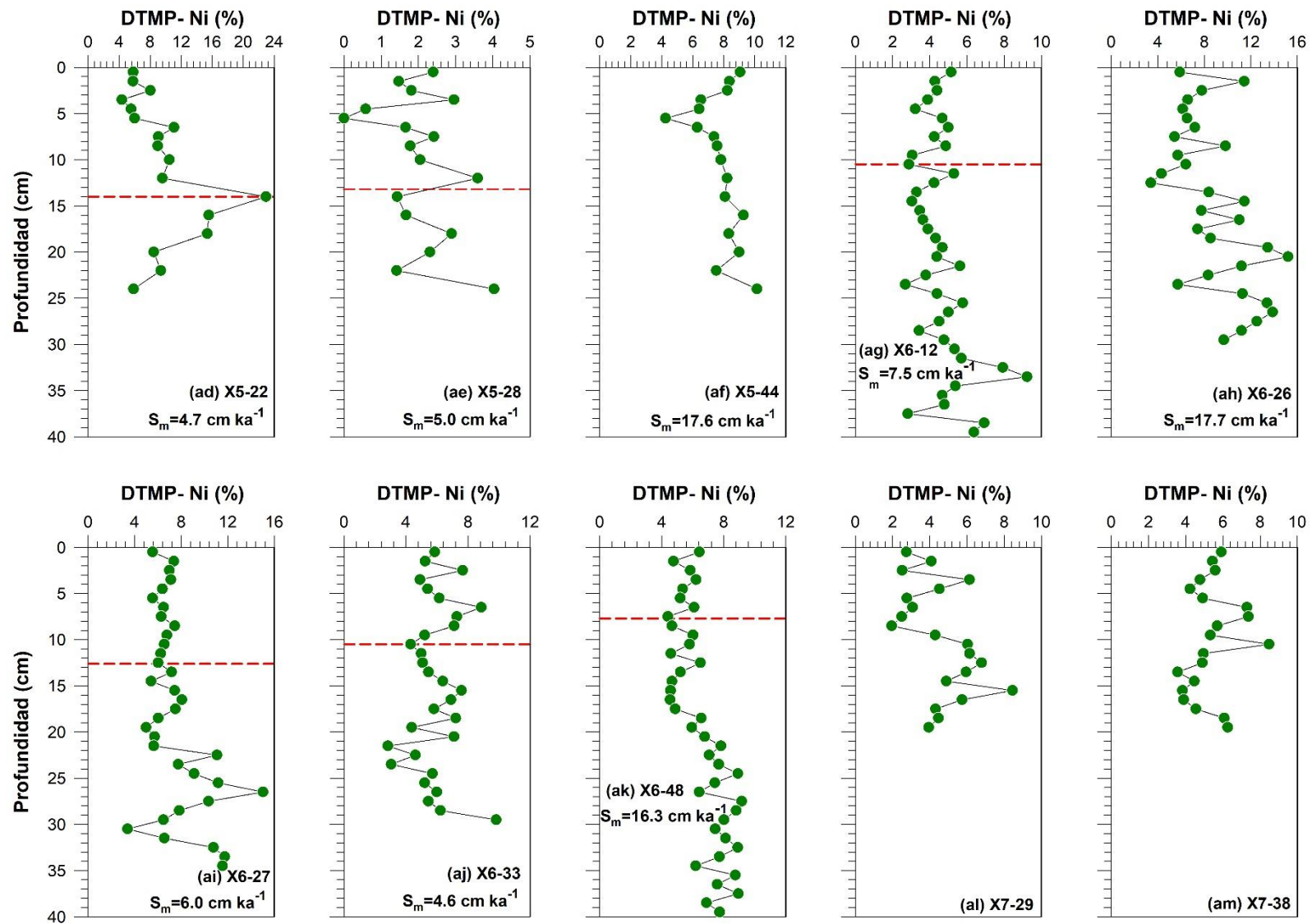


Figura 5.10. Continuación.

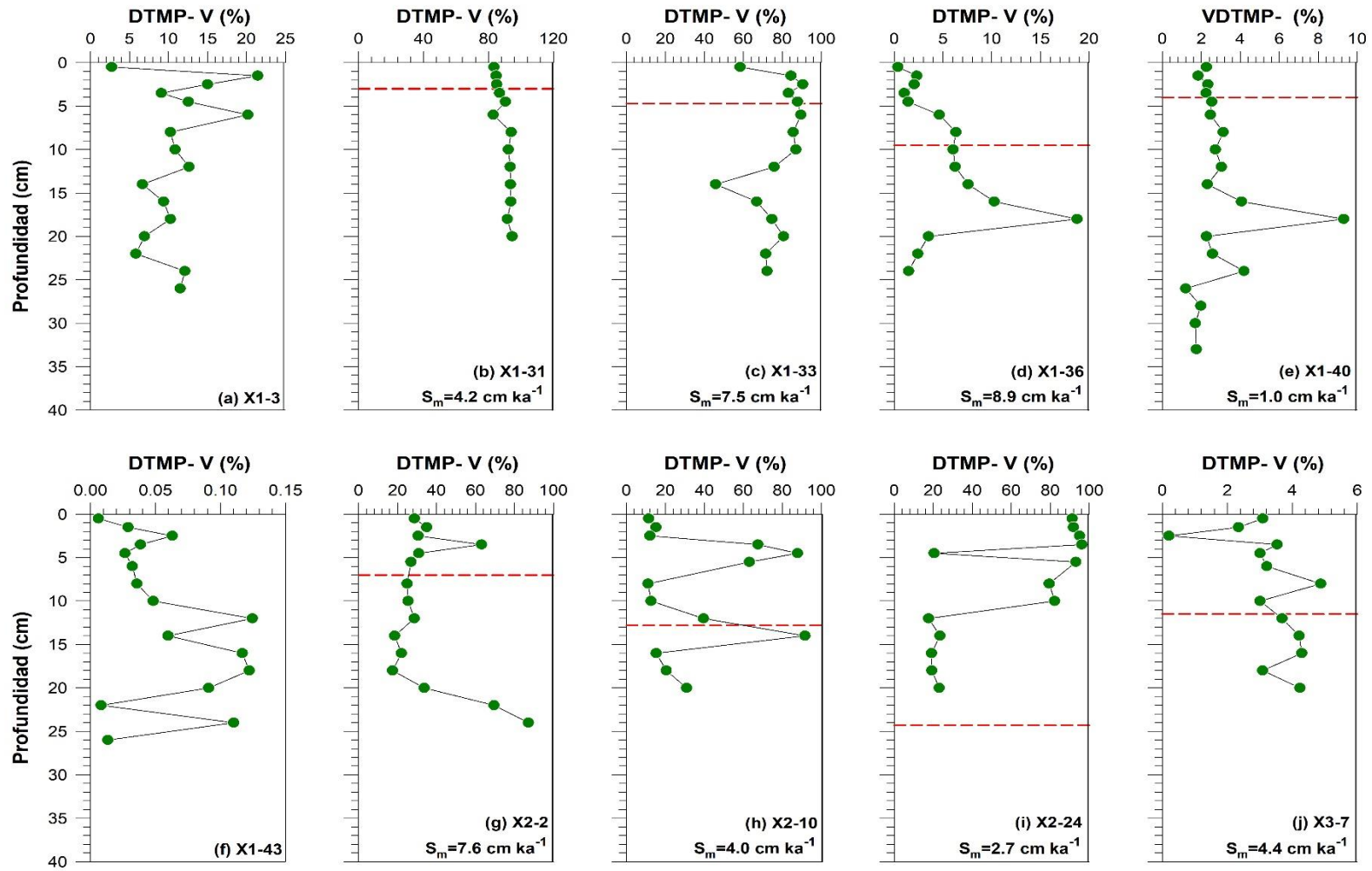


Figura 5.11. Valores de DTMP-V en función de la profundidad del sedimento obtenidos en este estudio (símbolos redondos color verde), para los 40 núcleos sedimentarios recolectados durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-7 (X1 a X7). Se incluye la tasa de sedimentación (S_m) y la profundidad de la capa de mezcla (línea discontinua roja) únicamente para los núcleos reportados por [Díaz-Asencio et al \(2019\)](#).

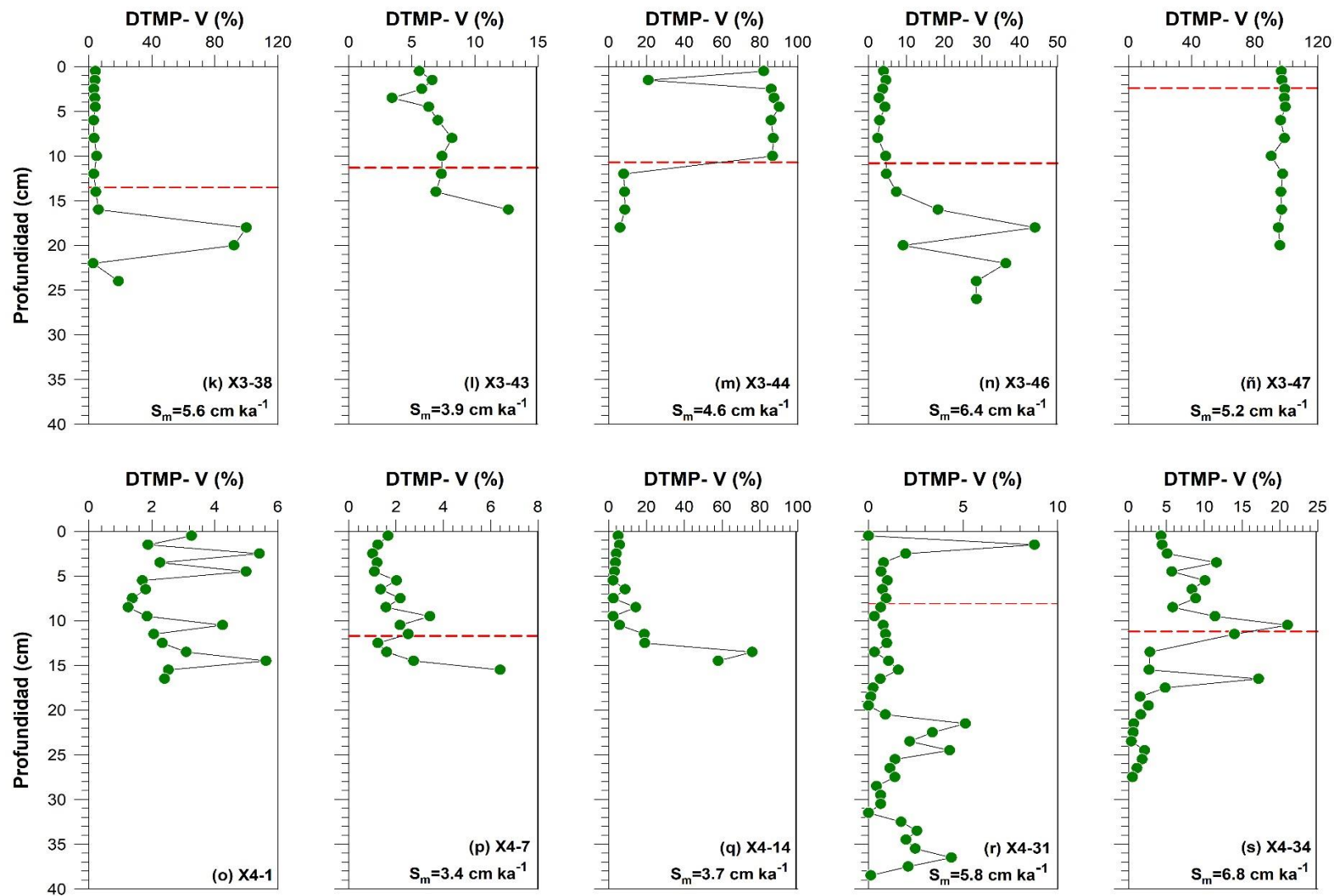


Figura 5.11. Continuación.

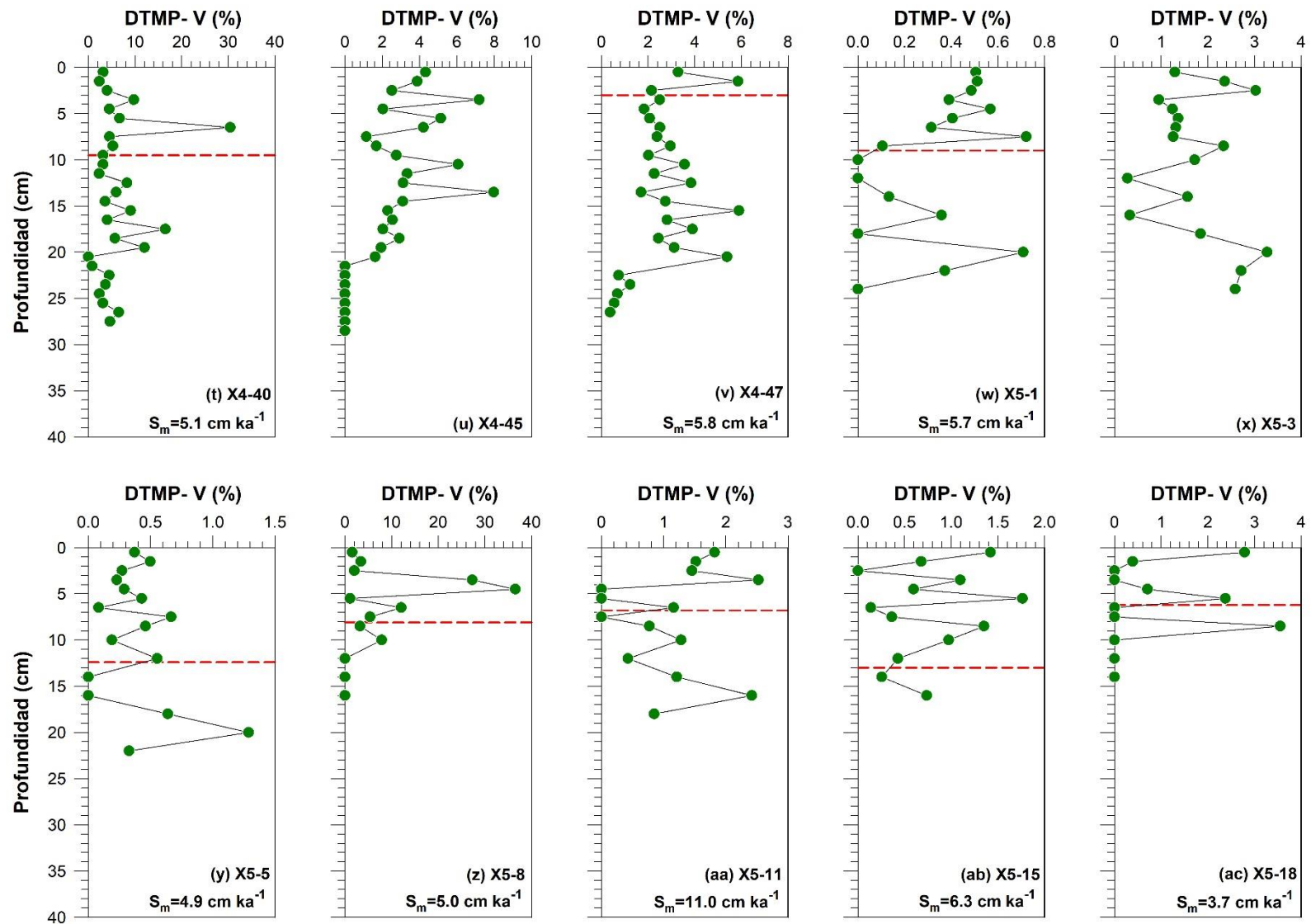


Figura 5.11. Continuación.

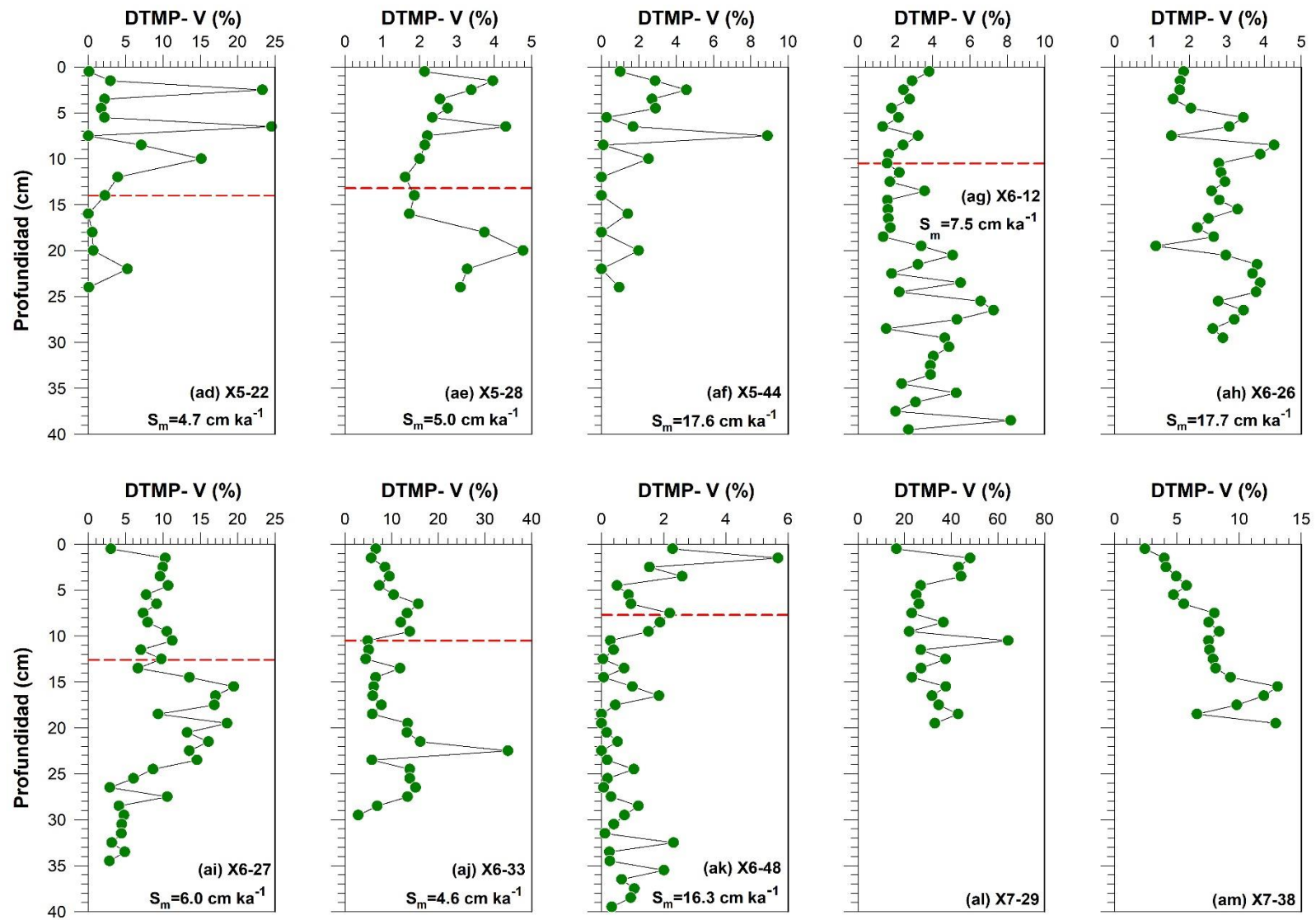


Figura 5.11. Continuación.

CONCLUSIONES

En el caso de los sedimentos del Golfo de México, las concentraciones de la fracción pirita (Me_{pir}) dependen de la magnitud de sus correspondientes concentraciones en la fracción HCl (Me_{HCl}), como se demostró con la regresión lineal altamente significativa obtenida al graficar estos dos parámetros para los promedios de los núcleos sedimentarios y muestras superficiales de la SSYP ($p < 0.01$, $r = 0.44$, $n = 41$; Figura 5.1a), así como para los promedios globales de los cinco elementos estudiados ($p < 0.01$, $r = 0.97$, $n = 5$; Figura 5.1b).

Los flujos de masas de los metales traza reactivos hacia los sedimentos estuvieron en el rango $(1.3 \pm 1.1) \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (V_{FR}) a $0.58 \pm 0.50 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Fe_{FR}), con los valores más elevados presentes consistentemente en las porciones oeste, norte y sur del GoM para los cinco elementos analizados (Figuras 3.5c, 3.9c, 3.13c, 3.17c y 3.21c), posiblemente debido a aportes provenientes del Escarpe de Campeche y a descargas de ríos (e.g., ríos Pánuco y Coatzacoalcos). Sin embargo, los eventos turbidíticos son potencialmente capaces de transportar cantidades importantes de metales traza reactivos a las zonas profundas del sedimento, con valores en el intervalo de $(2.5 \pm 2.2) \times 10^3 \text{ ton}$ (V_{FR}) a $(1.2 \pm 1.1) \times 10^6 \text{ ton}$ (Fe_{FR}).

Los valores de DOP de los sedimentos profundos del GoM y la SSYP fueron bastante bajos (promedio de $2.8 \pm 5.6\%$ y $4.3 \pm 5.2\%$), como se esperaría de sedimentos óxicos con aportes limitados de materia orgánica lábil, excepto en el caso de las estaciones anómalas, las cuales mostraron valores promedio relativamente elevados ($70 \pm 40\%$). Los grados de piritización promedio de metales traza (DTMP) para los sedimentos profundos del GoM y la SSYP estuvieron en el rango $1.1\% \pm 1.3\%$ (Mn) a $10\% \pm 12\%$ (Cu) y $0.13\% \pm 0.20\%$ (Mn) a $18\% \pm 17\%$ (Cu), respectivamente. Adicionalmente, los valores de ambos parámetros (DOP y DTMP) permanecieron relativamente constantes conforme la profundidad del agua se incrementó, con aumentos importantes en los valores de las estaciones anómalas. Por otro lado, los análisis de regresión lineal de DTMP vs. DOP mostraron correlaciones lineales altamente significativas, tanto cuando se utilizaron los valores promedio de los núcleos y muestras superficiales de la SSYP ($0.81 > r > 0.97$, $p < 0.001$, $n = 41$), como para el caso en que se graficaron todas las muestras ($0.61 > r > 0.92$, $p < 0.001$, $n = 808$). Sin embargo, las tendencias lineales que se obtuvieron estuvieron determinadas fundamentalmente por las seis

estaciones anómalas, ya que en todos los casos los valores promedios de los núcleos de los sedimentos no perturbados profundos se agruparon muy cerca del origen de las curvas. Las pendientes de las curvas obtenidas de las regresiones lineales indicaron que el orden general de piritización fue Mn ($0.133 \pm 0.010\%$) < Ni ($0.166 \pm 0.019\%$) < Cu ($0.563 \pm 0.036\%$) < V ($0.934 \pm 0.040\%$).

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES GENERALES

Las concentraciones de metales traza (Fe, Mn, Cu, Ni y V) las fracciones operacionalmente definidas como HCl y piritita, así como sus valores de DOP y DTMP de los sedimentos profundos del Golfo de México (GOM) fueron comparadas con diferentes ambientes sedimentarios localizados tanto dentro como fuera del GoM. En general, las concentraciones de las dos fracciones y los valores de DOP y DTMP fueron similares a los reportados previamente para la Plataforma Continental del GoM ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)), excepto V, para el cual no existen valores reportados en la literatura.

Adicionalmente, se determinaron los siguientes valores para las líneas base de los sedimentos no perturbados de la región profunda (> 950 m) del Golfo de México ([Tabla 6.1](#)): Fe_{HCl} ($110 \mu\text{mol g}^{-1}$), Fe_{pir} ($2.0 \mu\text{mol g}^{-1}$), DOP (5.8%), Mn_{HCl} ($42 \mu\text{mol g}^{-1}$), Mn_{pir} ($0.32 \mu\text{mol g}^{-1}$), DTMP-Mn (1.9%), Cu_{HCl} ($0.35 \mu\text{mol g}^{-1}$), Cu_{pir} ($0.035 \mu\text{mol g}^{-1}$), DTMP-Cu (15%), Ni_{HCl} ($0.51 \mu\text{mol g}^{-1}$), Ni_{pir} ($0.032 \mu\text{mol g}^{-1}$), DTMP-Ni (7.8%), V_{HCl} ($0.28 \mu\text{mol g}^{-1}$) y V_{pir} ($0.0099 \mu\text{mol g}^{-1}$), y DTMP-V (14%), identificados utilizando un análisis de rango intercuartil. Al igual que los resultados reportados por [García-Orozco \(2019\)](#), las concentraciones de HCl y piritita para los cinco metales (Fe, Mn, Cu, Ni y V) fueron afectadas por corrientes de turbidez en las estaciones denominadas como anómalas (X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44 y X3-47). Es importante mencionar que se identificaron otras dos estaciones anómalas (X3-38 y X3-46) adicionales a las reportadas previamente por [García-Orozco \(2019\)](#), pero únicamente para Mn_{pir} . En general, las concentraciones de las estaciones anómalas tuvieron la característica de presentar concentraciones relativamente altas de piritita y bajos valores de HCl, dando como resultado valores elevados de DOP y DTMP. Además, los resultados sugieren la existencia de transportes importantes de masa provenientes del Escarpe de Campeche, con valores en el intervalo para la fracción HCl de $0.57 \pm 0.50 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Fe_{HCl}) a $13 \pm 11 \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (V_{HCl}), para la fracción piritita de $0.0121 \pm 0.0077 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Fe_{pir}) a $42 \pm 24 \times 10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (V_{pir}) para la fracción reactiva de $1.3 \pm 1.1 \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (V_{FR}) a $0.58 \pm 0.50 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Fe_{FR}), respectivamente. Estos transportes de masa producidos por eventos turbidíticos tuvieron la característica de producir

superávits y déficits de masas en los sedimentos profundos, dependiendo del metal y fracción considerado.

Para la fracción operacionalmente definida como HCl se estableció que el orden de sus concentraciones para los metales estudiados fue: $Fe_{HCl} > Mn_{HCl} > Ni_{HCl} > Cu_{HCl} > V_{HCl}$. Los perfiles sedimentarios de las concentraciones de esta fracción, en general, no mostraron cambios importantes con la profundidad del sedimento. Este comportamiento se puede atribuir a que los flujos de masas a los sedimentos profundos se han mantenido relativamente constantes con el tiempo, así como a la ausencia de cambios redox con la profundidad, debido a la baja calidad y cantidad de materia orgánica que es depositada en estos sedimentos. Las concentraciones de la fracción HCl en función de la profundidad del agua, no mostraron patrones consistentes de manera general. Sin embargo, los valores de las estaciones consideradas como anómalas fueron siempre de los más bajos, debido a la transferencia de metales traza de la fracción HCl a la pirítica. Esta transferencia aparentemente es característica de los sedimentos del Escarpe de Campeche y corresponden a los sedimentos transportados a las partes profundas (>3400 m) del GoM por eventos turbidíticos. De hecho, se determinó que los procesos de corrientes de turbidez produjeron déficits (valores negativos) importantes de masas para el caso de la fracción HCl (fracción oxidada del sedimento), los cuales estuvieron en el rango -1.6×10^7 a -4.1×10^6 ton (Fe_{HCl}) a -5.3×10^4 a -1.3×10^4 ton (Cu_{HCl}). Las cantidades de masa involucrados en estos transportes indican que las turbiditas pueden ocasionar déficits importantes de metales traza, al menos para el caso de los sedimentos profundos del GoM.

Para el caso de la fracción operacionalmente definida como pirita, se estableció que el orden de las concentraciones que presentaron los cinco metales estudiados que fue: $Fe_{pir} > Mn_{pir} > Cu_{pir} > Ni_{pir} > V_{pir}$. Las concentraciones de esta fracción en función de la profundidad del agua, mostraron esencialmente tres comportamientos: (1) valores bajos de Cu_{pir} a profundidades >3000 m, (2) valores constantes para Mn_{pir} y Fe_{pir} independientemente de la profundidad, y (3) concentraciones elevadas de Ni_{pir} y V_{pir} a profundidades >3000 m. Para el caso de Cu_{pir} , Ni_{pir} y V_{pir} , su comportamiento correspondió esencialmente a las estaciones consideradas como anómalas. Al igual que en la fracción HCl, el aumento de las concentraciones en las anomalías, puede ser atribuido a los flujos de masas (corrientes de

turbidez), las cuales presentaron tanto aportes de masas como déficits, los cuales estuvieron en el rango -2.5×10^3 a -6.3×10^2 ton (Ni_{pir}) a 7.8×10^4 a 3.1×10^5 ton (Mn_{pir}).

Finalmente, se estableció que el orden de los porcentajes que presentaron los cinco metales estudiados, de acuerdo a sus grados de piritización, fue: DTMP-Cu ($10 \pm 12\%$) > DTMP-Ni ($6 \pm 11\%$) > DTMP-V ($5.3 \pm 3.1\%$) > DOP ($2.8 \pm 5.6\%$) > DTMP-Mn ($1.1 \pm 1.3\%$). Los valores de DOP de los sedimentos profundos del GoM y SSYP fueron bastante bajos, como se esperaría de sedimentos óxicos con aportes limitados de materia orgánica lábil, excepto en las estaciones anómalas, las cuales mostraron valores promedio más elevados que los obtenidos para el resto de los sedimentos profundos: DOP ($70 \pm 40\%$) > DTMP-V ($69 \pm 32\%$) > DTMP-Cu ($46 \pm 26\%$) > DTMP-Ni ($16 \pm 13\%$) > DTMP-Mn ($9 \pm 11\%$). Los valores de DOP y DTMP permanecieron relativamente constantes conforme la profundidad del agua aumentó, con incrementos importantes observados en los valores de las estaciones anómalas.

REFERENCIAS

- ALGEO, T.J. y MAYNARD, J.B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, **206**, 289–318.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P. y RUBIO, B. (2008). The degree of trace metal pyritization in subtidal sediments of a mariculture area: application to the assessment of toxic risk. *Marine Pollution Bulletin*, **56**, 973-983.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P. y RUBIO, B. (2009). Redox status and heavy metal risk in intertidal sediments in NW Spain as inferred from the degrees of pyritization of iron and trace elements. *Marine pollution bulletin*, **58**, 542-551.
- ANDRADE, R. A., SANDERS, C. J., BOAVENTURA, G., y PATCHINEELAM, S. R. (2012). Pyritization of trace metals in mangrove sediments. *Environmental Earth Sciences*, **67**, 1757-1762.
- ANSCHUTZ, A. J., y PENN, R. L. (2005). Reduction of crystalline iron (III) oxyhydroxides using hydroquinone: Influence of phase and particle size. *Geochemical Transactions*, **6**, 60.
- ARAKAKI, T., y MORSE, J. W. (1993). Coprecipitation and adsorption of Mn (II) with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 9-14.
- ARIAS, N. P., BECERRA, M. E., y GIRALDO, O. (2015). Caracterización eléctrica de un óxido de manganeso laminar tipo birnesita. *Revista mexicana de física*, **61**, 380-387.
- BARWISE, A.J.G. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy Fuel*, **4**, 647–652.
- BENDER M. L. y HEGGIE D. T. (1984). Fate of organic carbon reaching the deep-sea floor: a status report. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 977-986.
- BERNER R. A. y RAISWELL R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 855-862.
- BERNER R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 605-615.

- BERNER R.A. (1985) Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **315A**, 25-38.
- BERNER, R. A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, **268**, 1-23.
- BERNER, R. A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*. **51**, 359-365.
- BERNER, R. A. (1985). Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **315**, 25-38.
- BERNER, R.A. (1966) Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments. *American Journal of Science, and Arts*, **264**, 1-36.
- BERNER, R.A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science, and Arts*, **268**, 1–23.
- BETTS, J. N., y HOLLAND, H. D. (1991). The oxygen content of ocean bottom waters, the burial efficiency of organic carbon, and the regulation of atmospheric oxygen. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **97**, 5-18.
- BOSTRÖM, K., KRAEMER, T., y GARTNER, S. (1973). Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni and Co in Pacific pelagic sediments. *Chemical Geology*, **11**, 123-148.
- BOTELLO, A.V., (2005). Características, composición y propiedades fisicoquímicas del petróleo. 261- 268. En: BOTELLO, A.V., RENDÓN-VON OSTEN J., GOLDBOUCHOT, G. Y AGRAZ-HERNÁNDEZ, C. Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autónoma. De Campeche, Univ. Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. 696.
- BREIT, G.N. y WANTY, R.B. (1991). Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology*, **91**, 83–97.
- BUCKLEY, D.E. y CRANSTON, R.E. (1988). Early diagenesis in deep sea turbidites: The imprint of paleo-oxidation zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2925-2939.
- C. M. G. VAN DEN BERG C.M.G. (1995) Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Marine Chemistry*. **50**, 139-157.

- CALVERT, S. E., y PRICE, N. B. (1977). Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, **5**, 43-74.
- CALVERT, S.E., y PEDERSEN, T.F., (1993). Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments—implications for the geological record. *Marine Geology*. **113**, 67–88.
- CAMPBELL, A. C., GIESKES, J. M., LUPTON, J. E., y LONSDALE, P. F. (1988). Manganese geochemistry in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 345-357.
- CANAVAN, R. W., VAN CAPPELLEN, P., ZWOLSMAN, J. J. G., VAN DEN BERG, G. A., y SLOMP, C. P. (2007). Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: field results and diagenetic modeling. *Science of the total environment*, **381**, 263-279.
- CANFIELD, D. E. (1993). Organic matter oxidation in marine sediments. In *Interactions of C, N, P and S biogeochemical Cycles and Global Change*. Springer, Berlin, Heidelberg. 333-363.
- CLARCK, R.C. Y BROWN, D.W. (1977). Petroleum, properties and analices in biotic systems, 1-89. En: MALINS, D.C. Effects of Petroleum on Artic and Subartic Marine Environments and Organisms, *Academy Press*, New York.
- COLLIER R.W. (1984) Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature* **309**. 441-444.
- COLLIER, R y EDMOND, J.M. (1984). The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Progress Oceanography*, **13**, 113-199
- COLLIER, R.W. (1984). Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*. **309**, 441–444.
- CONLY, A.G., SCOTT, S.D. y BELLON, H., 2011. Metalliferous manganese oxide mineralization associated with the Boléo Cu–Co–Zn District, Mexico. *Economic Geology*. **106**, 1173–1196.
- COOPER, D. C., y MORSE, J. W. (1998). Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental science & technology*, **32**, 1076-1078.
- COOPER, D. C., y MORSE, J. W. (1999). Selective extraction chemistry of toxic metal sulfides from sediments. *Aquatic Geochemistry*, **5**, 87-97.

- COOPER, D.C., MORSE, J.W. (1996). The chemistry of Offatts Bayou, Texas: A seasonally highly sulfidic basin. *Estuaries* **19**, 595-611.
- D'HONDT, S., INAGAKI, F., Alvarez-Zarikian, C., ABRAMS, L. J., DUBOIS, N., ENGELHARDT, T., EVANS, H., FERDELMAN, T., GRIBSHOLT, B., HARRIS, R.N., HOPPIE, B. W., HYUN, J.H., KALLMEYER, J., KIM, J., LYNCH, J.E., MCKINLEY, C.C., MITSUNOBU, S., MORONO, Y., MURRAY, R.W., POCKALNY, R., SAUVAGE, J., SHIMONO, T., SHIRAISHI, F., SMITH, D.C., SMITH-DUQUE, C.E., SPIVACK, A.J., STEINSBU, B. O., SUZUKI, Y., SZPAK, M., TOFFIN, L., URAMOTO, G., YAMAGUCHI, Y.T., ZHANG, G.L., ZHANG, X.H., ZIEBIS, W. (2015). Presence of oxygen and aerobic communities from sea floor to basement in deep-sea sediments. *Nature Geoscience*, **8**, 299.
- DAVIES, D.K. (1968) Carbonate turbidites, Gulf of Mexico. *Journal Sediment Research*. **38**, 1100-1109.
- DAVIES, S. H., y MORGAN, J. J. (1989). Manganese (II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **129**, 63-77.
- DÍAZ-ASENCIO, M., BARTRINA, V. F., y HERGUERA, J. C. (2019). Sediment accumulation patterns on the slopes and abyssal plain of the southern Gulf of Mexico. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **146**, 11-23.
- DÍAZ-DE-ALBA, M., HUERTA-DIAZ, M.A., DELGADILLO-HINOJOSA, F., HARE, L., GALINDO-RIAÑO, M.D. y SIQUEIROS-VALENCIA, A. (2016) Trace metals partitioning among different sedimentary mineral phases and the deposit-feeding polychaete *Armandia brevis*. *Science of the Total Environment*. **543**, 248-266.
- DONAT, J.R., LAO, K.A. y BRULAND, K.W. (1994). Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*. **284**, 547-571.
- DOUGLAS ELMORE, R., PILKEY, O. H., CLEARY, W., J. y ALLEN CURRAN, H. (1979). Black shell turbidite, Hatteras abyssal plain, western Atlantic ocean. *GSA Bulletin*, **90**, 1165-1176.
- DUPONT, C.L., BUCK, K.N., PALENIK, B. y BARBEAU, K. (2010). Nickel utilization in phytoplankton assemblages from contrasting ocean regimes. *Deep Sea Research part I*. **57**, 553-566.

- ELMORE, R. D., PILKEY, O. H., CLEARY, W. J., y CURRAN, H. A. (1979). Black shell turbidite, Hatteras abyssal plain, western Atlantic ocean. *Geological Society of America Bulletin*, **90**, 1165-1176.
- FROELICH, P., KLINKHAMMER, G. P., BENDER, M. L., LUEDTKE, N. A., HEATH, G. R., CULLEN, D. y MAYNARD, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1075-1090.
- FU, G., ALLEN, H.E. y COWAN, C.E. (1991). Adsorption of cadmium and copper by manganese oxides. *Soil Science*, **152**, 72-81.
- GARCÍA-OROZCO, J., HUERTA-DÍAZ, M.A., MEJÍA-PIÑA, K.G., DELGADILLO-HINOJOSA, F., VALDIVIESO-OJEDA, J.A. y ÁRCEGA-CABRERA, F. (2019). Hierro reactivo en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México: influencia de procesos físicos y biogeoquímicos. (*EN PREPARACIÓN*).
- GARDUÑO-RUIZ, E.P., ROSALES-HOZ, L. y CARRANZA-EDWARDS, A. (2016). Dissolved copper, nickel and lead in Tampamachoco Lagoon and Tuxpan River Estuary in the SW Gulf of Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, **97**, 490-496.
- GONZÁLEZ, J. M., PEDRÓS-ALIÓ, C., y GASOL, J. M. (2008). Plancton bacteriano de los océanos. *Investigación y Ciencia*, **387**, 76-84.
- HAMILTON-TAYLOR, J., y PRICE, N. B. (1983). The geochemistry of iron and manganese in the waters and sediments of Bolstadfjord, SW Norway. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **17**, 1-19.
- HEGGIE D., MARIS C., HUDSON A., DYMOND J., BEACH R., y CULLEN J. (1987) Organic carbon oxidation and preservation in NW Atlantic continental margin sediments. *Geological Society, London, Special Publications*, **31**, 215-236.
- HOEHLER, T.M. y JØRGENSEN, B.B. (2013). Microbial life under extreme energy limitation. *Nature Reviews Microbiology*, **11**, 83-94.
- HUANG, J. H., HUANG, F., EVANS, L., y GLASAUER, S. (2015). Vanadium: Global (bio) geochemistry. *Chemical Geology*, **417**, 68-89.
- HUDSON, P. F. (2000). Discharge, sediment, and channel characteristics of the Rio Pánuco, Mexico. In *Yearbook. Conference of Latin Americanist Geographers*. pp. 61-70.

- HUERTA-DIAZ, M. A., TESSIER, A., Y CARIGNAN, R. (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied geochemistry*, **13**, 213-233.
- HUERTA-DIAZ, M. A., y MORSE, J. W. (1990). A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry*, **29**, 119-144.
- HUERTA-DIAZ, M. A., y MORSE, J. W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 2681-2702.
- HUERTA-DIAZ, M.A. (1989). Geochemistry of trace metals associated with sedimentary pyrite from anoxic marine environments. Ph.D. thesis, Texas A&M University, 299 pp.
- HUERTA-DIAZ, M.A., DELGADILLO-HINOJOSA, F., OTERO, X.L., HERNÁNDEZ-AYÓN, J.M., SEGOVIA ZAVALA, J.A., GALINDO-BECT, M.S. y AMARO-FRANCO, E. (2011). Iron and trace metals in microbial mats and underlying sediments: results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur. México. *Aquatic Geochemistry*. **17**, 603–628.
- HUERTA-DIAZ, M.A., MUÑOZ-BARBOSA, A., OTERO, X.L., VALDIVIESO-OJEDA, J. y AMARO-FRANCO, E.C. (2014). High variability in geochemical partitioning of iron, manganese and harmful trace metals in sediments of the mining port of Santa Rosalia, Baja California Sur. México. *Journal Geochemical Exploration*, **145**, 51–63.
- HUERTA-DIAZ, M.A., y MORSE, J. W. (1990). A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry*, **29**, 119-144.
- HURTGEN, M. T., LYONS, T. W., INGALL, E. D. y CRUSE, A. M. (1999). Anomalous enrichments of iron monosulfide in euxinic marine sediments and the role of H₂S in iron sulfide transformations; examples from Effingham Inlet, Orca Basin, and the Black Sea. *American Journal of Science*, **299**, 556-588.
- ISAACS T. (1963) The mineralogy and chemistry of the nickel carbonates. *Mineralogical Magazine* **33**, 663-678.
- JAHNKE, R. A. (1996). The global ocean flux of particulate organic carbon: Areal distribution and magnitude. *Global Biogeochemical Cycles*, **10**, 71-88.
- JAMIESON, E. J. (1995). Precipitation and characteristics of iron (III) oxyhydroxides from acid liquors. *Thesis for the degree of doctor of philosophy*, School of Mathematical and Physical Sciences. Murdoch University. Perth, Western Australia.

- JØRGENSEN B. B. (1983) Processes at the sediment-water interface. In *the Major Biogeochemical Cycles and their Interactions*, **21**,477-509.
- JØRGENSEN, B.B. y KASTEN, S., (2006). Sulfur cycling and methane oxidation. In: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. 271–309.
- JUNUZOVIĆ, H., BEGIĆ, S., SELIMOVIĆ, A., ĐOZIĆ, A., CVRK, R. y AHMETOVIĆ M. (2019) Efficiency of carbonate precipitation and removal of copper and nickel ions from their monocomponent and two-component aqueous solutions. *International Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology* **6**, 11-15.
- KENNICUTT II, M. C., BROOKS, J. M., y DENOUX, G. J. (1988). Leakage of deep, reservoired petroleum to the near surface on the Gulf of Mexico continental slope. *Marine Chemistry*, **24**, 39-59.
- KOSCHINSKY, A., Y HEIN, J. R. (2003). Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. *Marine Geology*, **198**, 331-351.
- KRAAL, P., YÜCEL, M., y SLOMP, C. P. (2019). Turbidite deposition and diagenesis in the southwestern Black Sea: Implications for biogeochemical cycling in an anoxic basin. *Marine Chemistry*, **209**, 48-61.
- LEI, G., Y BOSTRÖM, K. (1995). Mineralogical control on transition metal distributions in marine manganese nodules. *Marine Geology*, **123**, 253-261.
- LEWAN, M.D. y MAYNARD, J.B. (1982). Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochemical Cosmochimica Acta*. **46**, 2547–2560
- LUTHER, G. W., MEYERSON, A. L., KRAJEWSKI, J. J., Y HIRES, R. (1980). Metal sulfides in estuarine sediments. *Journal of Sedimentary Research*, **50**, 1117-1120.
- LYONS, T.W., WERNE, J.P., HOLLANDER, D.J. y MURRAY, R.W. (2003). Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, **195**, 131–157.
- MIDDELBURG, J.J., DE LANGE, G. J. y VAN DER WEIJDEN, C.H. (1987). Manganese solubility control in marine porewaters. *Geochemical Cosmochimica Acta*, **51**, 759-763.
- MORSE, J. W., Y CORNWELL, J. C. (1987). Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Marine Chemistry*, **22**, 55-69.

- MORSE, J.W. y LUTHER, G.W. (1999). Chemical influences on trace metalsulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **63**, 3373–3378.
- MORSE, J.W. y MACKENZIE, F.T. (1990) Geochemistry of sedimentary carbonates. *Elsevier*, 706.
- MÜLLER, A. (2002). Pyritization of iron and trace metals in anoxic fjord sediments (Nordåsvannet fjord, western Norway). *Applied Geochemistry*, **17**, 923-933.
- NAVA-LÓPEZ, C., y HUERTA-DÍAZ, M. A. (2001). Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Ciencias Marinas*, **27**, 289-309.
- OSTERMEIER, R. M. (1995). Deepwater Gulf of Mexico turbidites-compaction effects on porosity and permeability. *SPE Formation Evaluation*, **10**, 79-85.
- OTERO, X. L., HUERTA-DIAZ, M. A., y MACÍAS, F. (2003). Influence of a turbidite deposit on the extent of pyritization of iron, manganese and trace metals in sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California (Mexico). *Applied Geochemistry*, **18**, 1149-1163.
- OTERO, X. L., LUCHETA, A. R., FERREIRA, T. O., HUERTA-DIAZ, M. A., y LAMBAIS, M. R. (2014). Archaeal diversity and the extent of iron and manganese pyritization in sediments from a tropical mangrove creek (Cardoso Island, Brazil). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **146**, 1-13.
- PAKHOMOVA, S. V., HALL, P. O., KONONETS, M. Y., ROZANOV, A. G., TENGBERG, A., y VERSHININ, A. V. (2007). Fluxes of iron and manganese across the sediment–water interface under various redox conditions. *Marine Chemistry*, **107**, 319-331.
- PEACOCK, C.L. Y SHERMAN, D.M. (2007). Crystal-chemistry of Ni in ferromanganesecrusts and nodules. *American Mineralogist*, **92**, 1087–1092.
- PEDERSEN, T. F., y PRICE, N. B. (1982). The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 59-68.
- PÉREZ, P. Á., y ORTEGA, G. Z. (2012). Concentración de metales pesados en ostiones (*Crassostrea virginica* Gmelin), del canal El Chijol, Veracruz, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, **9**, 53-64.

- PIPER, D.Z., y PERKINS, R.B. (2004). A modern vs. Permian black shales—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chemical Geology*, **206**, 177–197.
- POST, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **96**, 3447–3454.
- RAISWELL R. y CANFIELD D.E. (1998). Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science*, **298**, 219–245.
- RAISWELL, R., y BERNER, R. A. (1985). Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, **285**, 710–724.
- RAMÍREZ-PÉREZ, A. M., DE BLAS, E., y GARCÍA-GIL, S. (2015). Redox processes in pore water of anoxic sediments with shallow gas. *Science of the Total Environment*, **538**, 317–326.
- RAVEN, J. A. (1990). Predictions of Mn and Fe use efficiencies of phototrophic growth as a function of light availability for growth and of C assimilation pathway. *New Phytologist*, **116**, 1–18.
- RICHARD, D., SUNDBY, B., y MUCCI, A. (2013). Kinetics of manganese adsorption, desorption, and oxidation in coastal marine sediments. *Limnology and oceanography*, **58**, 987–996.
- RODEN, E. E., y ZACHARA, J. M. (1996). Microbial reduction of crystalline iron (III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environmental Science & Technology*, **30**, 1618–1628.
- RODRIGUEZ A. (1981). Marine and coastal environmental stress in the Wider Caribbean Region. *Journal of the Human Environment*, **10**, 283– 294.
- RODRÍGUEZ-MEZA, G. D., SHUMILIN, E., SAPOZHNIKOV, D., MÉNDEZ-RODRÍGUEZ, L., y ACOSTA-VARGAS, B. (2009). Evaluación geoquímica de elementos mayoritarios y oligoelementos en los sedimentos de Bahía Concepción (BCS, México). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, **61**, 57–72.
- RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C., SANCHEZ-CABEZA, J. A., PÉREZ-BERNAL, L. H., y GRACIA, A. (2019). Spatial and temporal distribution of heavy metal concentrations and

- enrichment in the southern Gulf of Mexico. *Science of the Total Environment*, **651**, 3174-3186.
- SANTSCHI, P. H., y ROWE, G. T. (2008). Radiocarbon-derived sedimentation rates in the Gulf of Mexico. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **55**, 2572-2576.
- SANTSCHI, P.H., AMDURER, M., ADLER, D., O'HARA, P., LI, Y.-H. y DOERING, P.D. (1987) Relative mobility of radioactive trace elements across the sediment-water interface in the MERL model ecosystems of Narragansett Bay. *J. Marine Research*. **45**, 1007-1048.
- SCHULZ, H. D., y ZABEL, M. (2006). Marine geochemistry: 2 nd revised, updated and extended edition.
- SEITZINGER S. P. (1988) Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography*, **33**, 702-724.
- SHILLER A.M. y MAO L. (1999) Dissolved vanadium on the Louisiana shelf: Effect of oxygen depletion. *Continental Shelf Research*. **19**. 1007-1020.
- SMRZKA, D., ZWICKER, J., BACH, W., FENG, D., HIMMLER, T., CHEN, D., y PECKMANN, J. (2019). The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review. *Facies*, **65**, 41.
- STONE, A.T. (1987). Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides: Oxalate and pyruvate. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **51**, 919-925.
- STUMM, W. y MORGAN, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York, 780.
- TAKEMATSU, N., SATO, Y., OKABE, S. y NAKAYAMA E. (1985). The partition of vanadium and molybdenum between manganese oxides and sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2395-2399.
- TRIBOVILLARD, N., ALGEO, T.J., LYONS, T.W. y RIBOULLEAU, A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, **232**, 12–32.
- TUREKIAN, K. K., y WEDEPOHL, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, **72**, 175-192.
- VAN DEN BERG C.M.G. (1984) Organic and inorganic speciation of copper in the Irish Sea. *Marine Chemistry* **14**. 201-212.

- VAN DER WEIJDEN, C. H. (1976). Some geochemical controls on Ni and Co concentrations in marine ferromanganese deposits. *Chemical Geology*, **18**, 65-80.
- VAN HULTEN, M., DUTAY, J. C., MIDDAG, R., DE BAAR, H., ROY-BARMAN, M., GEHLEN, M. y STERL, A. (2016). Manganese in the world ocean: a first global model. *Biogeosciences Discussions*, 1-38.
- VEIZER, J. (1983). Chapter 3, Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique. University Ottawa Carleton Centre for Geoscience Studies. 6-82.
- WANG D. AND SAÑUDO-WILHELMY S.A. (2009) Vanadium speciation and cycling in coastal waters. *Marine Chemistry*, **117**. 52-58.
- WARD, C. H. (2017). Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill: Volume 1: Water Quality, Sediments, Sediment Contaminants, Oil and Gas Seeps, Coastal Habitats, Offshore Plankton and Benthos, and Shellfish. Vol. 1. Springer.
- WENGER, L.M. y BAKER, D.R. (1986) Variations in organic geochemistry of anoxic-oxic black shale-carbonate sequences in the Pennsylvanian of the Midcontinent, USA. *Organic Geochemistry*, **10**, 85–92.
- WIDERLUND, A. (1996). Early diagenetic remobilization of copper in nearshore marine sediments: a quantitative pore-water model. *Marine Chemistry*. **54**, 41–53.
- WIJSMAN, J.W., MIDDELBURG, J.J. y HEIP, C.H.R. (2001). Reactive iron in Black Sea sediments: implications for iron.
- WILLIAMS P.M. (1969) The association of copper with dissolved organic matter in seawater. *Limnology and Oceanography* **14**. 156-158.
- YEATS, P.A. y BEWERS, J.M. (1985). Manganese in the western North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* **17**, 255–263.
- YÜCEL, M., LUTHER III, G. W., y MOORE, W. S. (2010). Earthquake-induced turbidite deposition as a previously unrecognized sink for hydrogen sulfide in the Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, **121**, 176-186.