

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



**HIDROGEOQUÍMICA DE LOS OXIHIDRÓXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO EN LA
INTERFASE SALINA DEL ACUÍFERO DE MANEADERO, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO.**

T E S I S

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

MAESTRA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

RAQUEL AIDÉ ITURRIA DAWN

Ensenada, Baja California, México, Diciembre de 2014.

Resumen

HIDROGEOQUÍMICA DE LOS OXIHIDRÓXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO EN LA INTERFASE SALINA DEL ACUÍFERO DE MANEADERO, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO.

Los acuíferos costeros se consideran como estuarios subterráneos, ya que se encuentran colindando con el mar. El aumento en la extracción del agua subterránea en los acuíferos costeros modifica la superficie potenciométrica y causa la infiltración de agua de mar. El flujo subterráneo de agua dulce y agua salada al mezclarse forman la “interfase salina”, la cual crea reacciones químicas que interactúan con los minerales del acuífero. La problemática del acuífero del valle agrícola de Maneadero ubicado en Ensenada, es la intrusión de agua marina tierra adentro debido a la sobreexplotación y a una pobre recarga del acuífero. Con propósito de estudiar la hidrogeoquímica de los oxihidróxidos de Fe y Mn entre el estero y el acuífero, fueron extraídos tres núcleos en el Estero Punta Banda y dos perforaciones en la planicie costera de este valle de Maneadero. Los resultados indicaron concentraciones promedios para Fe de 5327 ± 689 ppm y para Mn de 71 ± 13 ppm para los tres núcleos del estero, mientras que concentraciones promedios para Fe 4386 ± 541 ppm y para Mn de 129 ± 63 ppm para las dos perforaciones del acuífero. De acuerdo a los resultados de las relaciones obtenidas, las concentraciones de los óxidos de Fe y Mn en los sedimentos están influenciadas por el tamaño de grano predominante y por el contenido de CO de acuerdo a los resultados de las relaciones obtenidas.

Palabras claves: acuífero costero, interfase salina, hidrogeoquímica, oxihidróxidos de Fe y Mn.

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

**HIDROGEOQUÍMICA DE LOS OXIHIDRÓXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO EN LA
INTERFASE SALINA DEL ACUÍFERO DE MANEADERO, BAJA CALIFORNIA.**

T E S I S

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL
GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

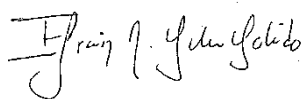
Presenta

RAQUEL AIDÉ ITURRIA DAWN

Aprobada por:



Dr. Luis Walter Daesslé Heuser
Director de tesis



Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo
Sinodal



Dr. Thomas Gunter Kretzschmar
Sinodal

*Dedico este logro profesional a mis padres, por enseñarme que con
dedicación y esfuerzo, se consiguen los éxitos.*

Gracias por su apoyo y cariño.

"La ciencia más útil es aquella cuyo fruto es el más comunicable"

Leonardo Da Vinci

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría en Ciencias en Oceanografía Costera de la Universidad Autónoma de Baja California.

Al Dr. Luis Walter Daesslé Heuser, por ser tutor y director, por el apoyo, consejos y sobre todo paciencia a lo largo de la realización de la tesis. A los miembros del comité de tesis: Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo por las discusiones y correcciones, y al Dr. Thomas Kretzschmar, por las correcciones realizadas a esta tesis.

Al M. en C. Eduardo Ortiz por su apoyo en laboratorio, así como por compartir golosinas, música y gratas charlas durante el trabajo. Al M. en C. Arturo Siqueiros por su apoyo, charlas y consejos, y por la facilitación de reactivos para la tesis.

A los profesores involucrados con la maestría Oc. Costera, así como a mis compañeros (Fati Castro, Alejandra, Criss Quezada, Jessy, Russel) por el apoyo y compañerismo, M^a. Carmen, Tere, Julieta, Mauricio Reyes, Celia y Félix Hernández por consejos, apoyo y charlas de pasillo. A mis compañeros del laboratorio de Medio Ambiente y Desarrollo, a Alex Orozco por los consejos y charlas y a Saúl por la extracción de las muestras.

A Brenda Anda, Olivia Soria y Quique Pérez, que a tan solo 2 años de conocernos ya son parte de mi familia, me han brindado amistad, compañerismo, consejos y apoyo emocional para seguir adelante.

A toda mi familia, por creer y confiar en mis cualidades y por el apoyo emocional para seguir adelante con las metas planeadas. A mis padres y hermanos por el apoyo incondicional que traspasa grandes distancias.

A Honorio, por creer siempre en mí, por hablarme con la verdad cuando otros sobrepasan o temen hacerlo, por apoyarme a lo largo de todo este tiempo.

Y no hay que olvidar a mi gran amigo incondicional, a mi godo... Dante.

Índice

Resumen.....	II
Agradecimientos.....	VI
Índice.....	VIII
Índice de figura.....	XI
Índice de tablas.....	XIV
1. Introducción.....	15
1.1 Interacción hidrogeoquímica en la zona de interfase.....	18
1.2 Oxihidróxidos de Fe y Mn en relación a la zona de interfase.....	20
2. Justificación.....	23
3. Hipótesis.....	24
4. Objetivos.....	24
4.1 Objetivo General.....	24
4.2 Objetivos Particulares.....	24
5. Metodología.....	25
5.1 Área de Estudio.....	25
5.2 Trabajo de campo.....	29
5.2.1 Núcleos.....	29
5.2.2 Perforaciones.....	30
5.3 Preservación de las Muestras.....	31
5.4 Técnicas Analíticas.....	31
5.4.1 Composición textural.....	31
5.4.2 Carbono Total (CT), Nitrógeno (N), Carbono Orgánico (CO) y Carbono Inorgánico (CI).....	32
5.4.3 Análisis de Metales.....	32
5.4.4 Control de calidad analítica.....	33
5.5 Análisis de datos.....	35
6. Resultados.....	36
6.1 Análisis Textural y Distribución de tamaño de grano.....	36
6.1.1 Núcleos.....	36
6.1.2 Perforaciones.....	44

6.2	Variación del porcentaje del Carbono Orgánico y Nitrógeno en relación a la profundidad.....	50
6.2.1	Núcleos	50
6.2.2	Perforaciones.....	54
6.3	Determinación de las concentraciones de los oxihidróxidos amorfos de Fe y Mn (ppm) 56	
6.3.1	Núcleos	56
6.3.2	Perforaciones.....	60
6.4	Relación CO-N.....	62
6.4.1	Núcleos	62
6.4.2	Perforaciones.....	63
6.5	Relación CO-Tamaño de grano.	64
6.5.1	Núcleos	64
6.5.2	Perforaciones.....	65
6.6	Relación Metal-CO.....	66
6.6.1	Núcleos	66
6.6.2	Perforaciones.....	67
6.7	Relación Metal-Metal.....	68
6.7.1	Núcleos	68
6.7.2	Perforaciones.....	69
7.	Discusión.....	70
7.1	Análisis Textural y Distribución de tamaño de grano.	70
7.1.1	Núcleos	70
7.1.2	Perforaciones.....	70
7.2	Carbono Orgánico y Nitrógeno en relación a la profundidad.....	71
7.3	Óxidos de Fe y Mn (ppm).	72
7.3.1	Núcleos	73
7.3.2	Perforaciones.....	73
7.4	Relación CO-N.....	74
7.5	Relación CO-Tamaño de grano.	75
7.5.1	Núcleos	75
7.5.2	Perforaciones.....	75
7.6	Relación Metal-CO.....	75
7.6.1	Núcleos	75

7.6.2	Perforaciones.....	76
7.7	Relación Metal-Metal.....	77
7.7.1	Núcleos	77
7.7.2	Perforaciones.....	77
8.	Conclusiones.....	78
9.	Bibliografía.....	79

Índice de figura

Fig. 1	Distribución del agua en el planeta. Adaptada de Shiklomanov (1993)	16
Fig. 2	Zona de interfase salina.....	16
Fig. 3	Ubicación del área de estudio.....	27
Fig. 4	Geología del área de estudio.....	27
Fig. 5	Obtención de los tres núcleos sedimentarios con un nucleador manual Wildco.....	31
Fig. 6	Sitios de colecta de sedimento del acuífero con nucleador tipo Auger.....	32
Fig. 7	Composición granulométrica de los núcleos sedimentarios del EPB.....	38
Fig. 8	Clasificación textural de los tres núcleos extraídos del EPB.....	39
Fig. 9	Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentajes del núcleo 1.....	41
Fig. 10	Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentajes del núcleo 2.....	43
Fig. 11	Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentajes del núcleo 3.....	45
Fig. 12	Composición granulométrica de las perforaciones del acuífero de Maneadero.....	46
Fig. 13	Clasificación textural de las dos perforaciones extraídos del acuífero de Maneadero.....	47
Fig. 14	Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentaje de la perforación 1.....	49
Fig. 15	Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentaje de la perforación 2.....	51
Fig. 16	Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad del núcleo 1.....	53

	Columna de composición granulométrica dominante y distribución de	
Fig. 17	Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad del núcleo 2.....	54
	Columna de composición granulométrica dominante y distribución de	
Fig. 18	Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad del núcleo 3.....	55
	Columna de composición granulométrica dominante y distribución de	
Fig. 19	Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad de la perforación 1.....	56
	Columna de composición granulométrica dominante y distribución de	
Fig. 20	Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad de la perforación 2.....	57
Fig. 21	Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm del núcleo 1.....	59
Fig. 22	Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm del núcleo 2.....	60
Fig. 23	Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm del núcleo 3.....	61
Fig. 24	Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm de la perforación 1.....	62
Fig. 25	Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm de la perforación 2.....	63
Fig. 26	Relación entre el contenido de CO (%) contra el contenido de N (%) para los tres núcleos del EPB.....	64
Fig. 27	Relación entre el contenido de CO (%) contra el contenido de N (%) para las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.....	65
Fig. 28	Relación entre el contenido de CO (%) contra limos (%) de los tres núcleos del EPB.....	66

Fig. 29	Relación entre el contenido de CO (%) contra (a) arenas (%), (b) limos (%) de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.....	67
Fig. 30	Relación entre concentraciones de Fe y Mn (ppm) contra el contenido de CO (%) en los tres núcleos del EPB.....	68
Fig. 31	Relación entre concentraciones de Fe y Mn (ppm) contra el contenido de CO (%) en las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.....	69
Fig. 32	Relación entre Fe y Mn con respecto a la profundidad de los tres núcleos del EPB.....	70
Fig. 33	Relación entre Fe y Mn con respecto a la profundidad de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.....	71

Índice de tablas

Tabla. 1	Coordenadas de sitios de muestreo.....	32
Tabla. 2	Resultados del control de calidad del C y N.....	35
	Resultados de las concentraciones de algunas muestras y sus	
Tabla. 3	réplicas, y el material de referencia MESS-3 de los tres núcleos del	36
	EPB y de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.....	
Tabla. 4	Contenidos promedios, desviación estándar, e intervalos del	52
	contenido de Carbono Orgánico y Nitrógeno.....	
Tabla. 5	Contenidos promedios, desviación estándar, e intervalos de las	58
	concentraciones de Fe y Mn (ppm)	

1. Introducción

El 70 % de la superficie del planeta está cubierta por agua y aproximadamente el 97.5 % de esta agua es salada y se encuentra distribuida entre océanos (96.5 %), lagos salados (0.07 %) y aguas subterráneas saladas (0.93 %). Solo el 2.5 % del agua es dulce, de la cual, el 68.6 % se encuentra distribuida en glaciares y capas de hielo, el 30.1 % en aguas subterráneas y el 1.3 % en aguas superficiales (Fig. 1; Shiklomanov, 1993).

La composición del agua depende del ciclo hidrológico, el cual es un sistema dinámico, donde el agua oceánica y continental se evaporan, almacenándose en la atmósfera como humedad y se condensan en forma de nubes. Una porción de esta agua se precipita en su mayoría en los océanos y otra en tierra. Parte del agua que se precipita sobre la tierra y se infiltra en el subsuelo crea acuíferos continentales que son formaciones geológicas capaces de almacenar agua y transmitirla a manantiales, ríos, arroyos o lagos superficiales; también pueden estar directamente conectados con el mar formando acuíferos costeros (Price, 1996).

En su colindancia con el mar, los acuíferos costeros se consideran como estuarios subterráneos, porque presentan características similares a los estuarios superficiales (Moore, 1999). El flujo subterráneo de agua dulce y agua salada al mezclarse forman la “interfase salina”. Esta interfase crea reacciones químicas que interactúan con los minerales del acuífero modificando la composición de las descargas de aguas subterráneas (DAS) hacia el mar (Fig. 2).

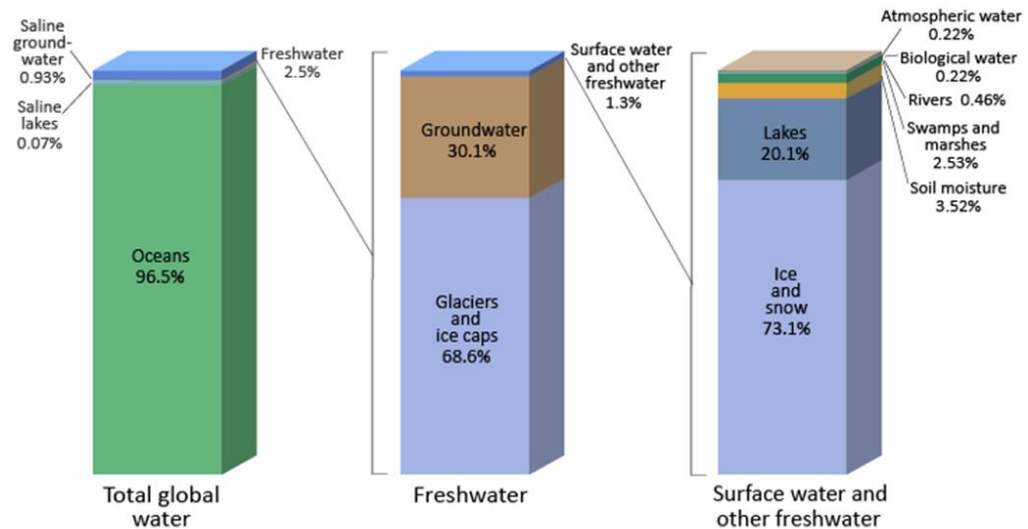


Fig. 1. Distribución del agua en el planeta. Adaptada de Shiklomanov (1993).

La descarga de agua subterránea representa entre un 5-10 % de la descarga total de agua dulce a la costa (Taniguchi *et al.*, 2002; Burnett *et al.*, 2003; Ullman *et al.*, 2003). Por tal razón se han realizado estudios y reportes de DAS en EE.UU., América del Sur, Europa, Japón, Oceanía, China, India y África. Los estudios de las descargas de aguas subterráneas se han dividido en tres temas (1) escalas global, regional y local; (2) comparación y perfección de métodos; y (3) geoquímica de nutrientes, metales y otros componentes.

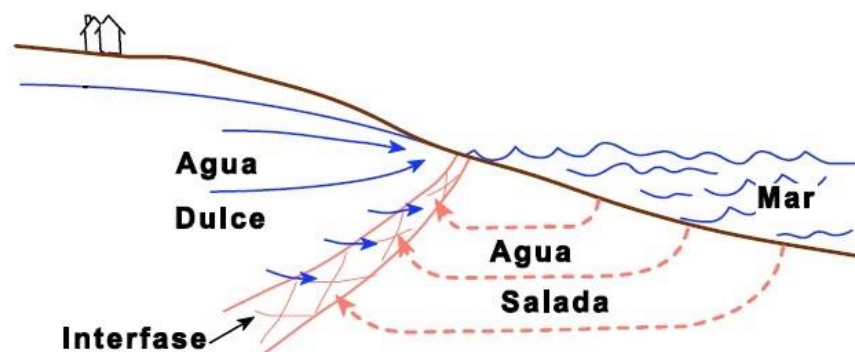


Fig. 2. Zona de interfase salina.

La DAS a la costa puede tener consecuencias ambientales, debido a que descargan nutrientes, metales y compuestos orgánicos. El agua subterránea puede

presentar concentraciones de nutrientes más altos a los del agua de mar. Por ejemplo Burnett *et al.* (2006) sugieren que el enriquecimiento del nitrógeno inorgánico disuelto (DIN) y fosfatos (PO_4^{3-}) en el agua subterránea es de hasta un orden de magnitud mayor que en aguas costeras. Varios estudios relacionan la actividad antropogénica (desarrollo urbano, agricultura y ganadería) con las elevadas concentraciones de nitratos en las aguas subterráneas y estas a su vez con las DAS a la costa. El exceso de adición de nutrientes a las aguas costeras puede llevar a la eutrofización (Valiela *et al.*, 1990). La entrada de nitrógeno y fósforo orgánico disuelto pueden ser la causa primaria de floración fitoplanctónica (Lapointe *et al.*, 1990) y los flujos de las descargas de aguas subterráneas también pueden afectar la biota bentónica y pelágica de la costa (Pempkowiak *et al.*, 2010).

El agua subterránea (AS) no posee una composición química uniforme, ésta varía dependiendo de las interacciones fisicoquímicas, hidrogeológicas, geomorfológicas y climatológicas. Al producirse cambios en las condiciones redox del estuario subterráneo, se producen variaciones en la composición de las descargas de aguas subterráneas hacia la costa. Por ejemplo: el aumento en la extracción de las aguas subterráneas en los acuíferos costeros modifica la superficie potenciométrica y causa infiltración de agua de mar (Smith, 1994). Como resultado se da un aumento de la frecuencia de intrusión de agua de mar y el cambio en la composición de las DAS al océano. La magnitud de las descargas de aguas subterráneas depende de las variaciones estacionales (mareas y precipitación) y de la magnitud de la extracción a través de pozos, afectando la posición de la interfase de agua dulce-salada (Santos *et al.*, 2012; Roy *et al.*, 2013).

Además de proporcionar nutrientes a las aguas costeras, las descargas de aguas subterráneas pueden ser una fuente de metales disueltos, suspendidos (coloides) o unidos a superficies de partículas (Burnett *et al.*, 2006). Los sedimentos son importantes en estudios hidrogeoquímicos, ya que los ciclos de elementos químicos (carbono, nitrógeno, fósforo y el azufre), son afectados por las reacciones geoquímicas que se llevan a cabo en la interfase agua-sedimento, por ejemplo el intercambio y difusión de iones disueltos o adsorbidos (Kennish, 1986). Renfro (1973), menciona que en las zonas

costeras, los sedimentos son los depósitos más importantes de metales traza y que pueden comportarse como un sumidero o fuente de materiales. Con base en el contenido de materia orgánica se determina el potencial redox y una relación entre la concentración de óxidos y oxihidróxidos autigénicos en los sedimentos superficiales, aumentando hacia mar abierto, donde las condiciones reductoras son menos importantes.

La presencia de metales puede ser de origen antropogénico o geogénico, dependiendo de la composición química del sustrato en el estuario subterráneo y de la composición química resultante de la mezcla de agua salobre (agua dulce-salada). La actividad antropogénica puede incrementar la concentración de metales por presencia de agua residual y plaguicidas, lo cual puede afectar su movilidad, reactividad y toxicidad. Los aportes de Fe y Mn a la costa a partir de las descargas de aguas subterráneas se pueden deber a la disolución y remoción de las fases sólidas durante la diagénesis debido a los gradientes geoquímicos del potencial de oxidación, cambios de pH y la biodisponibilidad del carbono orgánico que causan la disolución de los óxidos de Fe y Mn (Beck *et al.*, 2010; Roy *et al.*, 2010, 2013).

Los metales pueden servir como micronutrientes esenciales para los ecosistemas, por ejemplo, las bajas concentraciones de Fe y Mn pueden favorecer el crecimiento fitoplanctónico (Brand *et al.*, 1983). También pueden interferir con las funciones del sistema o incluso representar una amenaza para la salud humana, ya que se pueden bioacumular en la cadena trófica, provocando daños a los consumidores.

1.1 Interacción hidrogeoquímica en la zona de interfase

La interacción del agua y el medio sólido depende de la naturaleza del medio, de la composición del agua original, de las características de la zona saturada, de la temperatura, de los efectos de las actividades humanas, de los flujos de recarga y descarga y de cada parámetro del acuífero (Burnett *et al.*, 2006).

Los procesos fisicoquímicos que se producen cuando hay contacto entre agua-roca e incluso entre agua-agua de diferentes composiciones, responden a la búsqueda del equilibrio iónico. Por ejemplo, el agua de lluvia que recarga un acuífero tiene escaso contenido iónico, a lo largo de su recorrido a través de la zona no saturada y de la zona saturada, va adquiriendo sales que pasan a disolución. Existen diversos factores que influyen en la disolución de las sales solubles, algunos de ellos son la superficie de contacto, la distancia del trayecto recorrido, tiempo de residencia, concentración de sales en la roca, temperatura, presión, entre otros (Burnett *et al.*, 2006).

La incorporación de los constituyentes al agua se debe a su elevado poder disolvente y a sus propiedades de combinación con otros compuestos. La disolución comienza mucho antes de incorporarse al sistema de flujo subterráneo de los acuíferos, es decir, todo compuesto presente en la atmosfera (gases, polvo, aerosoles y diversas sales) reaccionan con el agua marcando el primer paso de la química del agua de infiltración. El contenido iónico del agua es aportada por la interacción con el suelo, la zona no saturada y el acuífero (Charette *et al.*, 2005; Burnett *et al.*, 2006; Roy *et al.*, 2013).

Los iones disueltos en las aguas subterráneas se dividen en mayoritarios, minoritarios y trazas. Los iones mayoritarios son cloruro, bicarbonato, sulfato, calcio, magnesio, sodio y potasio. Los iones minoritarios son aquellos que se encuentran formando menos del 1 % del contenido iónico total, siendo los más importantes el bromuro, yoduro, sílice, litio, fosfato, hierro, nitrato, manganeso, aluminio, amonio, sulfuro, fluoruro (Langmuir, 1997). Mientras que los traza son metales pesados que se encuentran en cantidades inferiores. Debido a procesos de contaminación se pueden encontrar plaguicidas, fenoles, hidrocarburos, detergentes, productos farmacéuticos y de cuidado personal, entre otros (Price, 1996). Asimismo, se deben considerar los gases disueltos como el dióxido de carbono y oxígeno (Snyder *et al.*, 2004).

La mezcla de agua dulce con el agua de mar, suele modificar la química del agua natural, dado que aumenta su salinidad, modificando el comportamiento de muchos

iones mayoritarios en la propia mezcla (Charette y Sholkovitz, 2002), antes de interactuar con el tipo de roca del acuífero. En suelos y en acuíferos que contienen abundantes minerales, tales como las arcillas y la materia orgánica, se producen reacciones de adsorción e intercambio iónico entre los iones adsorbidos de los materiales y con los iones presentes en la mezcla de agua.

1.2 Oxihidróxidos de Fe y Mn en relación a la zona de interfase

Los suelos de las zonas inundables, como es el caso de humedales, esteros y lagunas costeras poseen una capa óxica de unos cuantos milímetros en la superficie o interfase con la columna de agua (Hammer, 1992). Por debajo de esta capa superficial, la oxidación de la materia orgánica y la escasez de oxígeno disuelto causan condiciones subóxicas. Estas condiciones favorecen los procesos biogeoquímicos como la acumulación de materia orgánica y acción de óxido-reducción de los minerales del suelo, especialmente los que contienen hierro y manganeso (USDA, 2006). Estos procesos ocasionan cambios en las características redoximórficas (Collins y Kuehl, 2002), en las cuales, los óxidos de Fe y Mn otorgan colores (marrón, naranja, rojo y amarillo) a los horizontes subsuperficiales del suelo, cuando se reducen los compuestos de Fe y Mn son solubles y son transportadas por los flujos de agua. El color del sedimento puede indicar los diversos procesos químicos que actúan en él.

Las reacciones llevadas a cabo por la descomposición de la materia orgánica, forman parte de la diagénesis, ya que se realiza una secuencia en la cual los oxidantes son utilizados para la oxidación de la materia orgánica. Las condiciones redox, provocadas por microorganismos a través de la mineralización de la materia orgánica, forman parte de los procesos diagenéticos, los cuales a su vez provocan cambios en los sedimentos al interactuar con el agua (Froelich *et al.*, 1979; Hyacinthe *et al.*, 2001).

Los metales en el sedimento pueden estar absorbidos en la superficie, incorporados a fases minerales u ocluidos en materiales amorfos. Estas formas de asociación presentan diferentes propiedades químicas. Los óxidos de Fe y Mn son

importantes micronutrientes que son comunes en los sedimentos, los cuales están relacionados con la geoquímica de los ciclos del carbono, nitrógeno, azufre, así como en la retención e inmovilización de metales pesados. Las fases sólidas de Fe y Mn en los sedimentos se disuelven y remineralizan durante la diagénesis (Severmann *et al.*, 2010). La precipitación de Fe en la zona de interfase actúa como una barrera geoquímica, que retiene y acumula especies químicas disueltas (Charette y Sholkovitz, 2002).

La presencia de óxidos de Fe en la zona de interfase, se comporta como una barrera “cortina de Fe” que adsorbe otros metales, esto sucede por la precipitación oxidativa de Fe al fluir el agua subterránea a través de los sedimentos oxigenados (Charette y Sholkovitz, 2002).

Algunos estudios recientes han demostrado las variaciones de las concentraciones de Fe y Mn asociadas con sus características geoquímicas de los estuarios subterráneos. Por ejemplo:

- Roy *et al.*, (2011) demostraron que los oxihidróxidos de Fe y Mn en los estuarios subterráneos pueden aumentar en la zona de interfase entre las aguas subterráneas de agua dulce-salada.
- Charette *et al.*, (2005) demostraron que el Fe y Mn disuelto precipita como óxidos (oxihidróxidos) de Fe y Mn recubriendo los granos de sedimentos, como resultado de cambios en las condiciones redox causados por la mezcla entre agua anóxicas (aguas dulce) y agua óxica (agua salada).
- Snyder *et al.*, (2004) demostraron que las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) lábiles en la zona de interfase intensifica la reducción de los oxihidróxidos de Fe, elevando las concentraciones de Fe disuelto en la zona de interfase de agua dulce-salada.

Las actividades antropogénicas pueden afectar los estados de oxidación de los metales en el subsuelo. El aumento del uso del agua subterránea modifica la superficie potenciométrica en los acuíferos y causan infiltración de agua de mar (Smith, 1994). Como resultado ha sido el aumento de la frecuencia de la salinización de los estuarios

subterráneos (Burt, 1993) y el cambio en la composición hidrogeoquímica de las descargas de aguas subterráneas al océano.

Durante la elaboración de este estudio, dio inicio el riego de parcelas en el Valle de Maneadero con agua residual tratada proveniente de la planta El Naranjo. Esta investigación sirve como línea base para determinar los efectos de dicha entrada de agua al acuífero y la geoquímica de sedimentos.

2. Justificación

La problemática del acuífero costero de Maneadero es la intrusión de agua marina tierra adentro, debido a la sobreexplotación del agua subterránea y una pobre recarga del acuífero. Esta intrusión de agua marina modifica la interfase subterránea entre el agua dulce y marina, llevando a cabo reacciones hidrogeoquímicas que pueden cambiar la química del agua del acuífero y que al descargar en el Estero de Punta Banda puede alterar al ecosistema.

Este estudio aportaría las primeras bases para la determinación de la interacción hidrogeoquímica de la zona de interfase submarina “estuario subterráneo” entre el agua dulce y el agua marina, en un acuífero aluvial al noroeste de México. La acumulación de la materia orgánica y la geoquímica de los oxihidróxidos de Fe y Mn son indicadores de procesos diagenéticos actuales y, en parte, de los procesos de óxido-reducción en la interfase salina. Este estudio de línea base, permite conocer las condiciones naturales actuales en un escenario de sobreexplotación del acuífero e incremento de la intrusión salina. Más aun, bajo el escenario del uso de aguas residuales tratadas para riego y recarga en la zona adyacente al estudio, se podrán determinar las modificaciones geoquímicas inducidas por la introducción artificial al sistema y sus efectos en la composición del sedimento en el acuífero y el EPB.

3. Hipótesis

La interacción hidrogeoquímica de la interfase salina del acuífero Maneadero-Estero Punta Banda modifica las concentraciones de los oxihidróxidos de Fe y Mn del sedimento y con ello, puede alterar al ecosistema.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Estudiar la interacción hidrogeoquímica de los oxihidróxidos de Fe y Mn en la interfase salina del acuífero del valle agrícola de Maneadero, ubicado en Ensenada, Baja California.

4.2 Objetivos Particulares

- i. Caracterizar el tamaño de grano de los sedimentos de tres núcleos del Estero Punta Banda y de las dos perforaciones de tipo Auger del acuífero Maneadero.
- ii. Determinar el contenido de carbono orgánico (CO) en los sedimentos del Estero Punta Banda, así como del acuífero de Maneadero.
- iii. Determinar el contenido de oxihidróxidos de Fe y Mn en los sedimentos del Estero Punta Banda y del acuífero Maneadero.
- iv. Evaluar la interacción química entre roca-agua y agua-agua en la zona de interfase agua dulce-salada y describir los procesos.

5. Metodología

5.1 Área de Estudio

El acuífero costero de Maneadero se encuentra a 15 km al sur de la ciudad de Ensenada, Baja California; es de tipo libre, conectado hidráulicamente con el Estero Punta Banda (EPB) y con el Océano Pacífico. La cuenca hidrológica comprende 1.975 km², de los cuales 75 km² forman el acuífero aluvial costero. Dos arroyos recargan y drenan en la cuenca durante la temporada de lluvias, el arroyo San Carlos (863 km²) y Las Ánimas (1008 km²) (Fig. 3). El clima es semiárido (región de tipo mediterránea), presentando lluvias escasas durante el invierno (noviembre a febrero), y los meses de sequías son de marzo a octubre.

Al poniente colinda con el EPB, laguna costera que tiene un canal en forma de “L”, con una longitud aproximada de 10 km y un ancho promedio de 2 km (brazo corto de 3 km y uno largo de 7 km). El estero se encuentra separado de la bahía Todos Santos, por una barra de arena de 8 km de longitud, en el extremo norte tiene una boca natural con aproximadamente 125 m de ancho, por la cual se realiza el intercambio de agua y de sedimento entre la bahía y el estero; este intercambio está dominado por la marea (Fig. 3).

Los depósitos sedimentarios predominantemente son aluviales y fluviales del Cuaternario (Fig. 4), las características granulares están conformados por gravas, arenas, limos y arcillas. El acuífero costero está formado por capas alternadas de arena y grava-arena-arcilla, tiene una capa permeable que se encuentra aproximadamente a unos 500 m de profundidad (Luján *et al.*, 2010; Pérez-Flores *et al.*, 2004). El agua subterránea fluye a través de materiales de alta permeabilidad y porosidad (Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1978; Sánchez-Rentería, 2004).

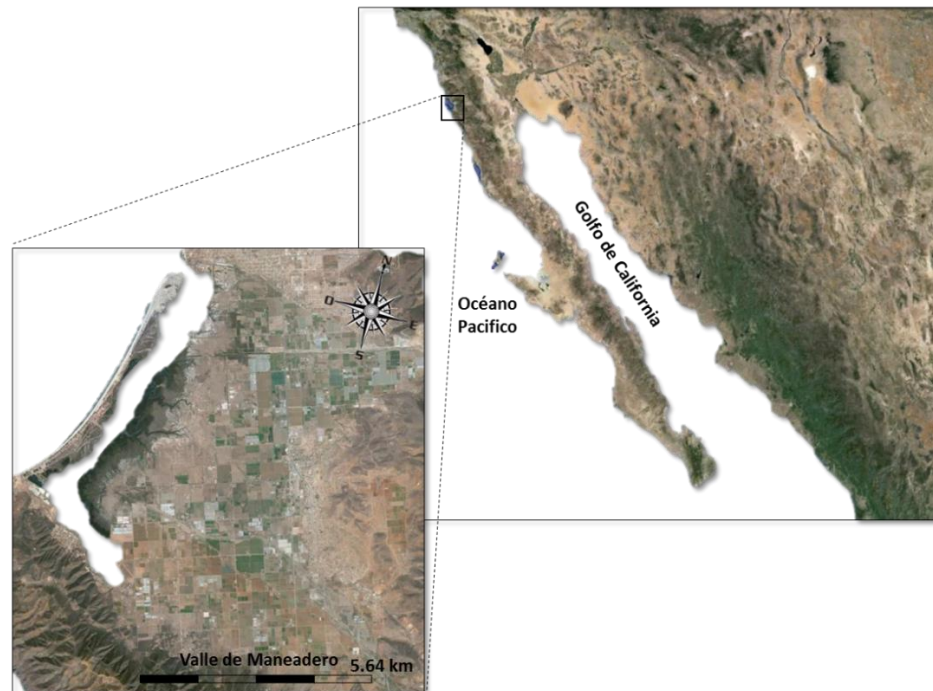


Fig. 3. Ubicación del área de estudio.

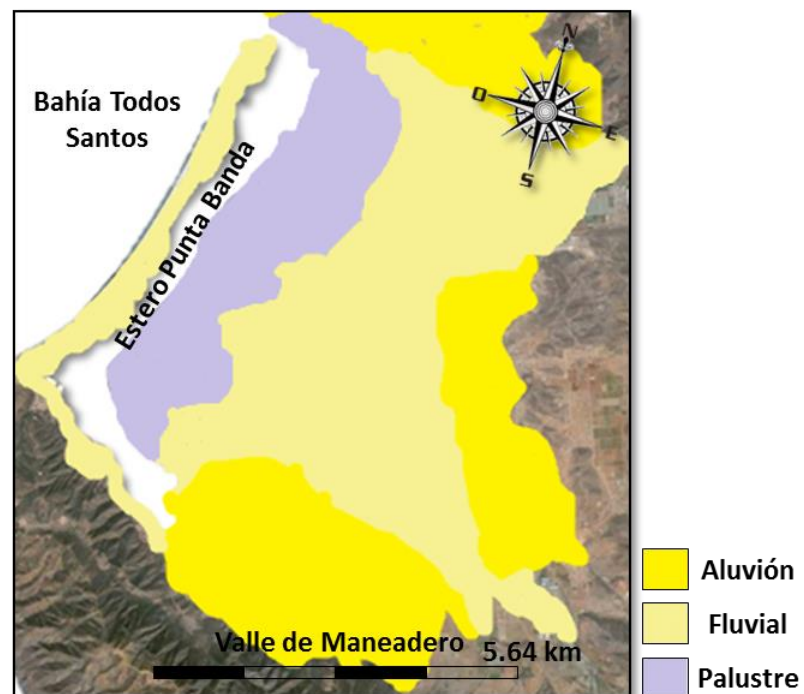


Fig. 4. Geología del área de estudio.

El acuífero tiene una altura media de 13 m sobre el nivel medio del mar, con una profundidad de 105 m y una capacidad efectiva de almacenamiento de 637.5 Mm³ (Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1974). Representa una de las fuentes de abastecimiento para la ciudad de Ensenada y además aproximadamente el 70 % del agua se extrae para la agricultura (CNA, 1997). Debido a la excesiva extracción, a la baja recarga y a la continua intrusión de agua marina, el acuífero presenta problemas de salinidad, con aumento de los TDS entre 0.99 a 9.46 g L⁻¹, el agua se caracteriza por una composición intermedia de Na⁺ Cl⁻ a Cl⁻ Ca²⁺ (Daesslé *et al*, 2005).

Se han realizado anteriormente estudios en el acuífero Maneadero con la finalidad de entender el aumento de la salinidad en muestras de agua extraídas de los pozos. Además de brindar una perspectiva de las características geoquímicas, geofísicas y geológicas del acuífero costero. Por ejemplo:

- Daesslé *et al*. (2014), señalan que el acuífero de Maneadero presenta un incremento de 4 g L⁻¹ en 2007 a 27 g L⁻¹ en 2011 de TDS y 46 mg L⁻¹ de N-NO₃. También señalan que con base en la geoquímica y la calidad del agua del acuífero identificaron cuatro zonas: a) agua dulce con TDS aproximados de 1 g L⁻¹ en calas superiores, b) mezcla entre agua dulce y salina en secciones próximas a la costa, c) agua significativamente enriquecida en adyacente al poblado de Maneadero, y d) agua salobre, sin señal de interacción con la corriente de agua dulce.
- Gil-Venegas (2010), determinó el comportamiento general del acuífero y el impacto hidrológico de una planta desaladora, de un acuífero en condiciones de sobreexplotación e intrusión marina, por medio de una simulación numérica.
- Luján-Flores (2006), estudió la extensión de la intrusión marina por medio de modelos matemáticos y sondeos audiomagnetotelúricos, que producen la resistividad del subsuelo para inferir en la salinidad. Determinando una zona de interfaz de agua dulce-salobre, con alta salinidad (> 10,000 ppm) cercana a la costa.

- Daesslé *et al.*, (2005), señalaron el deterioro de la calidad del agua y el aumento de los TDS se debe a la intrusión marina. Este estudio lo realizaron en un año que resultó más seco de lo normal.
- Sánchez-Rentería (2004), concluyó que las concentraciones de iones mayores aumentaron más del doble para los pozos cercanos a la costa del acuífero y que la distribución regional está controlada por la intrusión de agua de mar. También clasificó como tipo intermedio entre clorurada-cálcica y clorurada-sódica el agua subterránea del acuífero de Maneadero.
- Sarmiento-López (1996), propone un modelo numérico de flujo, con el cual, tiene las características de simular el comportamiento hidráulico del acuífero, reproduciendo las tendencias de las alturas piezométricas. También observo que variando las profundidades del basamento, los resultados del modelo son sensibles incluso a oscilaciones de alta frecuencia piezométrica.
- Vega-Aguilar (1989), determinó cuatro zonas de resistividad y carga específica a lo largo del acuífero 1) suelo residual, 2) zona saturada de agua dulce, 3) zona de transición dulce-salobre y 4) zona de agua salobre, por medio de mediciones simultáneas de resistividad y cargabilidad. Además concluye que el agua salobre se desplazó 500 metros hacia la costa.
- Velasco-Nova (1987), concluyó que las concentraciones de fosfato en el agua intersticial encontrados en la zona inundable del valle de Maneadero están entre 4 a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, siendo más altas que las encontradas en la columna de agua del Estero Punta Banda.
- Vázquez-González (1980), menciona que el aumento de la salinidad hacia la costa y hacia zonas más profundas del acuífero se deben a una disminución en la resistividad medida con sondeos eléctricos y potencial espontáneo con la cantidad de TDS en el agua subterránea.

5.2 Trabajo de campo

5.2.1 Núcleos

Se colectaron tres núcleos sedimentarios dentro del EPB en septiembre 2013 cuyas coordenadas se presentan en la tabla 1. Los sedimentos fueron colectados en condiciones de marea baja cercanos al delta de la desembocadura del arroyo Las Ánimas, con tubos de acrílico de 1 m de altura y 8 cm de diámetro, directamente desde una lancha. Mediante un nucleador manual de acero inoxidable de la marca Wildco (Fig. 5). Los núcleos se conservaron en refrigeración para su posterior preparación y análisis en laboratorio.



Fig. 5. Obtención de los tres núcleos sedimentarios con un nucleador manual Wildco.

5.2.2 Perforaciones

Se realizaron dos perforaciones (Pto. 1 y Pto. 2) en el acuífero Maneadero cercanas a la línea de costa en junio 2014, las coordenadas se presentan en la tabla 1. Las muestras de sedimento se colectaron por medio de un nucleador de suelo manual tipo Auger, con un taladro de serie mud augers de acero inoxidable de $\frac{3}{4}$ pulgada conexión roscada, con dientes de corte grueso y recubiertos de carburo de tungsteno, que cuenta con dos aperturas a los lados para un mejor manejo de recolección de la muestra (Fig. 6). Los sedimentos se preservaron en bolsas zip-lock y se conservaron en refrigeración para su posterior preparación y análisis en laboratorio.



Fig. 6. Sitios de colecta de sedimento del acuífero con nucleador tipo Auger.

Tabla 1. Coordenadas de los sitios de muestreo. Los tres núcleos fueron extraídos a lo largo del canal interno del EPB y las dos perforaciones se realizaron en la planicie costera del acuífero.

	Latitud	Longitud
Núcleo 1	31° 43' 13.90" N	116° 38' 35.50" W
Núcleo 2	31° 43' 30.00" N	116° 38' 17.60" W
Núcleo 3	31° 44' 02.50" N	116° 37' 56.80" W
Pto. 1	31° 43' 04.90" N	116° 38' 02.70" W
Pto. 2	31° 43' 13.80" N	116° 37' 59.20" W

5.3 Preservación de las Muestras

En el laboratorio los núcleos fueron seccionados transversalmente en intervalos de 1 cm de espesor a partir de la capa superficial del sedimento, mientras que en las perforaciones variaron las secciones entre 13 y 30 cm, por el tipo de perforador y presión manual. Se tomaron submuestras de las muestras originales, que fueron depositadas en vasitos desechables de ¾ de onza y, fueron secadas en una estufa a 40° C por 48 horas. Se molieron las submuestras con un mortero de ágata y se guardaron para su posterior análisis sedimentológico y químico.

5.4 Técnicas Analíticas

5.4.1 Composición textural

Para determinar las diferentes fracciones de tamaño del sedimento (arena, limo y arcilla) se utilizó un analizador láser/tungsteno de tamaño de partícula HORIBA LA-910 (intervalo de detección de 0.02-1000 µm), el cual consiste en un sistema óptico que detecta la luz irradiada en diferentes ángulos por las partículas, empleando el índice de refracción del cuarzo en agua. Para un mejor rango de medición en onda corta el equipo cuenta con una lámpara de tungsteno agregada al rayo láser de He-Ne. Como dispersante se utilizó hexametáfosfato de sodio. Para tener una mejor segregación de las partículas se aplicaron pulsos ultrasónicos de 5 segundos en cada análisis.

5.4.2 Carbono Total (CT), Nitrógeno (N), Carbono Orgánico (CO) y Carbono Inorgánico (CI)

Para la determinación de CT, N y CO se pesaron 2 mg de sedimento envueltos en capsulas de aluminio de Ø 3.3 mm/H 4 mm de la marca LECO Corporation 3000 Lakeview Avenue y se midieron en un analizador elemental LECO CHNS-932. Para el análisis de CO según el método de Chang *et al.*, (1991), antes del pesado se realizó un pretratamiento por acidificación con HCl al 5% para eliminar el carbono inorgánico (carbonatos). El CI se obtuvo mediante la diferencia entre el carbono orgánico y el carbono total.

5.4.3 Análisis de Metales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico para los análisis y los materiales fueron descontaminados con una solución de HCl al 10% por 48 hrs, enjuagados dos veces con agua desionizada.

Los oxihidróxidos amorfos de Fe y Mn del sedimento fueron extraídos por el método de Hall *et al.*, (1996). El protocolo realizado consistió de los siguientes pasos:

- Pesar 0.5 g de sedimento de cada muestra.
- Colocar en un tubo de teflón Nalgene de 50 mL.
- Agregar 20 mL de 0.25 M de $\text{HN}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 0.25 M de HCl.
- Tapar y agitar de 5 a 10 segundos.
- Poner en un baño maría a 60° C por 2 h con la tapa sobrepuesta.
- Cada 30 minutos, tapar y agitar el contenido.
- Centrifugar a 5000 rpm por 10 minutos.
- Decantar el sobrenadante en un tubo falcón o matraz de 50 mL.
- Agregar al tubo Nalgene 20 mL de 0.25 M de $\text{HN}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 0.25 M de HCl.
- Poner en un baño maría a 60° C por 30 minutos con la tapa cerrada.
- Centrifugar a 5000 rpm por 10 minutos.

- Decantar el sobrenadante en el tubo falcón o matraz de 50 mL.

Al finalizar la extracción, se aforó a 50 mL con agua desionizada, se dejaron reposar por 30 min y se filtraron con jeringas de plástico con filtros de 0.7 μm GF/F de la marca Whatman, en frascos de polietileno a temperatura ambiente.

La concentración de los metales se determinó por espectrofotometría de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés) con un equipo Thermo Electron, modelo Solaar S2; empleando longitudes de ondas de 372 nm para Fe y 279.5 nm para Mn.

5.4.4 Control de calidad analítica

Para determinar la confiabilidad del método, para cada uno de los parámetros determinados, se establecieron pruebas de precisión analítica y desviación estándar. Para esto se realizaron réplicas de los análisis y se emplearon materiales certificados de referencia.

- Para la determinación de carbono se utilizó un patrón de sedimento certificado por el Sondeo Geológico de los Estados Unidos (MAG 1, marine sediment), fue utilizado para calibrar las mediciones de carbono y nitrógeno en el analizador LECO CHNS-932, con una concentración de C de 2.15 % y N de 0.27 %.

Tabla. 2. Resultados del control de calidad del C y N.

	M. Ref.	Peso (g)	C (%)	N (%)
Núcleos	Mag 1	2.02	2.19	0.28
	Mag 1	2.03	2.18	0.28
Perforaciones	Mag 1	2.04	2.24	0.19
	Mag 1	2.03	2.25	0.23
	Mag 1	2.03	2.26	0.21
	soil	2.05	0.61	0.00
	Mag 1	2.02	2.10	0.20
	soil	2.02	0.63	0.01
	Mag 1	2.01	2.12	0.21

- Determinación de los óxidos de Fe y Mn, se utilizó el sedimento certificado por el Consejo de Investigación Nacional de Canadá (MESS-3, marine sediment), como guía ya que el material de referencia se refiere solo a extracciones totales. Así mismo se replicaron las muestras (Tabla 3).

Tabla 3. Resultados de las concentraciones de algunas muestras y sus réplicas y del material de referencia MESS-3 de los tres núcleos del EPB y de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.

	Prof. (cm)	Peso (g)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)
Núcleo 1	5	0.5	74.4	1.9
	5 R1	0.5	72.3	1.9
	5 R2	0.5	71.6	1.9
	50	0.5	41.7	0.7
	50 R1	0.5	42.7	0.7
	50 R2	0.5	41.2	0.7
Núcleo 2	40	0.5	43.3	0.5
	40 R1	0.5	43.2	0.5
Núcleo 3	30	0.5	49.3	0.7
	30 R1	0.5	39.4	0.6
	75	0.5	27.9	0.4
	75 R1	0.5	27.7	0.3
Mess-1	M. Ref 1	0.50	44.4	2.1
	M. Ref 2	0.50	26.3	1.9
Perforación 1	13	0.5	56.7	0.8
	13 R	0.5	56.4	0.8
	63	0.5	22.0	0.2
	63 R	0.5	22.6	0.2
	132	0.5	34.4	0.3
	132 R	0.5	35.8	0.3
	245	0.5	53.0	0.8
	245 R	0.5	56.4	0.8
Perforación 2	13	0.5	39.7	0.5
	13 R	0.5	41.4	0.5
	68	0.5	67.3	0.9
	68 R	0.5	68.7	0.8
	130	0.5	38.8	0.7
	130 R	0.5	39.5	0.7
	200	0.5	26.0	0.6
	200 R	0.5	26.1	0.6
Mess-1	M. Ref 1	0.5	45.3	1.0
	M. Ref 2	0.5	48.7	1.0

5.5 Análisis de datos

Los datos obtenidos a partir del análisis granulométrico de cada núcleo se ordenaron para obtener la información necesaria para el cálculo de los parámetros estadísticos y la información del tamaño de sedimento utilizando el software Sysgran3-Shortcut. Se aplicó el diagrama Shepard (1954) utilizando el software SigmaPlot 12 (agrupando los sedimentos según los porcentajes de arena, limo y arcilla) para agrupar la distribución de los sedimentos en cada zona. El análisis de datos para los contenidos de C, N y de las concentraciones de los oxihidróxidos de Fe y Mn se utilizó el programa Excel 2010 y Statistica versión 7.0.

6. Resultados

6.1 Análisis Textural y Distribución de tamaño de grano

6.1.1 Núcleos

La clasificación del sedimento en los núcleos del EPB está representada en la figura 7. Se observa que los sedimentos en los tres núcleos son homogéneos, presentando un dominio de limos (58.2 ± 2.1) y un alto porcentaje de arenas (40.4 ± 2.1). Sin embargo, las arcillas fueron las menos abundantes (1.4 ± 0.1).

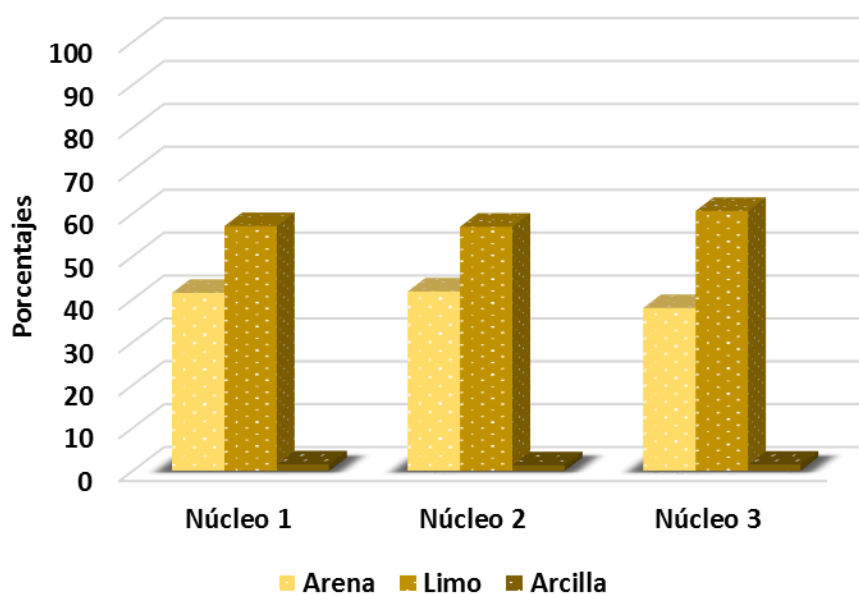


Fig. 7. Composición granulométrica de los núcleos sedimentarios del EPB. Los núcleos presentan diferentes profundidades. Núcleo 1 (51 cm), Núcleo 2 (59 cm) y Núcleo 3 (77 cm).

Por medio del diagrama de Shepard (1954) en la figura 8, se aprecia que la clasificación textural predominante en los tres núcleos sedimentarios del EPB, está constituida por limo-arenoso y arena-limosa.

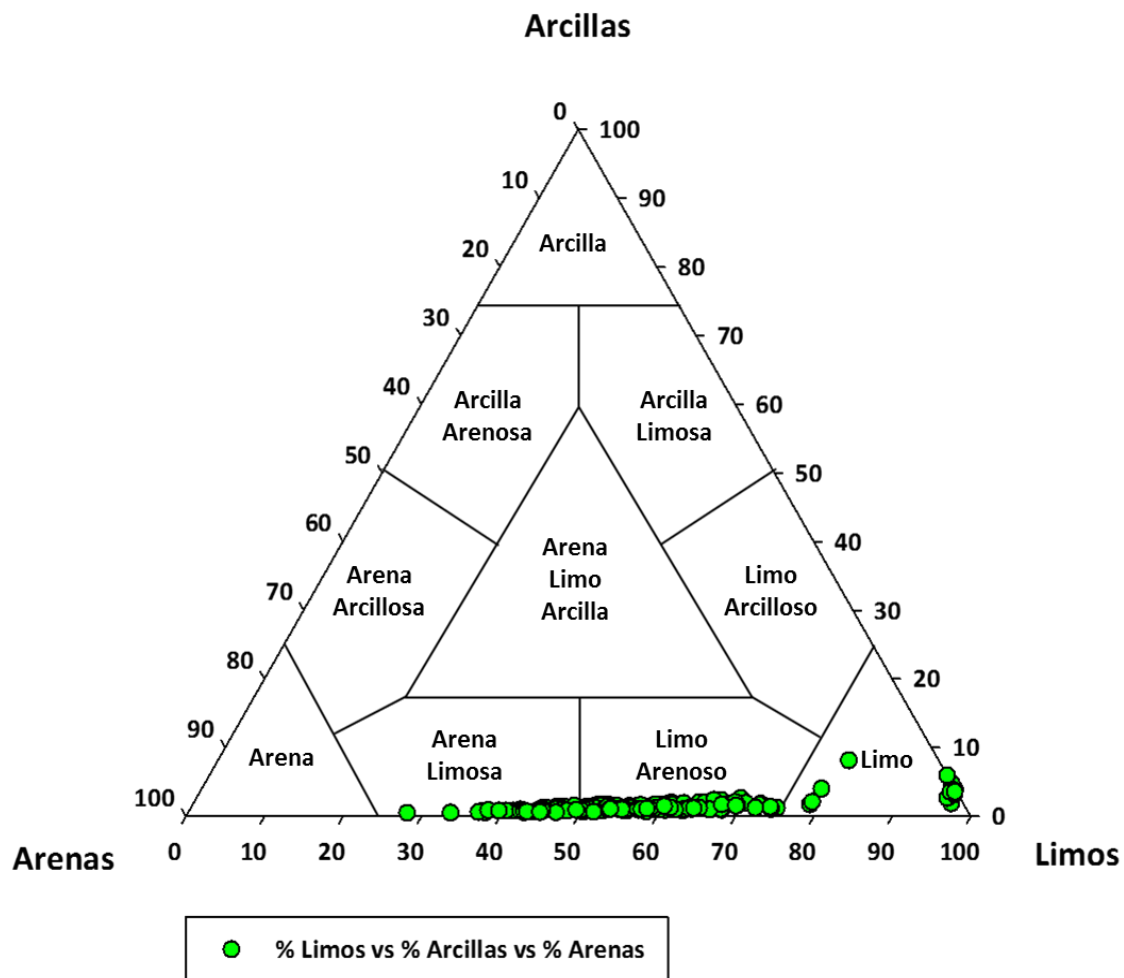


Fig. 8. Clasificación textural de los tres núcleos extraídos del EPB.

En la figura 9, se puede observar la distribución del porcentaje del tamaño de grano en relación a la profundidad del núcleo 1. Se observa que presenta una uniformidad en la distribución de las arcillas, con excepción de las profundidades 19 cm (8.2 %) y 33 cm (4 %), y una heterogeneidad en las arenas y limos. A lo largo de la columna estratigráfica predominan los limos con un contenido medio de 57 ± 9 %, mientras que el contenido de las arenas (41 ± 9 %) y las arcillas (2 ± 1 %) fue menor. Se pueden observar cinco estratos que presentan contenidos máximos de limos, a los 2 cm de profundidad se aprecia un contenido de 64.6 %, a los 19 cm un contenido de 80.4 %, a los 26 cm con un contenido de 69.4 %, a los 33 cm con un contenido de 78.9 % y a los 49 cm con un contenido de 67.8 %, siendo a los 19 cm de profundidad el que presenta el mayor contenido de limos a lo largo del núcleo. Cabe señalar que se pueden observar tres horizontes, (1) entre los 28-32 cm, (2) 35 y 36 cm y (3) entre 43-45 cm de profundidad, los cuales presentan similitud en la abundancia entre arenas y limos.

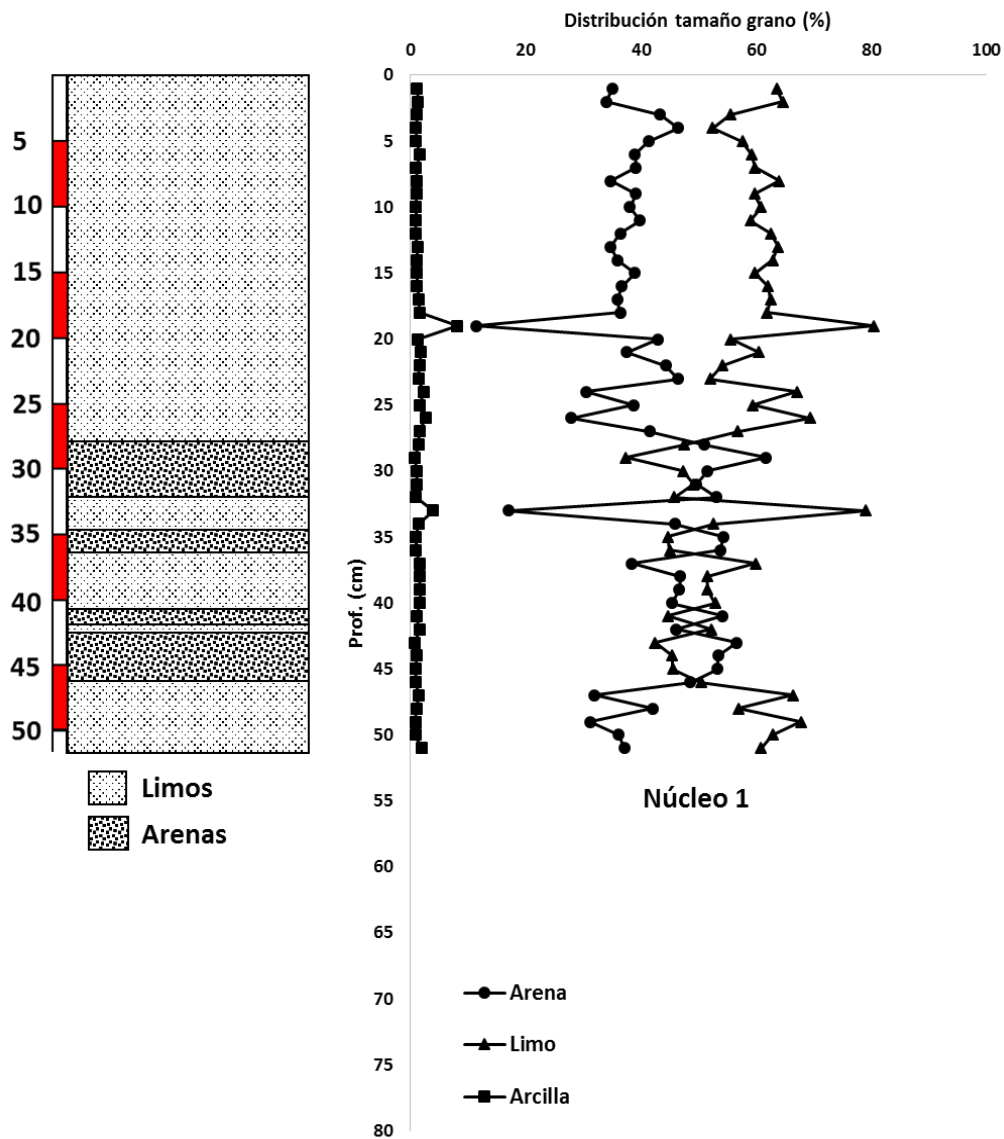


Fig. 9. Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentajes del núcleo 1.

En la figura 10, se puede observar la distribución del porcentaje del tamaño de grano en relación a la profundidad del núcleo 2. Se observa que presenta una uniformidad en la distribución de las arcillas y una heterogeneidad en las arenas y limos. A lo largo de la columna estratigráfica predominan los limos con un contenido medio de $57 \pm 9 \%$, mientras que el contenido de arenas ($42 \pm 10 \%$) y arcillas ($1 \pm 0.4 \%$) fue menor. Se puede observar tres estratos que presentan contenidos máximos de limos, al 1 cm de profundidad se aprecia un contenido de 74.7 %, a los 30 cm un contenido de 78.7 %, y a los 56 cm con un contenido de 72.3 %, siendo a los 30 cm de profundidad el que presenta el mayor contenido de limos a lo largo del núcleo. Cabe señalar que se pueden observar dos horizontes, (1) entre los 38 y 39 cm y (2) entre 49-55 cm de profundidad, los cuales presentan similitud en la abundancia entre arenas y limos.

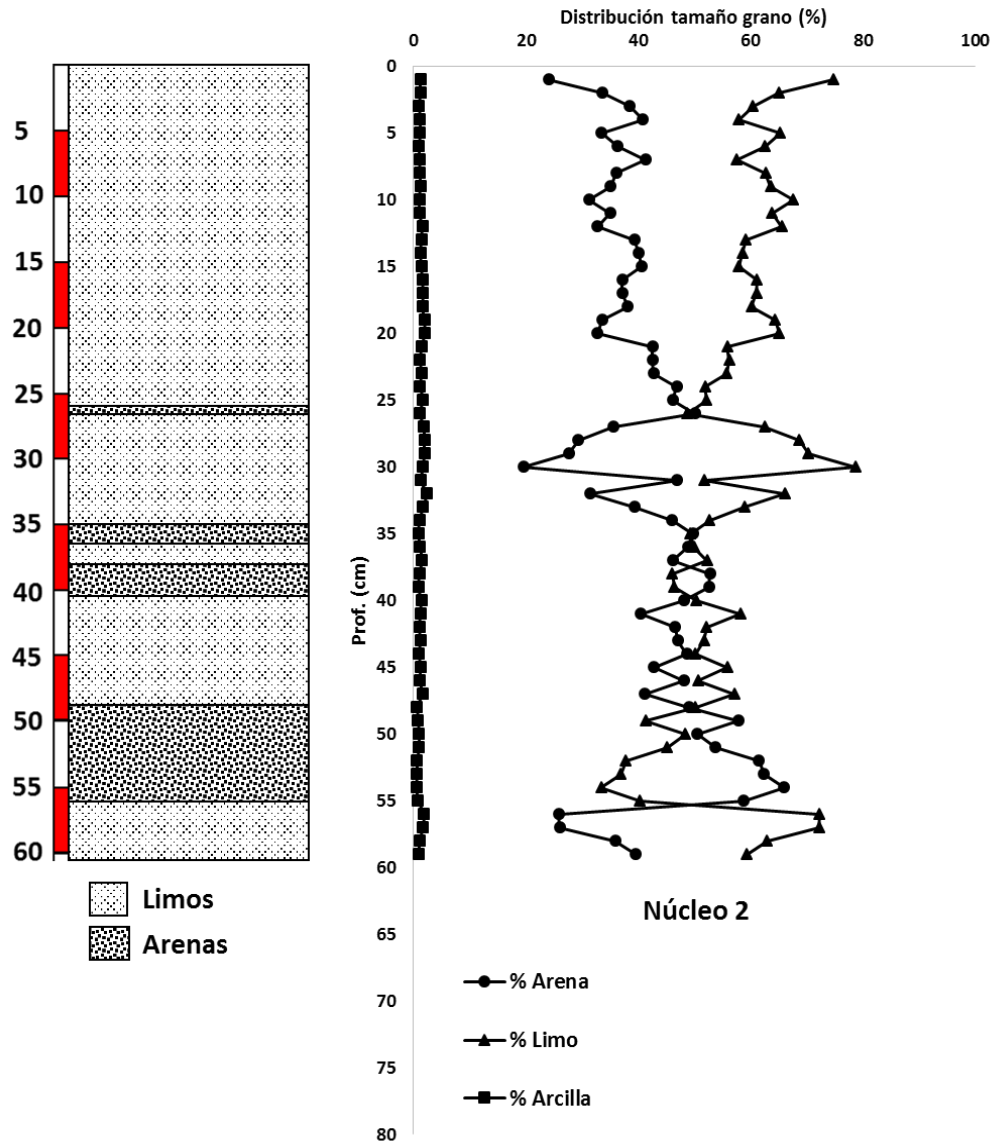


Fig. 10. Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentajes del núcleo 2.

En la figura 11, se puede observar la distribución del porcentaje del tamaño de grano en relación a la profundidad del núcleo 3. Se observa que presenta una uniformidad en la distribución de las arcillas, a excepción de las profundidades 66 cm (4 %) y 73 cm (6 %), y una heterogeneidad en las arenas y limos. A lo largo de la columna estratigráfica predominan los limos con un contenido medio de 61 ± 17 %, mientras que el contenido de arenas (38 ± 18 %) y arcillas (1 ± 1 %) fue menor. Se puede observar tres estratos que presentan contenidos máximos de limos, los 2 y 3 cm de profundidad presentan un contenido de 74 %, a los 10 cm un contenido de 78.8 %, y a los 58 cm con un contenido de 69 %, sin embargo, entre los horizontes 66-74 cm existe un contenido promedio 95.7 %, presentando los mayores contenidos de limos a lo largo del núcleo. Cabe señalar que se pueden observar dos horizontes, (1) entre los 31-42 cm y (2) entre 46-55 cm de profundidad, así como a los 61 y 76 cm que presentan similitud en la abundancia entre arenas y limos.

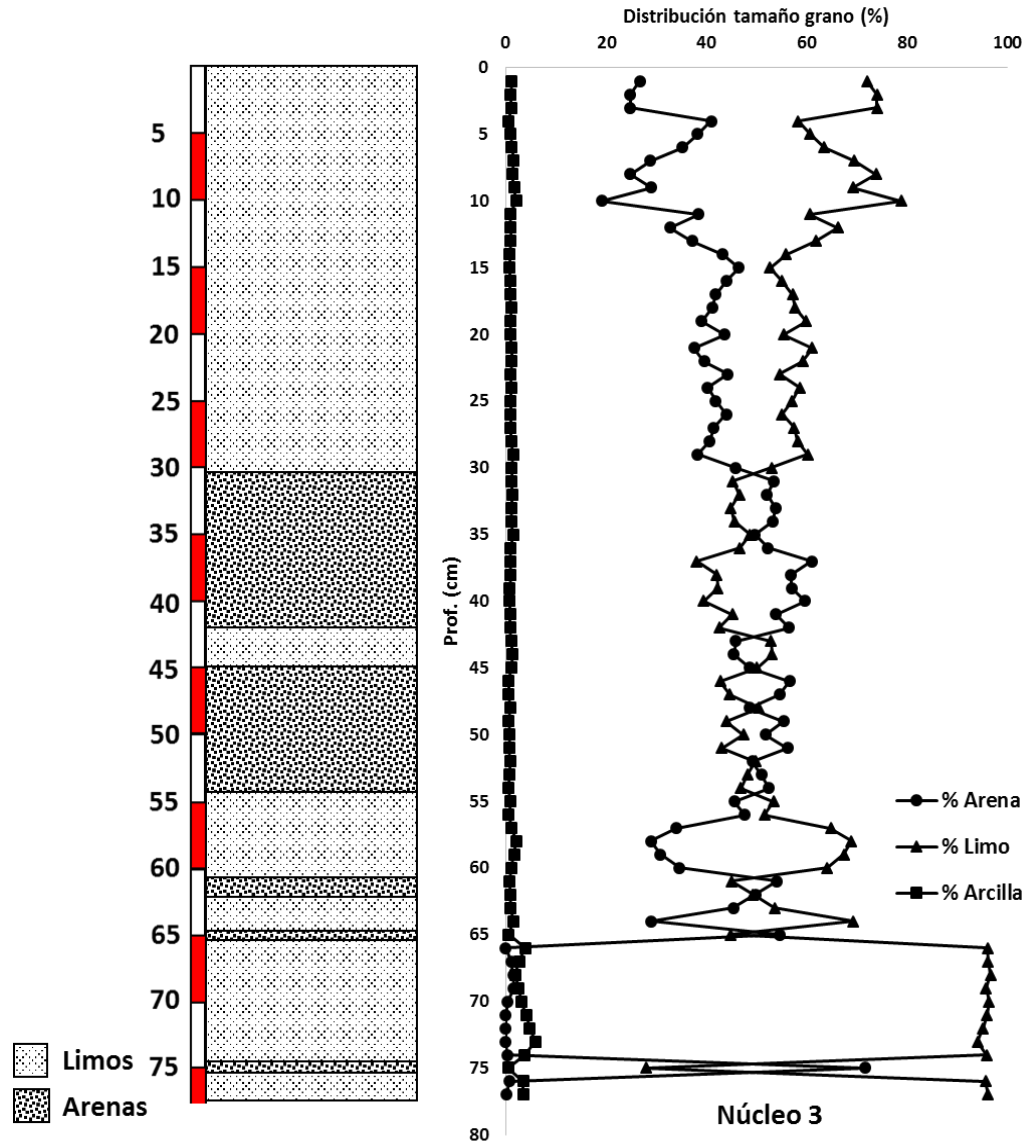


Fig. 11. Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentajes del núcleo 3.

6.1.2 Perforaciones

La composición granulométrica de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero está representada en la figura 12. Se observa que los sedimentos en las dos perforaciones (Pto. 1 y Pto. 2) son heterogéneos, presentando un dominio de arenas (66.4 ± 11.3), un contenido alto de limos (33 ± 11) y uno bajo de arcillas (0.6 ± 0.2).

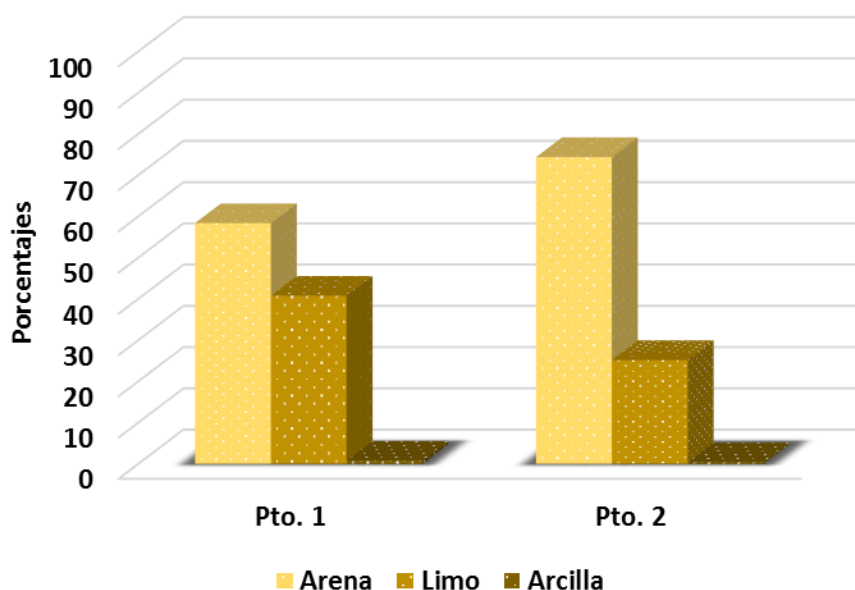


Fig. 12. Composición granulométrica de las perforaciones del acuífero de Maneadero.

Por medio del diagrama de Shepard (1954) en la figura 13, se puede apreciar que la clasificación textural en los sedimentos de las perforaciones del acuífero de Maneadero, están constituidas principalmente de arenas, arenas-limosa y limo-arenoso.

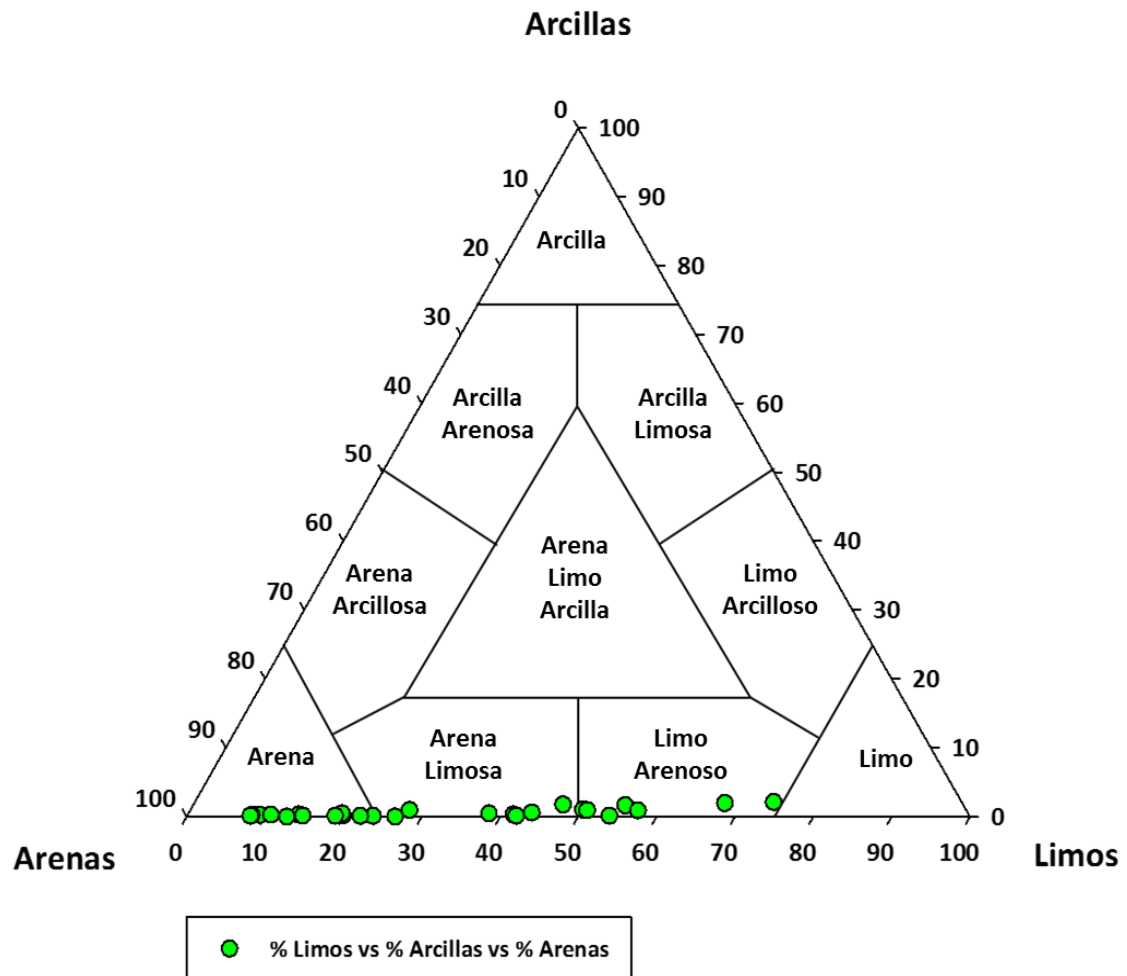


Fig. 13 Clasificación sedimentaria de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.

En la figura 14, se puede observar la distribución del porcentaje del tamaño de grano en relación a la profundidad de la perforación 1. Se observa que presenta una ausencia de arcillas, a excepción de los 100 cm de profundidad con el mayor contenido (2.1 %), y una heterogeneidad en las arenas y limos. A lo largo de la columna estratigráfica predominan las arenas con un contenido promedio de 92 ± 24 %, mientras que el contenido de limos (41 ± 22 %) y de arcillas (0.8 ± 0.7 %) fue menor. Se pueden observar tres profundidades que presentan contenidos máximos de arenas, a los 13 cm con un contenido de 73.4 %, a los 63 cm un contenido de 92 %, y a los 185 cm con un contenido de 61.1 %, sin embargo, entre los horizontes 36-63 cm existe un contenido promedio 91.3 %, presentando los mayores contenidos de arena a lo largo del núcleo. Cabe señalar que se pueden observar que el horizonte conformado entre 81 y 143 cm de profundidad presentan similitud en la abundancia entre limos y arenas.

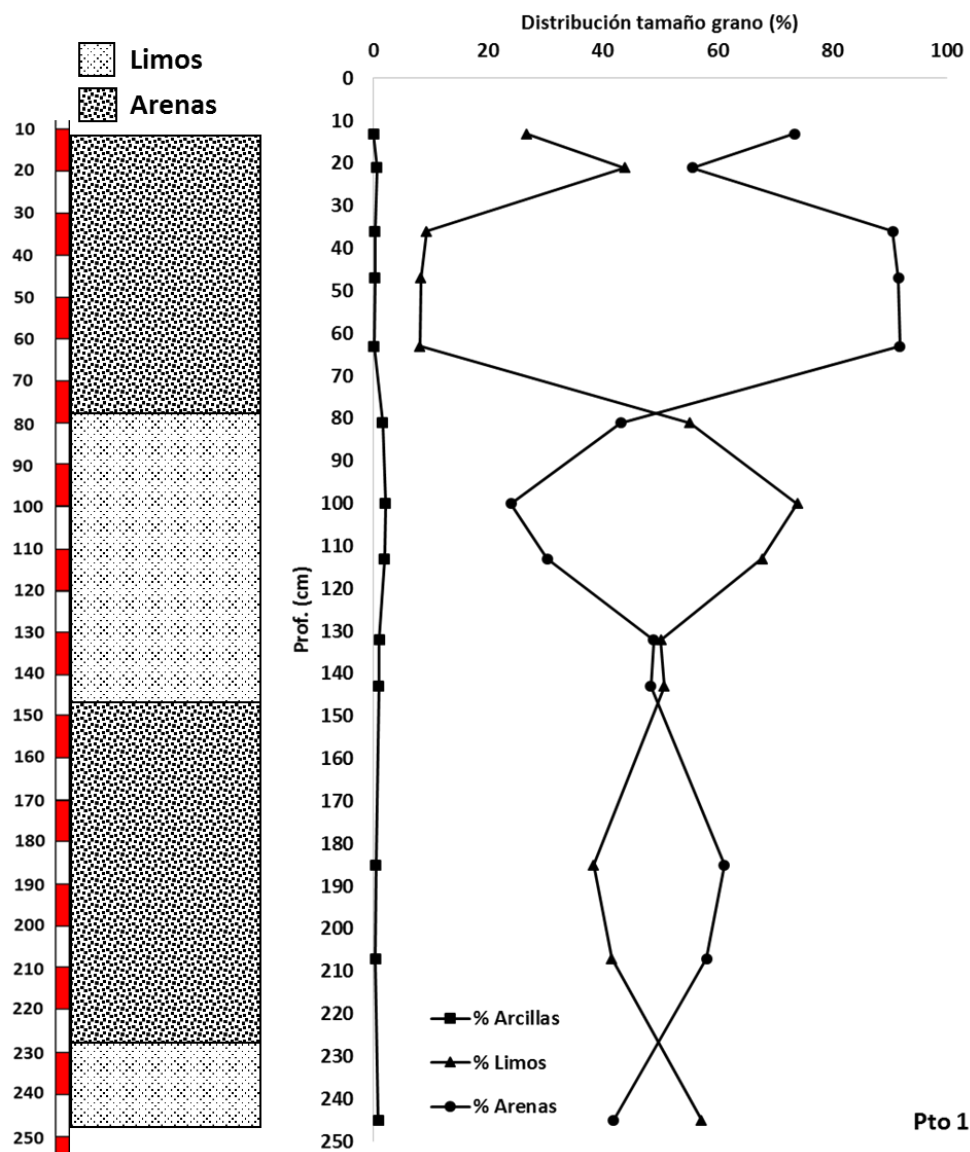


Fig. 14. Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentaje de la perforación 1.

En la figura 15, se puede observar la distribución del porcentaje del tamaño de grano en relación a la profundidad de la perforación 1. Se observa que presenta una uniformidad en la distribución de las arcillas, a excepción de los 86 cm de profundidad con el mayor contenido (1.8 %), y una heterogeneidad en las arenas y limos. A lo largo de la columna estratigráfica predominan las arenas con un contenido promedio de 74 ± 14 %, mientras que el contenido de limos (25 ± 14 %) y de arcillas (0.4 ± 0.5 %) fue menor. Se puede observar cuatro profundidades que presentan contenidos máximos de arenas, a los 36 y 100 cm con un contenido de 80 %, a los 130 cm un contenido de 85 %, y a los 153 cm con un contenido de 89 %, siendo esta última profundidad la que presenta el mayor contenido de arenas a lo largo del núcleo. Cabe señalar que a los 13 cm de profundidad se presenta una similitud en la abundancia entre limos y arenas.

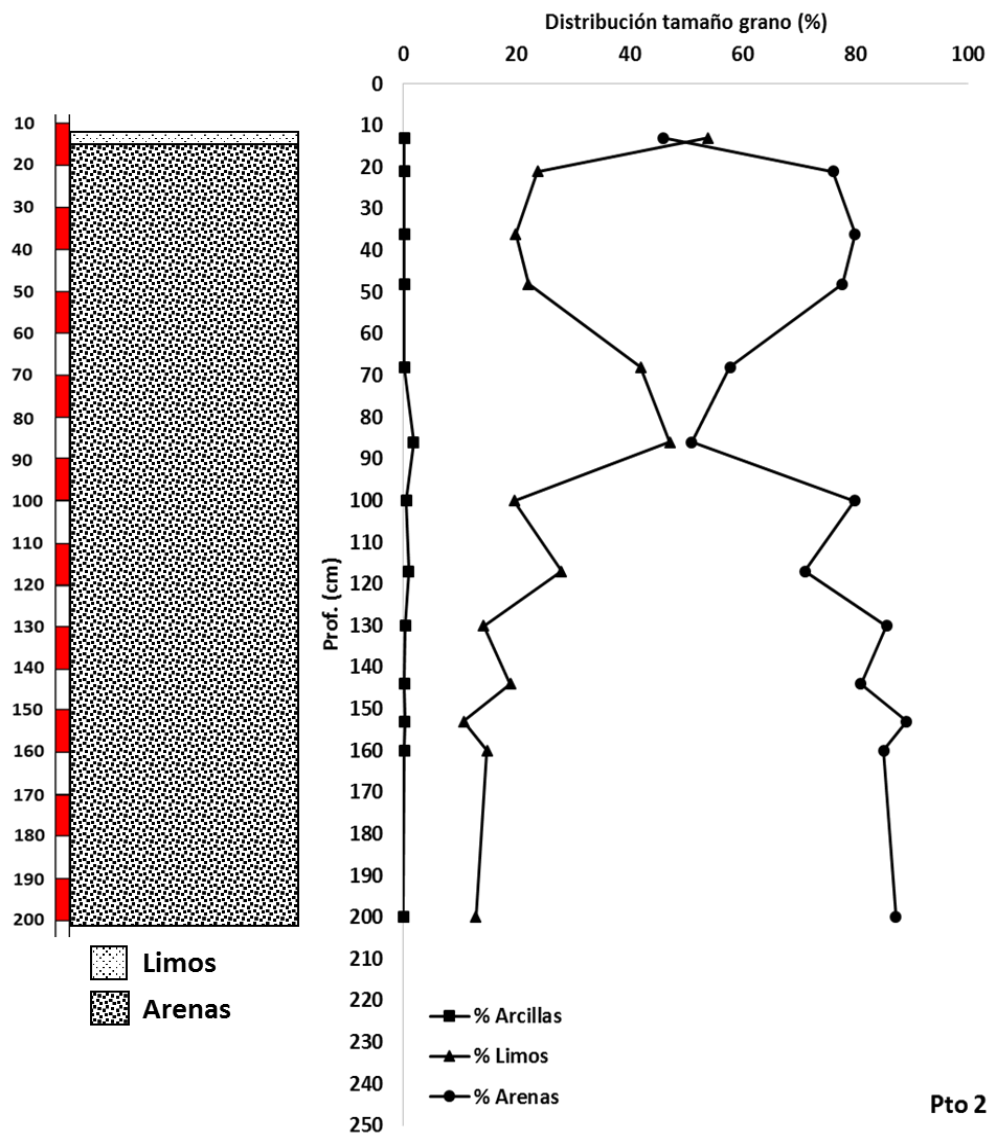


Fig. 15. Columna de composición granulométrica dominante y distribución del tamaño de grano en porcentaje de la perforación 2.

6.2 Variación del porcentaje del Carbono Orgánico y Nitrógeno en relación a la profundidad.

Los contenidos promedios, desviación estándar, e intervalos del contenido de CO y N en los sedimentos de los tres núcleos y de las dos perforaciones (Pto. 1 y Pto. 2) se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Contenidos promedios, desviación estándar, e intervalos del contenido de Carbono Orgánico y Nitrógeno

	# Muestras	Carbono Orgánico (%)	Nitrógeno (%)
Núcleo 1	19	0.83 ± 0.34 0.03 - 1.70	0.05 ± 0.02 0.01 - 0.09
Núcleo 2	21	0.92 ± 0.26 0.41 - 1.40	0.06 ± 0.03 0.02 - 0.18
Núcleo 3	25	0.93 ± 0.29 0.36 - 1.42	0.06 ± 0.03 0.01 - 0.12
Pto. 1	13	0.45 ± 0.69 0.01 - 2.63	0.03 ± 0.05 -0.01 - 0.19
Pto. 2	13	0.19 ± 0.29 0.02 - 1.07	0.01 ± 0.02 -0.01 - 0.09

6.2.1 Núcleos

En la figura 16, se puede observar la variación del porcentaje de CO y N en relación a la profundidad del núcleo 1. La distribución del porcentaje de CO y N presenta una tendencia similar a disminuir a lo largo de la columna estratigráfica. Se puede observar que dos profundidades presentan contenidos máximos de CO y N, a 1 cm con un contenido de 1.38 % de CO y 0.09 % de N, y a los 15 cm un contenido de 1.70 % de CO y 0.07 % de N. A los 15 cm de profundidad se presenta el mayor contenido de CO, mientras que el mayor contenido de N se encuentra a 1 cm de profundidad. Cabe señalar que existe un desfase en la distribución de CO y N entre los 25-35 cm de profundidad, ya que se puede observar que a los 30 cm se aprecia un alto contenido (1 %) de CO y un alto contenido (0.03 %) de N a lo largo del núcleo.

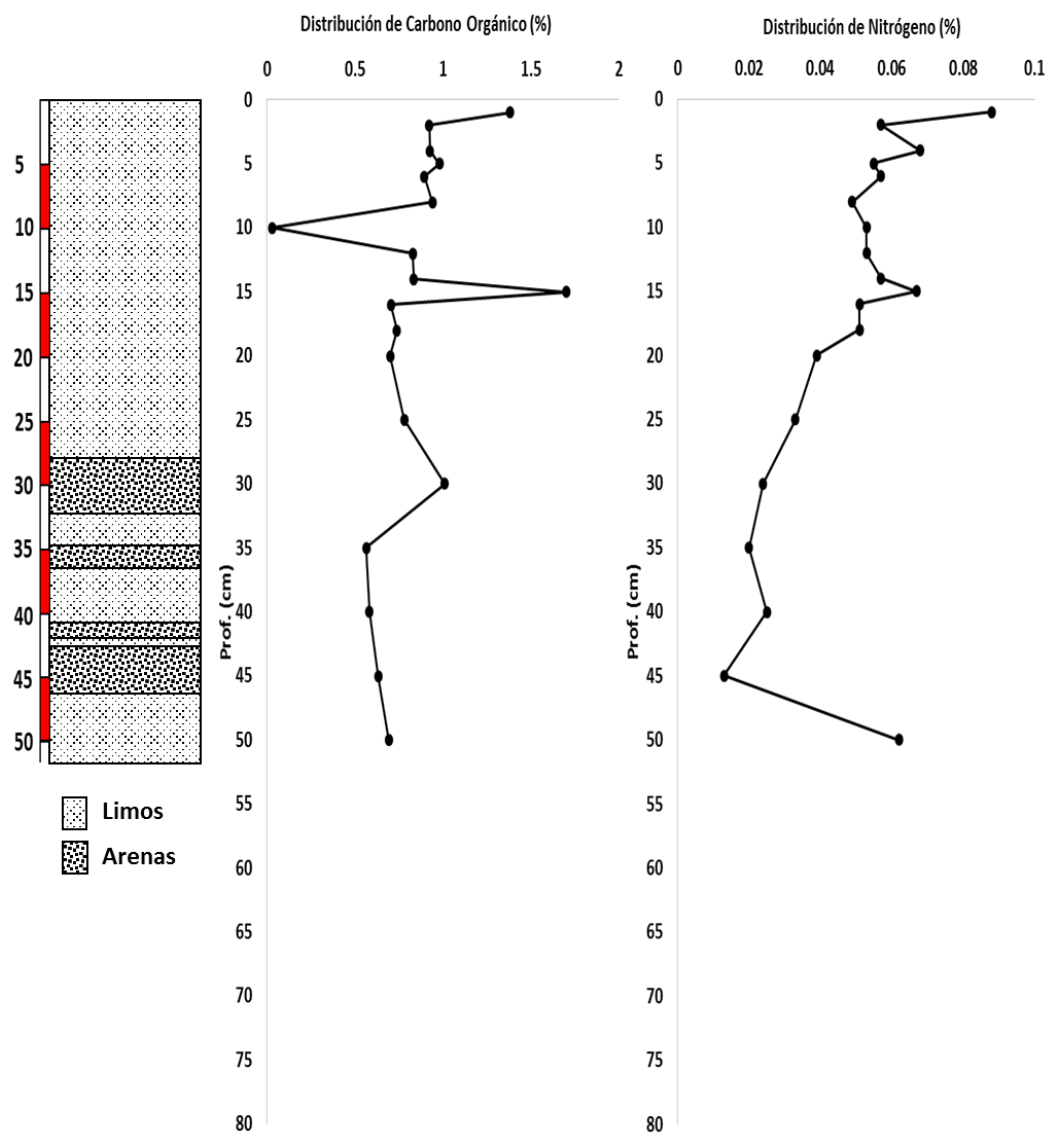


Fig. 16. Columna de composición granulométrica dominante y distribución de Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad del núcleo 1.

En la figura 17, se observa que la variación en la distribución del porcentaje CO y N en relación a la profundidad del núcleo 2 presenta una tendencia a disminuir. A 1 cm de profundidad se presenta el mayor contenido de CO (1.40 %) y de N (0.18 %) a lo largo del núcleo. Sin embargo, a los 10 cm de profundidad se observa otro contenido alto (1.4 %) de CO. Cabe señalar que un contenido de 0.08 % de N se encuentra a los 29 cm, mientras que un contenido de 1.02 % de CO se encuentra a los 30 cm de profundidad.

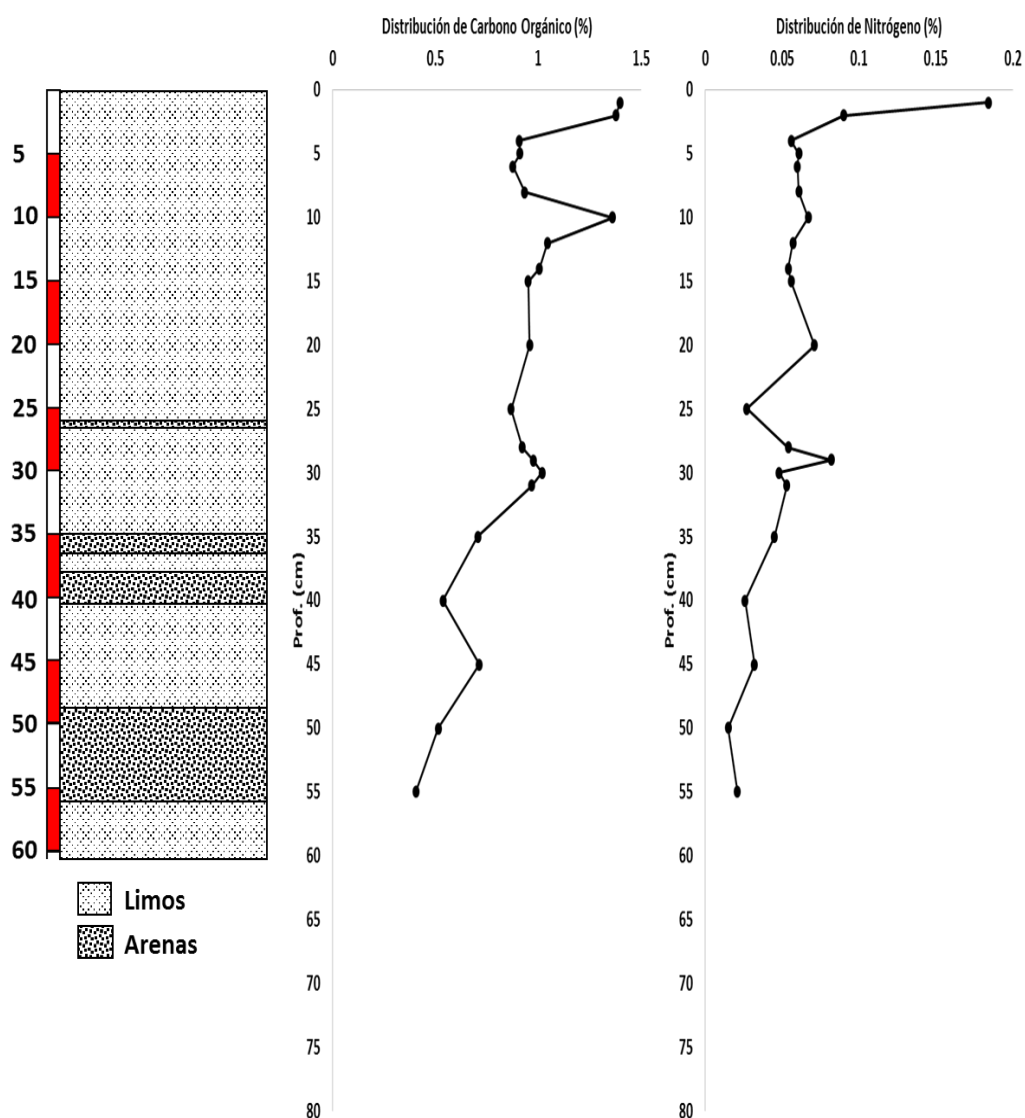


Fig. 17. Columna de composición granulométrica dominante y distribución de Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad del núcleo 2.

En la figura 18, se observa que la variación en la distribución del porcentaje de CO y N en relación a la profundidad del núcleo 3 presenta una tendencia similar a disminuir. Se puede observar tres profundidades que presentan contenidos máximos de CO y N, a 1 cm con el mayor contenido de 1.42 % de CO y 0.12 % N, a los 10 cm un contenido de 1.26 % de CO y 0.08 N, y a los 60 cm con un contenido de 1.32 % de CO y 0.07 % de N.

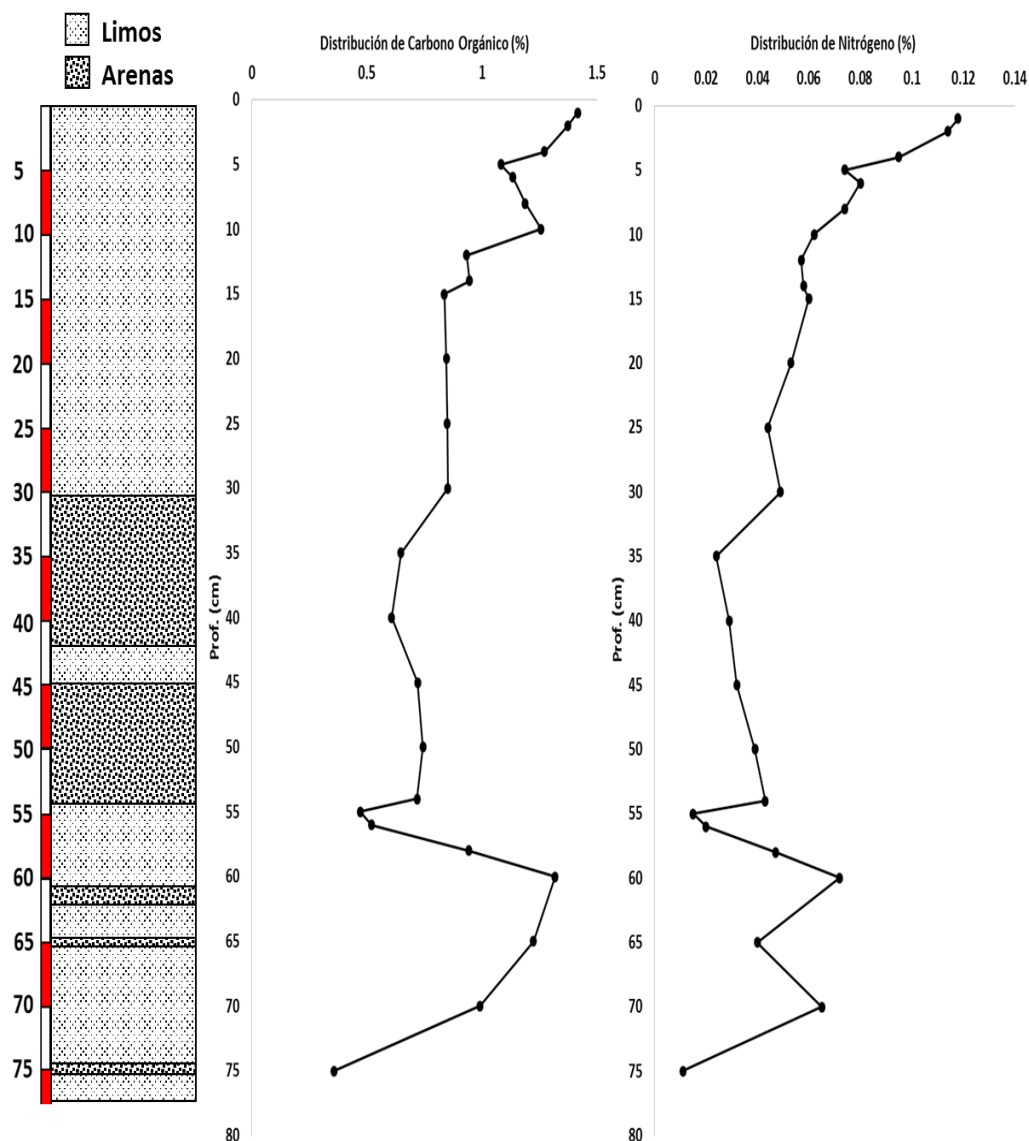


Fig. 18. Columna de composición granulométrica dominante y distribución de Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad del núcleo 3.

6.2.2 Perforaciones

En la figura 19, se observa la variación del porcentaje de CO y N en relación a la profundidad de perforación 1. La distribución presenta una tendencia similar a disminuir conforme aumenta la profundidad. Se puede apreciar que dos profundidades presentan contenidos máximos de CO y N, a los 13 cm con el mayor contenido de 2.6 % de CO y 0.2 % de N a lo largo de toda la columna estratigráfica, y a los 100 cm un contenido de 0.6 % de CO y 0.04 % de N.

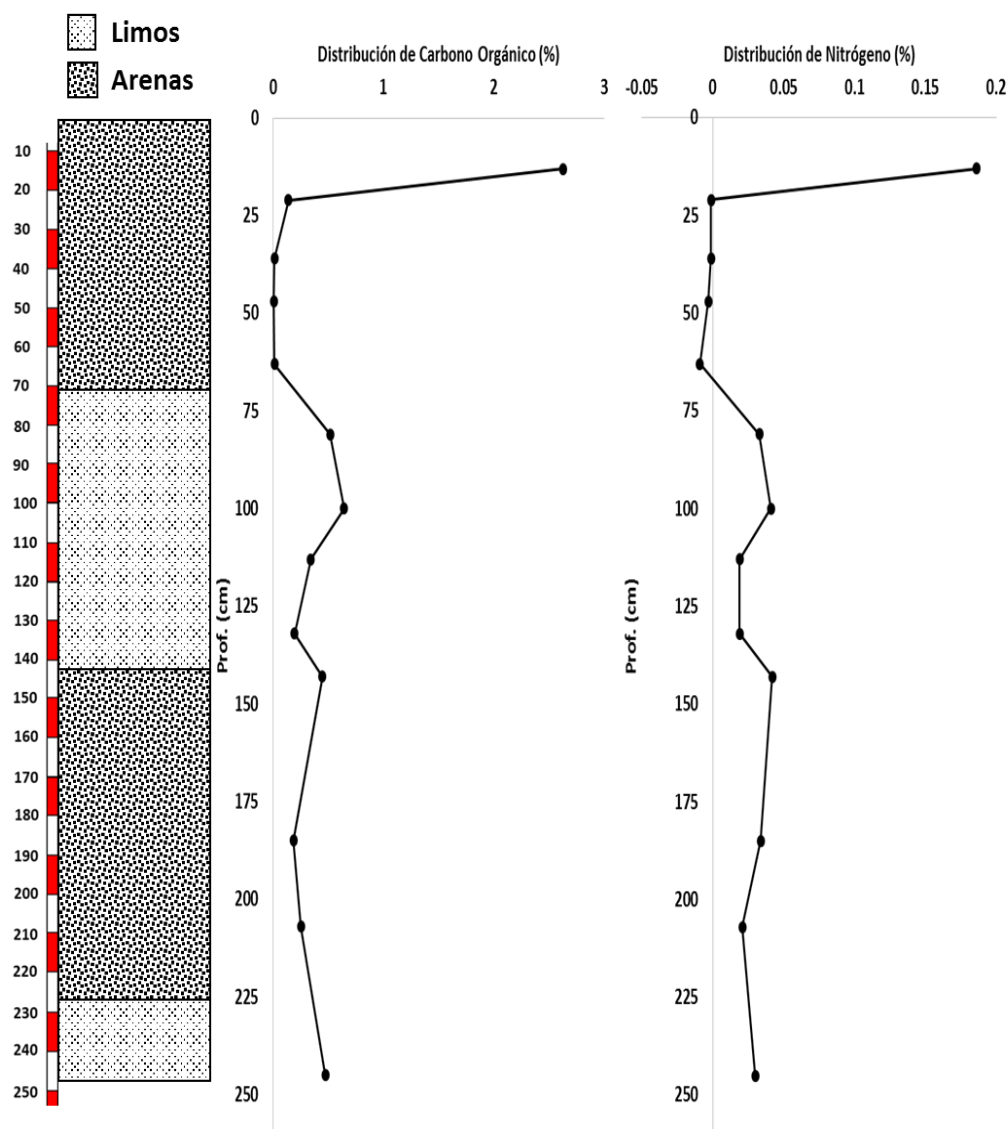


Fig. 19. Columna de composición granulométrica dominante y distribución de Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad de la perforación 1.

En la figura 20, se observa la variación del porcentaje de CO y N en relación a la profundidad de perforación 2. La distribución del porcentaje de CO y N presenta una tendencia uniforme a disminuir conforme aumenta la profundidad, a excepción de los 68 cm de profundidad. Dos profundidades presentan contenidos máximos de CO y N, a los 13 cm con un contenido de 0.4 % de CO y 0.01 % de N, y a los 68 cm con el mayor contenido de 1 % de CO y 0.09 % de N a lo largo de toda la perforación.

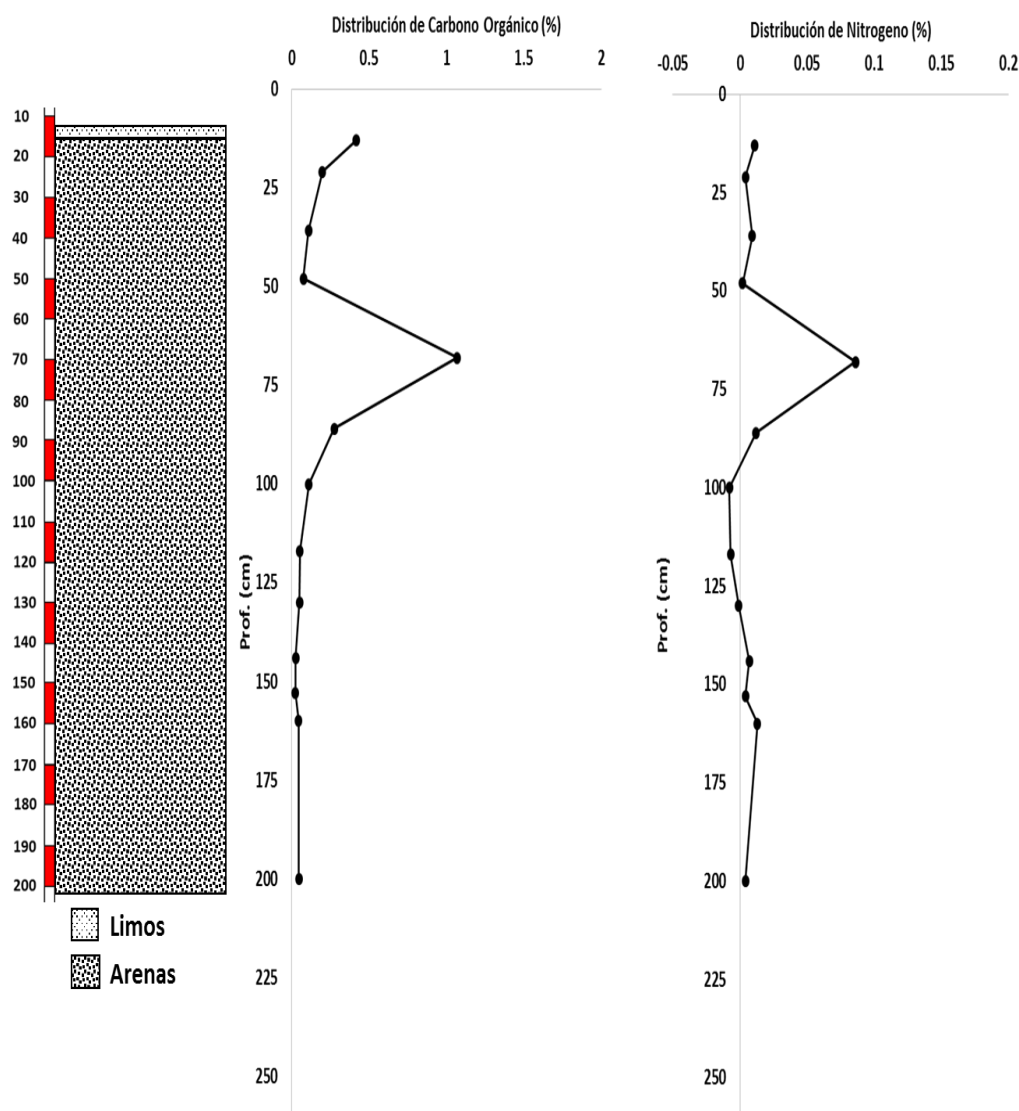


Fig. 20. Columna de composición granulométrica dominante y distribución de Carbono Orgánico y Nitrógeno en porcentaje en relación a la profundidad de la perforación 2.

6.3 Determinación de las concentraciones de los oxihidróxidos amorfos de Fe y Mn (ppm)

Los contenidos promedios, desviación estándar, e intervalos del contenido de los óxidos amorfos de Fe y Mn en los sedimentos de los tres núcleos y de las dos perforaciones se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Contenidos promedios, desviación estándar, e intervalos del contenido de Fe y Mn (ppm)

	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Núcleo 1	5614 ± 1966	85 ± 48
	3852 – 9791	43 – 188
Núcleo 2	5826 ± 2645	64 ± 18
	3590 – 12017	45 – 96
Núcleo 3	4541 ± 1622	63 ± 25
	2786 – 10035	36 – 107
Pto. 1	4768 ± 2534	85 ± 90
	2186 – 9966	23 – 328
Pto. 2	4004 ± 1701	174 ± 170
	2334 – 7730	43 – 573

La distribución de la concentración de los óxidos de Fe y Mn en relación a la profundidad de los tres núcleos sedimentarios del EPB y a las dos perforaciones del acuífero de Maneadero. Se puede apreciar que son muy variables a lo largo de toda la columna sedimentaria. Las concentraciones de los óxidos amorfos de Fe y Mn presentan un comportamiento similar, sin embargo, el Fe muestra enriquecimiento en proporción de magnitud más alto que el Mn.

6.3.1 Núcleos

En la figura 21, se puede observar que la distribución de la concentración de Fe y Mn presenta una tendencia variable a disminuir a lo largo del núcleo 1. A excepción de la profundidad de 15 cm, que presentó el mayor incremento de la concentración (9791 ppm) de Fe. Por lo contrario, el mayor incremento de la concentración (188 ppm) de Mn se presentó a los 5 cm de profundidad. Cabe señalar que la distribución de Fe y Mn a

partir de los 20 cm de profundidad presenta un comportamiento similar a lo largo de la columna sedimentaria.

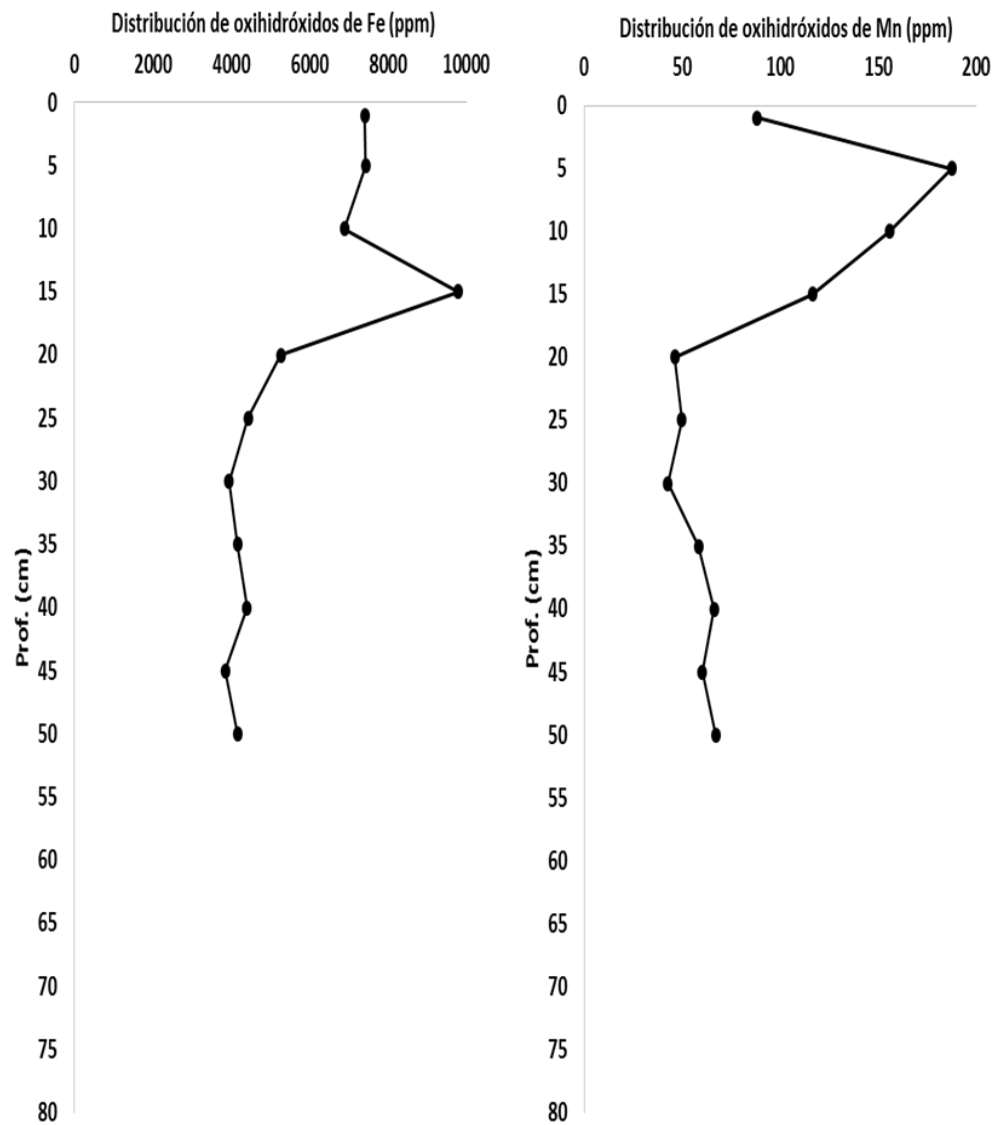


Fig. 21. Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm del núcleo 1.

En la figura 22, se puede observar que la distribución de la concentración de Fe y Mn presenta una tendencia variable a disminuir a lo largo del núcleo 2. El mayor incremento de la concentración de Fe (12017 ppm) y Mn (96 ppm) se encuentra a los 5 cm de profundidad.

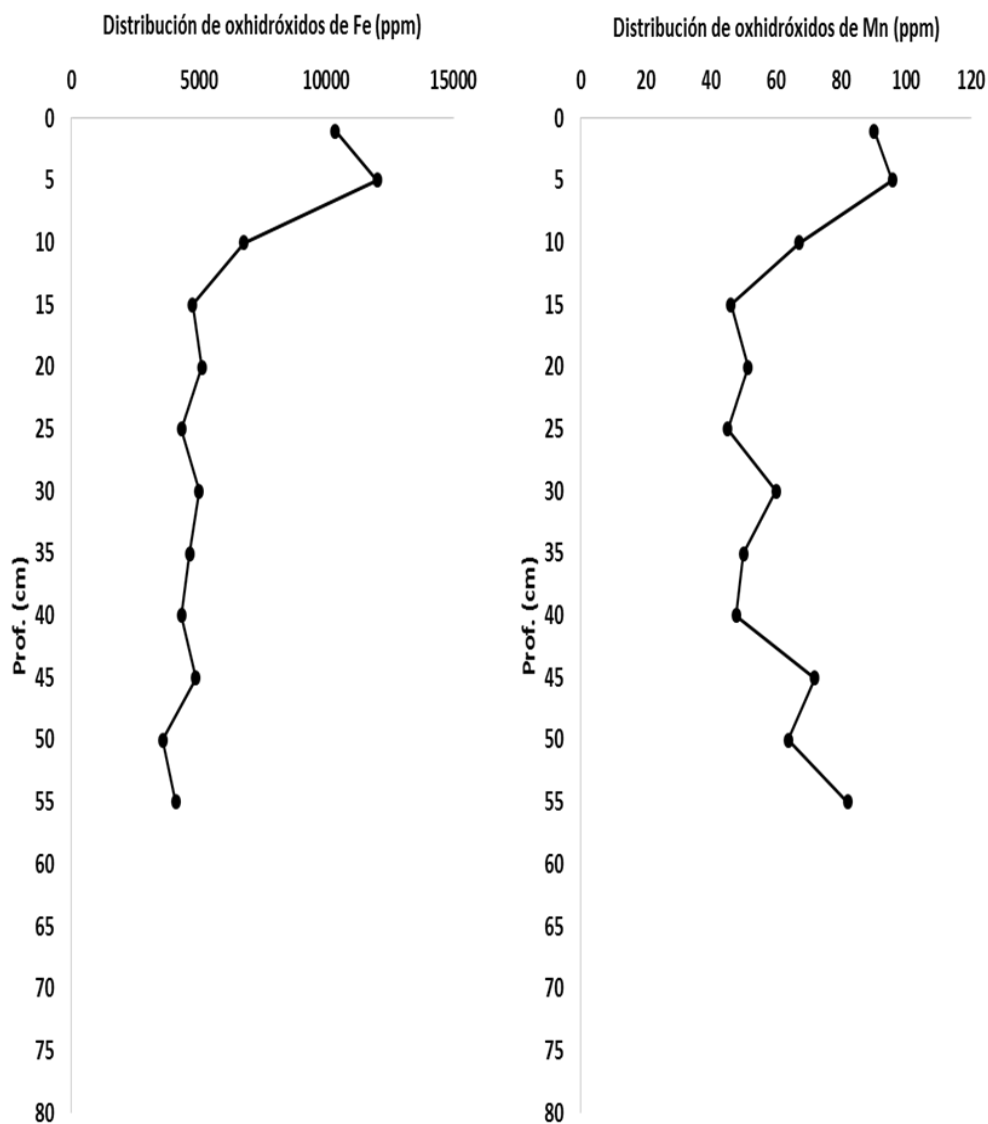


Fig. 22. Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm del núcleo 2.

En la figura 23, se observa que la distribución de la concentración de Fe y Mn presenta una tendencia variable a disminuir y un comportamiento similar a lo largo del núcleo 3. Se puede observar una marcada concentración de Fe (10035 ppm) y Mn a 1 cm de profundidad, sin embargo la mayor concentración de Mn (107 ppm) se presentó a los 60 cm de profundidad.

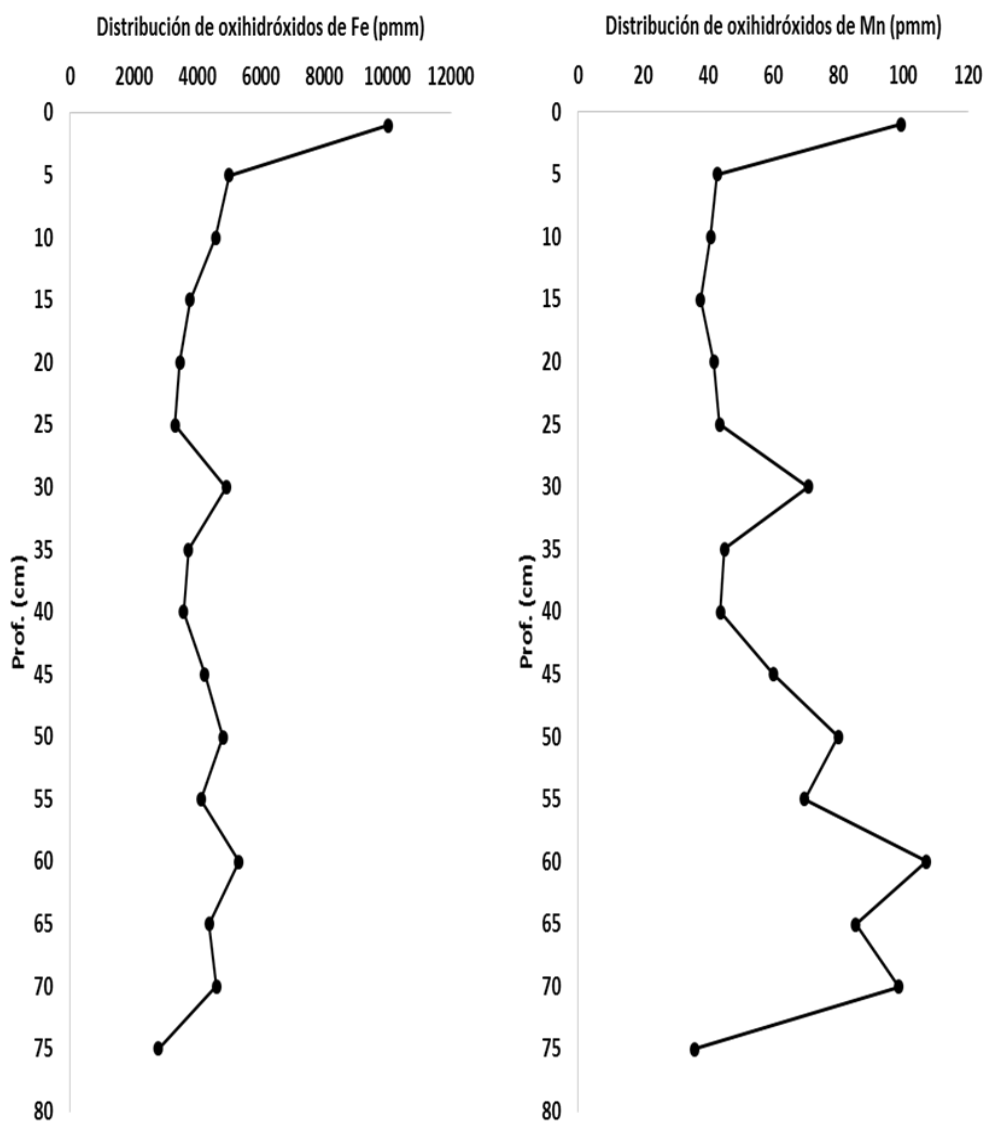


Fig. 23. Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm del núcleo 3.

6.3.2 Perforaciones

En la figura 24, se observa que la distribución de la concentración de Fe y Mn presenta una tendencia a disminuir con un comportamiento similar a lo largo de la perforación 1. Se observa una concentración mayor de Fe (9966 ppm) a los 100 cm de profundidad, mientras para el Mn (328 ppm) se presentó a los 13 cm de profundidad.

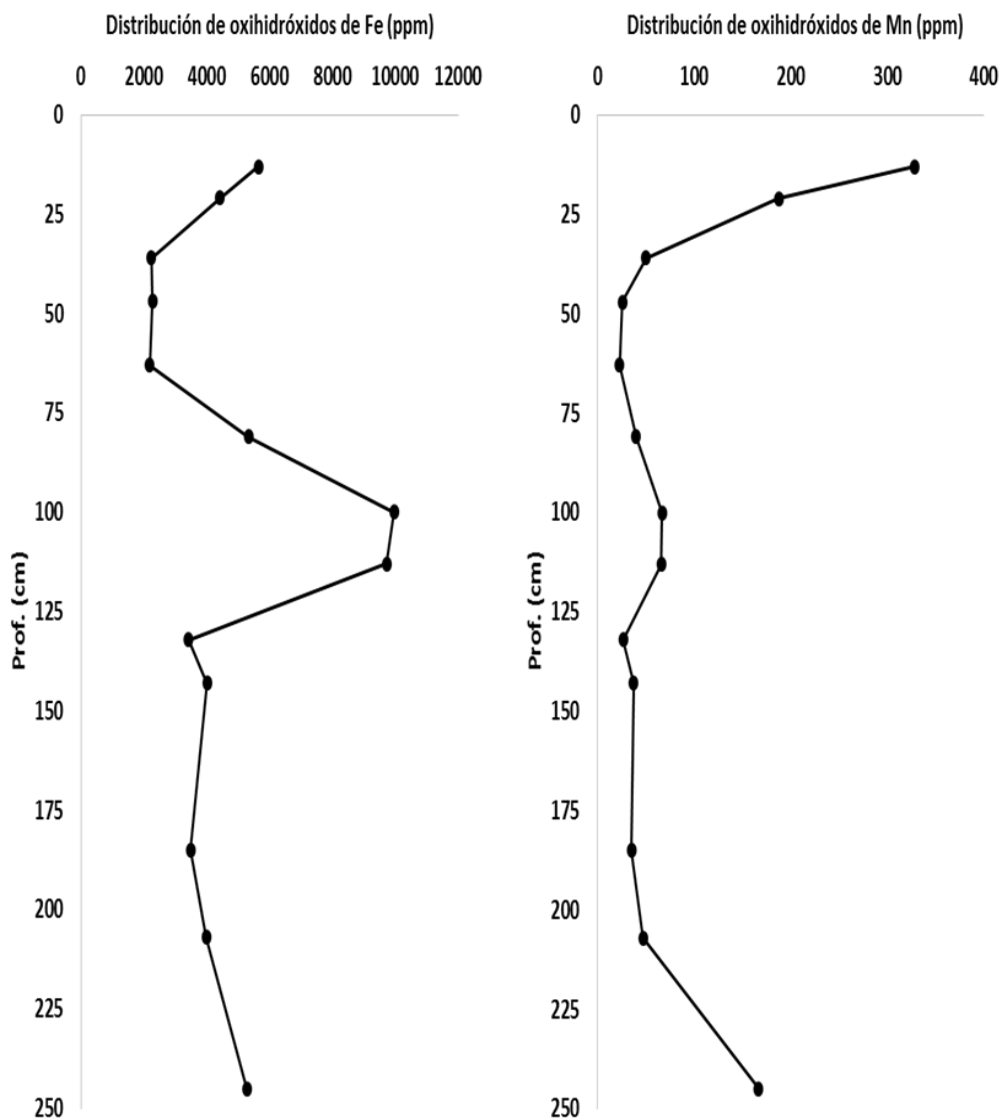


Fig. 24. Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm de la perforación 1.

En la figura 25, se observa que la distribución de la concentración de Fe y Mn no presenta una tendencia similar a disminuir a lo largo de la perforación 2. Se observa una concentración mayor de Fe (7730 ppm) a los 130 cm de profundidad, mientras para el Mn (573 ppm) se presentó a los 117 cm de profundidad.

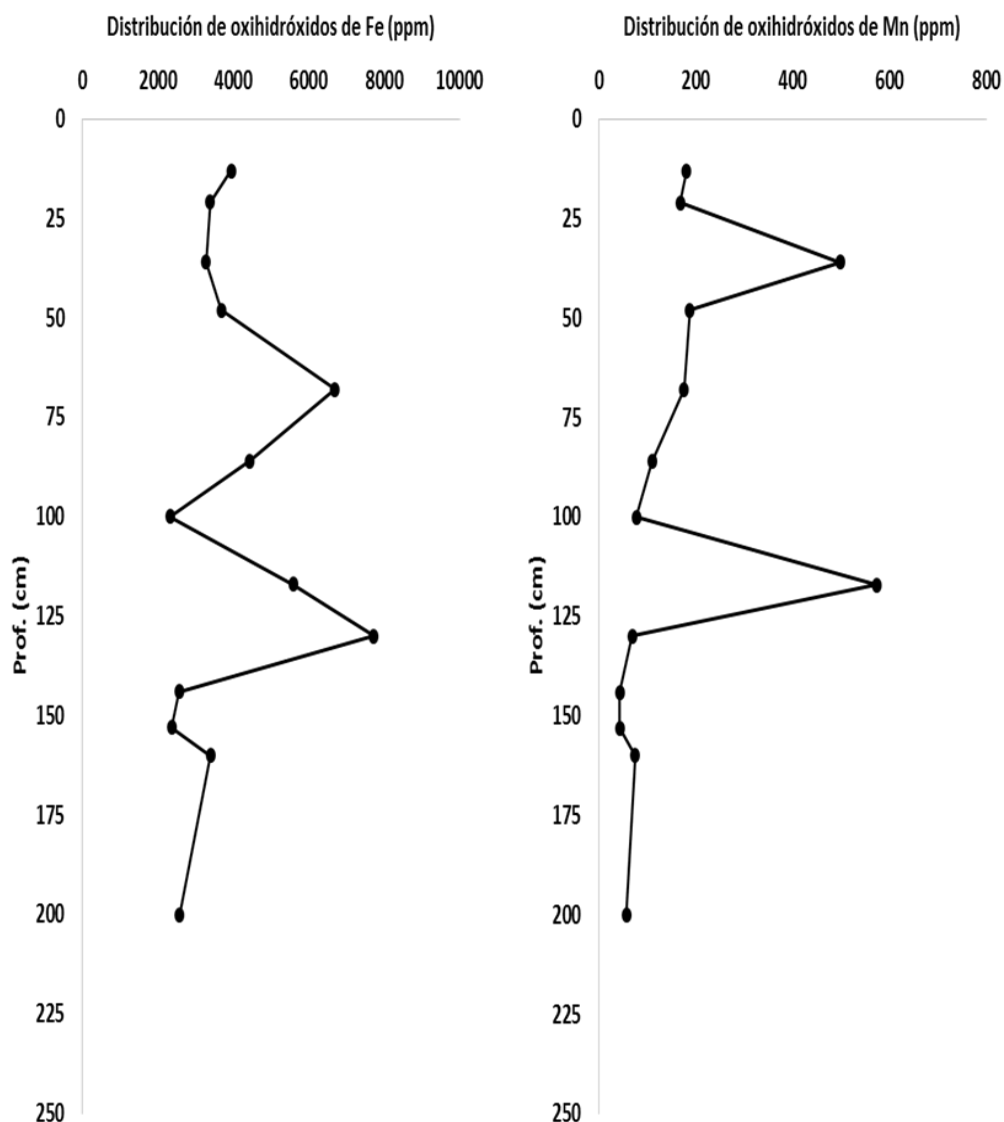


Fig. 25. Distribución de las concentraciones de oxihidróxidos de Fe y Mn en ppm de la perforación 2.

6.4 Relación CO-N.

6.4.1 Núcleos

En la figura 26, se observa la relación entre el contenido de CO contra el contenido de N de los tres núcleos del EPB. Se encontró que la mejor relación lineal ($p < 0.05$) se obtuvo en el núcleo 3, con un valor de $r = 0.85$. Cabe señalar que el núcleo 1, no presenta una buena relación lineal ($p \geq 0.05$) con un valor de $r = 0.49$.

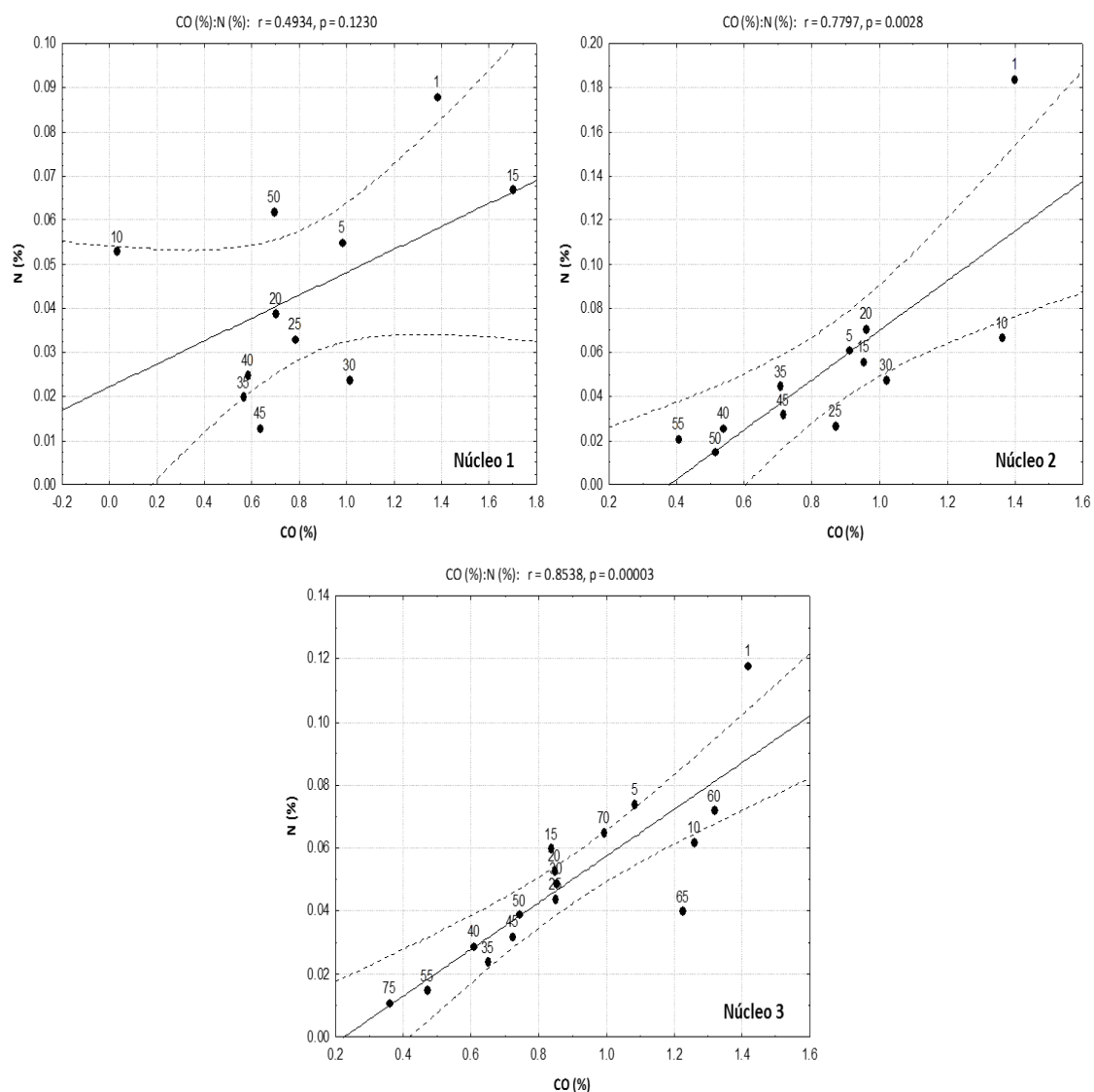


Fig. 26. Relación entre el contenido de CO (%) contra contenido de N (%) para los tres núcleos del EPB.

6.4.2 Perforaciones

En la figura 27, se observa la relación entre el contenido de CO contra el contenido de N de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero. Se encontró que las dos perforaciones tienen una buena relación entre CO y N, sin embargo, la mejor relación lineal ($p < 0.05$) se obtuvo en la perforación 1, con un valor de $r = 0.98$.

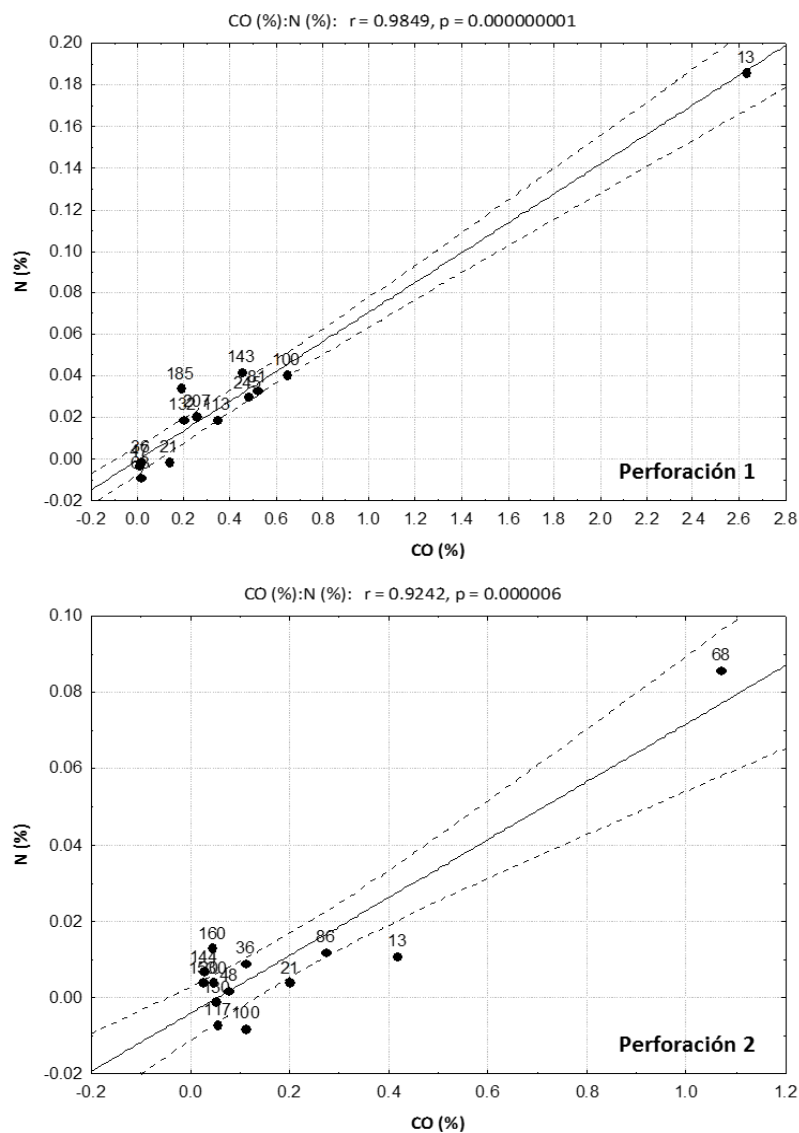


Fig. 27. Relación entre el contenido de CO (%) contra contenido de N (%) para las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.

6.5 Relación CO-Tamaño de grano.

6.5.1 Núcleos

En la figura 28, se observa la relación entre el contenido de CO contra los limos, tamaño de grano que predominó en los tres núcleos del EPB. Se encontró que la mejor relación lineal ($p < 0.05$) se obtuvo en el núcleo 2, con un valor de $r = 0.85$. Cabe señalar que el núcleo 1, no presenta una relación lineal ($p \geq 0.05$) entre el contenido de CO contra los limos, ya que tiene un valor de $r = 0.23$.

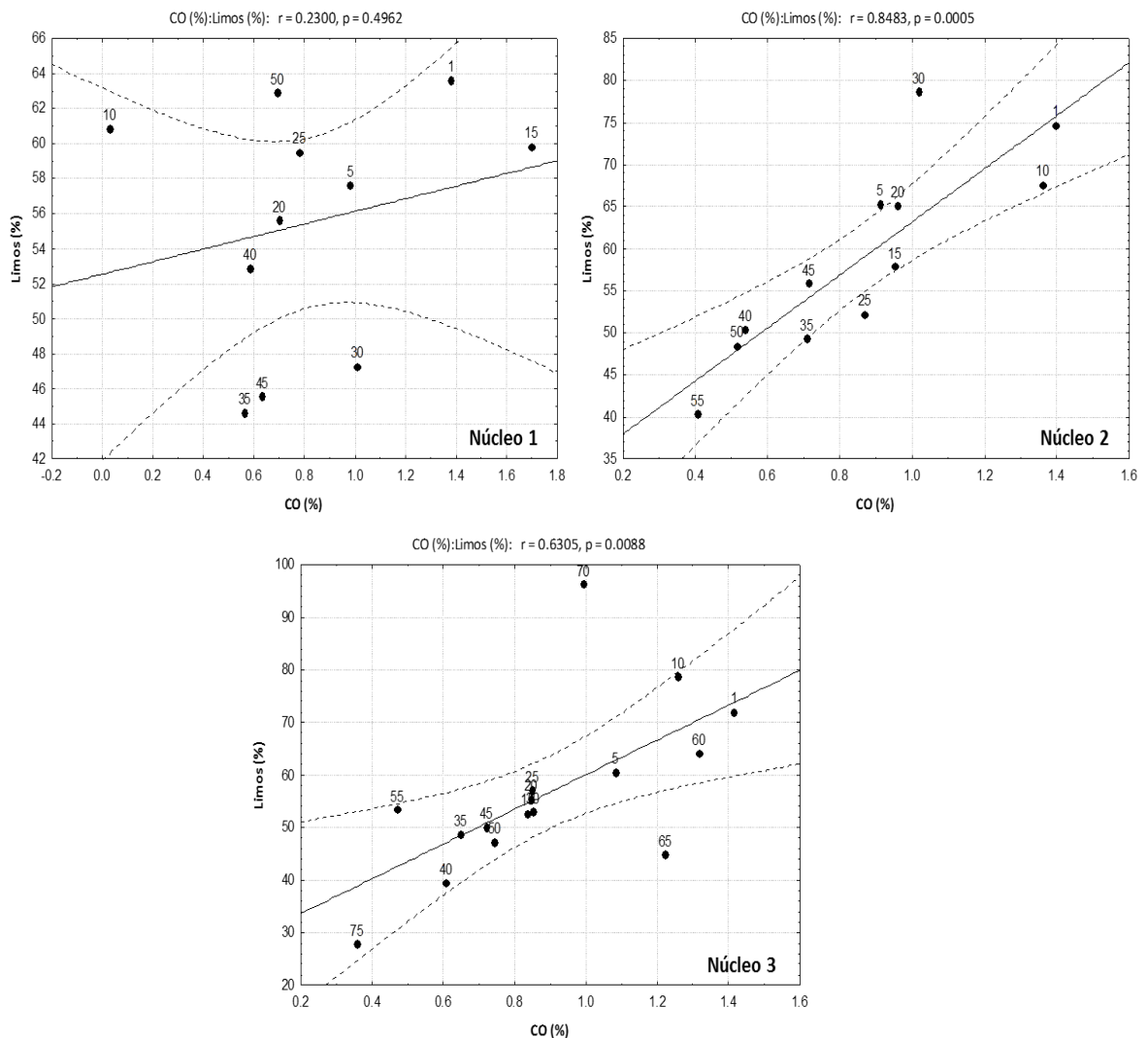


Fig. 28. Relación entre el contenido de CO (%) contra Limos (%) de los tres núcleos del EPB.

6.5.2 Perforaciones

En la figura 29, se observa la relación entre el contenido de CO contra las arenas (a), tamaño de grano que predominó en las dos perforaciones del acuífero de Maneadero. Se encontró una relación inversamente lineal ($p < 0.05$) en la perforación 2, con un valor de $r = -0.66$. Sin embargo, al graficar el contenido de CO contra limos (b), se encontró una relación lineal ($p < 0.05$) con un valor de $r = 0.67$.

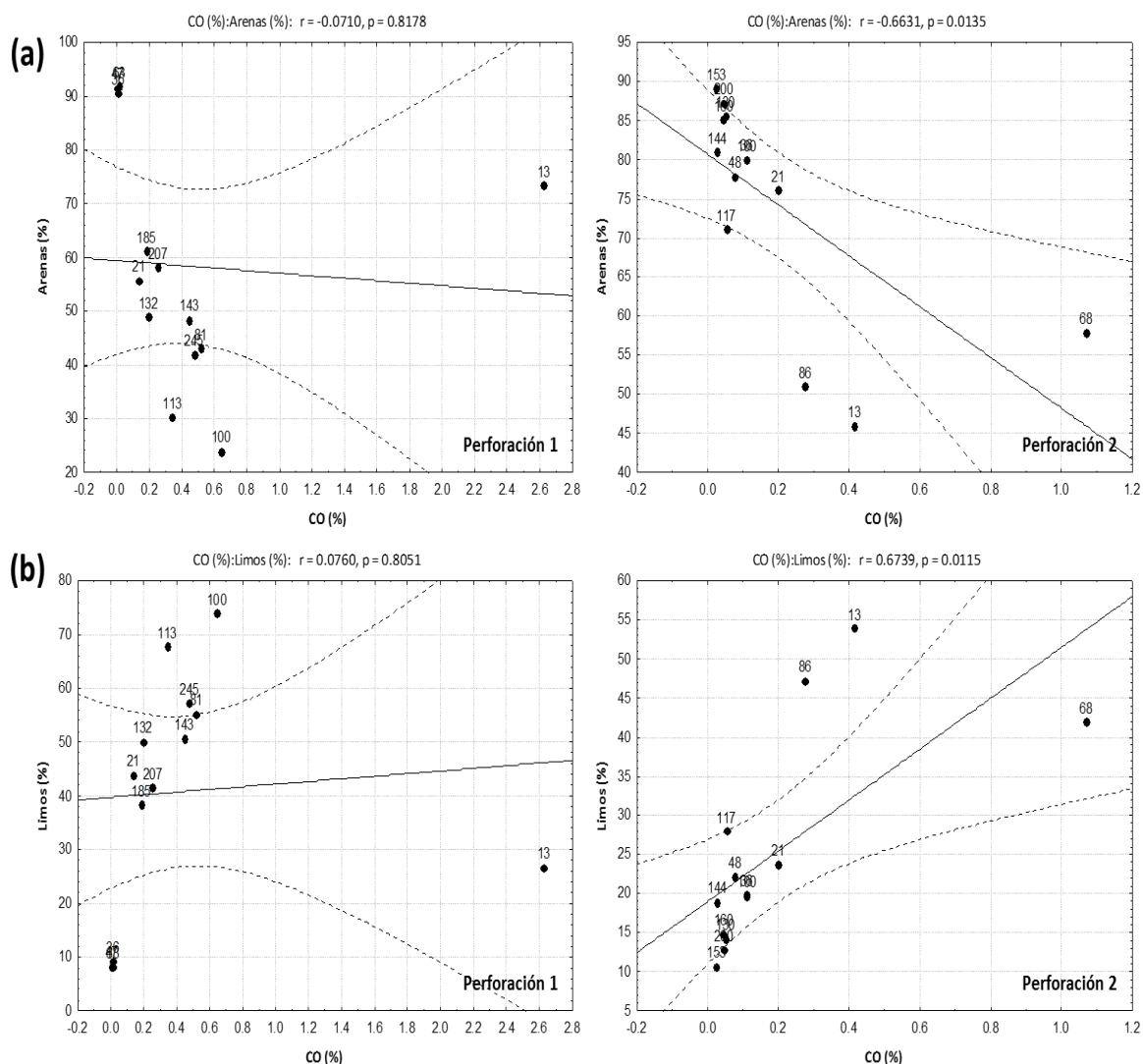


Fig. 29. (a) Relación entre el contenido de CO (%) contra Arenas (%), (b) relación entre el contenido de CO (%) contra Limos (%) de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.

6.6 Relación Metal-CO.

6.6.1 Núcleos

En la figura 30, se observa la relación entre las concentraciones de Fe y Mn contra el contenido de CO en los tres núcleos del EPB. Se encontró que la mejor relación lineal ($p < 0.05$) se obtuvo en el núcleo 3, con un valor de $r = 0.67$ para Fe y con un valor de $r = 0.52$ para Mn. Cabe señalar que el Fe en los núcleos 1 ($r = 0.56$) y 2 ($r = 0.58$) se relacionan con el contenido de CO, pero con una $p \geq 0.05$.

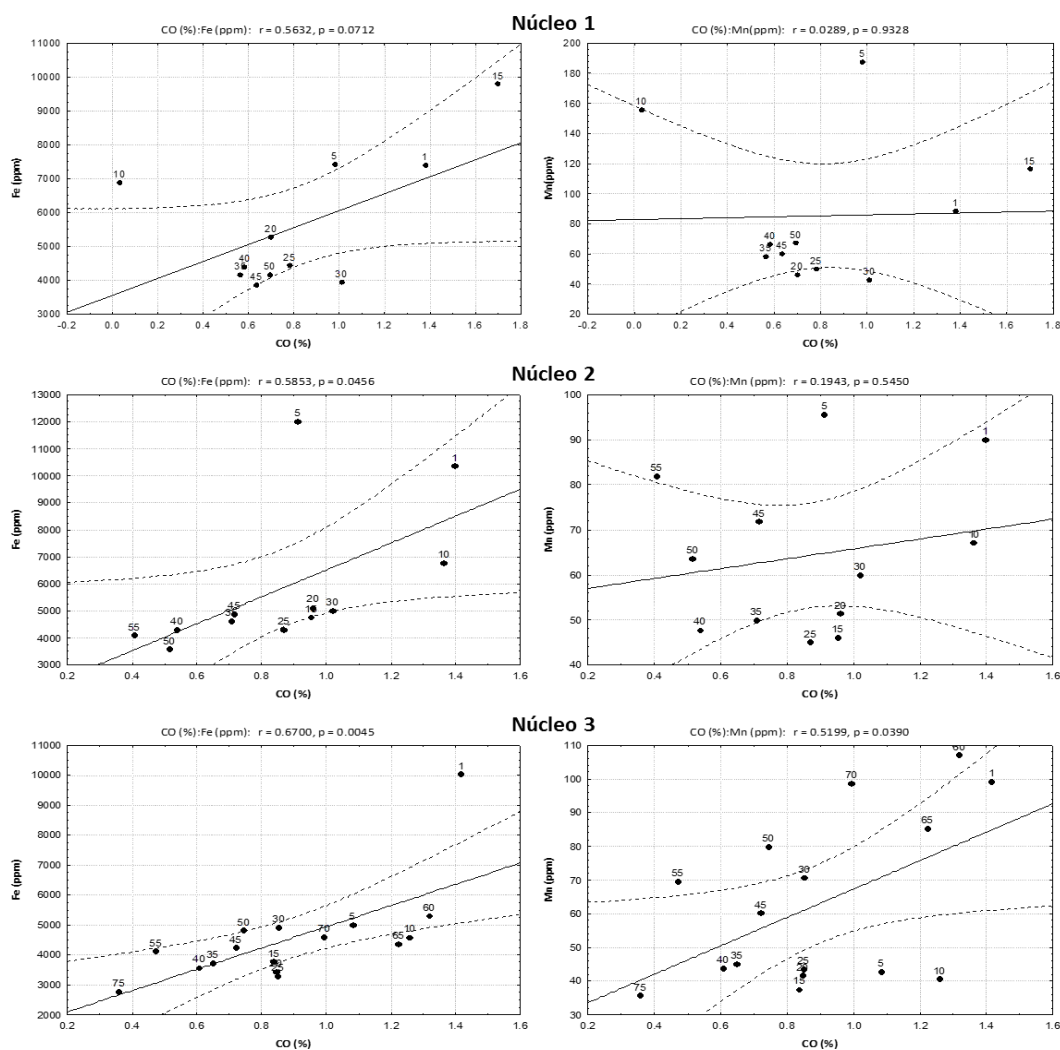


Fig. 30. Relación entre concentraciones de Fe y Mn (ppm) contra el contenido de CO (%) en los tres núcleos del EPB.

6.6.2 Perforaciones

En la figura 31, se observa la relación entre las concentraciones de Fe y Mn contra el contenido de CO en las dos perforaciones del acuífero de Maneadero. En las dos perforaciones, se encontró que la mejor relación lineal ($p < 0.05$) se obtuvo en la perforación 1, con un valor de $r = 0.81$ para Mn; mientras que para el Fe no se encontró relación con el contenido de CO.

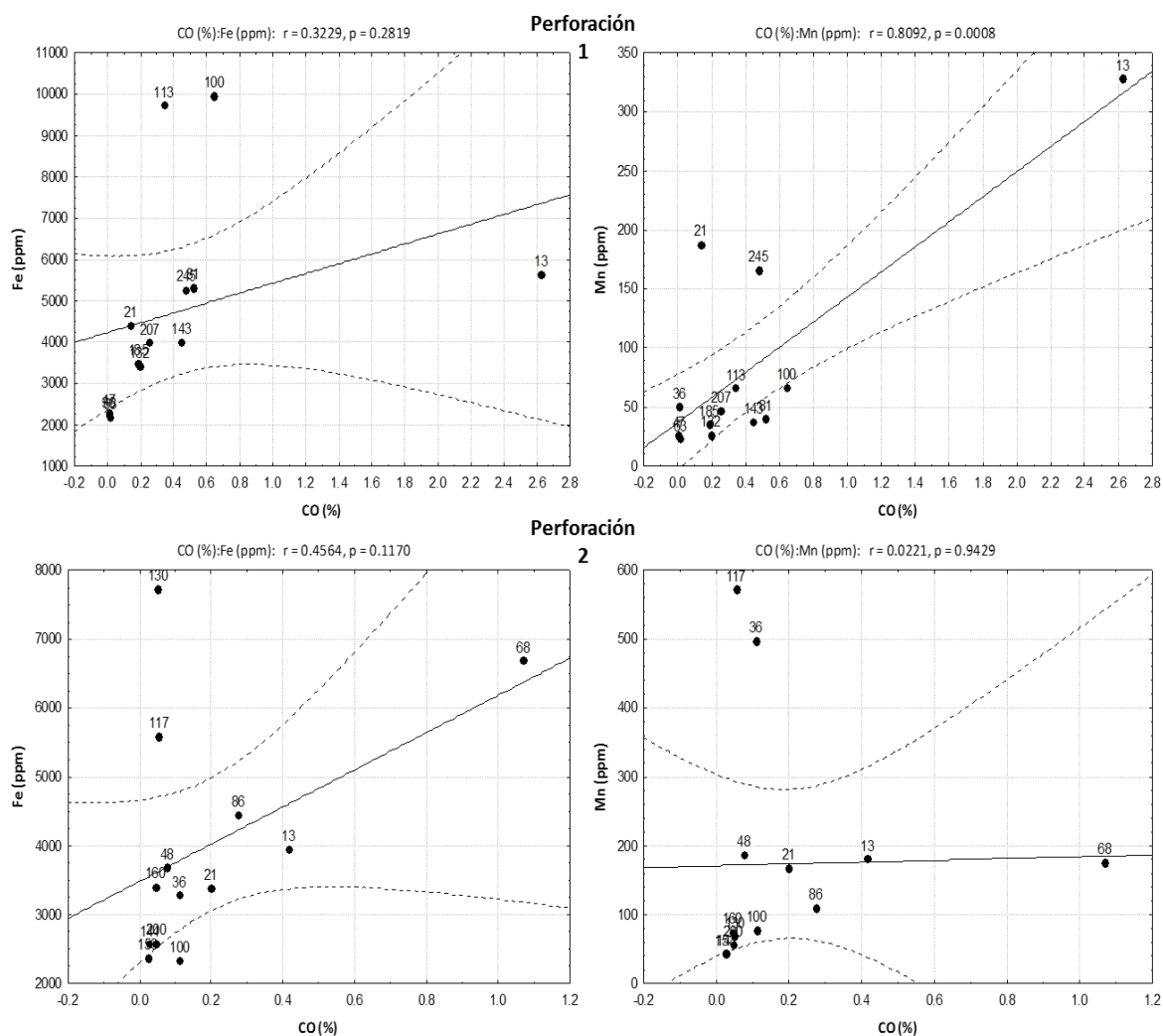


Fig. 31. Relación entre concentraciones de Fe y Mn (ppm) contra el contenido de CO (%) en las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.

6.7 Relación Metal-Metal.

6.7.1 Núcleos

En la figura 32, se observa que la relación entre la distribución de Fe y Mn en los tres núcleos es lineal ($p < 0.05$), con valores de $r = 0.71$ para el núcleo 1, $r = 0.74$ para el núcleo 2 y $r = 0.62$ para el núcleo 3, con respecto a la profundidad de cada núcleo del EPB.

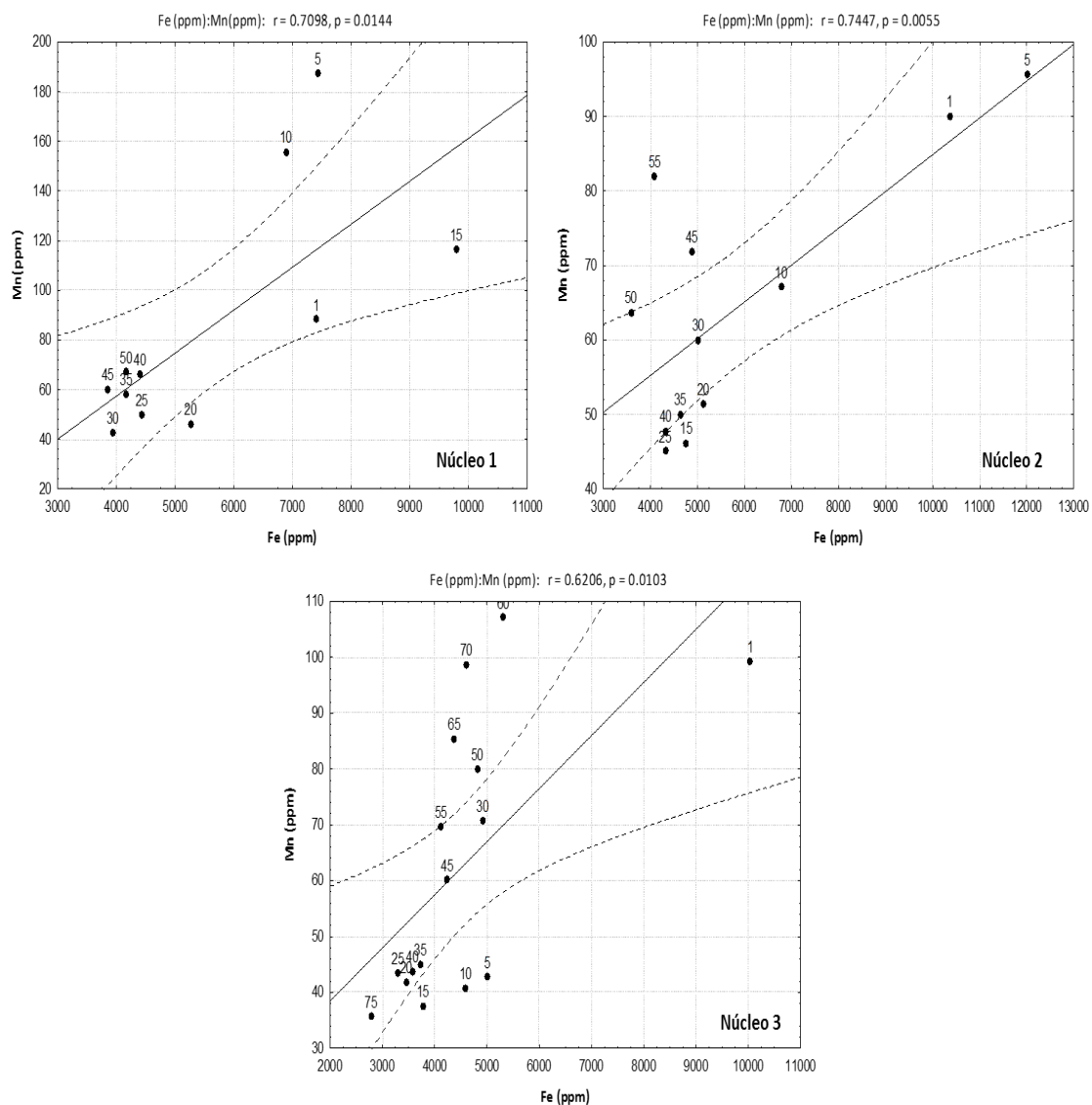


Fig. 32. Relación entre Fe y Mn con respecto a la profundidad de los tres núcleos del EPB.

6.7.2 Perforaciones

En la figura 33, se observa que la relación entre la distribución de Fe y Mn en las dos perforaciones no es lineal ($p > 0.05$), con un valor de $r = 0.22$ para ambas perforaciones, con respecto a la profundidad de cada perforación del acuífero de Maneadero.

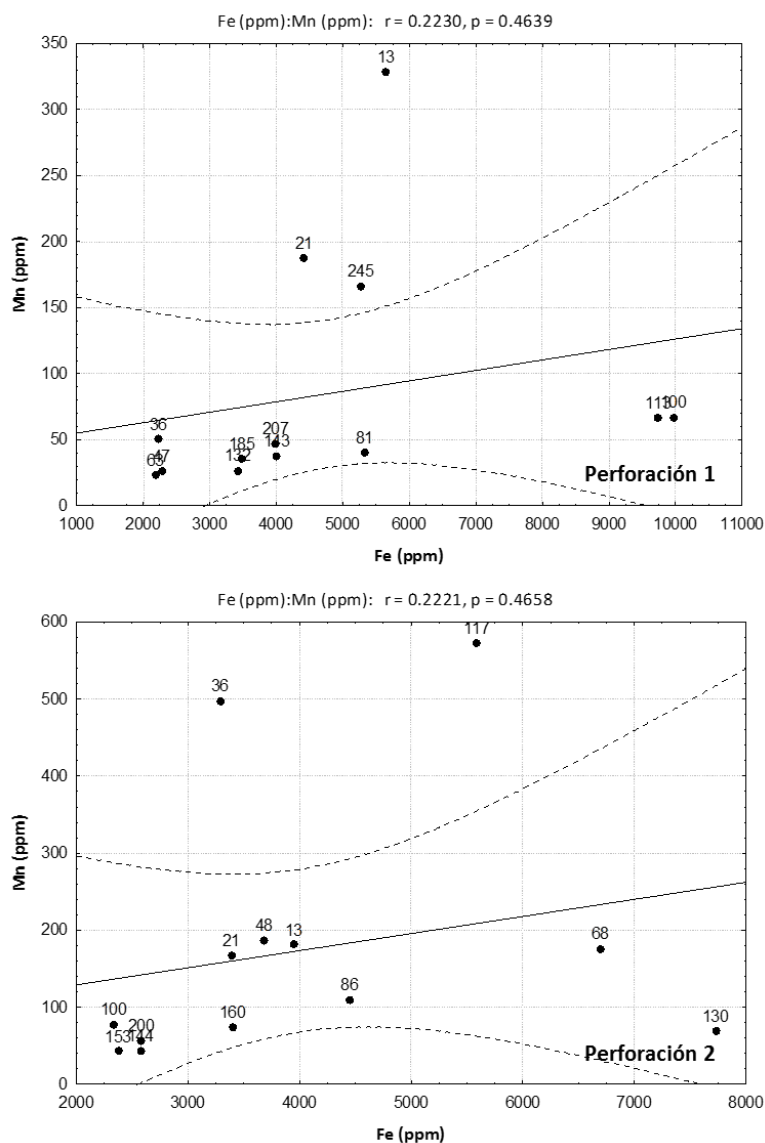


Fig. 33. Relación entre Fe y Mn con respecto a la profundidad de las dos perforaciones del acuífero de Maneadero.

7. Discusión

7.1 Análisis Textural y Distribución de tamaño de grano.

7.1.1 Núcleos

El tamaño de grano que predominó en los tres núcleos sedimentarios del EPB fueron los limos ($58.2 \pm 2.1\%$), seguidos de las arenas ($40.4 \pm 2.1\%$) y los menos abundantes fueron las arcillas ($1.4 \pm 0.1\%$). Con una clasificación textural constituida por limo-arenoso en la mayoría de las profundidades de los tres núcleos sedimentarios del EPB. De acuerdo a Ortiz *et al.*, (2003), la textura del sedimento que se encuentra al interior del canal del EPB varía entre arena fina a limos arcillosos.

La distribución de tamaño de grano a lo largo de los tres núcleos sedimentarios contiene horizontes dominados por arenas. Estos horizontes arenosos podrían deberse a eventos meteorológicos extremos, como precipitación pluvial, que ocasionan el transporte de sedimento de tierra adentro al estero, aportando arena del arroyo las Ánimas o San Carlos al estero (Ortiz *et al.*, 2003). El contenido de limo podría deberse a que los tres núcleos se localizan cercanos a la cabeza del estero, en la zona de marismas de baja energía (Prince *et al.*, 2005; Posada-Ayala, 2011), donde según Ames-Sigala, (1985) se encuentran sedimentos con una textura de limos-arcillosos.

7.1.2 Perforaciones

El tamaño de grano que predominó en las dos perforaciones realizadas en la planicie costera del acuífero de Maneadero fueron las arenas ($66.4 \pm 11.3\%$). Con una clasificación textural constituida por arenas y arenas - limosa. De acuerdo a Sarmiento-López (1996), la planicie costera del valle de Maneadero tiene una capa de arena de aproximadamente 2 m de profundidad.

El bajo contenido de arcillas ($0.6 \pm 0.2\%$) en las dos perforaciones se puede deber a que fueron extraídas en un abanico aluvial, a orillas del arroyo Las Animas, compuestos de arenas y limos (Sarmiento-López, 1996).

7.2 Carbono Orgánico y Nitrógeno en relación a la profundidad.

Procesos biogeoquímicos de remineralización de la materia orgánica en los sedimentos marinos proveen la energía para las transformaciones químicas involucradas en la diagénesis temprana (Silverberg *et al.*, 2000). La materia orgánica frecuentemente es estimada con base en su contenido de CO, el cual, indica que tan fértiles son los sedimentos de los ecosistemas. Un ambiente con un contenido mayor al 5 % de CO es considerado rico o elevado (Hedges y Keil, 1995).

Hedges, (1992) señala que el 80 % del CO de los océanos esta acumulado en sedimentos finos (limos y arcillas) en las zonas costeras ya que se asocian a zonas de baja energía hidrodinámica.

En los núcleos del área de estudio la variación en la distribución de los porcentajes de CO y N presenta una tendencia similar a disminuir en relación a la profundidad, con promedios menores al 1 % en sedimentos del estero y del acuífero (Tabla 1). En años anteriores estos bajos porcentajes eran considerados no reactivos para sedimentos permeables. Sin embargo, Huettel *et al.*, (2003) demostró que los bajos contenidos se deben a una rápida remineralización y lavado en los sedimentos. La mineralización del CO determina el ciclo de las especies redox y el destino de la materia orgánica en los sedimentos (Hyacinthe *et al.*, 2001).

La tendencia a disminuir en relación con la profundidad de las muestras, se debe a que la degradación de la materia orgánica se produce después de la depositación. El CO al oxidarse produce una serie de reacciones redox, en el cual, se consume el oxígeno de la capa óxica, los nitratos, los óxidos de Mn y Fe en la capa subóxica y finalmente los sulfatos en la capa anóxica del sedimento (Froelich *et al.*, 1979).

El núcleo 2 y 3 presentaron altos porcentajes de CO y N, mientras que para el núcleo 1 y las dos perforaciones los porcentajes fueron bajos. Esto se debe a la capacidad del material fino (limos y arcillas) y de la materia orgánica para asociarse, por lo tanto, es de esperarse que exista una relación inversa entre el porcentaje de arenas y el porcentaje de CO (Fig. 28 y 29). Altos porcentajes se pueden deber a la depositación de vegetación sumergida (Gordon *et al.*, 2001) y al aporte de fitoplancton (Calva *et al.*, 2006), es decir, un incremento de material fino en los sedimentos corresponde a un incremento de materia orgánica, atribuyendo esto a la adsorción del CO en la superficie de los minerales (Mayer, 1994).

Las dos perforaciones extraídas en la planicie costera del acuífero de Maneadero, presentan contenidos bajos de CO (<0.5 %) y N (<0.06 %), posiblemente a la bioturbación de organismos bentónicos y plantas de la zona, que pueden remover o proporcionar CO a los sedimentos (Hulthe *et al.*, 1998). También hay que tomar en cuenta que la zona se encuentra influenciada por las mareas, que pueden remover los sedimentos superficiales y transportar los contenidos al EPB (Huettel *et al.*, 1998).

7.3 Óxidos de Fe y Mn (ppm).

La presencia de Fe y Mn en sedimentos de los estuarios subterráneos son controladas por muchos factores, principalmente la geoquímica de rocas, la química del agua y de la actividad microbiana (Huettel *et al.*, 1998; Moore, 1999; Charette y Sholkovitz, 2006; McManus *et al.*, 2012; Roy *et al.*, 2013). Los estuarios subterráneos poseen una capa óxica que está en contacto con el oxígeno de la superficie o con la interfase agua-sedimento, y por debajo de ésta capa se lleva a cabo la oxidación de la materia orgánica, y la escasez del oxígeno disuelto causando una interfase subóxica, hasta llegar a una capa anóxica (Charette y Sholkovitz, 2006; Roy *et al.*, 2013).

7.3.1 Núcleos

Las altas concentraciones de Fe (entre 4500 y 6000 ppm) y Mn (entre 60 y 90 ppm) se presentaron entre 1 y 5 cm de profundidad. A excepción del núcleo 3, el aumento de Fe y Mn en el 1 cm de profundidad indican que estos minerales se redujeron por oxidación del CO en capas de sedimentos profundos y volvieron a precipitar en capas superiores que contienen oxígeno disuelto. Huettel *et al.* (1998), describe que la migración ascendente es ocasionada por el transporte difusivo, advectivo físico o biológico en la zona de remineralización de los sedimentos.

7.3.2 Perforaciones

Las dos perforaciones presentan altas concentraciones de Fe y Mn en las profundidades intermedias, es decir, la perforación 1 contiene concentraciones de 9966 ppm a los 100 cm y 9733 ppm a los 113 cm de profundidad, la perforación 2 contiene concentraciones de 6698 ppm a los 68 cm y 7730 ppm a los 130 cm de profundidad, mientras que las concentraciones de Mn para la perforación 1 es de 328 ppm a los 13 cm y 188 ppm a los 21 cm de profundidad y la perforación 2 contiene concentraciones de 498 ppm a los 36 cm y 573 ppm a los 117 cm de profundidad, a excepción del Mn en la perforación 1 que su mayor concentración es a los 13 cm de profundidad. Altas concentraciones de Fe y Mn en los acuíferos subterráneos se pueden producir a través de procesos de sedimentación, reacciones diagenéticas, flujos de elementos disueltos (por ejemplo, Mn^{2+} y Fe^{2+}) a través de una interfase salina. La mineralización de la materia orgánica es importante en las reacciones redox, porque actúa como el donante de electrones mientras que los elementos actúan como aceptores. Bajo condiciones reductoras y a pH básico, el Fe se vuelve soluble y es movilizado como Fe^{2+} disuelto, porque es catalizado por actividades microbianas (Charette *et al.*, 2005; Charette y Sholkovitz, 2006; McManus *et al.*, 2012).

En zonas de interfase, se producen variaciones de pH, Eh y fuerza iónica en los sedimentos, que modifican la química y física de los metales, lo cual establece su movilización de la fase sólida a adsorbida, formando parte de la estructura (disolución reductiva de óxidos de Fe y Mn) o fijándose a la fase sólida de partículas (precipitación y/o formación de complejos) (Charette *et al.*, 2005; Spiteri *et al.*, 2008; Roy *et al.*, 2013). Por lo tanto, la distribución de Fe y Mn a lo largo de la perforación 2, no presenta un comportamiento similar, ya que los aumentos en la concentración de Mn suceden antes que los aumentos del Fe, por ejemplo a los 36 cm se tiene un aumento en la concentración (498 ppm) de Mn, mientras que a los 68 cm se presentó un aumento en la concentración (6698 ppm) de Fe. Esto se puede deber a la interacción agua-sedimento, ya que la intrusión de agua salina puede separar zonas óxicas de anóxicas entre la zona saturada y no saturada del acuífero (Charette *et al.*, 2005), provocando la reducción de Fe y Mn particulado. Burdige (1993), sugiere que el límite redox del Mn se encuentra en profundidades donde las concentraciones de oxígeno en sedimento se aproximan a 0. La distribución del Mn es más sensible a la del Fe en el límite del intercambio de agua dulce-salada, ya que cuando se reducen los óxidos de Mn le proporcionan a los microorganismos un rendimiento energético superior, y por tanto, la distribución de Mn es más móvil (Froelich *et al.*, 1979; McManus *et al.*, 2012).

7.4 Relación CO-N.

En la zona de estudio existe una relación directa ($p < 0.05$) entre el CO y N, con valores de r que van de 0.78 a 0.98 entre los núcleos del EPB y las dos perforaciones del acuífero de Maneadero (Fig. 26 y 27). Esto indica que la fuente principal de materia orgánica en la zona de estudio quizá se relaciona con la producción primaria. Sin embargo, el núcleo 1 no presentó una relación lineal (Fig. 26), esto indica que no existe una relación con respecto a la profundidad, posiblemente por variaciones en los volúmenes de entrada y de la composición de la materia orgánica en el tiempo, quizá relacionada con la degradación de desechos y residuos de tierra adentro.

7.5 Relación CO-Tamaño de grano.

7.5.1 Núcleos

La relación entre CO-Limos en los núcleos 2 y 3 del EPB es lineal (Fig. 28), la materia orgánica se asocia con el tamaño de grano fino de los sedimentos, debido al aumento del área de superficie específica de adsorción de los sedimentos. Los limos adsorben fácilmente la materia orgánica (Hedges, 1992). El núcleo 1 no presentó una relación lineal (Fig. 28), esto solo indica que no existe una relación con respecto a la profundidad, posiblemente por variaciones en los contenidos y transporte de sedimento y de la materia orgánica en el tiempo, quizá por los flujos y reflujos de las mareas en el EPB.

7.5.2 Perforaciones

No existe relación entre el tamaño de grano y el contenido de CO en las dos perforaciones del acuífero de Maneadero. Esto es posible a los procesos de acumulación del CO por restos de plantas encontrados entre las profundidades (Fig. 29).

7.6 Relación Metal-CO.

7.6.1 Núcleos

La relación entre Metal-CO en los núcleos del EPB, solo es lineal con el núcleo 3 con una $p < 0.05$ y una $r = 0.67$ para Fe y con una $r = 0.52$ para Mn (Fig. 30). Esto indica que las concentraciones de Fe y Mn en el núcleo 3 están relacionadas con la profundidad, quizá una oxigenación advectiva oxida el CO y lleva a la precipitación del Fe y Mn en capas de sedimento superiores, mientras que en condiciones de difusión en capas de sedimento más profundas se da la reducción, acumulando Fe disuelto (Huettel *et al.*, 1998; Spiteri *et al.*, 2008).

7.6.2 Perforaciones

La relación entre Metal-CO en las perforaciones del acuífero de Maneadero, solo es directamente lineal ($p < 0.05$) entre Mn-CO de la perforación 1 con una $r = 0.81$ (Fig. 31). El sedimento está enriquecido relativamente con Mn, quizá porque puede estar presente como revestimiento de las partículas (Burns y Burns, 1979) y a que los limos tienen una superficie específica mayor. La producción de compuestos reducidos durante la degradación anaeróbica de la materia orgánica juega un papel importante en la reducción de oxidantes (Canfield *et al.*, 1993). La degradación óxica de la materia orgánica se acompaña con la disminución del contenido de Mn. La reducción de Mn es más favorable para los microbios y por lo tanto es más móvil a través de los sedimentos en comparación con el Fe (Froelich *et al.*, 1979; McManus *et al.*, 2012).

Secciones profundas en la perforación 2, se caracterizan por tener altas concentraciones de óxidos de Fe y Mn localizados en altos contenidos de arenas anaranjadas con contenidos pobres de CO ($< 1\%$), estas concentraciones se asocian a la entrada de agua salina al acuífero, debido a que las capas con altas concentraciones de Mn se presentan sobre las capas con altas concentraciones de Fe, este desfase en las concentraciones de Mn y Fe es una característica de las reacciones redox que se llevan a cabo en estuarios subterráneos (Charette *et al.*, 2005; Charette y Sholkovitz, 2006). La desfase en la distribución de Mn, puede deberse a los óxidos de Mn detríticos y autigénicos precipitados de la oxidación de Mn disuelto que se moviliza de profundidades mayores (Sundby, 1977). El Mn disuelto tiene afinidad a los óxidos de Fe, la precipitación de los óxidos de Fe a bajos Eh de Mn pueden provocar la remoción de Mn por la adsorción de precipitados de Fe (Collins y Boul, 1970).

El Mn disuelto en relación a la profundidad se presenta cuando el oxígeno tiene valores aproximados a 0, mientras que el Fe disuelto se localiza por debajo del Mn disuelto a una profundidad que no tenga contenidos de nitratos. Por lo tanto, el consumo de oxígeno y nitrato por los microorganismos se acompañan de un bajo contenido de óxidos de Mn y un aumento de Mn disuelto, seguido a mayor profundidad por un

incremento de Fe disuelto (Hyacinthe *et al.*, 2001). Concentraciones altas de Fe y Mn se localizan en la interfase salina del estuario subterráneo (Charette y Sholkovitz, 2006). El Mn se produce principalmente como la reducción del Mn disuelto a pH y Eh bajos, pero se oxida para formar precipitados en presencia de oxígeno y pH altos (Hem, 1985). La mineralización del CO altera la geoquímica y la química del agua en la zona de interfase salina, la oxidación llevada a cabo por bacterias de la materia orgánica se observa en la secuencia bien establecida en las reacciones redox en relación a la profundidad, en la que el oxígeno se reduce cerca de la interfase de agua dulce-salada, así como, la interfase agua-sedimento. A partir de que se reduce el oxígeno, se reduce los nitratos, la reducción de los óxidos de Fe y Mn y los sulfatos (Postma y Jakobsen, 1996; Hyacinthe *et al.*, 2001).

7.7 Relación Metal-Metal

7.7.1 Núcleos

La relación entre Fe-Mn en los tres núcleos del EPB, son lineales (Fig. 32). Esto posiblemente se deba a que los procesos de reducción y remineralización de ambos elementos sean los mismos, con una tendencia a reprecipitar en la capa superficial óxica del sedimento.

7.7.2 Perforaciones

A diferencia de los núcleos en el estero, la relación entre Fe y Mn en las dos perforaciones del acuífero de Maneadero no es lineal (Fig. 33). Esto posiblemente indique que los procesos redox que se desarrollan en las diferentes capas horizontales producen una difusión y precipitación de los metales a diferentes tiempo y espacio, dependiendo de los gradientes de flujo que existan en el acuífero.

8. Conclusiones

Este estudio muestra una clara diferencia en la clasificación textural, contenidos de CO y N y de la distribución de los óxidos de Fe y Mn en sedimentos del Estero Punta Banda y del acuífero agrícola del valle de Maneadero.

En los tres núcleos del Estero Punta Banda dominan los limos y en menor proporción arenas y arcillas, con una clasificación textural constituida por limo–arenoso de 0 hasta 75 cm de profundidad, lo cual indica que el EPB es un ambiente dinámico con condiciones cambiantes en cuanto a aportes y energía hidrodinámica. Mientras que las dos perforaciones del acuífero de Maneadero extraídas de un abanico aluvial, predominan las arenas a lo largo de los 250 cm de profundidad.

El contenido de CO en la zona de estudio presenta una tendencia a disminuir en relación a la profundidad. Los bajos contenidos de CO y N en las dos perforaciones son típicos de sistemas donde predominan las arenas.

Si bien los resultados señalan una tendencia de correlación entre Fe, Mn, CO y Limos, indicando que la geoquímica del Fe y Mn es controlada principalmente por procesos de oxidación de la materia orgánica. Existen excepciones en la geoquímica del Mn que no se relacionan a la del Fe en las perforaciones que fueron más profundas que los núcleos. Dichas excepciones son cambios en el pH, Eh y la biodisponibilidad del CO que causan disociación en los óxidos de Fe y Mn dentro de un estuario subterráneo con concentraciones que aumenta en el límite de la interacción de agua dulce-salada, es decir, que las concentraciones de disolución de óxidos de Fe y Mn se relacionan con las tasas de flujo de las descargas de las aguas subterráneas (tiempo de residencia y capacidad reductora de la fase sólida de los óxidos), por lo tanto se asocian a la interacción geoquímica en la interfase salina por la intrusión de agua salina al acuífero.

9. Bibliografía

Ames-Sigala L. F., 1985. Distribución de los ambientes sedimentarios en el Estero Punta Banda, B. C., México. Tesis de Licenciatura. Escuela Superior de Ciencias Marinas, UABC, Ensenada, B. C., México.

Beck A. J., Cochran J. K., Sañudo-Wilhelmy S. A., 2010. The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary. *Marine Chemistry*. 121; 145-156.

Brand L. E., Sunda W. G., Guillard R. R. L., 1983. Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron. *Limnology and Oceanography*. 28; 1182-1198.

Burdige D. J., 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Sci. Rev.* 35, 249-284.

Burnett W. C., Aggarwal P. K., Aureli A., Bokuniewicz H., Cable J. E., Charette M. A., Kontar E., Krupa S., Kulkarni K. M., Loveless A., Moore W. S., Oberdorfer J. A., Oliveira J., Ozyurt N., Povinec P., Privitera A. M. G., Rajar R., Ramassur R. T., Scholten J., Stieglitz T., Taniguchi M. and Turner J. V., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Sci. Total Environ.* 367, 498-543.

Burnett W. C., Bokuniewicz H. J., Huettel M., Moore W. S., Taniguchi M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*. 66; 3-33.

Burns R. G., Burns V. M., 1979. Manganese oxides. In: Burns, R. G. (Ed.). *Marine Minerals. Reviews in Mineralogy* 6. Mineralogy Society of America, Washington DC, pp. 1-46.

Calva-Benítez L. G., Pérez-Rojas A., Márquez A. Z., 2006. Contenido de carbono orgánico y textura de sedimentos del sistema lagunar Chantuto-Panzacola, Chiapas. *Hidrobiológica* 16(2): 127-136.

Canfield D. E., Jørgensen B. B., Fossing H., Glud R., Gundersen J., Ramsing N. B., Thamdrup B., Hansen J. W., Nielsen L. P., Hall P. O. J., 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Mar. Geol.*, 113 (1993), pp. 27-40

Charette M. A., Sholkovitz E. R., 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 811-826.

Charette M.A., Sholkovitz E.R., Hansel C., 2005. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 1. Geochemistry of the permeable sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2095-2109.

Collins J. F., Buol S. W., 1970. Effects of fluctuations in the Eh-pH environment on iron and/or manganese equilibrio. *Soil Sci.* 110; 111-8.

Comisión Nacional del Agua, 1997. Actualización Piezométrica del Acuífero BC-12 Valle de Maneadero, B.C. (Potentiometric actualization of the BC-12 aquifer in the Mandadero Valley, B. C.). Gerencia Regional de la Península de Baja California, Unidad de Aguas Subterráneas, México.

Daesslé L. W., Pérez-Flores M. A., Serrano-Ortiz J., Mendoza-Espinosa L., Manjarrez-Masuda E., Lugo-Ibarra K. C., Gómez-Treviño E., 2014. A geochemical and 3D-geometry geophysical survey to assess artificial groundwater recharge potential in the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Environ Earth Sci.* 71; 3477-3490.

Daesslé L. W., Sánchez E. C., Camacho Ibar V. F., Mendoza Espinosa L., Carriquiry J., Macias V. y Castro P. G., 2005. Geochemical evolution of groundwater in the Maneadero coastal aquifer during a dry year in Baja California, México, *Hydrogeology Journal*: 13:584-595 p.

Folk R. L, y Ward W. C. 1957. Brazos River Bar: A study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology.* 27: 3-26.

Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V., 1979. Early oxidation of organic

matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43 (1979), pp. 1075-1090.

Gil-Venegas L. E., 2010. Modelo numérico para determinar el impacto por la operación de pozos costeros en la zona del acuífero de Maneadero. Tesis de Maestría, CICESE. Ensenada, B. C., México. 164 p.

Gordon E. S., Roberts Q. N., Goñi M. A., 2001. Sources and deposition of terrestrial organic matter on the inner Louisiana shelf west of the Atchafalaya River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, submitted for publication.

Hall G. E. M., Vaive J. E., Beer R., Hoashi M., 1996. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.* 56; 59-78.

Hedges J. I., Keil R. G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81-115.

Hedges J., 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry*, 39: 67-93.

Hem J. D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (3rd. Ed.). US Geological Survey Water-Supply. Paper 2254.

Huettel M., Røy H., Precht E., Ehrenhauss S., 2003. Hydrodynamical impact on biogeochemical processes in aquatic sediments. *Hydrobiologia* 494, 231-236.

Huettel M., Ziebis W., Forster S., and Luther III G. W., 1998. Advective transport affecting metal and nutrient distributions and interfacial fluxes in permeable sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 4, pp. 613-631.

Hulthe G., Hulth S., Hall P. O. J., 1998. Effect of oxygen on degradation rate of refractory and labile organic matter in continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1319-1328.

Hyacinthe C., Anschutz P., Carbonel P., Jouanneau J. M., Jorissen F. J., 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology*. 117; 111-128.

Langmuir D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey 600 pp.

Lapointe B., O'Connell J. D., Garrett G. S., 1990. Nutrient coupling between on-site sewage disposal systems, groundwaters, and nearshore surface waters of the Florida Keys. *Biogeochemistry*. 10:289–307.

Luján V, Romo J. M., 2010. Audiomagnetotelluric investigation of seawater intrusion using 2-D inversion of invariant impedances. *Geol Acta* 8, 51-66.

Luján-Flores V., 2006. Utilización de Ondas Electromagnéticas para Detectar la Invasión de Agua Marina en el Acuífero de Valle de Maneadero en Ensenada, B. C. Tesis de Maestría, CICESE. Ensenada, B. C., México. 98 p.

Mayer L. M., 1994. Surface area control of organic carbón accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1271-1284.

McManus J., Berelson W. M., Severmann S., Johnson K. S., Hammond D. E., Roy M and Coale R. H., 2012. Benthic manganese fluxes along the Oregon-California continental shelf and slope. *Cont. Shelf. Res.* 43; 71-85.

Moore W. S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry*. 65; 111-115.

Ortiz M., Huerta-Tamayo L., Hinojosa A., 2003. Transporte de sedimento por tracción de marea en el Estero de Punta Banda, Baja California, México. *Geos*. Vol. 23. No. 3, p. 283-294.

Pérez Flores, M., F. Suárez Vidal, A. Gallardo Delgado, A. González Fernández y R. Vázquez González. 2004. Patrón Estructural de la Planicie Costera de Todos Santos, con base en datos geofísicos. *Ciencias Marinas*. 30 (2): 349-364 p.

Postma D., Jakobsen R., 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄⁻ reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3169-3175.

Price M., 1996. *Introducing Groundwater*. (Second Edition). Chapman and Hall. London, UK. pp 278.

Renfro W. C., 1973. Transfer of Zn from sediments by marine polychaete worms. *Mar Biol.*, 21; 305-316.

Roy M., Martin J. B., Cable J. E., Smith C. G., 2013. Variations of iron flux and organic carbon remineralization in a subterranean estuary caused by inter-annual variations in recharge. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 103, 301-315.

Roy M., Martin J. B., Cherrier J., Cable J. E. and Smith C. G., 2010. Influence of sea level rise on iron diagenesis in an east Florida subterranean estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5560-5573.

Santos I. R., Eyre B. D., Huettel M., 2012. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 98; 1-15.

Sarmiento-López C., 1996. Modelo preliminar de flujo tridimensional del acuífero de la planicie costera del Valle de Maneadero, B. C., México. Tesis de Maestría. CICESE: 157 p.

Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1974. Informe final del estudio geohidrológico del valle de Maneadero, Estado de B. C. N. (Final report of the geohydrological study of the Maneadero Valley, State of Baja California). Dirección de Geohidrología y Zonas Áridas, México.

Shepard F. P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology* 24: 151-158.

Shiklomanov I. A., 1993. World water resources. In: P. H. Gleick (ed.) *Water in Crisis*, Oxford University Press, New York & Oxford.

Silverberg N, Sundby B, Mucci A, Zhong S, Arakaki T, Hall P, Tenberg A, Hillemeier A., 2000. Carbon mineralization and burial in sediments of the eastern Canadian continental margin. *Deep-Sea Res. II* 47: 699-732.

Smith B. F. L., 1994. Characterization of poorly ordered minerals by selective chemical methods. In: *Clay Mineralogy Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Wilson, M. J. (ed). Chapman and Hall. London, UK. pp. 333-357.

Spiteri C., Slomp C. P., Charette M. A., Tuncay K. and Meile C., 2008. Flow and nutrient dynamics in a subterranean estuary (Waquoit Bay, MA, USA): Field data and reactive transport modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3398-3412.

Taniguchi M., Burnett W. C., Cable J. E. and Turner J. V., 2002. Investigations of submarine groundwater discharge. *Hydrol. Process.* 16: 2115-2129.

Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.* 51: 844-851.

Ullman W. J., Chang B., Miller D. C., Madsen J. A., 2003. Groundwater mixing, nutrient diagenesis, and discharges across a sandy beachface, Cape Henlopen, Delaware (USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57, 539-552.

Valiela I., Costa J., Foreman K., Teal J. M., Howes B., Aubrey D., 1990. Transport of groundwater-borne nutrients from watersheds and their effects on coastal waters. *Biogeochemistry.* 10; 177-197.

Vázquez-González R., 1980. Estudio de métodos potenciales con aplicación a geohidrología del valle de Maneadero, B. C. Tesis de Maestría. CICESE: 108 p.

Vega Aguilar M., 1989. Combinación de sondeos de resistividad y polarización inducida en estudios de un acuífero costero. Tesis de Maestría. CICESE: 67 p.