

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



Geoquímica de elementos traza redox-sensibles (Fe, Mo y V) en fracciones reactivas y totales, y sus flujos en diferentes ambientes sedimentarios modernos

T E S I S

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

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

JONATHAN GARCÍA OROZCO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. JUNIO 2023

Resumen

Este trabajo representa la primera aproximación para estudiar el papel que juega la fracción reactiva en la remoción de V y Fe en sedimentos marinos a nivel global. Asimismo se realizó una evaluación crítica de la utilización del V y Mo como indicadores de condiciones redox en diferentes ambientes sedimentarios modernos. Para lograr estos objetivos se midieron las concentraciones de metales totales (Me) y las asociadas a las fracciones operacionalmente definidas HCl (Me_{HCl}), pirita (Me_{pyr}) y reactiva ($Me_{reac} = Me_{HCl} + Me_{pyr}$) en cuatro ambientes sedimentarios contrastantes: (1) zona de mínimo oxígeno (OMZ), (2) anóxicos y anóxicos-sulfídicos: California Continental Borderland basins (cuencas CCB) y Cañón de la Bahía de Todos Santos, (3) óxicos: Patton Escarpment, plataforma continental de Baja California (BC), sedimentos profundos del Golfo de México (GoM), y (4) Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (GNHS) en BC. También se incluyeron sedimentos de depósitos turbidíticos del GoM. Las concentraciones promedio (todas en $nmol\ g^{-1}$) de V_{HCl} estuvieron en el rango 8 ± 15 a $(7.9 \pm 4.3) \times 10^2$ para las turbiditas y la OMZ, respectivamente. Las concentraciones de V_{pyr} estuvieron en el estrecho rango 6.6 ± 4.2 (sedimentos óxicos) a 8.6 ± 5.4 (turbiditas), indicando que la fracción pirita no es un reservorio importante de V reactivo. La constancia en las concentraciones de V_{pyr} (7.2 ± 5.2 ; $n = 1098$), en todos los ambientes sedimentarios, permitió calcular que su enterramiento a nivel global en los sedimentos oceánicos es $4.2 \pm 3.0\ Gg\ y^{-1}$. Los enriquecimientos de V_{HCl} observados en sedimentos de la OMZ y anóxicos/anóxicos-sulfídicos son consecuencia de su incorporación a mackinawita. Cálculos de flujos de masa de Fe_{reac} y V_{reac} muestran que todas las regiones OMZ pudieran incorporar anualmente $(12.1 \pm 8.6) \times 10^4$ y $(6.3 \pm 3.8) \times 10^2\ Gg$ de Fe_{reac} y V_{reac} , respectivamente. Aunque el GNHS fue el ambiente que presentó los mayores flujos reactivos de Fe y V [$(32 \pm 28) \times 10^2$ y $35 \pm 35\ g\ m^{-2}\ ky^{-1}$, respectivamente], debido a que actualmente las zonas hipersalinas representan una reducida área geográfica, estas áreas no representan flujos de masas de importancia a nivel global. Los flujos de Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} (en $\mu mol\ cm^{-2}\ ky^{-1}$) para los sedimentos profundos del GoM fueron $(6.1 \pm 4.7) \times 10^2$, 11.3 ± 7.5 y $(6.2 \pm 4.8) \times 10^2$, respectivamente. Con estos valores se estimó que) $0.0047 \pm 0.0031\ Tg$ de Fe_{pyr} , $0.25 \pm 0.20\ Tg$ de Fe_{HCl} y $0.26 \pm 0.20\ Tg$ de Fe_{reac} se entierran anualmente en los sedimentos profundos ($\sim 750000\ km^2$) del GoM. Estos flujos representan 0.14%-3.4% del enterramiento de pirita en todos los sedimentos oceánicos profundos. Adicionalmente, se estimó que una turbidita del GoM podría transportar 0.0351 - $0.141\ Tg$ de Fe_{pyr} , aunque se producía un déficit de Fe oxidado de 0.815 - $3.26\ Tg$. Las concentraciones de V_T (en $\mu mol\ g^{-1}$) de los diferentes ambientes siguieron el orden cuencas CCB (4.7 ± 2.5) < óxicos (1.9 ± 2.1) < OMZ (1.39 ± 0.39) < turbiditas (1.02 ± 0.38) < GNHS (0.41 ± 0.19). Sin embargo, los valores de V/Al fueron muy similares ($FE-V = 1.0 \pm 1.2$; $n = 1,147$), lo que muestra que la utilización de esta razón como proxy de condiciones paleo-redox no es recomendada. Finalmente, los valores más elevados de Mo total, Mo/Al y FE-Mo estuvieron asociados a sedimentos de ambientes reducidos, con valores de FE-Mo de 7.9 ± 4.7 (OMZ), 3.8 ± 3.0 (cuencas CCB) y 45 ± 205 (GNHS), producto principalmente de su asociación con la pirita. La gran mayoría de los ambientes considerados en este estudio tuvieron enriquecimientos de Mo o estuvieron dentro de la zona denominada como “normal” ($0.5 \geq FE-Mo \leq 2.0$).

Palabras clave: Metales traza, biogeoquímica, pirita, sedimentos marinos.

Geoquímica de elementos traza redox-sensibles (Fe, Mo y V) en fracciones reactivas y totales, y sus flujos en diferentes ambientes sedimentarios modernos

T E S I S

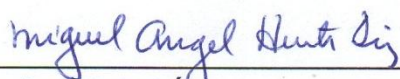
**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

JONATHAN GARCÍA OROZCO

Aprobada por:



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Director de tesis



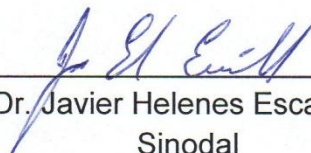
Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa
Sinodal



Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda
Sinodal



Dr. Eduardo Santamaría del Ángel
Sinodal



Dr. Javier Helenes Escamilla
Sinodal

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. JUNIO 2023

Asunto: Voto aprobatorio sobre trabajo
de tesis de grado de Doctorado

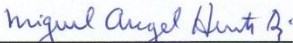
Dra. Adriana G. González Silvera
Coordinadora de Investigación y
Posgrado, F.C.M.
Presente.-

Después de haber efectuado una revisión minuciosa sobre el trabajo de tesis presentado por el estudiante **Jonathan García Orozco**, para poder presentar la defensa de su examen y obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Oceanografía Costera**, me permito comunicarle que he dado mi voto **Aprobatorio**, sobre su trabajo titulado:

Geoquímica de elementos traza redox-sensibles (Fe, Mo y V) en fracciones reactivas y totales, y sus flujos en diferentes ambientes sedimentarios modernos

Esperando reciba el presente de conformidad, quedo de usted.

Ensenada, B. C., a 15 de junio de 2023


Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Director de tesis

c.c.p. Expediente

Asunto: Voto aprobatorio sobre trabajo
de tesis de grado de Doctorado

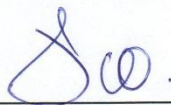
Dra. Adriana G. González Silvera
Coordinadora de Investigación y
Posgrado, F.C.M.
Presente.-

Después de haber efectuado una revisión minuciosa sobre el trabajo de tesis presentado por el estudiante **Jonathan García Orozco**, para poder presentar la defensa de su examen y obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Oceanografía Costera**, me permito comunicarle que he dado mi voto **Aprobatorio**, sobre su trabajo titulado:

Geoquímica de elementos traza redox-sensibles (Fe, Mo y V) en fracciones reactivas y totales, y sus flujos en diferentes ambientes sedimentarios modernos

Esperando reciba el presente de conformidad, quedo de usted.

Ensenada, B. C., a 15 de junio de 2023



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa
Sinodal

c.c.p. Expediente

Asunto: Voto aprobatorio sobre trabajo
de tesis de grado de Doctorado

Dra. Adriana G. González Silvera
Coordinadora de Investigación y
Posgrado, F.C.M.
Presente.-

Después de haber efectuado una revisión minuciosa sobre el trabajo de tesis presentado por el estudiante **Jonathan García Orozco**, para poder presentar la defensa de su examen y obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Oceanografía Costera**, me permito comunicarle que he dado mi voto **Aprobatorio**, sobre su trabajo titulado:

Geoquímica de elementos traza redox-sensibles (Fe, Mo y V) en fracciones reactivas y totales, y sus flujos en diferentes ambientes sedimentarios modernos

Esperando reciba el presente de conformidad, quedo de usted.

Ensenada, B. C., a 15 de junio de 2023



Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda
Sinodal

c.c.p. Expediente

Asunto: Voto aprobatorio sobre trabajo
de tesis de grado de Doctorado

Dra. Adriana G. González Silvera
Coordinadora de Investigación y
Posgrado, F.C.M.
Presente.-

Después de haber efectuado una revisión minuciosa sobre el trabajo de tesis presentado por el estudiante **Jonathan García Orozco**, para poder presentar la defensa de su examen y obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Oceanografía Costera**, me permito comunicarle que he dado mi voto **Aprobatorio**, sobre su trabajo titulado:

Geoquímica de elementos traza redox-sensibles (Fe, Mo y V) en fracciones reactivas y totales, y sus flujos en diferentes ambientes sedimentarios modernos

Esperando reciba el presente de conformidad, quedo de usted.

Ensenada, B. C., a 15 de junio de 2023



Dr. Eduardo Santamaría del Ángel
Sinodal

c.c.p. Expediente

Asunto: Voto aprobatorio sobre trabajo
de tesis de grado de Doctorado

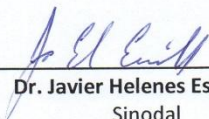
Dra. Adriana G. González Silvera
Coordinadora de Investigación y
Posgrado, F.C.M.
Presente.-

Después de haber efectuado una revisión minuciosa sobre el trabajo de tesis presentado por el estudiante **Jonathan García Orozco**, para poder presentar la defensa de su examen y obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Oceanografía Costera**, me permito comunicarle que he dado mi voto **Aprobatorio**, sobre su trabajo titulado:

Geoquímica de elementos traza redox-sensibles (Fe, Mo y V) en fracciones reactivas y totales, y sus flujos en diferentes ambientes sedimentarios modernos

Esperando reciba el presente de conformidad, quedo de usted.

Ensenada, B. C., a 15 de junio de 2023



Dr. Javier Helenes Escamilla
Sinodal

c.c.p. Expediente

ÍNDICE

1. CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1.Importancia del Fe, V y Mo en los ciclos biogeoquímicos de metales traza	1
1.2.Hierro.....	3
1.3.Vanadio	6
1.4.Molibdeno	8
1.5.Utilización del Fe, Mo y V totales como proxy de condiciones paleoredox.....	9
1.6.Referencias	11
 2. CAPÍTULO 2.....	 19
FLUJOS DE PIRITA Y HIERRO REACTIVO EN SEDIMENTOS PROFUNDOS (> 966 m) DEL GOLFO DE MÉXICO.....	19
2.1.Introducción.....	19
2.2.Área de estudio	21
2.3.Materiales y métodos	24
2.3.1. Recolección de los núcleos.....	24
2.3.2. Procesamiento y análisis de muestras de sedimentos	27
2.3.3. Cálculos	29
2.3.4. Cálculos de flujos de hierro en las diferentes fracciones geoquímicas.....	29
2.3.5. Cálculo de concentraciones libres de carbonato en sedimentos	30
2.3.6. Cálculo del transporte de masa de hierro y azufre por turbiditas	30
2.3.7. Análisis estadístico	32
2.4.Resultados y discusión.....	33
2.4.1. Fracciones HCl y pirita.....	33
2.4.2. Flujos de Fe de las diferentes fracciones geoquímicas	40
2.4.3. Depósitos turbidíticos.....	48
2.5.Conclusiones.....	53
2.6.Referencias	54
 3. CAPÍTULO 3.....	 64
FLUJOS DE VANADIO Y HIERRO REACTIVOS EN DIFERENTES AMBIENTES SEDIMENTARIOS MODERNOS	64
3.1.Introducción	64
3.2.Área de estudio	67
3.2.1. Zona de mínimo oxígeno: Cuenca San Lázaro y margen continental de San Blas	67

3.2.2. Sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos: cuencas San Pedro, Santa Catalina, San Clemente y Cañón de la Bahía Todos Santos...	68
3.2.3. Sedimentos óxicos profundos del Golfo de México, Patton Escarpment y plataforma continental de Baja California.....	72
3.2.4. Turbiditas del Golfo de México.....	73
3.2.5. Sistema Hipersalino de Guerrero Negro	73
3.3. Materiales y métodos	74
3.3.1. Recolección y procesamiento de núcleos sedimentarios.....	75
3.3.2. Fracciones HCl y pirita.....	76
3.3.3. Análisis de metales traza	77
3.3.4. Grado de piritización	78
3.3.5. Análisis de carbono inorgánico	79
3.3.6. Cálculo de las tasas de acumulación de masa de Fe y V	79
3.3.7. Análisis de pirita framboidal	80
3.3.8. Análisis estadísticos.....	81
3.4. Resultados.....	82
3.4.1. Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte.....	82
3.4.1.1. Vanadio.....	82
3.4.1.2. Hierro.....	89
3.4.2. Sedimentos anóxicos y anóxico-sulfídicos: California Continental Borderland basins y cañón de la Bahía de Todos Santos.....	94
3.4.2.1. Vanadio.....	94
3.4.2.2. Hierro.....	95
3.4.3. Sedimentos óxicos: Golfo de México, Patton Escarpment y plataforma continental de Baja California.....	97
3.4.3.1. Vanadio.....	97
3.4.4. Sistema Hipersalino de Guerrero Negro.....	105
3.4.4.1. Vanadio.....	105
3.4.4.2. Hierro.....	105
3.4.5. Análisis LA-ICPMS de pirita framboidal.....	106
3.5. Discusiones	106
3.5.1. Mecanismos de transporte de V a los sedimentos en la OMZ	106
3.5.2. Transporte de vanadio por turbiditas	109
3.5.3. Sistema Hipersalino de Guerrero Negro	114
3.5.4. Grado de piritización y grado de piritización de V	117
3.5.5. DOP vs. DTMP-V	127
3.5.6. Tasas de acumulación de masa de Fe y V reactivo.....	129
3.5.6.1. Zona de mínimo oxígeno (OMZ).....	129
3.5.6.2. Sedimentos profundos del Golfo de México (GoM).....	138
3.5.6.3. California Continental Borderland basins.....	140
3.5.6.4. Sistema Hipersalino de Guerrero Negro.....	141

3.5.7. Tasas de acumulación de masa global de V_{pyr}	142
3.5.8. El contenido de vanadio de la piritita sedimentaria, ¿un posible nuevo proxy paleorredox?.....	143
3.6. Conclusiones	148
3.7. Referencias	150
4. CAPÍTULO 4.....	165
UTILIZACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA SENSIBLES PARA LA EVALUACIÓN DE CONDICIONES REDOX EN DIFERENTES AMBIENTES SEDIMENTARIOS MODERNOS	165
4.1. Introducción	165
4.2. Área de estudio	168
4.3. Materiales y métodos	168
4.3.1. Recolección y procesamiento de núcleos sedimentarios.....	168
4.3.2. Calibración del equipo de fluorescencia de rayos-X (XRF) y análisis de elementos traza totales por XRF	168
4.3.3. Extracción de elementos traza totales por digestión total	169
4.3.4. Determinación de carbono orgánico e inorgánico.....	170
4.3.5. Factores de enriquecimiento.....	171
4.3.6. Análisis estadísticos.....	171
4.4. Resultados.....	172
4.4.1. Concentraciones totales de aluminio	172
4.4.2. Concentraciones totales de vanadio	179
4.4.3. Factores de enriquecimiento de vanadio	191
4.4.4. Concentraciones totales de molibdeno	195
4.4.5. Factores de enriquecimiento de molibdeno	199
4.5. Discusiones	203
4.5.1. Concentraciones totales, razones V/Al y factores de enriquecimiento de V	203
4.5.1.1. Concentraciones totales de V.....	203
4.5.1.2. Razones molares V/Al	203
4.5.1.3. Factores de enriquecimiento de V.....	204
4.5.2. Concentraciones totales, razones Mo/Al y factores de enriquecimiento de Mo.....	207
4.5.2.1. Concentraciones totales de Mo.....	207
4.5.2.2. Razones molares Mo/Al	208
4.5.2.3. Factores de enriquecimiento de Mo.....	209
4.5.3. Utilidad de las razones V/Al vs. Mo/Al como proxies de condiciones paleo-redox	212
4.5.4. Tiempo de recambio de aguas profundas.....	213
4.6. Conclusiones	217

4.7. Referencias	217
5. CAPÍTULO 5.....	226
CONCLUSIONES GENERALES	226
5.1. Referencias	231

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Secuencia de las ecuaciones que ilustra los procesos de la diagénesis temprana, modificado de Tribovillard et al. (2006) .	6
Tabla 2.1a. Localización de los núcleos sedimentarios recolectados con nucleadores de caja (BC) o multinucleadores de seis (MC6) u ocho (MC8) tubos durante los cruceros oceanográficos del XIXIMI 1 al XIXIMI-7 (X1 a X7).	25
Tabla 2.1b. Localización de las muestras sedimentarias superficiales de la plataforma continental de Yucatán recolectadas durante los cruceros oceanográficos GOMEX-4 (G4) y GOMEX-5 (G5).	26
Tabla 2.2. Variables utilizadas en las ecuaciones 4–8.	32
Tabla 2.3. Grados de piritización promedio (DOP) y concentraciones de Fe en las fracciones geoquímicas HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}) con y sin normalización en una base libre de carbonatos para los 40 núcleos sedimentarios considerados en este estudio. El promedio general (702 muestras) y el rango de valores se calcularon sin incluir los seis núcleos influenciados por turbiditas (marcados con un asterisco). Los valores para los tres núcleos de sedimentos parcialmente influenciados por eventos turbidíticos (X2-10, X2-24 y X3-44) se separaron en total (W) y con (T) y sin (NT) influencia de turbidita. También se incluyen los valores promedio de las 27 muestras superficiales recolectadas en la plataforma continental de Yucatán. Modificado de García-Orozco (2019) .	36
Tabla 2.4. Valores promedio (Prom), mínimo (Min) y máximo (Max) de las tasas de sedimentación (S_m ; tomado de Díaz-Asencio et al., 2019, 2020), densidad aparente seca (DBD) y acumulación de masa (MAR) para 23 de los 40 núcleos de sedimentos considerados en este estudio. Los flujos de las fracciones geoquímicas HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva ($\text{Fe}_{\text{reac}} = \text{Fe}_{\text{HCl}} + \text{Fe}_{\text{pyr}}$) definidas operacionalmente se muestran con y sin normalización en una base libre de carbonato. Los valores de DBD en los núcleos marcados con un asterisco se calcularon utilizando los valores promedio obtenidos de los núcleos sin marcar. Las incertidumbres en los valores se calcularon mediante análisis de propagación de errores. No se incluyen los datos de los núcleos influenciados por turbiditas.	42

Tabla 2.5. Flujos globales de Fe asociados con las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}). Estos flujos se calcularon en base a las concentraciones promedio de sedimentos del Golfo de México de $110 \pm 61 \mu\text{mol g}^{-1}$, $1.98 \pm 0.90 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $112 \pm 61 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} , respectivamente. Se incluyen los valores reportados de flujos de sedimentos globales a sedimentos profundos ($> 1,000$ m de profundidad del agua) de $1,500 \pm 500 \text{ Tg yr}^{-1}$ (Raiswell, 2006; Raiswell et al., 2006) y 1100 Tg yr^{-1} (Martin y Windom, 1991). Se incluyen las contribuciones de las diferentes fracciones geoquímicas relativas a los flujos reportados a sedimentos profundos (Fe_{reac}) y mundiales (Fe_{pyr}). Las incertidumbres en los valores de los flujos de las fracciones geoquímicas calculadas a partir de Raiswell (2006) y Raiswell et al. (2006) se estimaron mediante análisis de propagación de errores.

46

Tabla 2.6. Masas de hierro y azufre asociadas con las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas de pirita (Fe_{pyr} y S_{pyr}) y Fe HCl (Fe_{HCl}) transportadas por un evento turbidítico. Los cálculos se realizaron asumiendo anchos de turbidita de 25 km (Kraal et al., 2019), 75 km (Yücel et al., 2010) y 100 km (Elmore et al., 1979). Los prismas 1 y 2 (Figura 2.2) se refieren a los volúmenes geométricos contruidos a partir del ancho de turbidita, la distancia geográfica del núcleo X3-47 a X3-44 (120 km) y X3-44 a X2-10 (144 km), respectivamente, y la combinación de alturas de perfiles influenciados por el evento turbidítico en los núcleos X3-47, X3-44 y X2 10. Los valores del balance de masa positivos y negativos indican excesos y déficits elementales de la fracción geoquímica involucrada, respectivamente. Consulte la Sección 2.3.6 para obtener una explicación de los volúmenes geométricos y las ecuaciones utilizadas en los cálculos.

52

Tabla 3.1. Localización geográfica, fecha de recolección y profundidad de la columna de agua de los núcleos sedimentarios recolectados para este estudio: Océano Pacífico enfrente de la Península de Baja California, México (METOX-1 a METOX-3), cuencas de Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB), zona de mínimo oxígeno representada por la Cuenca San Lázaro (SL1 a SL5) y el núcleo de San Blas (SAB), sedimentos profundos del Golfo de México (GoM; X1-3 a X7-38) y Patton Escarpment (PE), y Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6) en Baja California Sur, México.

71

Tabla 3.2. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n) e intervalo de las concentraciones de vanadio en las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}), pirita (V_{pyr}) y reactiva (V_{reac}), así como sus valores de grados de piritización de V (DTMP-V) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados para este estudio. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 85

Tabla 3.3. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n) e intervalo de las concentraciones de Fe en las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}), así como sus valores de grados de piritización (DOP) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados para este estudio. Los valores promedio de las diferentes fracciones de Fe y DOP para el Golfo de México (GoM) y sus turbiditas fueron tomados de [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 91

Tabla 3.4. Descripción de las variables utilizadas para el cálculo del transporte de masas de V por turbiditas. 113

Tabla 3.5. Masa de vanadio asociada a las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas pirita (V_{pyr}), HCl (V_{HCl}) y reactiva (V_{reac}) transportadas por un evento turbidítico. Los cálculos se realizaron asumiendo anchos de turbidita de 25 km ([Kraal et al., 2019](#)), 75 km ([Yücel et al., 2010](#)) y 100 km ([Elmore et al., 1979](#)). Los prismas 1 y 2 ([Figura 3.12](#)) se refieren a los volúmenes geométricos contruidos a partir del ancho de turbidita, la distancia geográfica del núcleo X3-47 a X3-44 (120 km) y X3-44 a X2-10 (144 km), respectivamente, y las alturas de los perfiles influenciados por el evento turbidita en los núcleos X3-47, X3-44 y X2 10. Los valores de masa positivos y negativos implican excedentes y déficits elementales, respectivamente. Para obtener una explicación de las suposiciones, los volúmenes geométricos y las ecuaciones involucradas en los cálculos, consulte la [Sección 3.5.2](#). 114

Tabla 3.6. Tasas de acumulación de masas (MAR) y tasas de acumulación de masa promedio (± 1 desviación estándar) de Fe en las fracciones geoquímicas HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}) con y sin normalización sobre una base libre de carbonatos. Los valores de MAR para las California Continental Borderline basins y las zonas de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico nororiental fueron tomados por [McManus et](#) 130

al. (2006), mientras que los del Sistema hipersalino de Guerrero Negro fueron calculados a partir de la tasa de acreción de tapetes microbianos reportada por Des Marais (1992) y nuestros valores de densidad aparente seca. Valores promedio de MAR y flujos para el Golfo de México fueron tomados de Garcia-Orozco et al. (2022). Abreviaturas de los núcleos como en la Tabla 3.1.

Tabla 3.7. Tasas de acumulación de masas (MAR) y tasas de acumulación de masa promedio (± 1 desviación estándar) de V en las fracciones geoquímicas HCl (V_{HCl}), pirita (V_{pyr}) y reactiva (V_{reac}) con y sin normalización sobre una base libre de carbonatos. Los valores de MAR para el Golfo de México fueron calculados con base a las tasas de sedimentación reportadas por Díaz-Asencio et al. (2019, 2020) y con nuestros valores de densidad seca aparente (DBD). Los valores de MAR de las California Continental Borderline basins y las zonas de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico nororiental fueron tomadas de McManus et al. (2006), mientras que los del Sistema hipersalino Guerrero Negro fueron calculados a partir de la tasa de acreción de tapetes microbianos reportada por Des Marais (1992) y nuestros valores de DBD. Abreviaturas de los núcleos como en la Tabla 3.1.

Tabla 3.8. Valores promedio de tasas de acumulación de masa anuales (± 1 desviación estándar) de Fe correspondientes a las fracciones geoquímicas HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}) con y sin normalización sobre una base libre de carbonatos. Las áreas de las zonas de mínimo oxígeno (OMZ; oxígeno disuelto $< 0.20 \mu\text{mol kg}^{-1}$) se tomaron de Zhou et al. (2022), excepto la correspondiente al South Pacific que se tomó de Fuenzalida et al. (2009), mientras que las áreas de las fosas de evaporación del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro se tomaron de Valdivieso-Ojeda (2014). Las tasas de acumulación de masa anuales de Fe en las fracciones geoquímicas Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} en las distintas OMZ se aproximaron a partir de los flujos promedio de Fe calculados en este trabajo para la OMZ. Las tasas de acumulación de masa de Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} para el Golfo de México fueron tomados de Garcia-Orozco et al. (2022).

Tabla 3.9. Valores promedio de tasas de acumulación de masa anuales (± 1 desviación estándar) de V correspondientes a las fracciones geoquímicas HCl (V_{HCl}), pirita (V_{pyr}) y reactiva (V_{reac}) con y sin normalización sobre una base libre de carbonatos. Las áreas de las zonas

de mínimo de oxígeno (OMZ; oxígeno disuelto $< 0.20 \mu\text{mol kg}^{-1}$) se tomaron de [Zhou et al. \(2022\)](#), excepto la correspondiente al South Pacific que se tomó de [Fuenzalida et al. \(2009\)](#), mientras que las áreas de las fosas de evaporación del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro se tomaron de [Valdivieso-Ojeda \(2014\)](#). Las tasas de acumulación de masa anuales de V en las fracciones geoquímicas V_{HCl} , V_{pyr} y V_{reac} en las distintas OMZ se aproximaron a partir de los flujos promedio de V calculados en este trabajo.

Tabla 4.1. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n) e intervalo de las concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y aluminio (Al_T) para cada uno de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio. 174

Tabla 4.2. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n), intervalo de los factores de enriquecimiento de V (FE-V) y relaciones V/Al ($\mu\text{g g}^{-1}/\%$) para cada uno de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio. 194

Tabla 4.3. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n), intervalo de los factores de enriquecimiento de Mo (FE-Mo) y relaciones Mo/Al ($\mu\text{g g}^{-1}/\%$) para cada uno de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio. 202

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Localización de los 40 sitios de recolección de núcleos en los sedimentos profundos (> 966 m de profundidad del agua) del GoM durante los cruceros oceanográficos GOMEX-4, GOMEX-5 y XIXIMI-1 a XIXIMI-7. Los círculos rojos alrededor de los símbolos del sitio representan los núcleos influenciados por las corrientes turbidíticas, y los círculos y cuadrados amarillos rellenos representan las 27 muestras superficiales de la plataforma continental de Yucatán. El área azul representa profundidades > 1,000 m de profundidad del agua. Modificado de [García-Orozco \(2019\)](#). 23
- Figura 2.2.** Longitudes, distancias y núcleos utilizados para calcular los volúmenes de sedimentos que componen los Prismas 1 y 2. 30
- Figura 2.3.** Valores promedio para los 40 núcleos sedimentarios del Golfo de México (GoM) y valores únicos para las 27 muestras superficiales de la plataforma continental de Yucatán para (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP) en función de la profundidad del agua en el GoM. Los círculos rojos alrededor de los símbolos representan los valores promedio de la porción del núcleo influenciada por las corrientes turbidíticas. Modificado de [García-Orozco \(2019\)](#). 35
- Figura 2.4.** Distribución espacial de las tasas de acumulación de masa de las fracciones (a) Fe HCl (Fe_{HCl}), (b) Fe pirita (Fe_{pyr}) y (c) Fe reactivo (Fe_{reac}). Los símbolos blancos representan las localizaciones de los sitios de muestreo. 44
- Figura 2.5.** Perfiles del grado de piritización (DOP), concentraciones de las fracciones pirita (Fe_{pyr}) y HCl (Fe_{HCl}) de los núcleos sedimentarios influenciados por eventos turbidíticos (X2-10*, X3-44*, X3-47*, X1-31*, X1-33* y X2-24*), así como un núcleo normal (X5-15) que se muestra como referencia. Ver el texto para explicaciones de los diferentes grupos. Modificado de [García-Orozco \(2019\)](#). 49
- Figura 3.1.** Localización de las estaciones de muestreo consideradas en este estudio, las cuales incluyen los siguientes ambientes sedimentarios: zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte representada por 70

cuenca San Lázaro (SL1 a SL5) y San Blas (SAB); sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos que incluyen las cuencas Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB), y el cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1); sedimentos óxicos del Golfo de México (GoM), Patton Escarpment (PE) y plataforma continental de Baja California (METOX2 y METOX3); Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (GNHS; F1 a F6) y, finalmente, sedimentos influidos por turbiditas en el GoM (Turbiditas).

Figura 3.2. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl} o Fe_{HCl}) y pirita (V_{pyr} o Fe_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en la zona de mínimo de oxígeno: Cuenca San Lázaro (SL1 a SL5) y San Blas (SAB). Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1**. 84

Figura 3.3. Figura de cajas y bigotes y valores promedio de (a) concentración de la fracción HCl (V_{HCl}), (b) concentración de la fracción pirita (V_{pyr}), y (c) grado de piritización de V (DTMP-V) agrupados por tipo de ambiente o depósito sedimentario: (1) turbiditas, (2) hipersalinos, (3) óxicos, (4) anóxicos/anóxico-sulfídicos, y (5) zona de mínimo oxígeno (OMZ). Cajas no achuradas y achuradas del ambiente hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. La zona sombreada en (b) representa el límite superior e inferior que delimita el promedio general ± 1 desviación estándar de V_{pyr} ($7.2 \pm 5.2 \text{ nmol g}^{-1}$; $n = 1098$). Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1**. El inserto muestra la misma figura, pero con escala logarítmica vertical. 88

Figura 3.4. Figura de cajas y bigotes y valores promedio de (a) concentración de la fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) concentración de la fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP) agrupados por tipo de ambiente o depósito sedimentario: (1) turbiditas, (2) hipersalinos, (3) óxicos, (4) anóxicos/anóxico-sulfídicos, y (5) zona de mínimo oxígeno (OMZ). Cajas no achuradas y achuradas del ambiente hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1**. El inserto muestra la misma figura, pero con escala logarítmica vertical. 93

Figura 3.5. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl} o Fe_{HCl}) y pirita (V_{pyr} o Fe_{pyr}) en función de la profundidad 96

del sedimento para los núcleos recolectados en las California Continental Borderland basins Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB), y en el cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 3.6. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos profundos del Golfo de México (X1-3 a X3-7). Las estaciones con texto en color azul y asterisco representan los núcleos influidos por eventos turbidíticos. Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 100

Figura 3.7. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos profundos del Golfo de México (X3-38 a X4-34). Las estaciones con texto en color azul y asterisco representan los núcleos influidos por eventos turbidíticos. La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 101

Figura 3.8. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos profundos del Golfo de México (X4-40 a X5-18). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 102

Figura 3.9. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos profundos del Golfo de México (X5-22 a X7-38). Línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 103

Figura 3.10. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl} o Fe_{HCl}) y pirita (V_{pyr} o Fe_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Patton Escarpment (PE) y en la plataforma continental de la Península de Baja California (METOX2 y METOX3). Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1.**

Figura 3.11. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl} o Fe_{HCl}) y pirita (V_{pyr} o Fe_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). La franja café representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1.**

Figure 3.12. Figura geométrica conformada por los dos prismas utilizados para calcular el volumen de sedimento delimitados por algunas de las estaciones influidas por las turbiditas (X3-47 a X3-44 y X3-44 a X2-10, prisma 1 y 2, respectivamente). Tomado de [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#).

Figura 3.13. Concentraciones de Fe en la fracción HCl (Fe_{HCl}) vs. Las correspondientes al V en esta misma fracción (V_{HCl}) para las muestras recolectadas en las fosas de evaporación del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). Los símbolos en forma de estrella representan las muestras correspondientes a tapetes microbianos (Mat). La línea azul representa la recta de mejor ajuste de los datos.

Figura 3.14. Grados de piritización (DOP) y grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en las cuencas San Lázaro (SL1 a SL5), San Blas (SAB), Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB), San Pedro (SPB) y cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1). Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1.**

Figura 3.15. Grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Golfo de México (X1-3 a X3-7). Las estaciones con texto en color azul y asterisco representan los núcleos influidos por eventos turbidíticos. Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1.**

Figura 3.16. Grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Golfo de México (X3-38 a X4-34). Las estaciones con texto en color azul y asterisco representan los núcleos influidos por eventos turbidíticos. La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 3.17. Grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Golfo de México (X4-40 a X5-18). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 3.18. Grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Golfo de México (X5-22 a X7-38). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 3.19. Grados de piritización (DOP) y grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en Patton Escarpment (PE), plataforma continental de la Península de Baja California (METOX2 y METOX3) y Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). La franja café representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 3.20. Grado de piritización (DOP) promedio vs. grado de piritización promedio de V (DTMP-V) para (a) todos los núcleos considerados en este trabajo; (b) los núcleos provenientes de ambientes óxicos y turbiditas; y (c) los núcleos provenientes del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro. Las líneas azules representan las líneas de mejor ajuste de los datos, que para (a) no incluyó a los núcleos de la zona de mínimo oxígeno (OMZ). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 3.21. Figura de caja y bigotes de los valores de contenido de V de pirita sedimentaria agrupados por tipo de ambiente o depósito sedimentario: (1) turbiditas, (2) ambientes hipersalinos, (3) ambientes óxicos, (4) sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos, y (5) zona de mínimo oxígeno (OMZ). Cajas no achuradas y achuradas del ambiente hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1**. Los valores de las cuencas euxínicas fueron tomados de mediciones realizadas directamente en framboides de piritas de sedimentos recolectados en el Mar Negro (BLKSea) y la cuenca Cariaco en sus zonas euxínica (CAR-Euxin), transicional a óxica (CAR-Trans) y óxica bioturbada (CAR-Oxic) (Daniel Gregory, comunicación personal). 144

Figura 3.22. Contenido de vanadio de pirita sedimentaria en función de la profundidad del sedimento para la Zona de Mínimo Oxígeno (SL1 a SL5, SAB), las CCB basins (SCB, SCLB, SPB) y cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1), y los sedimentos óxicos del Golfo de México (X1-3 a X4-40). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por Díaz-Asencio et al. (2019, 2020). Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1**. 146

Figura 3.23. Contenido de vanadio de pirita sedimentaria en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X4-45 a X7-38), Patton Escarpment (PE) y la plataforma continental de la Península de Baja California (METOX2, METOX3), así como los del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F3). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por Díaz-Asencio et al. (2019, 2020). Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1**. 147

Figura 3.24. Contenido de vanadio de pirita sedimentaria en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F4 a F6). La franja café representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1**. 147

Figura 4.1. Figura de cajas y bigotes de las concentraciones totales de (a) aluminio (Al_T), (b) vanadio (V_T), y (c) molibdeno (Mo_T) agrupados por tipo de ambiente o depósito sedimentario: (1) turbiditas, (2) hipersalinos, (3) óxicos, (4) anóxicos/anóxico-sulfídicos, (5) zona de mínimo oxígeno (OMZ), y (6) euxínicos. Cajas no achuradas y achuradas del ambiente 175

hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. Cajas no achuradas y doble achuradas de los ambientes de las zonas de mínimo oxígeno y euxínicas corresponden a valores de sedimentos de ambientes tomados de [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#), con excepción de SM (margen de Senegal), WM (margen de Washington), Skagerrak, Svalbard, LIS (Long Island Sound), CM (margen de Chile), MM (margen de México), GoC (Golfo de California), PM (margen de Perú), NM (margen de Namibia), BS (Mar Negro) y CB (cuenca Cariaco). Para descripción de los sitios anteriormente mencionados, ver [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Los círculos blancos representan los valores extremos (outliers).

Figura 4.2. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en la zona de mínimo de oxígeno que incluye a las cuencas (a-e) San Lázaro (SL1 a SL5) y, (f) San Blas (SAB). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 176

Figura 4.3. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos óxicos del Golfo de México (X1-3 a X5-18). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 176

Figura 4.4. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos óxicos que comprenden a: (a-m) Golfo de México (X5-22 a X7-38), (n-o) plataforma continental de Baja California (METOX2-3) y, (p) Patton Escarpment (PE). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 177

Figura 4.5. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos que incluyen (a) el cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1), y las cuencas de la Frontera Continental de California: (b) Santa Catalina (SCB), (c) San Pedro (SPB) y, (d) San Clemente (SCLB). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 177

Figura 4.6. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para las turbiditas del Golfo de México. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 178

Figura 4.7. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). La franja azul representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 4.8. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en la zona de mínimo oxígeno: cuencas San Lázaro (SL1 a SL5) y San Blas (SAB). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 4.9. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en las cuencas Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB) y en el cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 4.10. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos óxicos que comprenden a la plataforma continental de Baja California (METOX2, METOX3) y Patton Escarpment (PE). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 4.11. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X1-3 a X3-7). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 4.12. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X3-38 a X4-14). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 4.13. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X4-31 a X5-1). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Figura 4.14. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos óxicos del Golfo de México (X5-3 a X5-18). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 187

Figura 4.15. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X5-22 a X6-27). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 188

Figura 4.16. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X6-33 a X7-38). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 189

Figura 4.17. Concentraciones totales de V (V_T), Mo (Mo_T) y factores de enriquecimiento de V (FE-V) y Mo (FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para las turbiditas del Golfo de México. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 190

Figura 4.18. Concentraciones totales de V (V_T), Mo (Mo_T) y factores de enriquecimiento de V (FE-V) y Mo (FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). La franja azul representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). 191

Figura 4.19. Figura de cajas y bigotes de (a) razones V/Al y factor de enriquecimiento de V (FE-V), y (b) razones Mo/Al y factor de enriquecimiento de Mo (FE-Mo). Los valores fueron agrupados en base a los siguientes tipos de ambientes o depósitos sedimentarios: (1) turbiditas, (2) hipersalinos, (3) óxicos, (4) anóxicos/anóxicos-sulfídicos, (5) zona de mínimo oxígeno, y (6) euxínicos. Cajas no achuradas y achuradas del ambiente hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. Cajas no achuradas y doble achuradas de los ambientes anóxicos/anóxicos-sulfídicos, zona de mínimo oxígeno y euxínicos corresponden a valores reportados por [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#), excepto SM (margen de Senegal), WM (margen de Washington), Skagerrak, Svalbard, LIS (Long Island Sound), CM (margen de Chile), MM (margen de México), 195

GoC (Golfo de California), PM (margen de Perú), NM (margen de Namibia), BS (Mar Negro) y CB (Cuenca Cariaco). Para descripción de los sitios anteriormente mencionados, ver [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Los círculos blancos representan los valores anormales o extremos (outliers). Las líneas grises discontinuas representan los límites de la zona de “normalidad” ($0.5 \leq \text{FE-Me} \leq 2$) de los factores de enriquecimiento de metales traza (Me) propuesta por [Huerta-Diaz et al. \(2011\)](#). De esta manera, se considerará como enriquecido o empobrecido cualquier valor que sea >2 o <0.5 .

Figura 4.20. Razón molibdeno/carbono orgánico total (Mo/TOC) vs. tiempo de recambio para las muestras recolectadas en las cuencas Santa Catalina, San Clemente, San Pedro y San Lázaro. Los símbolos gris oscuro representan los valores reportados por [Algeo y Lyons \(2006\)](#). La línea discontinua representa la línea de mejor ajuste de los datos.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. Importancia del Fe, V y Mo en los ciclos biogeoquímicos de metales traza

En las últimas décadas se ha incrementado el interés por el estudio del comportamiento de los metales traza en los ciclos biogeoquímicos elementales. Por ejemplo, el hierro (Fe) es sin duda el oligoelemento más estudiado y de mayor importancia en el océano y en los sedimentos marinos, ya que se encuentra asociado a un gran número de ciclos biogeoquímicos de elementos mayores, como el S, P, C, O₂, y N, así como a diferentes elementos traza como molibdeno (Mo; [Morford y Emerson, 1999](#); [Algeo y Rowe, 2012](#); [Scott y Lyons, 2012](#)) y vanadio (V; [Wanty y Goldhaber, 1992](#); [Auger et al., 1999](#)). Estos dos últimos elementos juegan un papel importante como nutrientes esenciales para diferentes especies de fitoplancton y macroalgas, que se encuentran en la zona fótica de la columna de agua ([Moore et al., 1996](#); [Smrzka, 2019](#)). Por ejemplo, el Mo participa en diversos procesos enzimáticos como co-factor de la nitrogenasa y nitrato reductasa ([Wang, 2012](#); [Mendel, 2013](#)). En el caso del V, este elemento es esencial en procesos metabólicos tales como la síntesis de clorofila ([Wilhelm y Wild, 1984](#)), división celular y fotosíntesis ([Meisch y Becker, 1981](#); [Gilmore et al., 1985](#)), así como procesos enzimáticos vitales como la nitrogenasa, la nitrato-reductasa ([Moore et al. 1996](#); [Rehder, 2000](#)) y las haloperoxidasas en las macroalgas marinas y algunas especies de cianobacterias ([Butler y Carter-Franklin, 2004](#); [Crans et al., 2004](#); [Tovar-Sanchez y Sañudo-Wilhelmy, 2011](#)).

Para este trabajo se midieron las concentraciones de Fe y vanadio asociadas a las fracciones operacionalmente definidas como piritita (Me_{pyr}), soluble en HCl (Me_{HCl}) y reactiva ($Me_{reac} = Me_{pyr} + Me_{HCl}$). Adicionalmente, se midieron las concentraciones totales de V y Mo, así como las de Al las cuales fueron utilizadas como agentes normalizadores de las concentraciones totales de V y Mo. Con esta información se plantearon los siguientes objetivos principales de este trabajo:

- (1) Establecer los flujos de las diferentes fracciones geoquímicas reactivas de Fe en el Golfo de México (GoM). Este objetivo complementa el trabajo desarrollado previamente por [García-Orozco \(2019\)](#) para el GoM ([Capítulo 2](#)).
- (2) Estudiar el comportamiento del vanadio en sus diferentes fracciones geoquímicas en sedimentos óxicos (GoM y el Escarpe de Patterson), hipersalinos (Sistema Hipersalino de Guerrero Negro), anóxicos-sulfídicos (Cuencas Fronterizas Continentales de California y el Cañón de la Bahía Todos Santos) y en la zona de mínimo oxígeno de México (Cuenca San Lázaro y San Blas), así como sus respectivos flujos. Adicionalmente, se calculará el transporte de V a los sedimentos profundos del GoM ocasionado por eventos turbidíticos ([Capítulo 3](#)).
- (3) Medir los flujos de V y Mo totales en diferentes ambientes sedimentarios y evaluar la utilidad de sus concentraciones totales (normalizadas con Al) como indicadores paleo-redox de los sedimentos ([Capítulo 4](#)).

Es importante mencionar que otras fases minerales como los aluminosilicatos y carbonatos, a pesar de su gran abundancia en los sedimentos marinos, no representan reservorios importantes de Fe, V y Mo. En el primer caso, se considera que los aluminosilicatos son poco reactivos, por lo que no participan en los procesos de diagénesis temprana ([Berner, 1970](#); [Raiswell y Berner, 1985](#); [Libes, 1992](#)). En el segundo caso, los carbonatos no representan reservorios importantes de metales traza por lo que estos minerales actúan como diluyentes de los sedimentos ([Berner, 1970](#); [Raiswell y Berner, 1985](#)).

Para el cálculo de los flujos sedimentarios se utilizarán las concentraciones de las diferentes fracciones geoquímicas (incluyendo las totales), las cuales se combinarán con las densidades aparentes secas de los sedimentos y con las tasas de sedimentación reportadas por [Diaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#) para el GoM (e.g., [Capítulos 2, 3 y 4](#)). La cuantificación de los flujos elementales es importante porque puede proveer de información necesaria para entender mejor los ciclos globales de Fe, V y Mo, mejorar sus modelos biogeoquímicos y evaluar mejor los papeles que juegan estos elementos como indicadores paleoredox de ambientes sedimentarios. Esta última parte es importante ya que nuestro estudio

aporta información adicional sobre las relaciones V/Al vs. Mo/Al de ambientes sedimentarios no considerados previamente en la literatura reciente (e.g., [Bennett y Canfield, 2020](#)), como sería el caso de los sedimentos profundos del Golfo de México. A continuación, se describirá brevemente el comportamiento geoquímico y los mecanismos involucrados en el secuestro y movilización de elementos traza bajo diferentes condiciones redox en los ambientes sedimentarios considerados en este estudio.

1.2. Hierro

El hierro (Fe) a pesar de su abundancia en la corteza terrestre (4.17%; [Turekian y Wedepohl, 1961](#); [Li y Schoonmaker, 2005](#)) ya que representa el cuarto lugar en abundancia, presenta concentraciones disueltas muy bajas en el océano ([Boyd y Ellwood, 2010](#)), las cuales pueden ir de ~0.05 nM en aguas superficiales hasta ~0.7 nM en aguas profundas (>1000 m). La distribución vertical tipo nutriente esencial en las concentraciones disueltas de hierro en el océano muestran una clara asociación con el ciclo biológico del carbono (i.e., productividad primaria; [Martin y Gordon, 1988](#); [Boyd y Ellwood, 2010](#)), y con otros nutrientes esenciales como el fosfato, nitrato y silicato ([Johnson et al., 1997](#)). Es precisamente la productividad primaria que se localiza en la zona fótica de la columna de agua ([Fogg y Nalewajko, 1964](#)) la que provee de materia orgánica (MO) a los sedimentos subyacentes. Sin embargo, se estima que sólo una porción muy pequeña y poco reactiva de la MO es finalmente depositada en la superficie del sedimento marino (1% a 10%; [Kaplan et al., 1963](#); [Berner, 1970](#)). Sin embargo, en sedimentos costeros el porcentaje de MO depositado es mucho mayor, ya que puede estar en el rango 20-50% ([Jørgensen, 1982](#)). Este aumento en la cantidad de MO se debe principalmente a que estas zonas, además de su poca profundidad del agua, presentan elevadas productividades primarias y altas tasas de depositación. De esta manera, el agotamiento del oxígeno molecular se presenta dentro de los primeros milímetros a centímetros de profundidad del sedimento ([Berner, 1985](#); [Jørgensen y Kasten, 2006](#)). En contraste, en zonas profundas se estima que únicamente entre el 1% y 3% de la MO producida en la

zona fótica de la columna de agua es depositada en la superficie del sedimento (Jahnke, 1996; D'Hondt et al., 2015). En estas zonas profundas la presencia de MO poco lábil y escasa limita la oxidación del carbono orgánico por otros aceptores de electrones (e.g., NO_3^- , oxihidróxidos de Fe y Mn, SO_4^{2-} ; Berner, 1970; Berner, 1981; Stumm y Morgan, 1981), generando una extensa penetración de oxígeno molecular en el sedimento marino (centímetros a metros; D'Hondt et al., 2015) por lo que los procesos anóxicos, si se presentan, ocurrirán a elevadas profundidades del sedimento.

Una vez que la MO llega al fondo de los océanos, los procesos de sedimentación la entierran promoviendo que se inicien los procesos diagenéticos dentro del sedimento (Berner, 1970; 1981). De acuerdo a Berner (1980) estos procesos caen dentro de lo que se denomina diagénesis temprana, definida como “todos aquellos procesos o cambios que le ocurren al sedimento durante su enterramiento, en donde no se encuentran temperaturas elevadas y en donde continuamente existe agua intersticial”. Termodinámicamente, estos procesos diagenéticos siguen un orden de reacción que está definido por su energía libre de Gibbs (Berner, 1970, Stumm y Morgan, 1981), lo cual da lugar a la formación de tres zonas específicas dentro del sedimento (Raiswell y Berner, 1985; Tribovillard et al., 2006): zona óxica, zona anóxica y zona anóxica-sulfídica (Tabla 1.1). La zonificación resultante de los procesos diagenéticos en el sedimento es de gran importancia en los ciclos biogeoquímicos globales de los elementos, ya que dentro de cada una de estas zonas redox, los elementos de transición pueden enriquecerse o agotarse (Calvert y Pedersen, 1993; Tribovillard et al., 2006), lo cual dependerá principalmente de la sensibilidad redox de cada elemento (Algeo y Maynard, 2004). Por ejemplo, en la parte óxica del sedimento precipitan principalmente los oxihidróxidos de Fe y Mn, los cuales representan los reservorios reactivos más importantes de estos dos elementos, así como de otros metales traza asociados a estos minerales (Tessier et al., 1985; Morel y Price, 2003; Zhou et al., 2020). Por otro lado, bajo condiciones anóxicas los oxihidróxidos de Fe son disueltos reductivamente, liberando el Fe^{2+} al agua intersticial del sedimento, el cual en presencia de ácido sulfhídrico (H_2S) da lugar a la formación

de monosulfuros de Fe amorfos (FeS), FeS cristalinos (mackinawita), greiguita (Fe₃S₄) y pirita (FeS₂) (Berner, 1970; Berner, 1981; Raiswell y Berner, 1985). Este último mineral es especialmente importante ya que representa el principal mineral autigénico formado en los sedimentos marinos (Berner, 1981) y un sumidero importante de metales traza (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Huerta-Díaz et al., 2014; Otero et al., 2014; Díaz de Alba et al., 2016). Sin embargo, para el caso específico del V no se ha estudiado el grado de asociación que tiene este elemento con el mineral pirita, como se verá en el [Capítulo 3](#) de este trabajo.

Las concentraciones de pirita en los sedimentos pueden ser afectadas por factores biológicos (e.g., procesos de bioturbación; Berner y Westrich, 1985; Canfield y Farquhar, 2009), físicos (e.g., turbiditas; Otero et al., 2003; García-Orozco, 2019) o antropogénicos (e.g., actividad minera, descargas de aguas residuales; Pagnanelli et al., 2004; Huerta-Díaz et al., 2014; Houssainy et al., 2020). Durante la formación de la pirita sedimentaria, los elementos traza presentes en el agua intersticial del sedimento pueden incorporarse a la pirita mediante dos procesos principales, que son coprecipitación y adsorción (Ye et al., 2011; Rickard, 2012). En el primer caso, durante la precipitación de monosulfuros de Fe y pirita, los metales traza reactivos pueden coprecipitar junto con estos minerales y acumularse en estas fases formando soluciones sólidas (Huerta-Díaz y Morse, 1990; Morse y Arakaki, 1993; Morse, 1994). En el segundo caso el metal traza es simplemente adsorbido en la superficie de la pirita (Dellwig et al., 2002; Berner et al., 2013), ya que este mineral presenta una superficie reactiva con afinidad catiónica (Jean y Bancroft, 1986, Kornicker y Morse, 1991), favoreciendo la adsorción de elementos redox-sensibles sobre su superficie (Descostes et al., 2010).

Tabla 1.1. Secuencia de las ecuaciones que ilustra los procesos de la diagénesis temprana, modificado de Tribovillard et al. (2006).

Zona óxica (presencia de O₂ libre)	
<i>Respiración aeróbica</i>	
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 138\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 16\text{HNO}_3 + 106\text{CO}_2 + 122\text{H}_2\text{O}$	
Zona anóxica-no sulfídica (ausencia de O₂ libre)	
<i>Desnitrificación</i>	
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 94.4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 55.2\text{N}_2 + 106\text{CO}_2 + 177.2\text{H}_2\text{O}$	
<i>Reducción de Manganeseo</i>	
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 236\text{MnO}_2 + 472\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 236\text{Mn}^{2+} + 16\text{NH}_3 + 106\text{CO}_2 + 366\text{H}_2\text{O}$	
<i>Reducción de hierro</i>	
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 212\text{Fe}_2\text{O}_3 + 848\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 424\text{Fe}^{2+} + 16\text{NH}_3 + 106\text{CO}_2 + 530\text{H}_2\text{O}$	
Zona anóxica-sulfídica (ausencia de O₂ libre y presencia de H₂S)	
<i>Reducción de sulfato</i>	
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 53\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 53\text{S}^{2-} + 16\text{NH}_3 + 106\text{CO}_2 + 106\text{H}_2\text{O}$	
Zona de metanogénesis (ausencia de O₂ libre)	
<i>Producción de metano</i>	
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 16\text{NH}_3 + 53\text{CO}_2 + 53\text{CH}_4$	

1.3. Vanadio

Vanadio (V) es un metal redox-sensible que presenta concentraciones disueltas relativamente elevadas, con valores de 34 a 45 nM a pH del agua de mar (Wang y Sañudo-Wihelmy, 2009). La especiación del V en el agua de mar depende principalmente del estado redox de la columna de agua, razón por la cual es comúnmente usado como un proxy de procesos redox en los sedimentos (Wanty y Goldhaber, 1992; Smrzka et al., 2019). El V disuelto generalmente existe en aguas marinas en dos estados de oxidación, como V^V en ambientes marinos oxidados y como V^{IV} en ambientes marinos moderadamente reducidos (Sadiq, 1988; Wehrli y Stumm, 1989; Wang y Sañudo-Wilhelmy, 2008). Bajo condiciones óxicas el V está presente como el ion vanadato (V^VO₄³⁻), siendo los oxianiones HV^VO₄²⁻ y H₂V^VO₄⁻ las especies dominantes (Tribovillard et al., 2006). En aguas oceánicas oxigenadas el V presenta un comportamiento relativamente conservativo (e.g., Collier, 1984; Bauer et al., 2017; Ho et al., 2018), mientras que

en aguas costeras se observan agotamientos superficiales de ~10% en relación con las aguas profundas (Collier, 1984; Middelburg et al., 1988). Este agotamiento es atribuido principalmente al reciclamiento biológico del V en la zona fótica de la columna de agua (Collier, 1984; Calvert y Pedersen, 1993), así como a su asociación con partículas de oxihidróxidos de Fe y Mn (Brumsack, 1986; Auger et al. 1999). Este último proceso de adsorción en partículas minerales es el mecanismo más efectivo para el transporte del V a través de la columna de agua y su posterior depositación en la superficie de los sedimentos (Auger et al. 1999; Smrzka et al., 2019). Estudios de extracciones selectivas reportan que entre 2% a 40% de la fracción lábil total del V se adsorbe en la superficie de los oxihidróxidos de Al, Fe y Mn (Harita et al., 2005; Larsson et al., 2017; Nedrich et al., 2018), mientras que solo el 1% de la fracción reactiva total corresponde al V asociado a sulfuros (Wanty y Goldhaber 1992). Bajo condiciones moderadamente reductoras, el V^V es reducido a V^{IV} , siendo la especie más estable el catión oxovanadio $V^{IV}O^{2+}$ (Algeo y Maynard, 2004; Smrzka et al., 2019). En estas condiciones anóxicas las formas reducidas de V están principalmente complejadas con ligandos orgánicos, así como con ácidos húmicos y fúlvicos y materia orgánica disuelta (Wehrli y Stumm, 1989; Emerson y Huested, 1991). Finalmente, bajo condiciones extremadamente reductoras o euxínicas y con presencia de H_2S producto del proceso de sulfato-reducción bacteriana, las especies oxidadas de V^V y V^{IV} se reducen eficientemente a V^{III} utilizando ácidos húmicos o sulfuros, precipitando como fases insolubles (Wanty y Goldhaber 1992), las cuales se ha reportado que son V_2O_3 o $V(OH)_3$ (Breit y Wanty, 1991; Ho et al., 2018). Aunque los sulfuros de V representan únicamente una pequeña parte (~1%) de la fracción reactiva total del V, pueden formarse bajo condiciones anóxicas-sulfídicas y euxínicas (Wanty y Goldhaber, 1992), sin embargo se ha planteado que el vanadio no forma soluciones sólidas permanentes con los sulfuros de Fe (Algeo y Maynard, 2004). De esta manera, el V va a quedar disponible en el agua intersticial del sedimento para ser transportado por procesos difusivos hacia la frontera redox, para posteriormente ser reincorporado en los oxihidróxidos de Fe y Mn (Hastings et al., 1996; Morford y Emerson, 1999; Tribovillard et al., 2006). Sin embargo, estudios

recientes como el de [Vessey \(2019\)](#), [Vessey y Lindsay \(2020\)](#) demostraron que existe una clara afinidad del V por monosulfuros de Fe, más específicamente por la mackinawita. Esta asociación entre el V y la mackinawita podría explicar los enriquecimientos encontrados en zonas reducidas como las zonas de mínimo oxígeno (e.g., [Nameroff et al., 2002](#); [Bennett y Canfield, 2020](#); [Wu et al., 2020](#)), ya que hasta la fecha se considera que la pirita no juega un papel importante en el secuestro de V en los sedimentos marinos ([Vessey, 2019](#), [Vessey y Lindsay, 2020](#)).

1.4. Molibdeno

Molibdeno (Mo) es el elemento de transición más abundante en el agua de mar, con una concentración disuelta de $111.5 \text{ nmol kg}^{-1}$ ([Morris, 1975](#); [Collier, 1985](#); [Van der Weijden et al., 1990](#); [Emerson y Huested, 1991](#); [Morford y Emerson, 1999](#)). Este elemento se encuentra presente principalmente como Mo^{VI} en forma del oxianión molibdato (MoO_4^{2-} ; [Broecker y Peng, 1982](#); [Tribovillard et al., 2006](#); [Ho et al., 2018](#)). A pesar de ser un elemento que funciona como nutriente esencial, presenta un comportamiento conservativo en aguas oxigenadas ([Collier, 1985](#); [Emerson y Huested, 1991](#)). Este comportamiento es principalmente producto de su relativamente elevada abundancia y de que comúnmente no es adsorbido de manera considerable por el material particulado (e.g., CaCO_3 , minerales arcillosos y oxihidróxidos de Fe) presente en la columna de agua ([Goldberg et al., 1998](#)). Sin embargo, estudios realizados en zonas costeras y estuarinas reportan que la presencia de comportamientos no conservativos son los que se encuentran asociados a la remoción de Mo. Esta remoción se ha atribuido a procesos biológicos como florecimientos algales ([Dellwig et al., 2007](#)) y a interacciones con el material suspendido particulado, como podría ser la remoción de Mo por oxihidróxidos de Fe y Mn ([Goldberg et al., 2009](#); [Kashiwabara et al., 2011](#)), siendo estas últimas fases minerales las encargadas de la movilización del Mo hacia la interfase agua-sedimento ([Zheng et al. 2000](#)). Una vez en los sedimentos y bajo condiciones reductoras, los oxihidróxidos de Fe y Mn se solubilizan reductivamente liberando el Mo hacia el agua intersticial del sedimento

(Crusius et al., 1996), el cual puede difundirse hacia la interfase óxica-anóxica, coprecipitando con los oxihidróxidos de Fe y Mn y en el proceso concentrando el MoO_4^{2-} en esta interfase (Berrang y Grill, 1974; Adelson et al., 2001). En los ambientes reducidos el Mo puede ser enriquecido a través de su incorporación a sulfuros de Fe (esencialmente a la pirita autigénica) en forma de solución sólida (Morse y Luther, 1999; Adelson et al., 2001). Según Erickson y Helz (2000), una vez que la concentración del H_2S rebasa el límite de 11 μM , el molibdato se transforma eventualmente en tetratiomolibdato (MoS_4^{2-} ; Helz et al., 1996; Erickson y Helz, 2000), la forma termodinámicamente más estable de las especies disueltas de sulfuro de Mo. Esta especie puede ser reducida fácilmente a sulfuro de Mo(IV), cuando la concentración de H_2S es mayor a 100 μM (Nameroff et al., 2002), la cual puede ser secuestrada por materia orgánica y/o pirita (Erickson y Helz, 2000). Es conveniente aclarar que a pesar de que las facies subóxicas representan el sumidero más importante del Mo disuelto en el océano moderno, el flujo de enterramiento es considerablemente mayor bajo condiciones anóxicas (Bertine y Turekian, 1973; Morford y Emerson, 1999), siendo la pirita el principal sumidero de Mo en los sedimentos marinos (Tribovillard et al., 2006).

1.5. Utilización del Fe, Mo y V totales como proxy de condiciones paleoredox

La clasificación del estado redox de ambientes sedimentarios antiguos utilizando proxies como Fe, Mo y V ha sido un tema ampliamente estudiado (e.g., Lyons et al., 2003, 2009; Poulton y Candfield, 2011; Bennett y Canfield, 2020), ya que son capaces de cambiar su estado de oxidación de acuerdo a las condiciones redox del sistema. Por ejemplo, cambios en el estado de oxidación del Fe ocasionan que este elemento precipite en forma de oxihidróxidos o sulfuros de Fe (e.g., pirita) bajo condiciones óxicas o anóxicas, respectivamente, razón por la cual estos minerales representan sumideros importantes de Fe y metales traza asociados (Berner, 1970; Berner, 1981). El grado de piritización (DOP), el cual es calculado con las concentraciones de Fe_{pyr} y el Fe_{HCl} , ha sido utilizado como un importante proxy de las condiciones paleo-reductoras en los sedimentos, ya que los valores de DOP varían en función de la disponibilidad de oxígeno y H_2S .

(Raiswell et al., 1988; Lyons y Severmann, 2006; Lyons et al., 2009). Más específicamente, valores de DOP <30% representarían sedimentos depositados bajo condiciones óxicas, de 30% a 50% bajo condiciones óxicas o subóxicas y >50% bajo condiciones altamente reductoras o euxínicas (Lyons et al., 2009).

En el caso de Mo y V, ambos son solubles bajo condiciones óxicas, pero precipitan bajo condiciones anóxicas (Wanty y Goldhaber, 1992; Calvert y Pedersen, 1993, Morford et al., 2005), en donde se presentan altos contenidos de materia orgánica y ausencia de oxígeno (Brumsack, 1986; Emerson y Huested, 1991). Adicionalmente, el V se reduce y acumula en sedimentos bajo la influencia de condiciones en donde predomina la desnitrificación (e.g., zonas de mínimo de oxígeno; Bennett y Canfield, 2020; Capítulo 3), mientras que el enriquecimiento de Mo es preferencialmente bajo condiciones anóxicas-sulfídicas (Erickson y Helz, 2000; Smrzka et al., 2019). De esta manera, la presencia de enriquecimientos de V sin enriquecimientos de Mo podría indicar la existencia de condiciones deposicionales con ausencia de H₂S (i.e., la transición entre suboxia y anoxia). Por otro lado, sedimentos que muestren enriquecimientos tanto de V como de Mo muy posiblemente reflejan condiciones euxínicas (Algeo y Maynard, 2004; Tribouillard et al., 2006). Por ejemplo, ambientes óxicos como los márgenes de Senegal en África y del estado de Washington en USA (Morford y Emerson, 1999), generalmente presentan bajos enriquecimientos (expresados en razón molar) de V (0.73 ± 0.10 y 1.028 ± 0.065 , respectivamente) y de Mo (0.55 ± 0.23 y 0.49 ± 0.16 , respectivamente). Por otro lado, ambientes reducidos como los sedimentos bajo la influencia de las zonas de mínimo de oxígeno (OMZ), como los presentes en los márgenes de Namibia y Perú (Borchers et al., 2005 y Böning et al., 2004, respectivamente) muestran enriquecimientos elevados de V (8.7 ± 4.5 y 4.9 ± 2.0 , respectivamente) y de Mo (126 ± 77 y 57 ± 20 , respectivamente). Finalmente, en sedimentos influenciados por condiciones fuertemente reductoras o euxínicas, como las encontradas en el Mar Negro (Lüschen, 2004), los enriquecimientos de V suelen ser menores (1.86 ± 0.36) que los de las OMZ, pero elevados para el caso del Mo (44 ± 13). En resumen, considerando que los estados de oxidación de elementos como el Fe, Mo y V son sensibles a las variaciones redox, la

combinación de estos proxies puede ser utilizada para describir e identificar condiciones y eventos paleo-redox en ambientes sedimentarios antiguos (e.g., [Lyons et al., 2003, 2009](#); [Poulton y Canfield, 2011](#); [Hardisty et al., 2018](#)), así como para clasificar ambientes sedimentarios modernos ([Bennett y Canfield, 2020](#)).

1.6. Referencias

- Adelson J. M., Helz G. R. y Miller C. V. (2001) Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 237-252.
- Algeo T. J. y Maynard J. B. (2004) Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* **206**, 289-318.
- Algeo T. J. y Rowe H. (2012) Paleooceanographic applications of trace-metal concentration data. *Chem. Geol.* **324**, 6-18.
- Auger Y., Bodineau L., Leclercq S. y Wartel M. (1999) Some aspects of vanadium and chromium chemistry in the English Channel. *Cont. Shelf Res.* **19**, 2003-2018.
- Bauer S., Blomqvist S. y Ingri J. (2017) Distribution of dissolved and suspended particulate molybdenum, vanadium, and tungsten in the Baltic Sea. *Mar. Chem.* **196**, 135-147.
- Bennett W. W. y Canfield D. E. (2020) Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: a review and analysis of data from modern sediments. *Earth-Sci. Rev.* **204**, 103175. doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103175.
- Berner R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* **268**, 1-23.
- Berner R. A. (1980) *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press, 241 p.
- Berner R. A. (1981) A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Res.* **51**, 359-365.
- Berner R. A. (1985) Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. *Philos. T. R. Soc. S-A* **315**, 25-38.
- Berner R. A. y Westrich J. T. (1985) Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *Am. J. Sci.* **285**, 193-206.
- Berner Z. A., Puchelt H., Noeltner T. y Kramar U. T. Z. (2013) Pyrite geochemistry in the Toarcian Posidonia Shale of south-west Germany: Evidence for contrasting trace-element patterns of diagenetic and syngenetic pyrites. *Sedimentology* **60**, 548-573.
- Berrang P. G. y Grill E. V. (1974) The effect of manganese oxide scavenging on molybdenum in Saanich Inlet, British Columbia. *Mar. Chem.* **2**, 125-148.

- Bertine K. K. y Turekian K. K. (1973) Molybdenum in marine deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1415-1434.
- Böning P., Brumsack H. J., Böttcher M. E., Schnetger B., Kriete C., Kallmeyer J. y Borchers S.L. (2004) Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4429-4451.
- Borchers S. L., Schnetger B., Böning P. y Brumsack H. J. (2005) Geochemical signatures of the Namibian diatom belt: Perennial upwelling and intermittent anoxia. *Geochim. Geophys. Geosy.* **6**, 1525-2027. doi: 10.1029/2004GC000886
- Boyd P. W. y Ellwood M. J. (2010) The biogeochemical cycle of iron in the ocean. *Nat. Geosci.* **3**, 675-682.
- Breit G. N. y Wanty R. B. (1991) Vanadium accumulation in carbonaceous rocks. A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem. Geol.* **91**, 83-97.
- Broecker W. S. y Peng T. H. (1982). *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, 700 p.
- Brumsack H. J. (1986) The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **21**, 447-462.
- Butler A. y Carter-Franklin J. N. (2004) The role of vanadium bromoperoxidase in the biosynthesis of halogenated marine natural products. *Nat. Prod. Rep.* **21**, 180-188.
- Canfield D. E. y Farquhar J. (2009) Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans. *P. Natl. A. Sci.* **106**, 8123-8127.
- Calvert S. E. y Pedersen T. F. (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.* **113**, 67-88.
- Collier R. W. (1984) Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature* **309**, 441-444.
- Collier R. W. (1985) Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean 1. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 1351-1354.
- Crans D. C. Smee J. J. Gaidamauskas E. y Yang L. (2004) The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chem. Rev.* **104**, 849-902.
- Crusius J., Calvert S., Pedersen T. y Sage, D. (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sc. Lett.* **145**, 65-78.
- Dellwig O., Beck M., Lemke A., Lunau M., Kolditz K., Schnetger B. y Brumsack H. J. (2007) Non-conservative behaviour of molybdenum in coastal waters: Coupling geochemical, biological, and sedimentological processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2745-2761.

- Dellwig O., Böttcher M. E., Lipinski M. y Brumsack H. J. (2002) Trace metals in Holocene coastal peats and their relation to pyrite formation (NW Germany). *Chem. Geol.* **182**, 423-442.
- Descostes M., Schlegel M. L., Eglizaud N., Descamps F., Miserque F. y Simoni E. (2010) Uptake of uranium and trace elements in pyrite (FeS₂) suspensions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1551-1562.
- D'hondt S., Inagaki F., Zarikian C. A., Abrams L. J., Dubois N., Engelhardt T. y Ziebis W. (2015) Presence of oxygen and aerobic communities from sea floor to basement in deep-sea sediments. *Nat. Geosci.* **8**, 299-304.
- Díaz-Asencio M., Bartrina V. F. y Herguera J. C. (2019) Sediment accumulation patterns on the slopes and abyssal plain of the southern Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res. Pt. I* **146**, 11-23.
- Díaz-Asencio M., Herguera J. C., Schwing P. T., Larson R. A., Brooks G. R., Southon J. y Rafter P. (2020) Sediment accumulation rates and vertical mixing of deep-sea sediments derived from ¹⁴C and ²¹⁰Pb in the southern Gulf of Mexico. *Mar. Geol.* **429**, 106288. doi: 10.1016/j.margeo.2020.106288.
- Díaz-de-Alba M., Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Hare L., Galindo-Riaño M. D. y Siqueiros-Valencia A. (2016) Trace metals partitioning among different sedimentary mineral phases and the deposit-feeding polychaete *Armandia brevis*. *Sci. Total Environ.* **543**, 248-266.
- Emerson S. R. y Huested S. S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* **34**, 177-196.
- Erickson B. E. y Helz G. R. (2000) Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1149-1158.
- Fogg G. E. y Nalewajko C. (1964) Glycolic acid as an extracellular product of phytoplankton. *Int. Ver. The.* **15**, 806-810.
- García-Orozco J. (2019) Hierro reactivo en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México: influencia de procesos físicos y biogeoquímicos. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Baja California.
- Gilmore D. J., Kaaden R. y Gimmler H., (1985) Vanadate inhibition of ATPases of *Dunaliella parva* in vitro and in vivo. *J. Plant Physiol.* **118**, 111-126.
- Goldberg S., Su C. y Forster H. S. (1998) Sorption of molybdenum on oxides, clay minerals, and soils: Mechanisms and models. En: Adsorption of Metals by Geomedia'. Variables. Mechanisms, and Model Applications. (ed. Jenne E. A.). Academic Press, pp. 401-426.
- Goldberg T., Archer C., Vance D. y Poulton S. W. (2009) Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr) oxides. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **73**, 6502-6516.
- Hardisty D. S., Lyons T. W., Riedinger N., Isson T. T., Owens J. D., Aller R. C.,

- Rye D. M., Planavsky N. J., Reinhard C. T., Gill B. C., Masterson A. L., Asael D. y Johnston D. T. (2018) An evaluation of sedimentary molybdenum and iron as proxies for pore fluid paleoredox conditions. *Am. J. Sci.* **318**, 527-556.
- Harita Y., Hori T. y Sugiyama M. (2005) Release of trace oxyanions from littoral sediments and suspended particles induced by pH increase in the epilimnion of lakes. *Limnol. Oceanogr.* **50**, 636-645.
- Hastings D. W., Emerson S. R. y Mix A. C. (1996) Vanadium in foraminiferal calcite as a tracer for changes in the areal extent of reducing sediments. *Paleoceanography* **11**, 665-678.
- Helz G. R., Miller C. V., Charnock J. M., Mosselmans J. F. W., Patrick R. A. D., Garner C. D. y Vaughan D. J. (1996). Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3631-3642.
- Ho P., Lee J. M., Heller M. I., Lam P. J. y Shiller A. M. (2018) The distribution of dissolved and particulate Mo and V along the US GEOTRACES East Pacific Zonal Transect (GP16): The roles of oxides and biogenic particles in their distributions in the oxygen deficient zone and the hydrothermal plume. *Mar. Chem.* **201**, 242-255.
- Houssainy A., Abi-Ghanem C., Dang D. H., Mahfouz C., Omanović D., Khalaf G., Mounier S. y Garnier C. (2020) Distribution and diagenesis of trace metals in marine sediments of a coastal Mediterranean area: St Georges Bay (Lebanon). *Mar. Pollut. Bull.* **155**, 111066. doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111066
- Huerta-Diaz M. A., Muñoz-Barbosa A., Otero X. L., Valdivieso-Ojeda J., y Amaro-Franco E. C. (2014) High variability in geochemical partitioning of iron, manganese and harmful trace metals in sediments of the mining port of Santa Rosalia, Baja California Sur, Mexico. *J. Geochem. Explor.* **145**, 51-63.
- Huerta-Diaz M. A. y Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Jahnke R. A. (1996) The global ocean flux of particulate organic carbon: Areal distribution and magnitude. *Global Biogeochem. Cycles* **10**, 71-88.
- Jean G. E. y Bancroft G. M. (1986) Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1455-1463.
- Johnson K. S., Gordon R. M. y Coale K. H. (1997) What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?. *Mar. Chem.* **57**, 137-161.
- Jørgensen B. B. (1983) Processes at the sediment-water interface. En: *The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions* (eds. B. Bolin y R. B. Cook). Wiley, pp. 477–509.
- Jørgensen B. B. y Kasten S. (2006) Sulfur cycling and methane oxidation.

- En: *Marine geochemistry* (eds. H. D. Schulz y M. Zabel). Springer, pp. 271-309.
- Kaplan I. R., Emery K. O. y Rittenbebg S. C. (1963) The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 297-331.
- Kashiwabara T., Takahash, Y., Tanimizu, M. y Usui A. (2011) Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5762-5784.
- Kornicker W. A. y Morse J. W. (1991) Interactions of divalent cations with the surface of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2159-2171.
- Larsson M. A., Hadialhejazi G. y Gustafsson J. P. (2017) Vanadium sorption by mineral soils: Development of a predictive model. *Chemosphere* **168**, 925-932.
- Li Y. H. y Schoonmaker J. E. (2005) *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 409 p.
- Libes S. (2011) *Introduction to marine biogeochemistry*. Academic Press, 893 p.
- Lüschen H. (2004) Vergleichende anorganisch-geochemische Untersuchungen an phanerozoischen Corg -reichen Sedimenten: Ein Beitrag zur Charakterisierung ihrer Fazies. Tesis de Doctorado, University of Oldenburg.
- Lyons T. W., Anbar A. D., Severmann S., Scott C. y Gill, B. C. (2009) Tracking euxinia in the ancient ocean: a multiproxy perspective and Proterozoic case study. *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.* **37**, 507-534.
- Lyons T. W., Werne J. P., Hollander D. J. y Murray R. W. (2003) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.* **195**, 131–157.
- Lyons T. W. y Severmann S. (2006) A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5698-5722.
- Martin J. H. y Gordon R. M. (1988) Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. *Deep-Sea Res.* **35**, 177-196.
- Meisch H. U. y Becker L. J. (1981) Vanadium in photosynthesis of *Chlorella fusca* and higher plants. *BBA-Bioenergetics*. **636**, 119-125.
- Mendel R. R. (2013) Metabolism of molybdenum. In *Metallomics and the Cell*. Springer, pp. 503-528.
- Middelburg J. J., van der Weijden C. H. y Woittiez J. R. (1988) Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.* **68**, 253-273.
- Moore R. M., Webb R., Tokarczyk R. y Wever R. (1996) Bromoperoxidase and

- iodoperoxidase enzymes and production of halogenated methanes in marine diatom cultures. *J. Geophys. Res.* **101**, 20899–20908.
- Morel F. M. y Price N. M. (2003) The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science* **300**, 944-947.
- Morford J. L., Emerson S. R., Breckel E. J. y Kim, S. H. (2005) Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5021-5032.
- Morford J. L. y Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1735-1750.
- Morris A. W. (1975) Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* **22**, 49-54.
- Morse J. W. (1994) Release of toxic metals via oxidation of authigenic pyrite in resuspended sediments. En *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* (eds. Alpers C. N. y Blowes D. W.). ACS Publications, pp. 289-297.
- Morse J. W. y Arakaki T. (1993) Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochem. Cosmochim. Acta* **57**, 3635-3640.
- Morse J. W. y Luther III G. W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3373-3378.
- Nameroff T. J., Balistrieri L. S. y Murray J. W. (2002) Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochem. Cosmochim. Acta* **66**, 1139-1158.
- Nedrich S. M., Chappaz A., Hudson M. L., Brown S. S. y Burton Jr G. A. (2018) Biogeochemical controls on the speciation and aquatic toxicity of vanadium and other metals in sediments from a river reservoir. *Sci. Total Environ.* **612**, 313-320.
- Otero X. L., Huerta-Díaz M. A. y Macías F. (2003) Influence of a turbidite deposit on the extent of pyritization of iron, manganese and trace metals in sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California (Mexico). *Appl. Geochem.* **18**, 1149-1163.
- Otero X. L., Lucheta A. R., Ferreira T. O., Huerta-Díaz M. A. y Lambais M. R. (2014) Archaeal diversity and the extent of iron and manganese pyritization in sediments from a tropical mangrove creek (Cardoso Island, Brazil). *Estuar. Coast. Shelf S.* **146**, 1-13.
- Pagnanelli F., Moscardini E., Giuliano V. y Toro L. (2004) Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environ. Pollut.* **132**, 189-201.
- Poulton S. W., y Canfield D. E. (2011) Ferruginous conditions: a dominant feature of the ocean through Earth's history. *Elements* **7**, 107-112.

- Raiswell R., Buckley F., Berner R. A. y Anderson T. F. (1988) Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *J. Sediment. Res.* **58**, 812-819.
- Raiswell R. y Berner R. A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* **285**, 710-724.
- Rehder D. (2000) Vanadium nitrogenase. *J. Inorg. Biochem.* **80**, 133-136.
- Rickard D. (2012) *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks*. Elsevier: Amsterdam, 801 p.
- Sadiq M. (1988). Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment. *Mar. Chem.* **23**, 87-96.
- Scott C. y Lyons T. W. (2012) Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chem. Geol.* **324**, 19-27.
- Smrzka D., Zwicker J., Bach W., Feng D., Himmler T., Chen D. y Peckmann J. (2019) The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: A review. *Facies* **65**, 1-47.
- Stumm W., y Morgan J. J. (2012) *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, 1040 p.
- Tessier A., Rapin F. y Carignan R. (1985) Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 183-194.
- Tovar-Sanchez A. y Sañudo-Wilhelmy S. A. (2011) Influence of the Amazon River on dissolved and intra-cellular metal concentrations in *Trichodesmium* colonies along the western boundary of the sub-tropical North Atlantic Ocean. *Biogeosciences* **8**, 217-225.
- Tribovillard N., Algeo T. J., Lyons T. y Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.
- Turekian K. K. y Wedepohl K. H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* **72**, 175-192.
- Van der Weijden C. H., Middelburg J. J., De Lange G. J., Van der Sloot H. A., Hoede D. y Woittiez J. R. (1990) Profiles of the redox-sensitive trace elements As, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean). *Mar. Chem.* **31**, 171-186.
- Vessey C. J. (2019). Impacts of mineral surface reactions on aqueous vanadate attenuation. Tesis de Doctorado, Universidad de Saskatchewan.
- Vessey C. J. y Lindsay M. B. J. (2020). Aqueous vanadate removal by iron(II)-bearing phases under anoxic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 4006-4015. doi: 10.1021/acs.est.9b06250.
- Wang D. (2012) Redox chemistry of molybdenum in natural waters and its

- involvement in biological evolution. *Front. Microbiol.* **3**, 427.
- Wang D. y Sañudo Wilhelmy S. A. (2009) Vanadium speciation and cycling in coastal waters. *Mar. Chem.* **117**, 52-58.
- Wanty R. B. y Goldhaber M. B. (1992) Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1471–1483.
- Wehrli B. y Stumm W. (1989) Vanadyl in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 69–77.
- Wilhelm C. y Wild A. (1984). The variability of the photosynthetic unit in *Chlorella*. The effect of vanadium on photosynthesis productivity P-700 and cytochrome F in undiluted and homocontinuous cultures of *Chlorella fusca*. *J. Plant Physiol.* **115**, 115–124.
- Wu F., Owens J. D., Scholz F., Huang L., Li S., Riedinger N., Peterson L. C., German C. R. y Nielsen S. G. (2020) Sedimentary vanadium isotope signatures in low oxygen marine conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **284**, 134-155.
- Ye S., Laws E. A., Zhong S., Ding X. y Pang S. (2011) Sequestration of metals through association with pyrite in subtidal sediments of the Nanpaishui Estuary on the Western Bank of the Bohai Sea, China. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 934-941.
- Zheng Y., Anderson R. F., Van Geen A. y Kuwabara J. (2000) Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 4165-4178.
- Zhou C., Gaulier C., Luo M., Guo W., Baeyens W. y Gao Y. (2020). Fine scale measurements in Belgian coastal sediments reveal different mobilization mechanisms for cationic trace metals and oxyanions. *Environ. Int.* **145**, 106140. doi: 10.1016/j.envint.2020.106140.

CAPÍTULO 2

FLUJOS DE PIRITA Y HIERRO REACTIVO EN SEDIMENTOS PROFUNDOS (> 966 m) DEL GOLFO DE MÉXICO

2.1. Introducción

La materia orgánica (MO) producida por el fitoplancton en la zona eufótica de la columna de agua juega un papel esencial en los procesos diagenéticos que ocurren en los sedimentos marinos (e.g., [Berner, 1970](#); [Hoehler y Jørgensen, 2013](#)). Finalmente, una porción muy pequeña de esta MO (1–10%; [Kaplan et al., 1963](#); [Berner, 1970](#); [Tribovillard et al., 2006](#)) es depositada en sedimentos profundos (> 1000 m de profundidad del agua) donde posteriormente es oxidada por una serie de procesos biogeoquímicos cuyo orden de reacción generalmente se define por su respectiva energía libre ([Froelich et al., 1979](#); [Stumm y Morgan, 1981](#)). Durante la diagénesis, el primer aceptor de electrones es el oxígeno molecular, que está presente en la parte óxica del sedimento, aunque también podrían estar presentes en esta porción del sedimento bacterias sulfato-reductoras capaces de reducir el O_2 a H_2O (e.g., [Lefèvre et. al., 2016](#)). Las reacciones restantes ocurren en la porción anóxica del sedimento ([Berner, 1981](#); [Stumm y Morgan, 1981](#)) donde otros aceptores de electrones, como son nitrato (NO_3^-), óxido de manganeso (Mn), oxihidróxidos de hierro (Fe) y sulfato (SO_4^{2-}), continúan con el proceso de oxidación de la MO. Estas reacciones de oxidación-reducción crean cuatro zonas distintas dentro del sedimento ([Berner, 1981](#); [Canfield y Thamdrup, 2009](#)): (1) óxica, (2) anóxica no sulfídica, (3) anóxica-sulfídica y (4) metánica. Estas zonas son de gran importancia en el ciclo biogeoquímico global del Fe debido a la precipitación y disolución de los minerales de hierro presentes en los sedimentos. Generalmente, los oxihidróxidos de Fe se precipitan en la zona óxica de los sedimentos, creando importantes reservorios de este elemento, mientras que estos minerales se disuelven reductivamente en las zonas anóxicas, liberando Fe^{2+} al agua intersticial. En la zona anóxica-sulfídica, el ácido sulfhídrico (H_2S) que se produce como resultado de la reducción del sulfato reacciona con el Fe^{2+} , promoviendo la precipitación de monosulfuros de Fe y pirita. Sin embargo,

las zonas redox están expandidas en sedimentos de aguas profundas (Froelich et al., 1979) y predomina la respiración aeróbica (Burdige, 2007) mientras que la zona anóxica-sulfídica generalmente está ausente, excepto en micronichos reducidos (por ejemplo, Jørgensen, 1977; Stockdale et al., 2010; Lehto et al., 2014; Colin et al., 2017), o en microambientes donde las bacterias reductoras de sulfato siguen siendo viables en presencia de O_2 (e.g., Lefèvre et al., 2016). El hierro es esencial en el "redox wheel" Fe^{III} - Fe^{II} (Li et al., 2012), ya que actúa como un aceptor de electrones terminal para la MO en su estado oxidado. Es precisamente durante este proceso que el Fe interactúa con los ciclos biogeoquímicos del azufre (Berner 1970; Jørgensen et al., 2019), fósforo (Bjerrum y Canfield, 2002; Planavsky et al., 2010) y metales traza (Goldberg, 1954; Dzombak y Morel, 1990; Huerta-Díaz y Morse, 1992; Cooper y Morse, 1998).

Numerosos estudios han examinado el comportamiento del Fe en sedimentos costeros (e.g., Middelburg, 1991; Hurtgen et al., 1999; Wijsman et al., 2001a, b; Lyons et al., 2003; Díaz de Alba et al., 2016), incluidos los del Golfo de México (GoM; e.g., Huerta-Díaz y Morse, 1992), la cual es una de las zonas geográficas más estudiadas del mundo. Sin embargo, pocos estudios han evaluado el comportamiento del Fe reactivo en sedimentos profundos (e.g., Kasten et al., 1998; Wijsman et al., 2001a, b; Riedinger et al., 2005, 2014, 2017; März et al., 2008, 2018) y casi ninguno lo ha hecho en el GoM. La gran mayoría de los estudios anteriores se han centrado en los sedimentos costeros, en los que predominan los procesos de oxidación-reducción (e.g., formación de oxihidróxido de Fe y precipitación de pirita; Berner, 1970; Morse y Mackenzie, 1990). Adicionalmente, los procesos que conducen a la formación de pirita (Berner, 1970) son más importantes en sedimentos costeros que en sedimentos profundos, dada la presencia de MO refractaria y escasa en estos últimos. Además, la alta penetración del oxígeno en los sedimentos profundos (Fischer et al., 2009; D'Hondt et al., 2015) limita aunque no previene (e.g., Colin et al., 2017) la formación de sulfuros de hierro (Berner, 1970; Tribouillard et al., 2006; Hoehler y Jørgensen, 2013). El mineral pirita, el cual es el mineral de sulfuro de Fe predominante en los sedimentos profundos, es particularmente importante, ya que

los sulfuros volátiles en ácido (AVS) están esencialmente ausentes en estos ambientes sedimentarios (e.g., [Lin y Morse, 1991](#)).

Además del papel que juega el Fe en la productividad de los océanos y por extensión en el control de las concentraciones de CO₂ atmosférico en el presente y en el pasado geológico, este elemento es importante porque está conectado con los ciclos biogeoquímicos del C, N, P, S, O y Mn ([Raiswell y Canfield, 2012](#); [Kappler y Bryce, 2017](#); [Tagliabue et al., 2017](#)). Para comprender mejor el comportamiento geoquímico de la pirita sedimentaria y el enterramiento global y los flujos de hierro y azufre (oxidados y reducidos), es necesario estudiar la formación y los flujos de pirita y hierro reactivo en sedimentos profundos. Además, las direcciones y magnitudes de los flujos de materiales, particularmente los de Fe y S, deben establecerse para los cálculos de balance de masa y las evaluaciones de cómo los impactos antropogénicos y los procesos físicos (e.g., turbidita) afectan los ciclos geoquímicos de estos elementos. Finalmente, el uso del Fe reactivo como indicador paleo-redox puede mejorarse con la identificación adecuada de sus fuentes y sumideros. En general, el ciclo global del Fe comprende dos reservorios importantes ([Raiswell, 2006](#); [Raiswell et al., 2006](#)): la plataforma continental (< 1,000 m de profundidad del agua) y los sedimentos oceánicos profundos (> 1,000 m de profundidad del agua). En este estudio se cuantificaron los flujos sedimentarios de Fe para los sedimentos profundos del Golfo de México (GoM) con base en los procesos de sedimentación de la fracción sólida, específicamente en las fracciones operacionalmente definidas de pirita, soluble en HCl (fracción HCl) y reactiva (reactiva = pirita + HCl). Adicionalmente, se cuantificó el transporte de Fe sedimentario causado por la depositación de una turbidita para evaluar la importancia y los impactos potenciales de este mecanismo de transporte en las diferentes fracciones de Fe de los sedimentos profundos del GoM.

2.2. Área de estudio

El GoM ([Figura 2.1](#); 18–30 °N, 81–98° W) es una cuenca oceánica semicerrada contigua al Océano Atlántico oriental que cubre más de 1.5×10^6 km² y

está rodeada por ~6,100 km de costa con una profundidad máxima de ~3,800 m (Sheinbaum et al., 1997). El golfo se caracteriza por plataformas continentales poco profundas (< 180 m), que generalmente se extienden entre 100 y 200 km mar adentro y son estrechas en el oeste, moderadamente anchas en el norte y aún más anchas en el este (Love et al., 2013). El Escarpe de Campeche (CE) es una característica geomórfica particularmente importante del GoM que se extiende a lo largo de 600 km y comprende el borde norte de la plataforma continental de Yucatán (YCS), que muestra una pendiente pronunciada (5–85°) entre 1,000 y 3,300 m de profundidad del agua (McBee et al., 2017). Según Davies (1968) y Ostermeier (1995), la permeabilidad y porosidad de los sedimentos carbonatados, como los ubicados en el YCS y CE, favorecen los deslizamientos turbidíticos. Los sedimentos transportados por estos flujos generalmente se originan en áreas poco profundas y se caracterizan por una alta producción biológica y, por lo tanto, pueden presentar condiciones anóxicas (Buckley y Cranston, 1988). Desde el Pleistoceno hasta la actualidad, las corrientes de turbidez continúan representando una fuente importante de sedimentos y minerales para la llanura abisal del GoM (Davies, 1968; Lindsay et al., 1975; Paull et al., 2014). Con el tiempo, estas corrientes han producido profundos cañones, que probablemente se formaron en el período Cretácico superior pero que exhiben características que sugieren una erosión considerable en tiempos geológicos recientes (Lindsay et al., 1975).

La mayoría de las áreas costeras alrededor del GoM se caracterizan por un clima subtropical con temperaturas promedio y precipitaciones que oscilan entre 20 y 30 °C y entre 60 y 300 cm, respectivamente (Ward y Tunnell, 2017). La alta precipitación de la región crea una escorrentía con alto contenido de material particulado que ingresa al GoM a través de los principales ríos de la cuenca, como son el río Mississippi (210 mg L⁻¹; Canfield, 1997), Río Grande (1,950 mg L⁻¹; Canfield, 1997), y el sistema fluvial Grijalva-Usumacinta (70 mg L⁻¹; Rodríguez-Martínez et al., 2019), que dominan los sistemas de drenaje en las regiones norte, central y sur del golfo, respectivamente (Kumpf et al., 1999). Debido a estos aportes fluviales, existen tres ambientes de depósito principales en el GoM (Ward

y Tunnell, 2017): (1) los depósitos de carbonato frente a las costas de los estados mexicanos de Campeche, Yucatán y Quintana Roo; la costa noroccidental de Cuba; y la costa suroeste de Florida; (2) depósitos terrígenos en el golfo norte; y (3) depósitos terrígenos mixtos, de grano fino y carbonatados a lo largo de las costas de los estados mexicanos de Tamaulipas, Veracruz y Tabasco.

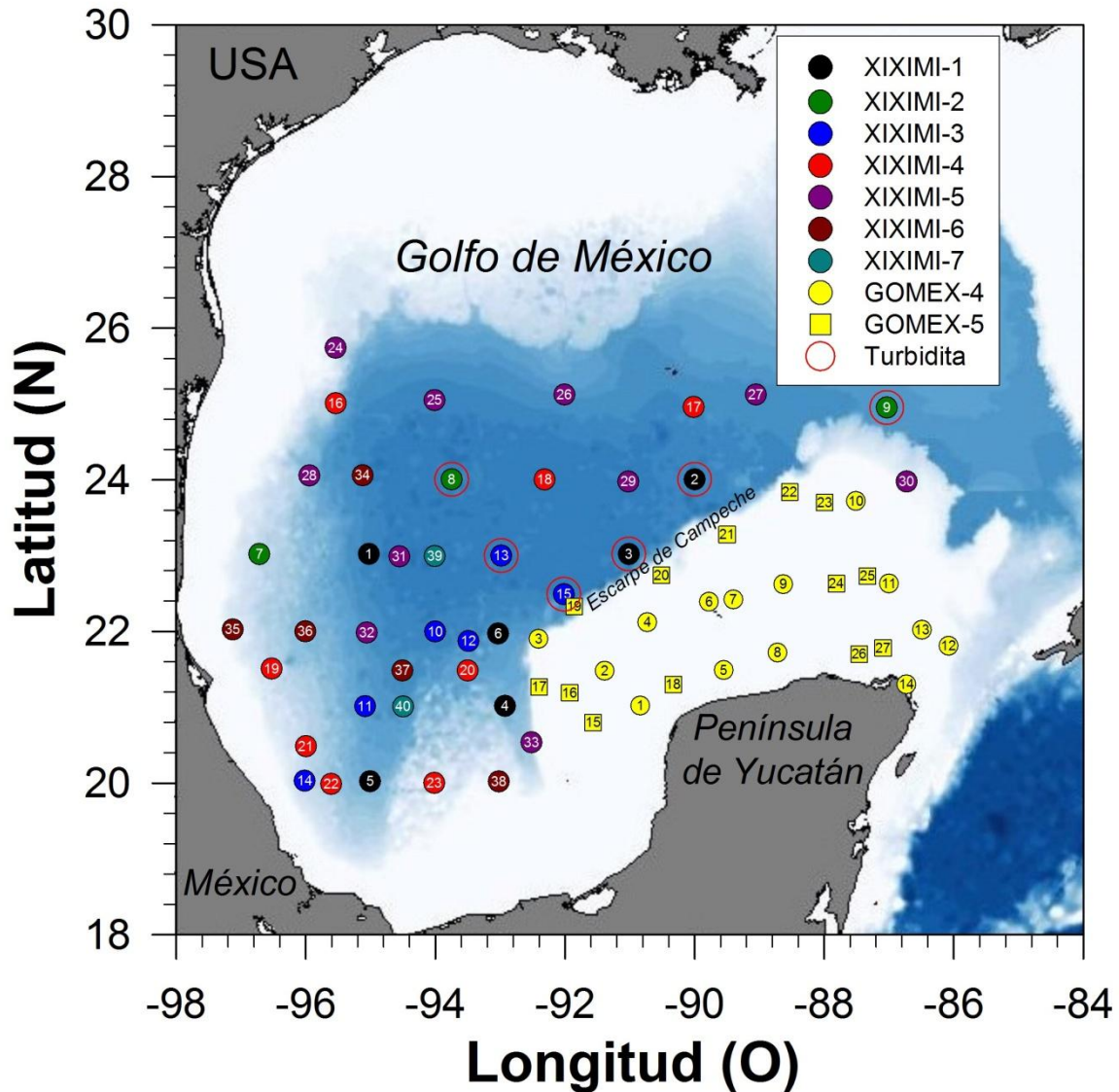


Figura 2.1. Localización de los 40 sitios de recolección de núcleos en los sedimentos profundos (> 966 m de profundidad del agua) del GoM durante los cruces oceanográficos GOMEX-4, GOMEX-5 y XIXIMI-1 a XIXIMI-7. Los círculos rojos alrededor de los símbolos del sitio representan los núcleos influenciados por las corrientes turbidíticas, y los círculos y cuadrados amarillos rellenos representan las 27 muestras superficiales de la plataforma continental de Yucatán. El área azul representa profundidades > 1,000 m de profundidad del agua. Modificado de [García-Orozco \(2019\)](#).

2.3. Materiales y métodos

Todo el procesamiento y análisis de las muestras se realizó con materiales plásticos que se lavaron con detergente Micro® al 2%, se enjuagaron una vez con agua del grifo y se enjuagaron nuevamente con agua desionizada. A continuación, los materiales plásticos se mantuvieron en una solución de HCl al 10% durante al menos 72 h y posteriormente se enjuagaron dos veces con agua desionizada grado Milli-Q (Millipore Corporation, Burlington, EE. UU.) para eliminar el exceso de ácido. Finalmente, las muestras se secaron en un horno de convección a 50 °C. Todos los reactivos eran de grado reactivo o superior.

2.3.1. Recolección de los núcleos

Se recolectaron un total de 40 núcleos sedimentarios a bordo del B/O Justo Sierra durante siete cruceros oceanográficos (XIXIMI-1 a XIXIMI-7) realizados entre noviembre de 2010 y agosto de 2019. Todos los núcleos de sedimentos se recolectaron a profundidades en el rango de 966–3,801 m usando nucleadores de tipo múltiple o caja ([Tabla 2.1a](#), [Figura 2.1](#)). Inmediatamente después de la recolección, los núcleos de sedimento se seccionaron a intervalos de 1 o 2 cm con una espátula de plástico para evitar la contaminación por metales. Cada sección de sedimento se almacenó en una bolsa de plástico Ziploc® etiquetada y se congeló a -4 °C hasta su análisis en el laboratorio. Teniendo en cuenta las profundidades a las que se recogieron los núcleos (> 966 m; [Tabla 2.1a](#)), es razonable suponer que la sedimentación se produjo en condiciones de buena oxigenación (e.g., [Rutgers van der Loeff, 1990](#); [Wenzhöfer et al., 2001](#); [Rowe et al., 2008](#); [D'Hondt et al., 2015](#)). De hecho, [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#) observaron evidencia de procesos de bioturbación en varios de los núcleos evaluados en este estudio, con profundidades de capas mixtas entre 2.4 y 24.3 cm. Adicionalmente, se recolectaron 27 muestras de sedimentos superficiales (< 250 m de profundidad de agua) con una draga Smith-McIntyre® del YCS ([Tabla 2.1b](#)) durante los cruceros oceanográficos GOMEX-04 (noviembre de 2015) y GOMEX-05 (septiembre de 2016), las cuales se realizaron a bordo del B/O Riviera Maya.

Tabla 2.1a. Localización de los núcleos sedimentarios recolectados con nucleadores de caja (BC) o multinucleadores de seis (MC6) u ocho (MC8) tubos durante los cruceros oceanográficos del XIXIMI 1 al XIXIMI-7 (X1 a X7).

Número	Núcleo	Tipo de nucleador	Latitud (N)	Longitud (W)	Fecha de recolección (mm/dd/yy)	Profundidad del agua (m)	Longitud del núcleo (cm)
1	X1-3	BC	23.0210	-95.0283	11/16/10	3535	28
2	X1-31	BC	24.0060	-90.0000	11/13/10	3727	21
3	X1-33	BC	23.0183	-91.0153	11/17/10	3801	27
4	X1-36	BC	21.0165	-92.9271	11/20/10	2873	25
5	X1-40	BC	20.0217	-95.0103	11/21/10	2831	34
6	X1-43	BC	21.9718	-93.0333	11/18/10	3546	28
7	X2-2	MC6	23.0185	-96.7197	07/03/11	1765	25
8	X2-10	MC6	24.0062	-93.7493	07/09/11	3753	21
9	X2-24	MC6	24.9532	-87.0333	07/06/11	3416	21
10	X3-7	MC6	21.9969	-94.0042	03/07/13	3559	21
11	X3-38	MC6	21.0125	-95.0862	03/09/13	3087	25
12	X3-43	MC6	21.8715	-93.4914	03/08/13	2960	17
13	X3-44	MC6	22.9977	-92.9853	03/04/13	3741	19
14	X3-46	MC6	20.0293	-96.0181	03/10/13	1739	26
15	X3-47	MC6	22.4889	-92.0179	03/03/13	3551	21
16	X4-1	BC	25.0089	-95.5391	08/28/15	2429	17
17	X4-7	BC	24.9604	-90.0146	08/31/15	3534	16
18	X4-14	BC	24.0044	-92.3166	09/05/15	3734	15
19	X4-31	MC6	21.5076	-96.5273	09/07/15	1549	39
20	X4-34	MC6	21.4842	-93.5027	09/12/15	3146	28
21	X4-40	MC6	20.4849	-95.9979	09/13/15	1930	28
22	X4-45	MC6	19.9870	-95.6090	09/16/15	2159	29
23	X4-47	MC6	20.0004	-94.0178	09/15/15	1342	27
24	X5-1	BC	25.7410	-95.5410	06/15/16	1355	25
25	X5-3	BC	25.0500	-94.0130	06/15/16	3685	25
26	X5-5	BC	25.1240	-92.0100	06/17/16	3513	23
27	X5-8	BC	25.1240	-89.0530	06/18/16	3477	17
28	X5-11	BC	24.0580	-95.9460	06/14/16	2298	20
29	X5-15	BC	23.9770	-91.0240	06/20/16	3708	17
30	X5-18	BC	23.9770	-86.7270	06/19/16	1242	15
31	X5-22	BC	22.9880	-94.5570	06/22/16	3717	25
32	X5-28	BC	21.9840	-95.0600	06/24/16	3721	25
33	X5-44	MC8	20.5360	-92.5170	06/11/16	2353	25
34	X6-12	MC8	24.0597	-95.1233	18/08/17	3508	40
35	X6-26	MC8	22.0247	-97.1269	18/08/17	966	30
36	X6-27	MC8	22.0003	-96.0064	31/08/17	2722	35
37	X6-33	MC8	21.4839	-94.5094	30/08/17	3431	30
38	X6-48	MC8	20.0206	-93.0228	27/08/17	1201	40
39	X7-29	MC8	22.9925	-94.0116	08/06/19	3564	20
40	X7-38	MC8	21.0082	-94.4980	08/06/19	2822	20

Tabla 2.1b. Localización de las muestras sedimentarias superficiales de la plataforma continental de Yucatán recolectadas durante los cruceros oceanográficos GOMEX-4 (G4) y GOMEX-5 (G5).

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

2.3.2. Procesamiento y análisis de muestras de sedimentos

El contenido de agua de los sedimentos profundos se calculó como la diferencia entre las masas húmeda y seca de cada muestra. Estas últimas se obtuvieron luego de colocar la muestra húmeda en un recipiente plástico y luego secarla en un horno de convección a 50 °C por 42 a 72 h. Las muestras secas se molieron en un mortero de ágata hasta alcanzar una consistencia de polvo fino. El contenido de agua se utilizó para calcular el peso seco equivalente (DW) de la muestra húmeda utilizada para la extracción de pirita sedimentaria.

La extracción de Fe asociado con las fracciones operativamente definidas de hierro extraíble con HCl y pirita se realizó de acuerdo con el método descrito por [Huerta-Díaz y Morse \(1990\)](#). Brevemente, se digirieron 2.5 g de peso seco equivalente de sedimento con 20 mL de HCl 1 N a temperatura ambiente y en agitación constante durante 16 h. En adelante, esta fracción se define como la fracción de Fe(III) extraída con HCl (Fe_{HCl}), según la convención establecida por [Laufer et al. \(2020\)](#). Esta fracción incluye Fe^{III} poco cristalino (e.g., ferrihidrita, lepidocrocita), Fe^{II} en forma de AVS ([Laufer et al., 2020](#)) y minerales de carbonato. Luego, el residuo de Fe_{HCl} se sometió a dos digestiones consecutivas con 30 mL de ácido fluorhídrico (HF) 10 M durante 1 y 16 h, respectivamente, para obtener la fracción de silicato. Las dos digestiones con HF se descartaron, ya que el Fe asociado a silicatos se considera “no lábil” durante los procesos de diagénesis temprana ([Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)). Posteriormente, el residuo resultante se digirió con 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) durante 1 h para obtener la fracción de pirita (Fe_{pyr}). Para evitar la contaminación cruzada, se incluyeron pasos de lavado entre las diferentes digestiones ácidas. No se utilizaron materiales de referencia certificados para estas extracciones, tal como se definen operativamente. Sin embargo, el análisis por quintuplicado de dos muestras de sedimentos diferentes mostró que la reproducibilidad del método era del 2-4% para la fracción Fe_{HCl} y del 4% para la fracción Fe_{pyr} .

El análisis de sulfuros de Fe se realizó utilizando muestras de sedimentos húmedos para evitar la oxidación de pirita durante el proceso de secado. Las concentraciones de iones de hierro en las fracciones Fe_{HCl} y Fe_{pyr} para las

muestras XIXIMI-1 a XIXIMI-4 se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica de 240 AA (AAS; Varian Inc., Crawley, Reino Unido). El contenido de Fe de las muestras recolectadas durante XIXIMI-5 a XIXIMI-7, GOMEX-04 y GOMEX-05 se determinó con un espectrofotómetro 220 AA (Agilent, Santa Clara, EE. UU.). En este estudio, la fracción reactiva (Fe_{reac}) se define como la suma de las fracciones Fe_{HCl} y Fe_{pyr} .

Una serie de estudios (e.g., [Raiswell et al., 1994](#); [Wijsmann et al., 2001a](#); [Poulton y Canfield, 2005](#)) han argumentado que el HCl puede disolver minerales de silicato no reactivos, que no forman parte del depósito de Fe reactivo, mientras que otros extractantes (e.g., ditionito de sodio) atacan solo las fases de oxihidróxido de Fe (e.g., [Raiswell et al., 1994](#)). Sin embargo, [Leventhal y Taylor \(1990\)](#) encontraron que las concentraciones de Fe obtenidas al digerir sedimentos con HCl 1 N durante 24 h a temperatura ambiente (Fe_{HCl}) eran equivalentes a las obtenidas con tratamientos con ditionito de sodio (Fe_{dith}), con razones promedio de $\text{Fe}_{\text{HCl}}/\text{Fe}_{\text{dith}}$ de 1.05 ± 0.40 . Las discrepancias en las concentraciones de Fe_{HCl} reportadas por otros autores (e.g., [Raiswell et al., 1994](#); [Wijsmann et al., 2001a](#); [Poulton y Canfield, 2005](#)) probablemente se puede atribuir a las diferencias en la relación solución/sólido utilizada en las diferentes digestiones con HCl. En este estudio, la relación fue de 40 mL g^{-1} , que es similar a la relación de 50 mL g^{-1} utilizada por [Leventhal y Taylor \(1990\)](#), pero 4 veces menor que la proporción de 160 mL g^{-1} utilizada por [Raiswell et al. \(1994\)](#) y [Wijsman et al. \(2001a\)](#), quienes obtuvieron relaciones $\text{Fe}_{\text{HCl}}/\text{Fe}_{\text{dith}}$ de 4.0 ± 4.8 y 12 ± 20 , respectivamente. Estas importantes diferencias en las proporciones solución/sólido probablemente dan como resultado recuperaciones notablemente diferentes de Fe unido a fases minerales de Fe reactivas y no reactivas. Además, según [Laufer et al. \(2020\)](#), el “hierro reactivo” debe definirse como el Fe^{III} termodinámicamente favorable para la reducción microbiana durante el proceso de diagénesis temprana en sedimentos marinos. Esta definición no concuerda completamente con el procedimiento de extracción desarrollado por [Poulton y Canfield \(2005\)](#), que ha sido ampliamente utilizado en estudios recientes. Este procedimiento de extracción se desarrolló con fines geológicos, ya que extrae Fe que es reactivo en escalas de tiempo

geológicas. [Laufer et al. \(2020\)](#) reportaron que sus extracciones de ascorbato de Fe se correlacionaron mejor con las obtenidas con digestiones de 1 h a 20 °C usando HCl 0.5 M que con las obtenidas con el método de [Poulton y Canfield \(2005\)](#). Además, el método de extracción de oxalato utilizado por estos autores para disolver el mineral magnetita, que generalmente está presente en bajas concentraciones, también puede disolver arcillas que contienen Fe ([Slotznick et al., 2020](#)). Finalmente, cabe destacar que el ditionito de sodio es capaz de disolver parcialmente la nontronita, mientras que el HCl frío disuelve este mineral solo ligeramente ([Raiswell et al., 1994](#); [Kostka y Luther, 1995](#)).

2.3.3. Cálculos

El tamaño del área geográfica en el GoM con profundidades > 1000 m se calculó como ~750,000 km² usando la herramienta *Polígono* del programa Google Earth Pro.

2.3.4. Cálculos de flujos de hierro en las diferentes fracciones geoquímicas

La tasa de acumulación de masa (MAR) de los sedimentos se calculó según [Dadey et al. \(2006\)](#) y [Yeager et al. \(2004\)](#) y se basó en nuestros datos de densidad aparente seca (suponiendo una densidad de sedimento de 2.65 g cm⁻³) y las tasas de sedimentación reportadas por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#) para 23 de los 40 núcleos incluidos en este estudio. Los flujos promedio de las diferentes fracciones de hierro (Fe_{HCl}, Fe_{pyr} y Fe_{reac}) para cada uno de los 23 núcleos se obtuvieron multiplicando las concentraciones medias de cada una de estas fracciones por sus correspondientes valores de MAR. Adicionalmente, las concentraciones libres de carbonatos se determinaron a partir de las concentraciones de CaCO₃ obtenidas con las ecuaciones desarrolladas para el GoM por [Garcia-Orozco et al. \(2020\)](#), con concentraciones totales de Ca y Al medidas por fluorescencia de rayos X (la explicación detallada del método se describirá en la siguiente sección). Luego de obtener las concentraciones de CaCO₃, se estimaron las concentraciones libres de carbonato de las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como Fe_{HCl}, Fe_{pyr} y Fe_{reac}.

2.3.5. Cálculo de concentraciones libres de carbonato en sedimentos

Las concentraciones libres de carbonato se calcularon a partir de las concentraciones de CaCO_3 (C_i , mmol g^{-1}) obtenidas con la ecuación desarrollada por [García-Orozco et al. \(2020\)](#) para el Golfo de México:

$$C_i = \frac{Ca_{\text{auth}} + a}{m} \quad (2.1)$$

donde los valores de la pendiente (m) y el intercepto en Y (a) son 0.972 ± 0.014 y 0.403 ± 0.093 , respectivamente ([García-Orozco et al., 2020](#)). Las concentraciones de calcio autógeno (Ca_{auth}) se pueden calcular según la ecuación:

$$Ca_{\text{auth}} = Ca_{\text{tot}} - \left(\frac{Ca_{\text{tot}}}{Al_{\text{tot}}} \right)_{\text{bkg}} \times Al_{\text{tot}} \quad (2.2)$$

En esta ecuación, las concentraciones de calcio total (Ca_{tot}) y aluminio (Al_{tot}) en las muestras de sedimento se obtuvieron por fluorescencia de rayos X siguiendo las recomendaciones de [Mejía-Piña et al. \(2016\)](#). La relación de $(Ca_{\text{tot}}/Al_{\text{tot}})_{\text{bkg}}$ de las concentraciones de fondo se obtuvo de [Turekian y Wedepohl \(1961\)](#) y [Li y Schoonmaker \(2005\)](#). Luego de obtener las concentraciones de CaCO_3 , se estimaron las concentraciones libres de carbonatos para cada fracción geoquímica considerada en este estudio.

2.3.6. Cálculo del transporte de masa de hierro y azufre por turbiditas

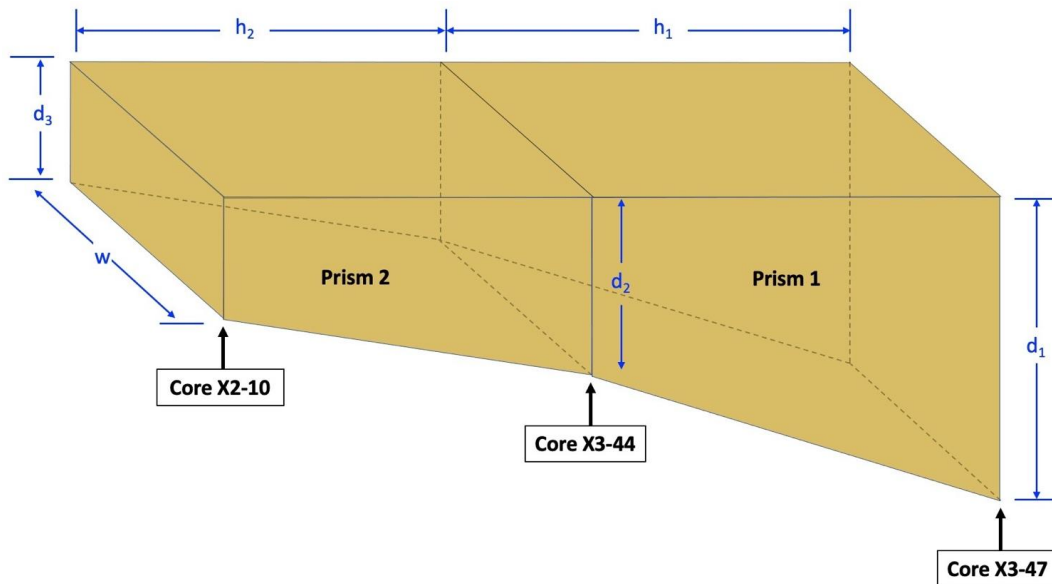


Figura 2.2. Longitudes, distancias y núcleos utilizados para calcular los volúmenes de sedimentos que componen los Prismas 1 y 2.

Los volúmenes de los prismas 1 y 2 (V_1 y V_2 , respectivamente) se pueden calcular con la ecuación 2.3 y 2.4:

$$V_1 = w_i \left[\frac{h_1}{2} (d_1 + d_2) \right] \quad (2.3)$$

$$V_2 = w_i \left[\frac{h_2}{2} (d_2 + d_3) \right] \quad (2.4)$$

donde d_1 , d_2 y d_3 son las profundidades de los sedimentos bajo la influencia de la turbidita en los transectos formados por los núcleos X3-47, X3-44 y X2-10, respectivamente; h_1 y h_2 son las distancias de los núcleos X3-47 a X3-44 y X3-44 a X2-10, respectivamente, y w_i es el ancho de turbidita (Figura 2.2; Tabla 2.2). Los valores de este ancho se consideraron $w_{25} = 25$ km (Kraal et al., 2019), $w_{75} = 75$ km (Yücel et al., 2010), o $w_{100} = 100$ km (Elmore et al., 1979). Una vez obtenidos los volúmenes de los prismas, las masas (Tg) de las fracciones geoquímicas definidas operativamente Fe_{pyr} , S_{pyr} y Fe_{HCl} se obtuvieron de la siguiente manera:

$$Fe_{pyr} = \left[V_1 (Avg_1 Fe_{pyr} - Bkg_{pyr}) + V_2 (Avg_2 Fe_{pyr} - Bkg_{pyr}) \right] (DBD)(MW_{Fe}) \quad (2.5)$$

$$S_{pyr} = \left[V_1 (Avg_1 S_{pyr} - Bkg_S) + V_2 (Avg_2 S_{pyr} - Bkg_S) \right] (DBD)(MW_S) \quad (2.6)$$

$$Fe_{HCl} = \left[V_1 (Avg_1 Fe_{HCl} - Bkg_{HCl}) + V_2 (Avg_2 Fe_{HCl} - Bkg_{HCl}) \right] (DBD)(MW_{Fe}) \quad (2.7)$$

donde cada variable se describe en la Tabla 2.2 y la densidad aparente seca (DBD) corresponde al valor promedio que se muestra en la Tabla 2.5. Los valores promedio de las fracciones geoquímicas Fe_{pyr} , S_{pyr} y Fe_{HCl} para cada prisma se calcularon con base en las concentraciones promedio influenciadas por la turbidita para los núcleos X3-47 y X3-44 (Prisma 1), y X3-44 y X2-10 (Prisma 2). Para cada una de las fracciones geoquímicas, estos valores se compensaron con las concentraciones de fondo Bkg_{pyr} , Bkg_{HCl} y Bkg_S , que se calcularon con base en las concentraciones promedio de Fe_{pyr} , S_{pyr} y Fe_{HCl} no afectadas por la turbidita para núcleos X3-44 y X2-10. El núcleo X3-47 no se utilizó en este cálculo, ya que la turbidita afectó toda su longitud. Se obtuvieron valores positivos con la Ec. 2.5 y 2.6, indicando aportes de masa adicionales de Fe_{pyr} y S_{pyr} , mientras que los valores negativos obtenidos con la ecuación 2.7 sugieren la existencia de un déficit, lo cual se explicará con más detalladamente en la Sección 2.4.3.

Tabla 2.2. Variables utilizadas en las ecuaciones 4–8.

Variable	Descripción	Unidad	Valor
Bkg _{pyr}	Valor de fondo de Fe _{pyr}	mol g ⁻¹	(1.08 ± 0.70)x10 ⁻⁶
Bkg _{HCl}	Valor de fondo de Fe _{HCl}	mol g ⁻¹	(39.0 ± 7.4)x10 ⁻⁶
Bkg _S	Valor de fondo de S _{pyr}	mol g ⁻¹	(2.2 ± 1.4)x10 ⁻⁶
d ₁	Profundidad del perfil 1 (X3-47)	m	0.20
d ₂	Profundidad del perfil 2 (X3-44)	m	0.08
d ₃	Profundidad del perfil 3 (X2-10)	m	0.03
Avg ₁ -Fe _{pyr}	Concentración promedio de Fe _{pyr} en prisma 1	mol g ⁻¹	(2.98 ± 0.71)x10 ⁻⁶
Avg ₁ -S _{pyr}	Concentración promedio de S _{pyr} en prisma 1	mol g ⁻¹	(6.0 ± 1.4)x10 ⁻⁶
Avg ₂ -Fe _{pyr}	Concentración promedio de Fe _{pyr} en prisma 2	mol g ⁻¹	(2.2 ± 1.0)x10 ⁻⁶
Avg ₂ -S _{pyr}	Concentración promedio de S _{pyr} en prisma 2	mol g ⁻¹	(4.3 ± 2.1)x10 ⁻⁶
Avg ₁ -Fe _{HCl}	Concentración promedio de Fe _{HCl} en prisma 1	mol g ⁻¹	(0.7 ± 2.2)x10 ⁻⁶
Avg ₂ -Fe _{HCl}	Concentración promedio de Fe _{HCl} en prisma 2	mol g ⁻¹	(1.1 ± 3.0)x10 ⁻⁶
h ₁	Distancia desde la estación X3-47 a la estación X3-44	m	120x10 ³
h ₂	Distancia desde la estación X3-44 a la estación X2-10	m	144x10 ³
MW _{Fe}	Peso molecular del hierro	g mol ⁻¹	55.84
MW _S	Peso molecular del azufre	g mol ⁻¹	32.06
DBD	Densidad seca aparente del sedimento	g m ⁻³	(0.619 ± 0.52)x10 ⁶
W ₂₅	Ancho de turbidita según Kraal et al. (2019)	m	25x10 ³
W ₇₅	Ancho de turbidita según Yücel et al. (2010)	m	75x10 ³
W ₁₀₀	Ancho de turbidita según Elmore et al. (1979)	m	100x10 ³

2.3.7. Análisis estadístico

Para establecer la existencia de valores de alto ruido (anómalos) se utilizó la ecuación propuesta por [Santamaría-del-Ángel et al. \(2019\)](#) para calcular las anomalías estandarizadas (Z):

$$Z = \frac{(x_i - \bar{X})}{SD_x} \quad (2.7)$$

en donde x_i representa cada dato individual de cada variable, $\bar{X}$ representa el promedio y SD_x su desviación estándar. De esta manera, un valor de $Z = 0$

representa que el dato tiene un valor igual al promedio, mientras que un valor de -1 o 1, representa valores que están una desviación estándar por debajo o por arriba del valor promedio, respectivamente. Cabe mencionar que esta estandarización nos permitirá transformar nuestros datos de manera segura (conservando su variabilidad) y sin afectar su distribución original ([Santamaría-del-Ángel et al., 2011](#)).

2.4. Resultados y discusión

[García-Orozco \(2019\)](#) reportó que seis de los 40 núcleos recolectados en el GoM mostraron concentraciones de Fe_{MR} ([Figura 2.3a](#)) y Fe_{pyr} ([Figura 2.3b](#)) y especialmente valores de grados de piritización (DOP; [Figura 2.3c](#)) que eran completamente ($91.6 \pm 8.0\%$ a $94.0 \pm 1.6\%$; X1-31, X1-33 y X3-47) o parcialmente ($27 \pm 40\%$ a $58 \pm 45\%$; X2-10, X2-24 y X3-44) diferente de los valores de DOP comúnmente obtenidos en los núcleos restantes ($3.1 \pm 2.8\%$). Ya que según [Berner \(1970\)](#), el DOP expresa el porcentaje de Fe reactivo que se encuentra en forma de pirita (Fe_{pyr}) en relación a la fracción reactiva total ($\text{Fe}_{\text{reac}} = \text{Fe}_{\text{MR}} + \text{Fe}_{\text{pyr}}$). Con base en esta observación, de ahora en adelante, los resultados de las fracciones geoquímicas Fe_{MR} y Fe_{pyr} solo incluirán los de los 34 núcleos "normales". Los resultados "atípicos" para los otros seis núcleos se discutirán en la [Sección 2.4.3](#). Estos núcleos "atípicos" descritos por [García-Orozco \(2019\)](#) serán de aquí en adelante considerados como valores de alto ruido o anómalos, los cuales presentaron valores de Z de 2.1, 2.0, 1.8, 2.1, 2.1, 2.2 para los núcleos X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44 y X3-47, respectivamente. Aunque estos valores de Z se encuentran por debajo de 3, valor considerado como de alto ruido siguiendo la convención del 6 σ ([Brook, 2017](#)), valores que se encuentren aproximadamente dos desviaciones estándar por arriba del promedio se seguirán considerando como anomalías.

2.4.1. Fracciones HCl y pirita

Los valores promedio de Fe_{HCl} ($\pm$ SD; [Tabla 2.3](#)) para los núcleos de sedimentos "normales" variaron de $26 \pm 17 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-3) a $153 \pm 11 \mu\text{mol g}^{-1}$

(X5-5), con una concentración promedio de $79 \pm 43 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 702$; [García-Orozco, 2019](#)). Los sedimentos superficiales del YCS presentaron una concentración promedio de Fe_{HCl} ($20 \pm 33 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Tabla 2.3](#)) que fue considerablemente menor que el valor promedio de los sedimentos profundos del GoM ($79 \pm 43 \mu\text{mol g}^{-1}$), como se esperaba en sedimentos con alto contenido de carbonato (18.9–96.7%, promedio de $60 \pm 31\%$; [García-Orozco et al., 2020](#)), que actúa como diluyente de sedimentos. Sin embargo, la concentración promedio de Fe_{HCl} libre de carbonato de $(2.1 \pm 2.4) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ obtenida para los sedimentos YCS es mucho más alta que la de los sedimentos profundos del GoM ($110 \pm 61 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Tabla 2.3](#)). Además, los perfiles de núcleos "anómalos" mostraron concentraciones de Fe_{HCl} extremadamente bajas que oscilaban entre 0.149 ± 0.025 y $1.8 \pm 3.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ (promedio de $0.63 \pm 2.03 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Tabla 2.3](#)), mientras que las profundidades del perfil con valores "típicos" mostraron concentraciones ($74 \pm 59 \mu\text{mol g}^{-1}$) más similares a las obtenidas para los núcleos restantes del GoM ($79 \pm 43 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Las concentraciones de Fe_{HCl} se mantuvieron relativamente constantes en función de la profundidad, y los sedimentos YCS y algunos núcleos de sedimentos que se recolectaron a profundidades $> 3,400$ m generalmente mostraron los valores más bajos ([Figura 2.3a](#)). Es importante señalar que las concentraciones de Fe_{HCl} en algunas muestras profundas diferían de lo esperado, dado que se supone que las concentraciones permanecen relativamente constantes con la profundidad (e.g., [Lin y Morse, 1991](#)), ya que los procesos de formación de pirita no son importantes en sedimentos pelágicos.

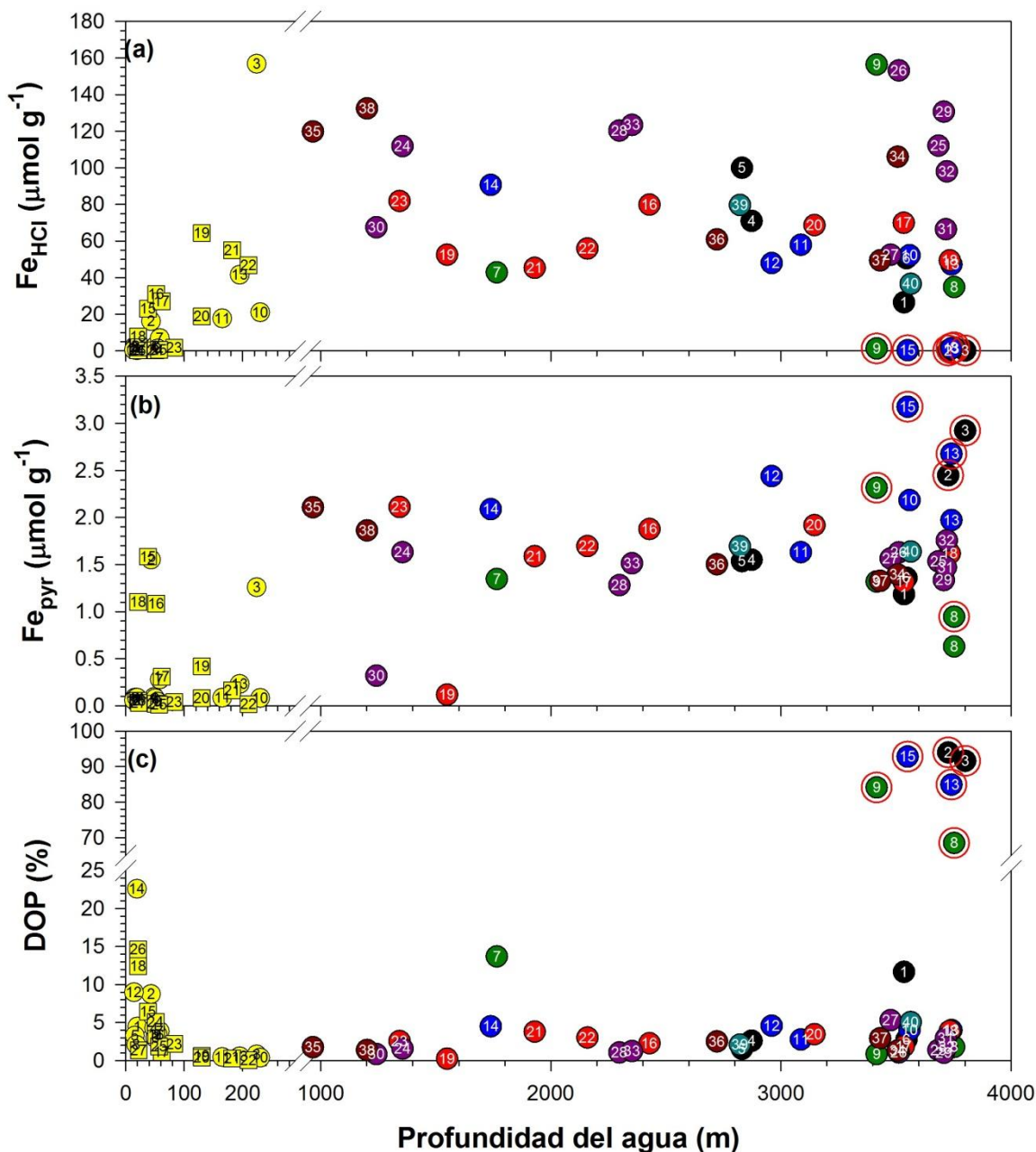


Figura 2.3. Valores promedio para los 40 núcleos sedimentarios del Golfo de México (GoM) y valores únicos para las 27 muestras superficiales de la plataforma continental de Yucatán para (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP) en función de la profundidad del agua en el GoM. Los círculos rojos alrededor de los símbolos representan los valores promedio de la porción del núcleo influenciada por las corrientes turbidíticas. Modificado de [García-Orozco \(2019\)](#).

Tabla 2.3. Grados de piritización promedio (DOP) y concentraciones de Fe en las fracciones geoquímicas HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}) con y sin normalización en una base libre de carbonatos para los 40 núcleos sedimentarios considerados en este estudio. El promedio general (702 muestras) y el rango de valores se calcularon sin incluir los seis núcleos influenciados por turbiditas (marcados con un asterisco). Los valores para los tres núcleos de sedimentos parcialmente influenciados por eventos turbidíticos (X2-10, X2-24 y X3-44) se separaron en total (W) y con (T) y sin (NT) influencia de turbidita. También se incluyen los valores promedio de las 27 muestras superficiales recolectadas en la plataforma continental de Yucatán. Modificado de [García-Orozco \(2019\)](#).

Núcleo	Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	Libres de carbonatos			DOP (%)
				Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	
	(μmol g ⁻¹)			(μmol g ⁻¹)			
Sedimentos profundos del Golfo de México							
X1-3	26 ± 17	1.19 ± 0.39	28 ± 17	33 ± 20	1.75 ± 0.36	35 ± 20	12 ± 16
X1-31*	0.149 ± 0.025	2.45 ± 0.72	2.60 ± 0.72	0.262 ± 0.047	4.06 ± 0.82	4.32 ± 0.83	94.0 ± 1.6
X1-33*	0.20 ± 0.17	2.9 ± 1.4	3.1 ± 1.3	0.34 ± 0.26	5.4 ± 3.1	5.7 ± 3.0	91.6 ± 8.0
X1-36	71 ± 20	1.55 ± 0.75	73 ± 20	90 ± 25	2.20 ± 0.95	93 ± 24	2.6 ± 2.0
X1-40	100 ± 15	1.54 ± 0.20	102 ± 15	117 ± 16	1.79 ± 0.22	118 ± 16	1.53 ± 0.22
X1-43	51 ± 13	1.36 ± 0.46	52 ± 13	68 ± 17	1.82 ± 0.62	69 ± 17	2.8 ± 1.5
X2-2	43 ± 19	1.35 ± 0.44	44 ± 19	49 ± 26	1.63 ± 0.57	51 ± 26	14 ± 29
X2-10-W*	22 ± 17	0.75 ± 0.35	23 ± 17	31 ± 24	1.06 ± 0.50	32 ± 24	27 ± 40
X2-10-T*	1.8 ± 3.8	0.95 ± 0.48	2.8 ± 3.7	2.5 ± 5.2	1.36 ± 0.70	3.9 ± 5.1	68 ± 36
X2-10-NT*	34.9 ± 4.6	0.63 ± 0.19	35.5 ± 4.6	49.5 ± 6.6	0.88 ± 0.22	50.4 ± 6.5	1.78 ± 0.54
X2-24-W*	61 ± 82	1.9 ± 1.3	63 ± 81	65 ± 85	3.2 ± 2.8	69 ± 83	52 ± 48
X2-24-T*	1.3 ± 3.3	2.3 ± 1.6	3.6 ± 3.0	2.1 ± 5.5	4.3 ± 3.2	6.4 ± 5.2	84 ± 31
X2-24-NT*	156 ± 40	1.32 ± 0.25	158 ± 40	167 ± 26	1.42 ± 0.18	168 ± 26	0.85 ± 0.13
X3-7	52.2 ± 7.3	2.18 ± 0.40	54.4 ± 7.5	69.2 ± 7.7	2.90 ± 0.52	72.1 ± 7.9	4.04 ± 0.70
X3-38	57.9 ± 7.3	1.63 ± 0.21	59.6 ± 7.4	74.3 ± 9.3	2.09 ± 0.26	76.4 ± 9.4	2.77 ± 0.41
X3-43	48.0 ± 8.1	2.4 ± 1.9	50.4 ± 9.4	64 ± 10	3.2 ± 2.5	67 ± 12	4.6 ± 2.6
X3-44-W*	17 ± 23	2.44 ± 0.60	19 ± 22	23 ± 31	3.42 ± 0.89	26 ± 30	58 ± 45
X3-44-T*	1.4 ± 3.5	2.68 ± 0.57	4.1 ± 3.4	2.0 ± 5.0	3.78 ± 0.82	5.8 ± 4.7	85 ± 27
X3-44-NT*	47.3 ± 3.7	1.97 ± 0.36	49.2 ± 3.9	64.3 ± 3.8	2.69 ± 0.49	6.7 ± 4.1	4.00 ± 0.59
X3-46	(0.9 ± 1.5)x10 ²	2.09 ± 0.48	(0.9 ± 1.5)x10 ²	70 ± 22	2.48 ± 0.55	73 ± 22	4.5 ± 4.6

Tabla 2.3. Cont.

Núcleo	Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	Libres de carbonatos			DOP (%)
				Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	
	(μmol g ⁻¹)			(μmol g ⁻¹)			
X3-47*	0.30 ± 0.75	3.17 ± 0.74	3.47 ± 0.69	0.4 ± 1.1	4.9 ± 1.3	5.3 ± 1.2	93 ± 16
X4-1	79.9 ± 7.0	1.88 ± 0.51	81.8 ± 7.3	93.8 ± 9.0	2.21 ± 0.62	96.0 ± 9.4	2.28 ± 0.52
X4-7	70 ± 12	1.32 ± 0.31	71 ± 13	109 ± 17	2.04 ± 0.46	111 ± 18	1.86 ± 0.39
X4-14	49 ± 25	1.62 ± 0.54	51 ± 25	76 ± 40	2.46 ± 0.88	78 ± 41	3.9 ± 2.4
X4-31	53 ± 12	0.117 ± 0.088	53 ± 12	67 ± 15	0.15 ± 0.12	67 ± 15	0.24 ± 0.22
X4-34	69 ± 26	1.92 ± 0.60	71 ± 26	98 ± 42	2.7 ± 1.0	101 ± 42	3.5 ± 2.8
X4-40	45 ± 14	1.59 ± 0.32	47 ± 14	59 ± 18	2.06 ± 0.42	61 ± 17	3.8 ± 1.9
X4-45	56 ± 14	1.70 ± 0.48	58 ± 14	71 ± 17	2.17 ± 0.60	73 ± 17	3.02 ± 0.82
X4-47	82 ± 12	2.11 ± 0.35	84 ± 12	95 ± 14	2.45 ± 0.42	98 ± 14	2.56 ± 0.57
X5-1	112 ± 46	1.63 ± 0.26	113 ± 46	133 ± 57	1.94 ± 0.32	135 ± 57	1.56 ± 0.40
X5-3	112 ± 20	1.53 ± 0.37	114 ± 20	152 ± 54	2.03 ± 0.50	154 ± 54	1.38 ± 0.40
X5-5	153 ± 11	1.63 ± 0.29	155 ± 11	211 ± 14	2.24 ± 0.40	213 ± 14	1.05 ± 0.17
X5-8	52 ± 38	1.56 ± 0.33	54 ± 38	75 ± 55	2.22 ± 0.48	77 ± 56	5.3 ± 5.8
X5-11	120 ± 19	1.28 ± 0.38	122 ± 19	143 ± 23	1.53 ± 0.46	145 ± 23	1.06 ± 0.29
X5-15	131 ± 22	1.33 ± 0.30	132 ± 22	245 ± 24	2.52 ± 0.54	248 ± 24	1.03 ± 0.25
X5-18	68 ± 31	0.32 ± 0.11	68 ± 31	287 ± 133	1.34 ± 0.48	288 ± 133	0.8 ± 1.1
X5-22	66 ± 42	1.47 ± 0.35	68 ± 42	96 ± 63	2.11 ± 0.57	98 ± 64	2.9 ± 1.9
X5-28	98 ± 12	1.76 ± 0.35	100 ± 12	133 ± 17	2.38 ± 0.49	135 ± 17	1.78 ± 0.38
X5-44	123 ± 25	1.51 ± 0.49	125 ± 25	155 ± 31	1.90 ± 0.62	157 ± 31	1.25 ± 0.42
X6-12	106.0 ± 8.8	1.39 ± 0.41	107.4 ± 8.7	128 ± 11	1.68 ± 0.50	129 ± 10	1.31 ± 0.42
X6-26	120 ± 18	2.11 ± 0.50	122 ± 18	125 ± 21	2.09 ± 0.43	127 ± 21	1.75 ± 0.42
X6-27	61 ± 22	1.50 ± 0.47	62 ± 22	74 ± 28	1.84 ± 0.59	76 ± 28	2.51 ± 0.84
X6-33	49 ± 27	1.33 ± 0.33	51 ± 28	61 ± 30	1.67 ± 0.37	63 ± 30	2.92 ± 0.74
X6-48	132 ± 18	1.86 ± 0.45	134 ± 18	148 ± 20	2.08 ± 0.50	150 ± 20	1.39 ± 0.26
X7-29	37 ± 11	1.64 ± 0.37	38 ± 11	47 ± 14	2.12 ± 0.47	49 ± 14	5.1 ± 3.5
X7-38	79.7 ± 5.5	1.69 ± 0.21	81.4 ± 5.6	91.8 ± 6.7	1.95 ± 0.26	93.7 ± 6.8	2.08 ± 0.24

Tabla 2.3. Cont.

Núcleo	Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	Libres de carbonatos			DOP (%)
				Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	
	(μmol g ⁻¹)			(μmol g ⁻¹)			
Promedio	79 ± 43	1.54 ± 0.65	81 ± 43	110 ± 61	1.98 ± 0.90	112 ± 61	3.1 ± 2.8
Mínimo	26 ± 17	0.117 ± 0.088	28 ± 17	33 ± 20	0.15 ± 0.12	35 ± 20	0.24 ±0.22
Máximo	153 ± 11	2.4 ± 1.9	155 ± 11	287 ± 133	3.2 ± 2.5	288 ± 133	14 ± 29
Plataforma continental de Yucatán							
Promedio	20 ± 33	0.33 ± 0.50	21 ± 33	(2.1 ± 2.4)x10 ²	4.2 ± 7.3	(2.2 ± 2.5)x10 ²	4.3 ± 5.2
Mínimo	0.29	0.011	0.37	3.5	0.19	4.1	0.040
Máximo	157	1.6	158	814	32	819	23

Una explicación razonable para obtener concentraciones detectables de Fe_{pyr} en sedimentos profundos del GoM es que los procesos de formación de pirita tienen lugar en microambientes localizados dentro de la columna sedimentaria (e.g., [Jørgensen, 1977](#); [Davison, 1991](#); [Raiswell et al., 1993](#)). Los procesos de reducción de Fe(III) y sulfato que producen sulfuros de Fe generalmente están ausentes en los sedimentos a las profundidades del agua consideradas en este estudio u ocurren a mayores profundidades de sedimentos (e.g., [Rutgers van der Loeff, 1990](#); [Wenzhöfer et al., 2001](#); [Rowe et al., 2008](#); [D'Hondt et al., 2015](#)). Además, [Lin y Morse \(1991\)](#) observaron que en los sedimentos del GoM ubicados a profundidades de agua > 600 m, los gradientes de concentración en los perfiles de sulfato y las concentraciones de AVS ($< 5 \mu\text{mol g}^{-1}$) eran bastante bajos. Otra posibilidad es que las bacterias de reducción de sulfato capaces de reducir el O_2 a H_2O también puedan estar presentes en la porción óxica de los sedimentos profundos (e.g., [Lefèvre et al., 2016](#)). Alternativamente, también es posible que la presencia de bajas concentraciones de Fe_{pyr} en los sedimentos profundos del GoM sean consecuencia de la dispersión de nanopartículas de pirita (< 200 nm de tamaño) producidas a través de la actividad hidrotermal o eventos de turbidita, que pueden transportarse a largas distancias. ([Yücel et al., 2011](#)), o por la presencia de pequeñas cantidades de hidrocarburos en los sedimentos del GoM que pueden actuar como MO lábil (e.g., [Orcutt et al., 2010](#); [Hoehler y Jørgensen, 2013](#); [Krake et al., 2022](#)).

La concentración promedio de Fe_{pyr} de los sedimentos profundos "normales" del GoM fue de $1.54 \pm 0.65 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 702$) y varió de 0.117 ± 0.088 a $2.4 \pm 1.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ (núcleos X4-31 y X3-43, respectivamente; [Tabla 2.3](#); [García-Orozco, 2019](#)). Cabe destacar que la concentración promedio de pirita en los sedimentos de nuestra área de estudio es extremadamente baja, como se esperaba para sedimentos profundos con bajas concentraciones de carbono orgánico (C_{org}) ([García-Orozco et al., 2020](#)). La concentración atípica promedio de Fe_{pyr} en los núcleos anómalos ($2.6 \pm 1.1 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 62$) fue ligeramente superior al valor medio obtenido para las secciones del núcleo no afectadas por el evento turbidítico ($1.15 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 17$) y el valor promedio de los 34 núcleos de

GoM "normales" ($1.54 \pm 0.65 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 702$; [Tabla 2.3](#)). En el caso de los sedimentos YCS, la concentración promedio de Fe_{pyr} fue de $0.33 \pm 0.50 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 27$), aunque su valor libre de carbonatos ($4.2 \pm 7.3 \mu\text{mol g}^{-1}$) fue mayor que el promedio obtenido para los sedimentos profundos del GoM, reflejando nuevamente la dilución de sedimentos por carbonatos.

Finalmente, las concentraciones de Fe_{pyr} fueron menores en los sedimentos someros del YCS y permanecieron relativamente constantes en los sedimentos profundos ([Figura 2.3b](#)). Sin embargo, algunos núcleos mostraron concentraciones ligeramente más altas a profundidades $> 3,400 \text{ m}$ ([Figura 2.3b](#)), en contraste con lo esperado para este tipo de sedimento en el que las concentraciones deberían disminuir o permanecer constantes a medida que aumenta la profundidad del agua (e.g., [Lin y Morse, 1991](#)) dadas las reducciones tanto en la calidad como en las contribuciones de OM (e.g., [Canfield, 1991](#); [Burdige, 2006](#)). Estos valores ligeramente elevados de Fe_{pyr} concuerdan con los valores más bajos de Fe_{HCl} observados ([Figura 2.3a](#)).

2.4.2. Flujos de Fe de las diferentes fracciones geoquímicas

Los flujos de Fe_{HCl} variaron de $(1.84 \pm 0.26) \times 10^2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$ en el núcleo X3-7 a $(15.8 \pm 2.4) \times 10^2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$ en el núcleo X6-26, con un valor promedio de $(6.1 \pm 4.7) \times 10^2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$, mientras que los flujos de Fe_{pyr} oscilaron entre $0.84 \pm 0.63 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$ en el núcleo X4-31 y $29.3 \pm 9.1 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$ en el núcleo X4-34, con un valor promedio de $11.3 \pm 7.5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$ que fue ~ 50 veces menor que el obtenido para el fracción Fe_{HCl} ([Tabla 2.4](#)). El valor promedio de la fracción reactiva ($\text{Fe}_{\text{reac}} = \text{Fe}_{\text{HCl}} + \text{Fe}_{\text{pyr}}$) fue $(6.2 \pm 4.8) \times 10^2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$, con flujos que oscilaron entre $(1.92 \pm 0.26) \times 10^2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$ en el núcleo X3-7 y $(16.0 \pm 2.4) \times 10^2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$ en el núcleo X6-26 ([Tabla 2.4](#)). El valor promedio de flujos de Fe_{pyr} de $11 \pm 10 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ (0.84 ± 0.63 a $27.7 \pm 6.6 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$, $n = 7$) obtenido a profundidades de agua entre 1,000 y 2,000 m (núcleos X3-46, X4-31, X4-40, X5-1, X5-18, X6-26 y X6-48; [Tablas 2.1a, 2.4](#)) es similar al valor reportado por [Lin y Morse \(1991\)](#); $8.0 \pm 7.9 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$; con un rango de 2.54 a $21.5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ k y}^{-1}$, $n = 5$) para el mismo rango de profundidad en el GoM. Si

asumimos que las tasas de acumulación promedio en la [Tabla 2.4](#) son representativas de la región de aguas profundas del GoM, que abarca $\sim 750,000$ km² (área azul en la [Figura 2.1](#)), 0.0047 ± 0.0031 Tg de Fe_{pyr} (1 Tg = 10^{12} g), 0.25 ± 0.20 Tg de Fe_{HCl}, y 0.26 ± 0.20 Tg de Fe_{reac} se entierran anualmente en esta zona. Cuando el flujo anual de Fe_{pyr} reportado en este estudio (0.0047 ± 0.0031 Tg) se combina con lo informado por [Lin y Morse \(1991\)](#) para sedimentos del GoM < 1,000 m de profundidad del agua (0.522 Tg; $265,600$ km²), se obtiene un flujo anual total de 0.527 Tg de Fe_{pyr} para un área total de $1,015,600$ km² en el GoM. Este valor indica que el flujo anual de pirita enterrada en los sedimentos > 1,000 m de profundidad del agua es solo el 0.89% del flujo anual total de Fe_{pyr} al GoM.

Los resultados del análisis espacial de las tasas de acumulación de las tres fracciones geoquímicas (Fe_{pyr}, Fe_{HCl} y Fe_{reac}) mostraron que los valores más bajos ocurrieron en la zona abisal central del GoM, mientras que los valores más altos se observaron en la zona occidental del GoM (22° N) y al norte y oeste de la Península de Yucatán ([Figura 2.4](#)). Es probable que las altas tasas de acumulación en el oeste del GoM fueran causadas por aportes terrígenos del río Pánuco, mientras que los altos valores al norte de la península de Yucatán fueran el resultado del transporte debido a eventos turbidíticos, como se analiza más adelante. Las altas tasas de acumulación ubicadas al oeste de la Península de Yucatán probablemente fueron el resultado de los aportes terrígenos del complejo fluvial Grijalva-Usumacinta ([Díaz-Asencio et al., 2019](#)). Estos aportes presentan altas reactividades debido a ([Anderson y Raiswell, 2004](#); [Poulton y Raiswell, 2005](#); [Yücel et al., 2011](#); [Scholz et al., 2019](#)): (1) partículas de grano fino ricas en Fe litogénico y piritas nanoparticuladas que se transportan preferentemente a sedimentos profundos, y (2) aluminosilicatos no reactivos presentes en aportes terrígenos que se transforman en oxihidróxidos de Fe reactivos a través de procesos microbianamente mediados.

Tabla 2.4. Valores promedio (Prom), mínimo (Min) y máximo (Max) de las tasas de sedimentación (S_m ; tomado de [Díaz-Asencio et al., 2019, 2020](#)), densidad aparente seca (DBD) y acumulación de masa (MAR) para 23 de los 40 núcleos de sedimentos considerados en este estudio. Los flujos de las fracciones geoquímicas HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva ($Fe_{reac} = Fe_{HCl} + Fe_{pyr}$) definidas operacionalmente se muestran con y sin normalización en una base libre de carbonato. Los valores de DBD en los núcleos marcados con un asterisco se calcularon utilizando los valores promedio obtenidos de los núcleos sin marcar. Las incertidumbres en los valores se calcularon mediante análisis de propagación de errores. No se incluyen los datos de los núcleos influenciados por turbiditas.

Núcleo	S_m (cm ky ⁻¹)	DBD (g cm ⁻³)	MAR (g cm ⁻² ky ⁻¹)	Flujos			Flujos (Libres de carbonatos)		
				$Fe_{HCl} \times 10^2$	Fe_{pyr}	$Fe_{reac} \times 10^2$	$Fe_{HCl} \times 10^2$	Fe_{pyr}	$Fe_{reac} \times 10^2$
				(μmol cm ⁻² ky ⁻¹)			(μmol cm ⁻² ky ⁻¹)		
X3-7*	5.7 ± 2.3	0.619 ± 0.057	3.53 ± 0.33	1.84 ± 0.26	7.7 ± 1.4	1.92 ± 0.26	2.44 ± 0.27	10.2 ± 1.8	2.54 ± 0.28
X3-38*	7.7 ± 2.1	0.619 ± 0.057	4.77 ± 0.44	2.76 ± 0.35	7.8 ± 1.0	2.84 ± 0.35	3.54 ± 0.44	10.0 ± 1.3	3.64 ± 0.45
X3-43*	6.7 ± 0.1	0.619 ± 0.057	4.15 ± 0.38	1.99 ± 0.34	10.1 ± 7.8	2.09 ± 0.39	2.65 ± 0.43	13 ± 10	2.79 ± 0.50
X3-46*	7.2 ± 1.5	0.619 ± 0.057	4.46 ± 0.41	4.0 ± 6.6	9.3 ± 2.2	4.1 ± 6.6	3.13 ± 0.97	11.1 ± 2.4	3.24 ± 0.97
X4-7	17.5 ± 5.9	0.696 ± 0.070	12.2 ± 1.2	8.5 ± 1.5	16.0 ± 3.8	8.7 ± 1.5	13.2 ± 2.1	24.9 ± 5.6	13.5 ± 2.2
X4-14	8.8 ± 0.5	0.685 ± 0.059	6.03 ± 0.52	3.0 ± 1.5	9.8 ± 3.2	3.1 ± 1.5	4.6 ± 2.4	14.8 ± 5.3	4.7 ± 2.5
X4-31	10.4 ± 0.2	0.69 ± 0.12	7.2 ± 1.2	3.77 ± 0.88	0.84 ± 0.63	3.78 ± 0.88	4.8 ± 1.0	1.09 ± 0.83	4.8 ± 1.0
X4-34	23.6 ± 3.7	0.647 ± 0.095	15.3 ± 2.3	10.5 ± 4.0	29.3 ± 9.1	10.8 ± 4.0	15.0 ± 6.4	42 ± 16	15.4 ± 6.5
X4-40	9.8 ± 1.1	0.62 ± 0.11	6.1 ± 1.1	2.77 ± 0.85	9.7 ± 2.0	2.87 ± 0.85	3.6 ± 1.1	12.6 ± 2.6	3.7 ± 1.1
X4-47	10.3 ± 0.8	0.612 ± 0.080	6.30 ± 0.82	5.16 ± 0.75	13.3 ± 2.2	5.1 ± 1.3	5.99 ± 0.89	15.4 ± 2.6	6.15 ± 0.90
X5-1	6.8 ± 0.3	0.533 ± 0.099	3.62 ± 0.67	4.1 ± 1.7	5.91 ± 0.92	4.1 ± 1.7	4.8 ± 2.1	7.0 ± 1.2	4.9 ± 2.1
X5-5	6.4 ± 0.9	0.650 ± 0.072	4.16 ± 0.46	6.37 ± 0.46	6.8 ± 1.2	6.44 ± 0.46	8.77 ± 0.56	9.3 ± 1.7	8.86 ± 0.57
X5-8	7.1 ± 0.3	0.591 ± 0.047	4.19 ± 0.33	2.2 ± 1.6	6.6 ± 1.4	2.3 ± 1.6	3.1 ± 2.3	9.3 ± 2.0	3.2 ± 2.3
X5-15	16.7 ± 0.4	0.65 ± 0.14	10.9 ± 2.3	14.3 ± 2.4	14.6 ± 3.2	14.4 ± 2.4	26.8 ± 2.6	27.6 ± 5.9	27.1 ± 2.6
X5-18	4.2 ± 0.5	0.69 ± 0.11	2.88 ± 0.47	1.95 ± 0.89	0.92 ± 0.33	1.96 ± 0.89	8.3 ± 3.8	3.9 ± 1.4	8.3 ± 3.8
X5-22	6.5 ± 0.2	0.612 ± 0.079	3.98 ± 0.51	2.6 ± 1.7	5.8 ± 1.4	2.7 ± 1.7	3.8 ± 2.5	8.4 ± 2.3	3.9 ± 2.5
X5-28	6.8 ± 0.6	0.57 ± 0.13	3.87 ± 0.86	3.80 ± 0.46	6.8 ± 1.4	3.86 ± 0.46	5.14 ± 0.66	9.2 ± 1.9	5.24 ± 0.66
X5-44	24.6 ± 4.2	0.488 ± 0.093	12.0 ± 2.3	14.8 ± 3.0	18.2 ± 5.9	15.0 ± 3.0	18.6 ± 3.7	22.9 ± 7.4	18.9 ± 3.7
X6-12	7.5 ± 0.7	0.619 ± 0.079	4.64 ± 0.59	4.92 ± 0.41	6.5 ± 1.9	4.99 ± 0.40	5.93 ± 0.49	7.8 ± 2.3	6.01 ± 0.49
X6-26	22.8 ± 1.4	0.578 ± 0.086	13.2 ± 2.0	15.8 ± 2.4	27.7 ± 6.6	16.0 ± 2.4	16.4 ± 2.7	27.5 ± 5.7	16.7 ± 2.7
X6-27	17 ± 4	0.65 ± 0.12	11.0 ± 2.1	6.7 ± 2.4	16.5 ± 5.2	6.9 ± 2.4	8.2 ± 3.0	20.3 ± 6.5	8.4 ± 3.1

Tabla 2.4. Cont.

Núcleo	S_m (cm ky ⁻¹)	DBD (g cm ⁻³)	MAR (g cm ⁻² ky ⁻¹)	Flujos			Flujos (Libres de carbonatos)		
				$Fe_{HCl} \times 10^2$	Fe_{pyr}	$Fe_{reac} \times 10^2$	$Fe_{HCl} \times 10^2$	Fe_{pyr}	$Fe_{reac} \times 10^2$
				(μmol cm ⁻² ky ⁻¹)			(μmol cm ⁻² ky ⁻¹)		
X6-33	8.8 ± 0.1	0.64 ± 0.13	5.6 ± 1.2	2.8 ± 1.5	7.4 ± 1.9	2.9 ± 1.6	3.5 ± 1.7	9.4 ± 2.1	3.5 ± 1.7
X6-48	21.4 ± 3.5	0.543 ± 0.089	11.6 ± 1.9	15.4 ± 2.1	21.6 ± 5.1	15.6 ± 2.1	17.2 ± 2.3	24.2 ± 5.8	17.5 ± 2.4
Prom	10.9 ± 6.3	0.619 ± 0.052	7.0 ± 3.8	6.1 ± 4.7	11.3 ± 7.5	6.2 ± 4.8	8.2 ± 6.5	14.9 ± 9.5	8.4 ± 6.6
Min	4.2 ± 0.5	0.488 ± 0.093	2.88 ± 0.47	1.84 ± 0.26	0.84 ± 0.63	1.92 ± 0.26	2.44 ± 0.27	1.09 ± 0.83	2.54 ± 0.28
Max	24.6 ± 4.2	0.696 ± 0.070	15.3 ± 2.3	15.8 ± 2.4	29.3 ± 9.1	16.0 ± 2.4	26.8 ± 2.6	42 ± 16	27.1 ± 2.6

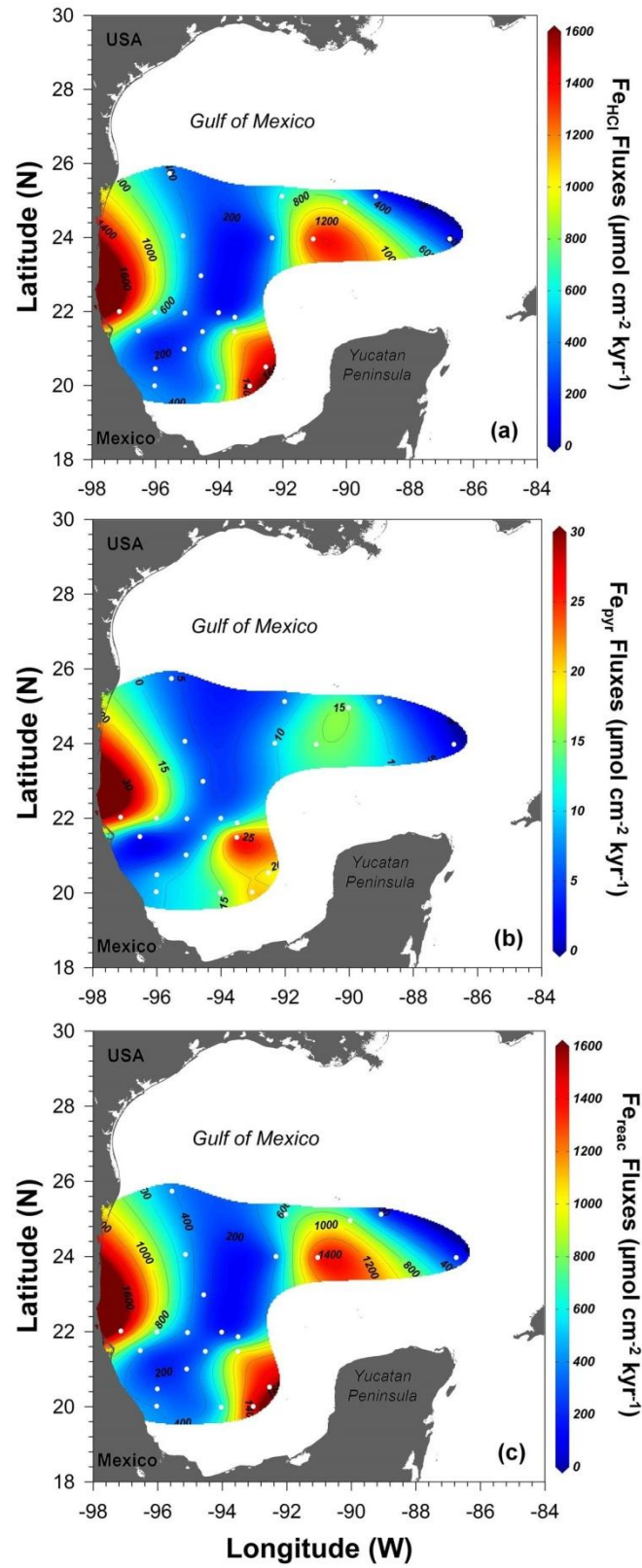


Figura 2.4. Distribución espacial de las tasas de acumulación de masa de las fracciones (a) Fe HCl (Fe_{HCl}), (b) Fe pirita (Fe_{pyr}) y (c) Fe reactivo (Fe_{reac}). Los símbolos blancos representan las localizaciones de los sitios de muestreo.

Se ha estimado que las tasas de acumulación global de sedimentos profundos oscilan entre 1,100 Tg y^{-1} (Martin y Windom, 1991) y $1,500 \pm 500$ Tg y^{-1} (Raiswell, 2006; Raiswell et al., 2006), aunque Hay (1994) reporta un valor de 2,800 Tg y^{-1} . En nuestros cálculos, solo usamos los dos primeros valores, que consideramos que son las estimaciones más razonables. Siguiendo la convención de Raiswell (2006) y Raiswell et al. (2006), utilizamos las concentraciones promedio libres de carbonato de las diferentes fracciones geoquímicas medidas en el GoM (Tabla 2.3) para determinar sus flujos globales anuales a todos los sedimentos profundos. Los resultados muestran que los flujos globales oscilan entre 0.122 y 0.166 ± 0.093 Tg y^{-1} , $6.8\text{--}9.2 \pm 6.0$ Tg y^{-1} , y $6.9\text{--}9.4 \pm 6.0$ Tg y^{-1} para Fe_{pyr} , Fe_{HCl} y Fe_{reac} , respectivamente (Tabla 2.5). Para los flujos de Fe_{pyr} , nuestros resultados indican que los sedimentos profundos son responsables del 0.14–0.20% al 2.5–3.4% del enterramiento global de pirita, según el valor informado para los flujos de Fe pirítico globales ($4.9\text{--}85$ Tg y^{-1} ; Tabla 2.5). En el caso de Fe_{reac} , el valor de flujo promedio de este estudio (9.4 ± 6.0 Tg y^{-1}) es similar al valor máximo de 10 Tg y^{-1} de Fe autógeno para sedimentos profundos reportado por Poulton y Raiswell (2002), mientras que el valor mínimo de este estudio (6.9 Tg y^{-1}) es 138% del valor promedio (5 Tg y^{-1}) de Fe altamente reactivo (Fe_{HR}) informado por los mismos autores (Tabla 2.5). Sin embargo, Raiswell (2006) y Raiswell et al. (2006) informaron recientemente un flujo promedio de la fracción Fe_{HR} de 16 ± 8 Tg y^{-1} a sedimentos profundos, lo que indica que los flujos en este estudio son ~43–59% de este valor (Tabla 2.5). A pesar de la amplia variación en los flujos de Fe reportada hasta la fecha, los flujos determinados en este estudio son razonables, especialmente considerando las diferencias entre las fracciones operacionalmente definidas como Fe_{HR} por Raiswell (2006) y Raiswell et al. (2006) y Fe_{reac} definida en este estudio, la cual está más cerca de la fracción de Fe^{III} microbianamente reducible definida por Laufer et al. (2020). De hecho, estos autores informaron concentraciones de Fe_{HR} que eran 1.4 veces más altas que las obtenidas para la fracción de Fe^{III} reducible microbianamente y similares a los valores de 1.7 a 2.3 veces de Fe_{reac} encontrados en este estudio.

Tabla 2.5. Flujos globales de Fe asociados con las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}). Estos flujos se calcularon en base a las concentraciones promedio de sedimentos del Golfo de México de $110 \pm 61 \mu\text{mol g}^{-1}$, $1.98 \pm 0.90 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $112 \pm 61 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} , respectivamente. Se incluyen los valores reportados de flujos de sedimentos globales a sedimentos profundos ($> 1,000$ m de profundidad del agua) de $1,500 \pm 500 \text{ Tg yr}^{-1}$ (Raiswell, 2006; Raiswell et al., 2006) y 1100 Tg yr^{-1} (Martin y Windom, 1991). Se incluyen las contribuciones de las diferentes fracciones geoquímicas relativas a los flujos reportados a sedimentos profundos (Fe_{reac}) y mundiales (Fe_{pyr}). Las incertidumbres en los valores de los flujos de las fracciones geoquímicas calculadas a partir de Raiswell (2006) y Raiswell et al. (2006) se estimaron mediante análisis de propagación de errores.

Fracción	Flujos reportados de sedimentos globales	Flujos de fracciones geoquímicas	Flujos de fracciones geoquímicas libres de carbonatos	Flujos reportados libre de carbonatos	Referencia	Contribución (%)
(Tg y ⁻¹)						
Fe_{HCl}	1500 ± 500	6.9 ± 2.8	9.2 ± 6.0	-----	-----	-----
Fe_{HCl}	1100	5.0	6.8	-----	-----	-----
Fe_{reac}	1500 ± 500	7.0 ± 2.8	9.4 ± 6.0	10 (máximo)	Poulton y Raiswell (2002)	94
Fe_{reac}	1500 ± 500	7.0 ± 2.8	9.4 ± 6.0	5 (promedio)	Poulton y Raiswell (2002)	188
Fe_{reac}	1100	5.1	6.9	10 (máximo)	Poulton y Raiswell (2002)	69
Fe_{reac}	1100	5.1	6.9	5 (promedio)	Poulton y Raiswell (2002)	138
Fe_{reac}	1500 ± 500	7.0 ± 2.8	9.4 ± 6.0	16 ± 8	Raiswell (2006), Raiswell et al. (2006)	59
Fe_{reac}	1100	5.1	6.9	16 ± 8	Raiswell (2006), Raiswell et al. (2006)	43
Fe_{pyr}	1500 ± 500	0.133 ± 0.044	0.166 ± 0.093	85	Ivanov (1981)	0.20
Fe_{pyr}	1500 ± 500	0.133 ± 0.044	0.166 ± 0.093	52	Rickard (2012)	0.32
Fe_{pyr}	1500 ± 500	0.133 ± 0.044	0.166 ± 0.093	34	Berner (1982)	0.49
Fe_{pyr}	1500 ± 500	0.133 ± 0.044	0.166 ± 0.093	14	Berner (1984), Berner y Raiswell (1983)	1.2
Fe_{pyr}	1500 ± 500	0.133 ± 0.044	0.166 ± 0.093	4.9	Rickard y Luther (2007)	3.4

Tabla 2.5. Cont.

Fracción	Flujos reportados de sedimentos globales	Flujos de fracciones geoquímicas	Flujos de fracciones geoquímicas libres de carbonatos	Flujos reportados libre de carbonatos	Referencia	Contribución (%)
(Tg y ⁻¹)						
Fe _{pyr}	1100	0.097	0.122	85.0	Ivanov (1981)	0.14
Fe _{pyr}	1100	0.097	0.122	52.2	Rickard (2012)	0.23
Fe _{pyr}	1100	0.097	0.122	34.0	Berner (1982)	0.36
Fe _{pyr}	1100	0.097	0.122	14.0	Berner (1984), Berner y Raiswell (1983)	0.87
Fe _{pyr}	1100	0.097	0.122	4.9	Rickard y Luther (2007)	2.5

2.4.3. Depósitos turbidíticos

El transporte de sedimentos por corrientes de turbidez en el GoM ha sido reportado en estudios previos (Davies, 1968; Ostermeier, 1995; Yarbuh y Contreras, 2015), que en general concluyen que los principales flujos de sedimentos en la llanura abisal del GoM se originan en los sedimentos carbonatados del YCS (Lindsay et al., 1975; Ostermeier, 1995). Según García-Orozco (2019) el efecto de las corrientes de turbidez se puede ver claramente si dividimos los sitios con valores DOP anómalos en tres grupos (Figura 2.5): (1) un transecto compuesto por los núcleos X2-10, X3-44 y X3-47; (2) los núcleos ubicados en la base del CE (X3-47, X1-31 y X1-33); y (3) el núcleo X2-24. Para el grupo 1, se observó una disminución en la influencia de la turbidita con el aumento de la profundidad del agua (Figura 2.5), lo que indica el transporte de sedimentos desde el YCS a la planicie abisal del GoM, lo que concuerda con las principales áreas bajo la influencia de la turbidita reportadas por Davies (1968). En el caso del grupo 2 (núcleos X1-31 y X1-33), casi todos los perfiles fueron influenciados por la turbidita (Figuras 2.5d, e), lo que puede deberse a su proximidad con el YCS. Es interesante notar que los perfiles sedimentarios de los núcleos X2-10 y X2-24 (Figuras 2.5a, f) sugieren la presencia de dos eventos turbidíticos. En el núcleo X2-10, el primer y el segundo evento se observaron entre 12 y 16 cm y entre 4 y 6 cm de profundidad de sedimento, respectivamente. En el núcleo X2-24, el primer y segundo evento se ubicaron entre 6 y 10 cm y entre 0 y 4 cm, respectivamente. Estas diferencias de profundidad posiblemente se debieron a la distancia de cada núcleo a la base del CE. Por lo tanto, los flujos turbidíticos en el GoM que se originan en la CE producen valores altos de DOP, concentraciones extremadamente bajas de Fe_{HCl} y valores de Fe_{pyr} ligeramente elevados (Tabla 2.3; Figuras 2.3c y 2.5).

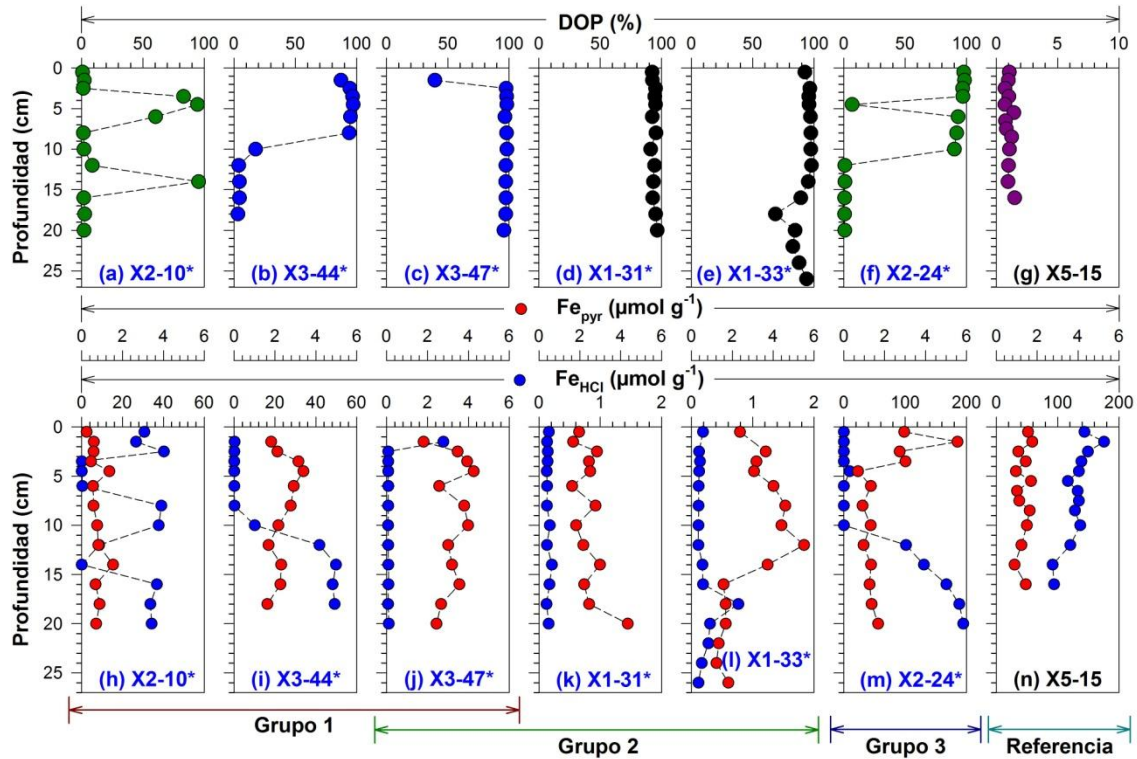


Figura 2.5. Perfiles del grado de piritización (DOP), concentraciones de las fracciones pirita (Fe_{pyr}) y HCl (Fe_{HCl}) de los núcleos sedimentarios influenciados por eventos turbidíticos (X2-10*, X3-44*, X3-47*, X1-31*, X1-33* y X2-24*), así como un núcleo normal (X5-15) que se muestra como referencia. Ver el texto para explicaciones de los diferentes grupos. Modificado de [García-Orozco \(2019\)](#).

Para el caso especial del grupo 1, es posible calcular el tiempo de ocurrencia del evento turbidítico si consideramos la velocidad de sedimentación del núcleo X3-44 ($6.5 \pm 1.8 \text{ cm ky}^{-1}$; [Díaz-Asencio et al., 2020](#)) que pertenece a este grupo. De acuerdo con el perfil del núcleo, la porción bajo la influencia de la turbidita abarca los primeros 12 cm ([Figura 2.5b](#)), lo que implica que la corriente de turbidez surgió hace aproximadamente $1.85 \pm 0.51 \text{ ky}$. [Lindsay et al. \(1975\)](#) encontró que los cañones del CE se habían erosionado en un tiempo geológico reciente (Pleistoceno superior). Como tal, nuestra estimación de la edad del evento turbidítico sugiere que eventos de este tipo han ocurrido en períodos de tiempo mucho más recientes. De hecho, se ha informado que la conservación de las señales de la turbidita es duradera. Por ejemplo, la oxidación de sedimentos turbidíticos reducidos en las profundidades del Atlántico puede tardar entre 2,000 y 15,000 años en completarse (e.g., [Buckley y Cranston, 1988](#); [Cowie et al., 1995](#)).

Después de la depositación de la turbidita, el oxígeno presente en las aguas cercanas a la interfase agua-sedimento se difunde lentamente a través del sedimento turbidítico, oxidando la MO (Buckley y Cranston, 1988). A medida que el frente de oxidación avanza a través del sedimento recién transportado, los sedimentos pelágicos se depositan en la capa superficial del sedimento de turbidita (Buckley y Cranston, 1988), preservando las concentraciones originales de Fe_{pyr} y Fe_{HCl} . La edad estimada (1.85 ± 0.51 ky), el elevado valor promedio de DOP ($68 \pm 36\%$ a $94.0 \pm 1.6\%$; García-Orozco, 2019) y los valores promedio extremadamente bajos de Fe_{HCl} (0.149 ± 0.025 a $1.8 \pm 3.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) de los depósitos turbidíticos observados en la zona bajo influencia turbidítica (Tabla 2.3), sugieren que los sedimentos turbidíticos aún no han sido oxidados notablemente por el frente de oxidación.

Los valores (altos) de DOP, (bajos) Fe_{HCl} y (ligeramente elevados) Fe_{pyr} sugieren que los depósitos de turbidita de la CE pueden haber sufrido procesos similares a los que se han propuesto para el escarpe de Florida (FE), donde se ha informado que la pirita se acumula rápidamente en los sedimentos (Commeau et al., 1987) que se encuentran en su base (Chanton et al., 1991). Las similitudes fisiográficas y geológicas de ambas plataformas carbonatadas (Paull et al., 2014; Davis, 2017) tienden a apoyar esta afirmación. En el CE, los mecanismos de producción de pirita probablemente involucren procesos similares a los informados para el FE, lo que implica la formación de altas cantidades de H_2S a través de la reducción termoquímica (es decir, no microbiana) del sulfato en la salmuera que se encuentra dentro de la plataforma (Paull et al., 1984; Commeau et al., 1987). La disolución de los depósitos de sulfato de las evaporitas presentes en la plataforma proporcionaría el SO_4^{2-} necesario para las reacciones de formación de H_2S (Commeau et al., 1987; Chanton et al., 1991). El Fe necesario para la formación de pirita podría ser proporcionado por los abundantes oxihidróxidos de Fe presentes en los sedimentos profundos del GoM ($\sim 110 \pm 61 \mu\text{mol g}^{-1}$ sobre una base libre de carbonatos; Tabla 2.3) o por la disolución de calizas adyacentes (Commeau et al., 1987).

Las turbiditas pueden proporcionar cantidades sustanciales de elementos a los sedimentos profundos oxidados del GoM. Para Fe y S, la cantidad de masa transportada por uno de estos eventos se estimó a partir de las ecuaciones descritas en la [Sección 2.3.6](#). En estas ecuaciones, se realizó una aproximación para el GoM utilizando datos de los anchos de turbidita de 25 km ([Kraal et al., 2019](#)), 75 km ([Yücel et al., 2010](#)) y 100 km ([Elmore et al., 1979](#)) que se han notificado para otras áreas geográficas. En el caso de las formas reducidas de Fe y S (en forma de piritita) asociadas a la turbidita del grupo 1 ([Figura 2.5](#)), estas contribuciones oscilaron entre 0.0351 y 0.141 Tg para Fe_{pyr} y entre 0.0404 y 0.161 Tg para S pirítico (S_{pyr}), dependiendo del ancho de turbidita considerado ([Tabla 2.6](#)). Sin embargo, esta turbidita produjo un déficit de Fe oxidado (correspondiente al asociado con la fracción Fe_{HCl}) de 0.815–3.26 Tg, asumiendo que las concentraciones de AVS son insignificantes en los sedimentos profundos del GoM (e.g., [Lin y Morse, 1991](#)). Dependiendo del ancho considerado, el área calculada de la turbidita del grupo 1 fue entre 6,600 y 26,400 km², lo que representa entre el 0.88 y el 3.5 % del total de la región de sedimentos profundos del GoM (750,000 km²). Sin embargo, nuestras estimaciones pueden representar un límite inferior, ya que se realizaron solo para una de varias turbiditas que se informaron para el GoM ([Davies, 1968](#)) y, por lo tanto, es probable que los valores reales sean mucho más altos. La magnitud de las masas de Fe y S pirítico transferidas por procesos turbidíticos a los sedimentos profundos del GoM podría apreciarse mejor si se calculara el tiempo requerido para transportar estas masas por procesos de sedimentación. Utilizando los flujos de sedimentación estimados para cada fracción geoquímica (sin normalización a base libre de carbonatos; [Tabla 2.5](#)) y las masas transportadas por turbiditas con anchos entre 25 km a 100 km ([Tabla 2.6](#)), se requerirían 7.4 (8.6) a 30 (34) años de sedimentación para que el Fe_{pyr} (S_{pyr}) entierre lo que una turbidita puede transportar casi instantáneamente a los sedimentos profundos del GoM. En el caso del Fe_{HCl} , existe un déficit de hierro oxidado que requeriría entre 173 y 691 años para compensarse mediante procesos de sedimentación. Estos cálculos enfatizan la importancia que pueden tener los procesos turbidíticos en el transporte de Fe y S reducidos a sedimentos

profundos, además del déficit de Fe oxidado que pueden producir, los cuales influyen en gran medida en la biogeoquímica de los sedimentos pelágicos en el GoM.

Tabla 2.6. Masas de hierro y azufre asociadas con las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas de pirita (Fe_{pyr} y S_{pyr}) y Fe HCl (Fe_{HCl}) transportadas por un evento turbidítico. Los cálculos se realizaron asumiendo anchos de turbidita de 25 km (Kraal et al., 2019), 75 km (Yücel et al., 2010) y 100 km (Elmore et al., 1979). Los prismas 1 y 2 (Figura 2.2) se refieren a los volúmenes geométricos contruidos a partir del ancho de turbidita, la distancia geográfica del núcleo X3-47 a X3-44 (120 km) y X3-44 a X2-10 (144 km), respectivamente, y la combinación de alturas de perfiles influenciados por el evento turbidítico en los núcleos X3-47, X3-44 y X2-10. Los valores del balance de masa positivos y negativos indican excesos y déficits elementales de la fracción geoquímica involucrada, respectivamente. Consulte la Sección 2.3.6 para obtener una explicación de los volúmenes geométricos y las ecuaciones utilizadas en los cálculos.

Ancho de turbidita (km)	Número de prisma	Volumen del prisma (km^3)	Masa de Fe_{pyr}	Masa de S_{pyr}	Masa de Fe_{HCl}
			(Tg)		
25	1	0.420	0.0277	0.0318	-0.556
25	2	0.198	0.0074	0.0085	-0.260
25	1 + 2	0.618	0.0351	0.0404	-0.815
75	1	1.260	0.083	0.095	-1.67
75	2	0.594	0.022	0.026	-0.78
75	1 + 2	1.854	0.105	0.121	-2.45
100	1	1.680	0.111	0.127	-2.22
100	2	0.792	0.030	0.034	-1.04
100	1 + 2	2.472	0.141	0.161	-3.26

2.5. Conclusiones

Según nuestras estimaciones, los flujos sedimentarios en la región de sedimentos profundos de $\sim 750,000 \text{ km}^2$ ($> 1,000 \text{ m}$ de profundidad del agua) del GoM son capaces de enterrar $0.25 \pm 0.20 \text{ Tg}$ de Fe_{HCl} , $0.0047 \pm 0.0031 \text{ Tg}$ de Fe_{pyr} y $0.26 \pm 0.20 \text{ Tg}$ de Fe_{reac} . Si las concentraciones libres de carbonato promedio de estas tres fracciones geoquímicas se combinan con las tasas de acumulación global reportadas para sedimentos profundos (Martin y Windom, 1991; Raiswell, 2006; Raiswell et al., 2006), los flujos resultantes serían $6.8\text{--}9.2 \pm 6.0 \text{ Tg y}^{-1}$ de Fe_{HCl} , $0.122\text{--}0.166 \pm 0.093 \text{ Tg y}^{-1}$ de Fe_{pyr} , y $6.9\text{--}9.4 \pm 6.0 \text{ Tg y}^{-1}$ de Fe_{reac} . En el caso específico del flujo de Fe_{pyr} a nivel global, los sedimentos profundos solo contribuyen entre 0.14–0.20% y 2.5–3.4% al entierro de pirita, dependiendo del valor de flujo global utilizado para Fe_{pyr} .

Los seis núcleos influenciados por eventos turbidíticos se caracterizaron por concentraciones bajas de Fe_{HCl} y concentraciones relativamente altas de Fe_{pyr} hasta cierto punto. Las características de las turbiditas que provienen del CE sugieren que el ambiente sedimentario de esta zona es similar al del FE, donde se producen grandes cantidades de H_2S por reducción termoquímica (no microbiana) de sulfato (Commeau et al., 1987; Paull et al., 1984). Posteriormente se puede formar pirita debido a la amplia disponibilidad de la fracción de Fe_{HCl} presente en los sedimentos del GoM, que finalmente se consume casi por completo. Las estimaciones realizadas para una de las corrientes de turbidez que se originan en la CE sugieren que los sedimentos profundos del GoM reciben entre 0.0351–0.141 Tg de Fe_{pyr} y 0.0404–0.161 Tg de S_{pyr} , dependiendo del ancho de la corriente de turbidez (Tabla 2.6). Sin embargo, esta corriente de turbidez generó un déficit de Fe oxidado de 0.815 a 3.26 Tg, que se asoció con la fracción Fe_{HCl} (Tabla 2.6). La magnitud estimada de este transporte implica que se requieren entre 7.4 y 30 años de sedimentación en el área cubierta por los sedimentos profundos del GoM ($750,000 \text{ km}^2$) para enterrar una cantidad equivalente de Fe_{pyr} . Para S_{pyr} , este tiempo requerido es ligeramente mayor (8.6-34 años), mientras que el tiempo requerido para cubrir el déficit de Fe_{HCl} es considerablemente mayor (173-691 años).

2.6. Referencias

- Anderson, T.F., Raiswell, R., 2004. Sources and mechanisms for the enrichment of highly reactive iron in euxinic Black Sea sediments. *Am. J. Sci.* 304, 203-233. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.3.203>.
- Berner, R.A., 1966. Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments. *AAPG Bull.* 50, 606. <https://doi.org/10.1306/5D25B4C5-16C1-11D7-8645000102C1865D>.
- Berner R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* 268, 1–23.
- Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Petrol.* 51, 359-365.
- Berner, R.A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance. *Am. J. Sci.* 282, 451-473. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.451>.
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 605-615. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9).
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: A new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 855-862. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90151-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90151-5).
- Bjerrum, C.J., Canfield, D.E., 2002. Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides. *Nature* 417, 159–162. <https://doi.org/10.1038/417159a>.
- Brook Q. 2017. Lean Six Sigma and Minitab (5th Edition): The Complete Toolbox Guide for Business Improvement. OPEX Resources Ltd; 5th Edition Revised edition (September 1, 2017), 314 pp.
- Buckley, D.E. and Cranston, R.E., 1988. Early diagenesis in deep sea turbidites: The imprint of paleo-oxidation zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2925-2939. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90158-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90158-5).
- Burdige, D.J., 2006. *Geochemistry of Marine Sediments*. Princeton University Press, New Jersey.
- Burdige, D.J., 2007. Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chem. Rev.* 107, 467-485. <https://doi.org/10.1021/cr050347q>.
- Canfield, D.E., 1991. Sulfate reduction in deep-sea sediments. *Am. J. of Sci.* 291, 177-188. <https://doi.org/10.2475/ajs.291.2.177>.
- Canfield, D.E., 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chem. Geol.* 114, 315-329. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90061-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90061-2).
- Canfield, D.E., 1997. The geochemistry of river particulates from the continental USA: Major elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3349-3365. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00172-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00172-5).

- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic' would go away. *Geobiology* 7, 385-392. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2009.00214.x>.
- Chanton, J.P., Martens, C.S., Paull, C.K., 1991. Control of pore-water chemistry at the base of the Florida escarpment by processes within the platform. *Nature* 349, 229-231. <https://doi.org/10.1038/349229a0>.
- Colin, Y., Goñi-Urriza, M., Gassie, C., Carlier, E., Monperrus, M., Guyoneaud, R., 2017. Distribution of sulfate-reducing communities from estuarine to marine bay waters. *Microb. Ecol.* 73, 39-49. <https://doi.org/10.1007/s00248-016-0842-5>.
- Commeau, R.F., Paull, C.K., Commeau, J.A., Poppe, L.J., 1987. Chemistry and mineralogy of pyrite-enriched sediments at a passive margin sulfide brine seep - abyssal Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.* 82, 62-74. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90107-5).
- Cooper, D.C., Morse, J.W., 1996. The chemistry of Offatts Bayou, Texas: A seasonally highly sulfidic basin. *Estuaries* 19, 595-611. <https://doi.org/10.2307/1352520>.
- Cooper, D.C., Morse, J.W., 1998. Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 32, 327-330. <https://doi.org/10.1021/es970387e>.
- Cowie, G.L., Hedges, J.I., Prahl, F.G., De Lange, G.J., 1995. Elemental and major biochemical changes across an oxidation front in a relict turbidite: an oxygen effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 33-46. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00329-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00329-K).
- Dadey, K.A., Janecek, T., Klaus, A., 2006. Dry-bulk density: Its use and determination. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 126, 551-554. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.126.157.1992>.
- Davies, D.K., 1968. Carbonate turbidites, Gulf of Mexico. *J. Sediment. Res.* 38, 1100-1109. <https://doi.org/10.1306/74D71B0E-2B21-11D7-8648000102C1865D>.
- Davis, R.A., 2017. Sediments of the Gulf of Mexico, in: Ward, C.H. (Ed.), *Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill. Volume 1, Water Quality, Sediments, Sediment Contaminants, Oil and Gas Seeps, Coastal Habitats, Offshore Plankton and Benthos, and Shellfish*, Springer Open, New York, pp. 165-215.
- Davison, W., 1991. The solubility of iron sulfides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquat. Sci.* 53, 309-329. <https://doi.org/10.1007/BF00877139>.
- D'Hondt, S., Inagaki, F., Alvarez Zarikian, C., Abrams, L. J., Dubois, N., Engelhardt, T., Evans, H., Ferdelman, T., Gribsholt, B., Harris, R.N., Hoppie,

- B.W., Hyun, J.-H., Kallmeyer, J., Kim, J., Lynch, J.E., McKinley, C.C., Mitsunobu, S., Morono, Y., Murray, R.W., Pockalny, R., Sauvage, J., Shimon, T., Shiraishi, F., Smith, D.C., Smith-Duque, C.E., Spivack, A.J., Steinsbu, B.O., Suzuki, Y., Szpak, M., Toffin, L., Uramoto, G., Yamaguchi, Y.T., Zhang, G.-L., Zhang, X.-H., Ziebis, W., 2015. Presence of oxygen and aerobic communities from sea floor to basement in deep-sea sediments. *Nat. Geosci.* 8, 299-304. <https://doi.org/10.1038/ngeo2387>.
- Díaz-Asencio, M., Ferreira Bartrina, V., Herguera, J.C., 2019. Sediment accumulation patterns on the slopes and abyssal plain of the southern Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res.* 146, 11-23. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2019.01.003>.
- Díaz-Asencio, M., Herguera, J.C., Schwing, P.T., Larson, R.A., Brooks, G.R., Southon, J., Rafter, P., 2020. Sediment accumulation rates and vertical mixing of deep-sea sediments derived from ^{14}C and ^{210}Pb in the southern Gulf of Mexico. *Mar. Geol.* 429, 106288. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2020.106288>.
- Díaz-de-Alba, M., Huerta-Díaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Hare, L., Galindo-Riño, M.D., Siqueiros-Valencia, A., 2016. Trace metals partitioning among different sedimentary mineral phases and the deposit-feeding polychaete *Armandia brevis*. *Sci. Total Environ.* 543, 248-266. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.033>.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide. John Wiley and Sons, New York.
- Elmore, R.D., Pilkey, O.H., Cleary, W.J., Curran, H.A., 1979. Black shell turbidite, Hatteras abyssal plain, western Atlantic ocean. *Geol. Soc. Am. Bull.* 90, 1165-1176. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1979\)90<1165:BSTHAP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1979)90<1165:BSTHAP>2.0.CO;2).
- Fischer, J.P., Ferdelman, T.G., D'Hondt, S., Røy, H., Wenzhöfer, F., 2009. Oxygen penetration deep into the sediment of the South Pacific gyre. *Biogeosciences* 6, 1467-1478. <https://doi.org/10.5194/bg-6-1467-2009>.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, 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, 1075-1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90095-4).
- García Orozco J. (2019) Hierro reactivo en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México : influencia de procesos físicos y biogeoquímicos . Tesis de Mestría, Universidad Autónoma de Baja California.
- García-Orozco, J., Huerta-Díaz, M.A., Valdivieso-Ojeda, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Mejía-Piña, K.G., Árcaga-Cabrera, F., 2020. A novel method to measure calcium carbonate with portable X-ray fluorescence instrumentation and its

- application to Gulf of Mexico surficial sediments. *Sediment. Geol.* 406, 105724. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2020.105724>.
- Goldberg, E.D., 1954. Marine geochemistry. I. Chemical scavengers of the sea. *J. Geol.* 62, 249–265. <https://doi.org/10.1086/626161>.
- Hay, W.W., 1994. Pleistocene-Holocene fluxes are not the Earth's norm, in: Hay, W.W. (Ed.), *Material fluxes on the surface of the Earth*. National Academy Press, Washington, pp. 15-27.
- Hoehler, T.M., Jørgensen, B.B., 2013. Microbial life under extreme energy limitation. *Nat. Rev. Microbiol.* 11, 83-94. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2939>.
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* 29, 119–144. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90009-2).
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2681–2702. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K).
- Huerta-Diaz, M.A., Muñoz-Barbosa, A., Otero, X.L., Valdivieso-Ojeda, J., Amaro-Franco, E.C., 2014. High variability in geochemical partitioning of iron, manganese and harmful trace metals in sediments of the mining port of Santa Rosalia, Baja California Sur, Mexico. *J. Geochem. Explor.* 145, 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.05.014>.
- Hurtgen, M.T., Lyons, T.W., Ingall, E.D., Cruse, A.M., 1999. Anomalous enrichments of iron monosulfide in euxinic marine sediments and the role of H₂S in iron sulfide transformations: examples from Effingham Inlet, Orca Basin, and the Black Sea. *Am. J. Sci.* 299, 556-588. <https://doi.org/10.2475/ajs.299.7-9.556>.
- Ivanov, M.V., 1981. The global biogeochemical sulphur cycle, in: Likens, G.E. (Ed.), *Some perspectives of the major biogeochemical cycles*. Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE 17), pp. 61-78.
- Jørgensen, B.B., 1977. Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments. *Mar. Biol.* 41, 7-17. <https://doi.org/10.1007/BF00390576>.
- Jørgensen, B.B., Findlay, A.J., Pellerin, A., 2019. The Biogeochemical sulfur cycle of marine sediments. *Front. Microbiol.* 10, 849. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>.
- Kaplan, I.R., Emery, K.O., Rittenbebg, S.C., 1963. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 297-331. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90074-7).
- Kappler, A., Bryce, C., 2017. Cryptic biogeochemical cycles: unravelling hidden redox reactions. *Environ. Microbiol.* 19, 842-846. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13687>.

- Kasten, S., Freudenthal, T., Gingele, F.X., Schulz, H.D., 1998. Simultaneous formation of iron-rich layers at different redox boundaries in sediments of the Amazon deep-sea fan. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2253-2264. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00093-3).
- Kostka, J.E., Luther III, G.W., 1995. Seasonal cycling of Fe in salt marsh sediments. *Biogeochemistry* 29, 159-181. <https://doi.org/10.1007/BF00000230>.
- Kraal, P., Yücel, M., Slomp, C.P., 2019. Turbidite deposition and diagenesis in the southwestern Black Sea: Implications for biogeochemical cycling in an anoxic basin. *Mar. Chem.* 209, 48-61. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.01.001>.
- Krake, N., Birgel, D., Smrzka, D., Zwicker, J., Huang, H., Feng, D., Bohrmann, G., Peckmann, J., 2022.) Molecular and isotopic signatures of oil-driven bacterial sulfate reduction at seeps in the southern Gulf of Mexico. *Chem. Geol.* 595, 120797. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120797>.
- Kumpf, H., Steidinger, K., Shermann, K., 1999. The Gulf of Mexico Large Marine Ecosystem. Assessment. Sustainability and Management. Blackwell Science, New York.
- Laufer, K., Michaud, A.B., Røy, H., Jørgensen, B.B., 2020. Reactivity of iron minerals in the seabed toward microbial reduction - A comparison of different extraction techniques. *Geomicrobiol. J.* 37, 170-189. <https://doi.org/10.1080/01490451.2019.1679291>.
- Lehto, N., Glud, R.N., Norðl, G., Zhang, H., Davison, W., 2014. Anoxic microniches in marine sediments induced by aggregate settlement: Biogeochemical dynamics and implications. *Biogeochemistry* 119, 307-327. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-9967-0>.
- Leventhal, J., Taylor, C., 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2621-2625. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90249-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90249-K).
- Li, Y., Yu, S., Strong, J., Wang, H., 2012. Are the biogeochemical cycles of carbon, nitrogen, sulfur, and phosphorus driven by the “Fe^{III}–Fe^{II} redox wheel” in dynamic redox environments? *J. Soil and Sediments* 12, 683-693. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0507-z>.
- Lin, S., Morse, J.W., 1991. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments. *Am. J. Sci.* 291, 55-89. <https://doi.org/10.2475/ajs.291.1.55>.
- Lindsay, J.F., Shipley, T.H., Worzel, J.L., 1975. The role of canyons in the growth of the Campeche Escarpment. *Geology* 3, 533–536. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1975\)3<533:ROCITG>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1975)3<533:ROCITG>2.0.CO;2).

- Love, M., Baldera, A., Yeung, C., Robbins, C., 2013. The Gulf of Mexico Ecosystem: A Coastal and Marine Atlas. Ocean Conservancy, New Orleans, Gulf Restoration Center.
- Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W., 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.* 195, 131–157. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00392-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00392-3).
- Martin, J.M., Windom, H.L., 1991. Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles, in: Mantoura, R.F.C., Martin, J.M.R., Wollast, R. (Eds), *Ocean Margin Processes in Global Change*. Wiley, New York, pp. 45-67.
- März, C., Hoffmann, J., Bleil, U., de Lange, G.J., Kasten, S., 2008. Diagenetic changes of magnetic and geochemical signals by anaerobic methane oxidation in sediments of the Zambezi deep-sea fan (SW Indian Ocean). *Mar. Geol.* 255, 118-130. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2008.05.013>.
- März, C., Riedinger, N., Sena, C., Kasten, S., 2018. Phosphorus dynamics around the sulphate-methane transition in continental margin sediments: Authigenic apatite and Fe(II) phosphates. *Mar. Geol.* 404, 84-96. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2018.07.010>.
- McBee, J., Brumley, K., Mitchell, G., Gharib, J., 2017. Use of multibeam echo sounder backscatter and bathymetry data to reveal new insights into the Campeche Escarpment. *Lead. Edge* 36, 304-310. <https://doi.org/10.1190/tle36040304.1>.
- Mejía-Piña, K.G., 2016. Variabilidad de la zona de mínimo oxígeno durante el holoceno en la región sur del Golfo de California . Ph.D. Dissertation, Universidad Autónoma de Baja California, 126 p.
- Middelburg, J.J., 1991. Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 815-828. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90344-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90344-5).
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T., 1990. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*: Elsevier, New York.
- Müller- Karger, F.E., Walsh, J.J., Evans, R.H., Meyers, M.B., 1991. On the seasonal phytoplankton concentration and sea surface temperature cycles of the Gulf of Mexico as determined by satellites. *J. Geophys. Res. Oceans* 96, 12645-12665. <https://doi.org/10.1029/91JC00787>.
- Nava-López, C., Huerta-Diaz, M.A., 2001. Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Cienc. Mar.* 27, 289–309. <https://doi.org/10.7773/cm.v27i2.456>.
- Orcutt, B.N., Joye, S.B., Kleindienst, S., Knittel, K., Ramette, A., Reitz, A., Samarkin, V., Treude, T., Boetius, A., 2010. Impact of natural oil and higher hydrocarbons on microbial diversity, distribution, and activity in Gulf of Mexico

- cold-seep sediments. *Deep-Sea Res. II* 57, 2008-2021. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.05.014>.
- Ostermeier, R.M., 1995. Deepwater Gulf of Mexico turbidites-compaction effects on porosity and permeability. *SPE Form. Evaluation* 10, 79-85. <https://doi.org/10.2118/26468-PA>.
- Paull, C.K., Hecker, B., Commeau, R., Freeman-Lynde, R.P., Neumann, C., Corso, W.P., Golubic, S., Hook, J.E., Sikes, E., Curray, J., 1984. Biological communities at the Florida escarpment resemble hydrothermal vent taxa. *Science* 226, 965-967. <https://doi.org/10.1126/science.226.4677.965>.
- Paull, C.K., Caress, D.W., Gwiazda, R., Urrutia-Fucugauchi, J., Rebolledo-Vieyra, M., Lundsten, E., Anderson, K., Sumner, E.J., 2014. Cretaceous–Paleogene boundary exposed: Campeche Escarpment, Gulf of Mexico. *Mar. Geol.* 357, 392-400. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2014.10.002>.
- Planavsky, N., Rouxel, O., Bekker, A., Lalonde, S.V., Konhauser, K.O., Reinhard, C.T., Lyons, T.W., 2010. The evolution of the marine phosphate reservoir. *Nature* 467, 1088–1090. <https://doi.org/10.1038/nature09485>.
- Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chem. Geol.* 214, 209-221. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.003>.
- Poulton, S.W., Raiswell, R., 2002. The low-temperature geochemical cycle of iron: From continental fluxes to marine sediment deposition. *Am. J. Sci.* 302, 774-805. <https://doi.org/10.2475/ajs.302.9.774>.
- Poulton, S.W., Raiswell, R., 2005. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments. *Chem. Geol.* 218, 203-221. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.01.007>.
- Raiswell, R., 2006. Towards a global highly reactive iron cycle. *J. Geochem. Explor.* 88, 436-439. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.098>.
- Raiswell, R., Berner, R.A., 1985. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* 285, 710-724. <https://doi.org/10.2475/ajs.285.8.710>.
- Raiswell, R., Canfield, D.E., 2012. The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem. Perspect.* 1, 1-220. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.1.1>.
- Raiswell, R., Whaler, K., Dean, S., Coleman, M.L., Briggs, D., 1993. A simple three-dimensional model of diffusion-with-precipitation applied to localised pyrite formation in framboids, fossils and detrital iron minerals. *Mar. Geol.* 113, 89-100. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90151-K](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90151-K).
- Raiswell, R., Canfield, D.E., Berner, R.A., 1994. A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chem. Geol.* 111, 101-110. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90084-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90084-1).

- Raiswell, R., Tranter, M., Benning, L.G., Siebert, M., De'ath, R., Huybrechts, P., Payne, T., 2006. Contributions from glacially derived sediment to the global iron (oxyhydr)oxide cycle: Implications for iron delivery to the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2765-2780. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.027>.
- Rickard, D., 2012. Sulfidic sediments and sedimentary rocks. Elsevier, Amsterdam.
- Rickard, D., Luther III, G.W., 2007. Chemistry of iron sulfides. *Chem. Rev.* 107, 514-562. <https://doi.org/10.1021/cr0503658>
- Riedinger, N., Pfeifer, K., Kasten, S., Garming, J.F.L., Vogt, C., Hensen, C., 2005. Diagenetic alteration of magnetic signals by anaerobic oxidation of methane related to a change in sedimentation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4117-4126. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.02.004>.
- Riedinger, N., Formolo, M.J., Lyons, T.W., Henkel, S., Beck, A., Kasten, S., 2014. An inorganic geochemical argument for coupled anaerobic oxidation of methane and iron reduction in marine sediments. *Geobiology* 12, 172-181. <https://doi.org/10.1111/gbi.12077>.
- Riedinger, N., Brunner, B., Krastel, S., Arnold, G.L., Wehrmann, L.M., Formolo, M.J., Beck, A., Bates, S.M., Henkel, S., Kasten, S., Lyons, T.W., 2017. Sulfur cycling in an iron oxide-dominated, dynamic marine depositional system: The Argentine Continental Margin. *Front. Earth Sci.* 5, 33. <https://doi.org/10.3389/feart.2017.00033>.
- Rodríguez-Martínez, G., Galaviz-Villa, I., Partidas-Sedas S., 2019. Efecto de sedimentos suspendidos en la calidad del agua de la cuenca baja del Río Usumacinta, in: Vinay, V.J.C., Esqueda, V.A., Tosquy, O.H., Zetina, R., Ríos, A., Vázquez, M.V., Del Angel, A.L., Perdomo, C. (Eds), *Avances en Investigación Agrícola, Pecuaria, Forestal, Acuícola, Pesquería, Desarrollo Rural, Transferencia de Tecnología, Biotecnología, Ambiente, Recursos Naturales y Cambio Climático*. México, INIFAP, CP, UACH, INAPESCA, UV, TecNM, pp. 1678-1686.
- Rowe, G.T., Morse, J., Nunnally, C., Boland, G.S., 2008. Sediment community oxygen consumption in the deep Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res. II* 55, 2686-2691, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.07.018>.
- Rutgers van der Loeff, M.M., 1990. Oxygen in pore waters of deep-sea sediments. *Philos. Trans. R. Soc. A* 331, 69-84. <https://doi.org/10.1098/rsta.1990.0057>.
- Santamaría-del-Ángel, E., González-Silvera, A., Millán-Núñez, R., Callejas-Jiménez, M. E., Cajal-Medrano, R. 2011. Determining Dynamic Biogeographic Regions using Remote Sensing Data. En Morales, J., Stuart, V., Platt, T., Sathyendranath, S. (Eds.) 2011. *Handbook of Satellite Remote Sensing Image Interpretation: Applications for Marine Living Resources Conservation and Management*, EU PRESPO and IOCCG, Dartmouth, Canada

- Santamaría-del-Ángel, E., Sebastia-Frasquet, M. T., Gonzalez-Silvera, A., Aguilar-Maldonado, J., Mercado-Santana, A., Herrera-Carmona, J. C. 2019. Uso potencial de las anomalías estandarizadas en la interpretación de fenómenos oceanográficos globales a escalas locales. En Rivera-Arriaga, E., P. Sánchez-Gil y J. Gutiérrez (eds.) (2019). Costas y mares mexicanos: construyendo la línea base para su futuro sostenible.
- Scholz, F., Schmidt, M., Hensen, C., Eroglu, S., Geilert, S., Gutjahr, M., Liebetrau, V., 2019. Shelf-to-basin iron shuttle in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta* 261, 76-92. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.006>.
- Sheinbaum, J., Zavala, J., Candela, J., 1997. Modelación numérica del Golfo de México y Mar Caribe, in: Lavín, M. (Ed.), *Contribuciones a la Oceanografía Física en México*. Unión Geofísica Mexicana, Monografías, pp. 243-264.
- Slotznick, S.P., Sperling, E.A., Tosca, N.J., Miller, A.J., Clayton, K.E., van Helmond, N.A.G.M., Slomp, C.P., Swanson- Hysell, N.L., 2020. Unraveling the mineralogical complexity of sediment iron speciation using sequential extractions. *Geochem. Geophys. Geosystems* 21, e2019GC008666. <https://doi.org/10.1029/2019GC008666>.
- Stein, R., 1990. Organic carbon content/sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. *Geo-Mar. Lett.* 10, 37-44. <https://doi.org/10.1007/BF02431020>.
- Stockdale, A., Davison, W., Zhang, H., 2010. Formation of iron sulfide at faecal pellets and other microniches within suboxic surface sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2665-2676. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.005>.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley and Sons, New York.
- Tagliabue, A., Bowie, A.R., Boyd, P.W., Buck, K.N., Johnson, K.S., Saito, M.A., 2017. The integral role of iron in ocean biogeochemistry. *Nature* 543, 51-59. <https://doi.org/10.1038/nature21058>.
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T.W., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.* 232, 12–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>.
- Ward, C.H., Tunnell Jr., J.W., 2017. Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: An Overview, in: Ward, C.H. (Ed.), *Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill*. Volume 1: Water Quality, Sediments, Sediment Contaminants, Oil and Gas Seeps, Coastal Habitats, Offshore Plankton and Benthos, and Shellfish. Springer Open, New York pp. 1-54.
- Wenzhöfer, F., Holby, O., Kohls, O., 2001. Deep penetrating benthic oxygen profiles measured in situ by oxygen optodes. *Deep-Sea Res. I* 48, 1741-1755. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(00\)00108-4](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00108-4).

- Wijsman, J.W.M., Middelburg, J.J., Heip, C.H.R., 2001a. Reactive iron in Black Sea sediments: Implications for iron recycling. *Mar. Geol.* 172, 167–180. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(00\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(00)00122-5).
- Wijsman, J.W., Middelburg, J.J., Herman, P.M., Böttcher, M. E., Heip, C.H., 2001b. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. *Mar. Chem.* 74, 261-278. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00019-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00019-6).
- Yarbu, I., Contreras, J., 2015. The interplay between deformation, erosion and sedimentation in the deep- water Mexican Ridges foldbelt, western Gulf of Mexico basin. *Basin Res.* 29, 446-464. <https://doi.org/10.1111/bre.12157>.
- Yeager, K.M., Santschi, P.H., Rowe, G.T., 2004. Sediment accumulation and radionuclide inventories ($^{239,240}\text{Pu}$, ^{210}Pb and ^{234}Th) in the northern Gulf of Mexico, as influenced by organic matter and macrofaunal density. *Mar. Chem.* 91, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.03.016>.
- Yücel, M., Luther III, G.W., Moore, W.S., 2010. Earthquake-induced turbidite deposition as a previously unrecognized sink for hydrogen sulfide in the Black Sea sediments. *Mar. Chem.* 121, 176-186. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.04.006>.
- Yücel, M., Gartman, A., Chan, C.S., Luther, III, G.W., 2011. Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. *Nat. Geosci.* 4, 367-371. <http://dx.doi.org/10.1038/NGEO1148>.

CAPÍTULO 3

FLUJOS DE VANADIO Y HIERRO REACTIVOS EN DIFERENTES AMBIENTES SEDIMENTARIOS MODERNOS

3.1. Introducción

Vanadio (V) es un metal de transición relativamente abundante en el agua de mar (29.8–37.4 nmol kg⁻¹; Wang y Sañudo Wilhelmy, 2009; Smrzka et al., 2019) que juega un papel crucial para algunas comunidades microbianas como co-factor en la nitrogenasa, enzima fijadora de nitrógeno (Rehder, 2000). Además, es un elemento esencial dentro de procesos metabólicos tales como la síntesis de clorofila (Wilhelm y Wild, 1984) y la fotosíntesis (Gilmore et al., 1985). El V presenta una distribución conservativa con la salinidad en aguas oceánicas, pero en aguas costeras tiende unirse a partículas minerales (e.g., óxidos de manganeso) y/o biogénicas (Wang y Sañudo Wilhelmy, 2009), mostrando una disminución de ~10% en la capa superficial del agua (Collier, 1984). En aguas óxicas, el V se encuentra generalmente como V^V en forma del oxianión H₂VO₄⁻, mientras que en ambientes reducidos se encuentra como V^{IV} en forma del oxication VO²⁺ (Breit y Wanty, 1991; Wanty y Goldhaber, 1992). La forma pentavalente del V es la más soluble y móvil en aguas óxicas (Moore, 1991) en donde se encuentra estrechamente relacionada con el ciclo redox del Mn (Hastings et al., 1996), ya que esta especie se asocia fácilmente a los oxihidróxidos de Mn (Wehrli y Stumm, 1989), mecanismo que representa la vía más efectiva para el transporte del V hacia los sedimentos (Brumsack, 1986; Auger et al. 1999; Sholz et al., 2017).

Una vez en los sedimentos, el V disuelto presente en sus aguas intersticiales puede estar presente en tres estados de oxidación (Breit y Wanty, 1991): (1) V^V en forma de vanadato (e.g., H₂VO₄⁻), que es la especie más abundante bajo condiciones óxicas y al pH de ambientes marinos naturales; (2) V^{IV}, en forma del ion vanadil (e.g., VO²⁺), que es la especie predominante bajo condiciones reductoras, la cual generalmente forma enlaces fuertes con complejos orgánicos (Wehrli y Stumm, 1989; Breit y Wanty, 1991); y (3) V^{III}, el cual precipita

como oxihidróxido (e.g., $V(OH)_3$) debido a su baja solubilidad a pH natural. De esta manera, las especies de V^V y V^{IV} representan los estados de oxidación dominantes bajo condiciones oxidantes ($Eh > 600$ mV) y moderadamente reductoras ($0 \text{ mV} \leq Eh \leq 600$ mV), respectivamente, mientras que el V^{III} existe únicamente bajo condiciones reductoras ($Eh < 0$ mV), aunque se oxida fácilmente en presencia de concentraciones bajas de oxígeno (Shaheen et al., 2019). Bajo condiciones reductoras, los óxidos de Mn y Fe se disuelven, favoreciendo la liberación del V asociado hacia el agua intersticial en forma de V^{IV} (Wright et al., 2014; Shaheen et al., 2019). Estas especies de V pueden ser removidas del agua intersticial mediante procesos de adsorción en superficies minerales o mediante la formación de quelatos con ligandos orgánicos (Emerson y Huested, 1991; Morford y Emerson, 1999). Finalmente, en el caso de condiciones anóxicas-sulfídicas (en los sedimentos) o euxínicas (en la columna de agua), la presencia de H_2S producido por la reducción bacteriana de sulfato puede reducir el V^{IV} a V^{III} (Breit y Wanty, 1991).

La característica del V para presentarse en el medio natural bajo diferentes estados de oxidación (Wehrli y Stumm, 1989; Gustafsson, 2019; Nielsen, 2020) lo hace sensible a los cambios redox dentro de los sedimentos (Tribouillard et al., 2006; Scholz, 2018). La capacidad del V para tener dos estados de oxidación lo hace adecuado como indicador de condiciones paleorredox en sedimentos marinos (e.g., Wanty y Goldhaber, 1992; Algeo y Maynard, 2004, 2008; Smrzka et al., 2019), ya que está presente como V^V y V^{IV} en ambientes marinos óxicos y reducidos, respectivamente (Wehrli y Stumm, 1989; Wang y Sañudo-Wilhelmy, 2008). Además, isótopos V han sido utilizados como indicadores de condiciones marinas con bajo oxígeno (e.g., Ventura et al., 2015; Wu et al., 2019b, 2020; Schauble et al., 2001; Chen et al., 2022; Wei et al., 2023). Por lo tanto, las concentraciones de V (e.g., Scott et al., 2017; Kunert et al., 2020) o las razones V/Al (e.g., Bennett y Canfield, 2020) se pueden utilizar para inferir el estado redox de los ambientes marinos antiguos. De acuerdo a Scott et al. (2017) y Kunert et al. (2020), el V puede ser utilizado como proxy de condiciones anóxicas-sulfídicas e hipersulfídicas ($H_2S \geq 10$ mM) en ambientes antiguos ricos en materia orgánica.

Wu et al. (2019) sugieren el uso potencial del V sobre otros proxies redox disponibles (e.g., Mo, Fe y U), ya que este elemento es más sensible a cambios sutiles en la concentración de oxígeno disuelto y, por lo tanto, podría usarse para identificar las condiciones que controlan el estado redox de los sistemas sedimentarios (e.g., Calvert y Pedersen, 1993; Hastings et al., 1996).

Existen numerosos estudios que describen el comportamiento de las concentraciones de V total en los sedimentos marinos, tanto costeros (e.g., Wu et al., 2019, 2020; Nameroff et al., 2002; Wang y Sañudo Wilhelmy, 2009) como profundos (e.g., Collier, 1984). Estos trabajos abarcan una amplia diversidad de ambientes sedimentarios, incluyendo óxicos (e.g., Morford y Emerson, 1999), zona de mínimo de oxígeno (e.g., Brumsack, 1986), euxínicos (e.g., Brumsack, 1986; Ravizza et al., 1991), y cuencas restringidas (e.g., Brumsack, 1989; Lüschen, 2004). Estudios recientes se han enfocado en investigar la disponibilidad y especiación química de los sulfuros de V en diferentes ambientes geológicos mediante modelos geoquímicos, como el propuesto por Moore et al. (2020). Particularmente importante es el enriquecimiento de V observado en la zona de mínimo oxígeno (e.g., Böning et al., 2004; Scholz et al., 2011; Scholz, 2018; Bennett y Canfield, 2020), ya que se ha planteado que estas zonas se están expandiendo como consecuencia del cambio climático (e.g., Whitney et al., 2007; Duce et al., 2008; Stramma et al., 2008; Fuenzalida et al., 2009). Sin embargo, no ha sido evaluado hasta el momento el papel que juegan las fracciones geoquímicas reactivas en el secuestro de V en los sedimentos marinos, así como la magnitud de las tasas de acumulación de masas de estas fracciones en sedimentos profundos óxicos, anóxicos-sulfídicos, hipersalinos y en la zona de mínimo oxígeno (OMZ).

El desarrollo de modelos biogeoquímicos para estudiar el ciclo del V y los posibles efectos del cambio climático sobre su ciclo, requiere del análisis adecuado de las fracciones de V más reactivas, así como de establecer las magnitudes de sus tasas de acumulación de masas a escala global. Adicionalmente, un mejor conocimiento y comprensión del comportamiento del V reactivo en diferentes ambientes sedimentarios y durante los procesos de

diagénesis temprana, permitirá comprender mejor su utilización como proxy de condiciones paleoredox. Para lograr estos objetivos, se estudiaron los grados de asociación de este elemento con la fracción extraída con HCl (la cual incluye al V asociado a la fracción de sulfuros volátiles en ácido y a los oxhidróxidos de Fe/Mn) y con la piritita sedimentaria. Finalmente, se calcularon o aproximaron, cuando fue posible, las tasas de acumulación de masas de estas dos fracciones geoquímicas. Los estudios se realizaron en cinco ambientes sedimentarios contrastantes y en depósitos turbidíticos: (1) la Zona de Mínimo Oxígeno (OMZ) en las cuencas San Lázaro y San Blas (México); (2) sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos de las California Continental Borderland basins (CCB basins) y el cañón de la Bahía de Todos Santos; (3) sedimentos óxicos del Patton Escarpment, la plataforma continental de Baja California y sedimentos profundos del Golfo de México; (4) el Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (GNHS) en Baja California Sur (México); y (5) depósitos turbidíticos del GoM.

3.2. Área de estudio

El área de estudio incluye dos grandes regiones: el Océano Pacífico Oriental y el Golfo de México (GoM). La primera región abarcó desde cuenca San Pedro (33° 30.36' °N, 118° 24.54' °W), localizada en Los Angeles, Estados Unidos, hasta la Cuenca San Blas (21° 17.91' °N, 105° 59.97' °W) en Nayarit, México (Figura 3.1, Tabla 3.1), mientras que la segunda región abarca los sedimentos profundos (>950 m de profundidad del agua) de la porción sureña del GoM. A continuación, se describirán brevemente las características de los diferentes ambientes sedimentarios estudiados en cada una de las dos grandes regiones.

3.2.1. Zona de mínimo oxígeno: Cuenca San Lázaro y margen continental de San Blas

La Cuenca San Lázaro, también conocida como Cuenca Soledad, se encuentra localizada en Baja California Sur (25.1° N, 112.7° W), aproximadamente a 45 km al oeste de la costa occidental de la Península de Baja California, cerca de su plataforma continental (Figura 3.1, Tabla 3.1). Esta cuenca semicerrada, con

una profundidad máxima del agua de ~547 m (Silverberg et al., 2004) y una profundidad de umbral de 290 m, se encuentra localizada dentro de la OMZ del Océano Pacífico (van Geen et al., 2003). En estas zonas se ha reportado que la degradación de la materia orgánica está mediada principalmente por la reducción de nitrato (Lam y Kuypers, 2011; Thamdrup et al., 2012; Sholz, 2018), por lo que a nivel global las OMZ pueden representar ~40% de la reducción de nitrato (Gruber, 2004). Estas condiciones ocasionan que la mayoría de los procesos redox estén mediados por el ciclo del nitrógeno, como por ejemplo la oxidación y remoción del hierro inducida por microorganismos reductores de nitrato (Scholz et al., 2016) y la oxidación quimiolitotrófica de sulfuros con NO_3^- (Schunck et al., 2013). Cuenca San Lázaro es reconocida como un ambiente sedimentario sin contribuciones antropogénicas importantes (Bruland et al., 1974); sin embargo, el incremento de las actividades portuarias y mineras en el cercano puerto de San Carlos, en Bahía Magdalena (Cervantes-Duarte et al., 2020), podría estar afectando esta condición. La baja concentración de oxígeno disuelto en el agua de fondo de la cuenca (entre 3 y 5 μM ; van Geen et al., 2003) ocasiona que sus sedimentos muestren laminaciones milimétricas debido a la ausencia de bioturbación y al aporte alternado estacional de materia orgánica y material detrítico. La estación de San Blas se encuentra cerca de las Islas Tres Marías con una profundidad de umbral de 300 m. Para esta cuenca se han reportado concentraciones bajas de oxígeno en el agua del fondo (~1 μM o menos) y agotamiento de sulfato en el agua intersticial del sedimento (McManus et al., 2006). Berelson et al. (2005) reportaron que los sedimentos de San Blas también presentan sedimentos laminados interrumpidos ocasionalmente por turbiditas.

3.2.2. Sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos: cuencas San Pedro, Santa Catalina, San Clemente y Cañón de la Bahía Todos Santos

Las California Continental Borderland basins (CCB basins) San Pedro, Santa Catalina y San Clemente, se localizan frente a la costa de la ciudad de Los Ángeles y en el borde oeste de la Corriente de California (Figura 3.1, Tabla 3.1) a profundidades del agua de ~900 m (San Pedro) a ~2,068 m (San Clemente). Estas

cuencas son sitios importantes de acumulación de sedimentos y material orgánico particulado provenientes de aportes naturales y antropogénicos ([National Research Council, 1990](#)). Las aguas de fondo de estas cuencas son estacional o permanentemente anóxicas ([Emery, 1960](#)), por lo que sus sedimentos no se encuentran bioturbados por organismos bentónicos ([National Research Council, 1990](#)). Por otro lado, los trabajos realizados previamente a lo largo de esta región se han enfocado principalmente a estudios de procesos de contaminación antropogénica por metales traza totales en agua y en sedimentos (e.g., [Chow et al., 1973](#); [Bruland et al., 1974](#); [Bertine y Goldberg, 1977](#); [Huh et al., 1992](#); [Morford y Emerson, 1999](#); [Schiff, 2000](#)).

El cañón de la Bahía Todos Santos ([Figura 3.1, Tabla 3.1](#)), localizado en la costa del Pacífico de Baja California y en la bahía del mismo nombre, tiene ~400 m de profundidad del agua ([Sánchez et al., 2009](#); [Delgadillo-Hinojosa et al., 2015](#)), presenta sedimentos con tamaño de grano tipo limo fino y velocidades de corrientes $<0.30 \text{ m s}^{-1}$ ([Sánchez et al., 2009](#)). Es un ambiente propicio para procesos anóxicos-sulfídicos, ya que presenta concentraciones elevadas de carbono orgánico ($3.21 \pm 0.59\%$; [Canedo-López, 2009](#), equivalente a aproximadamente el doble del porcentaje comúnmente reportado en los sedimentos costeros de esta región ([Smith et al. 2008](#)). De hecho, el color del sedimento del cañón era negro y estaba acompañado de un fuerte olor a H_2S .

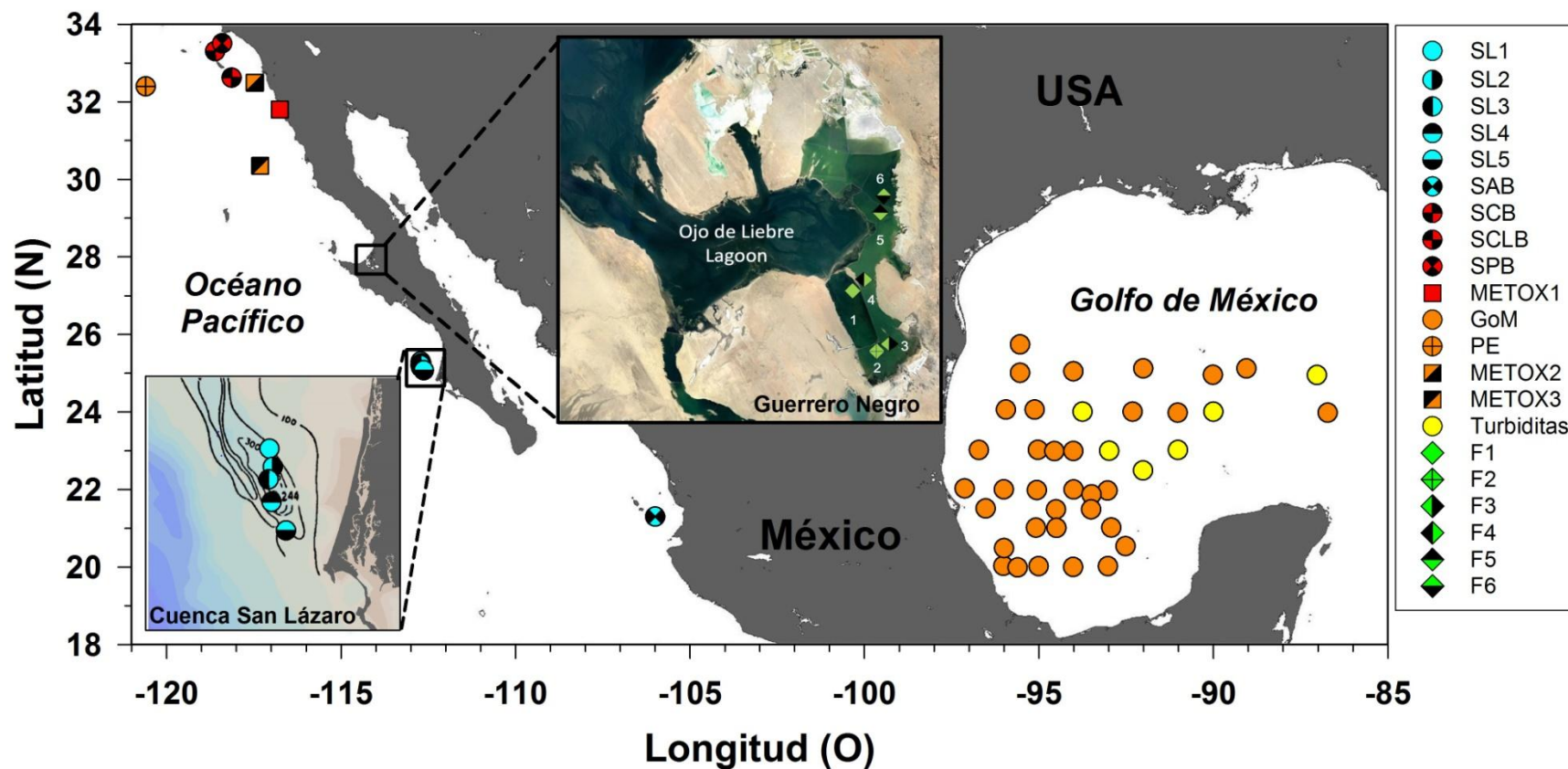


Figura 3.1. Localización de las estaciones de muestreo consideradas en este estudio, las cuales incluyen los siguientes ambientes sedimentarios: zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte representada por cuenca San Lázaro (SL1 a SL5) y San Blas (SAB); sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos que incluyen las cuencas Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB), y el cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1); sedimentos óxicos del Golfo de México (GoM), Patton Escarpment (PE) y plataforma continental de Baja California (METOX2 y METOX3); Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (GNHS; F1 a F6) y, finalmente, sedimentos influidos por turbiditas en el GoM (Turbiditas).

Tabla 3.1. Localización geográfica, fecha de recolección y profundidad de la columna de agua de los núcleos sedimentarios recolectados para este estudio: Océano Pacífico enfrente de la Península de Baja California, México (METOX-1 a METOX-3), cuencas de Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB), zona de mínimo oxígeno representada por la Cuenca San Lázaro (SL1 a SL5) y el núcleo de San Blas (SAB), sedimentos profundos del Golfo de México (GoM; X1-3 a X7-38) y Patton Escarpment (PE), y Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6) en Baja California Sur, México.

Estación	Latitud (N)	Longitud (O)	Fecha de recolección (mm/dd/yyyy)	Profundidad de agua (m)
METOX1	31.7983	-116.7533	12/11/1996	225
METOX2	32.4917	-117.4717	12/08/1996	1257
METOX3	30.3500	-117.3167	12/10/1996	2500
SCB	33.3042	-118.6062	05/24/2018	1315
SCLB	32.6217	-118.1357	05/26/2018	2068
SPB	33.5060	-118.4090	05/23/2018	902
SL1	25.0747	-112.6272	02/11/2012	315
SL2	25.1531	-112.7069	02/16/2011	541
SL3	25.1970	-112.7002	05/30/2018	547
SL4	25.2153	-112.7228	02/11/2012	539
SL5	25.2292	-112.7183	02/17/2011	542
SAB	21.2985	-105.9995	06/02/2018	415
X1-3	23.021	-95.028	11/16/2010	3535
X1-31	24.006	-90.000	11/13/2010	3727
X1-33	23.0183	-91.015	11/17/2010	3801
X1-36	21.0165	-92.927	11/20/2010	2873
X1-40	20.0217	-95.010	11/21/2010	2831
X1-43	21.9718	-93.033	11/18/2010	3546
X2-2	23.0185	-96.719	07/03/2011	1765
X2-10	24.0062	-93.749	07/09/2011	3753
X2-24	24.9532	-87.033	07/06/2011	3416
X3-7	21.9969	-94.004	03/07/2013	3559
X3-38	21.0125	-95.086	03/09/2013	3087
X3-43	21.8715	-93.491	03/08/2013	2960
X3-44	22.997	-92.985	03/04/2013	3741
X3-46	20.0293	-96.018	03/10/2013	1739
X3-47	22.4889	-92.017	03/03/2013	3551
X4-1	25.0089	-95.539	08/28/2015	2429
X4-7	24.9604	-90.014	08/31/2015	3534
X4-14	24.0044	-92.316	09/05/2015	3734
X4-31	21.5076	-96.527	09/07/2015	1549
X4-34	21.484	-93.502	09/12/2015	3146
X4-40	20.484	-95.997	09/13/2015	1930
X4-45	19.987	-95.608	09/16/2015	2159
X4-47	20.000	-94.017	09/15/2015	1342
X5-1	25.741	-95.541	06/15/2016	1355

3.2.3. Sedimentos óxicos profundos del Golfo de México, Patton Escarpment y plataforma continental de Baja California

El Golfo de México (GoM; [Figura 3.1](#); [Tabla 3.1](#)) es una cuenca oceánica semicerrada que posee una gran diversidad de ambientes costeros templados, subtropicales y tropicales a lo largo de sus ~6,100 km de línea costera ([Moody, 1967](#); [Biggs, 1992](#)). El GoM tiene una superficie aproximada de $1.5 \times 10^6 \text{ km}^2$, de la cual el 32% (~480,000 km^2) corresponde a plataforma continental y el 41% (~615,000 km^2) a la pendiente continental ([Darnell y Defenbaugh, 1990](#)). El 24% (~360,000 km^2) del GoM tiene una profundidad >3,000 m, con una media de 1,615 m y un volumen total de agua de $\sim 2.4 \times 10^6 \text{ km}^3$ ([Ward y Tunell, 2017](#)). La zona abisal localizada en la parte central de la cuenca alcanza los 4384 m de profundidad del agua, mientras que las zonas someras presentan profundidades menores a 180 m y poseen anchuras de ~100 a 200 km ([Love et al., 2013](#)). La elevada precipitación pluvial (600–3,000 mm; [Ward y Tunell, 2017](#)) promueve el aporte de material disuelto y particulado (y metales traza asociados) en el GoM. Estos aportes provienen de cuencas hidrográficas importantes, como el Río Mississippi y el sistema fluvial Grijalva-Usumacinta, que dominan los sistemas de drenaje en la región norte y sur, respectivamente ([Kumpf et al., 1999](#)). Estos dos sistemas fluviales representan actualmente el principal aporte de sedimentos al GoM, aunque se estima que antes de ser represado el Río Bravo aportaba material particulado a una tasa de $27 \times 10^4 \text{ ton a}^{-1}$ ([Galloway et al., 2011](#)). Finalmente, se ha establecido que el GoM está dominado por tres ambientes de depositación ([Ward y Tunell, 2017](#)): (1) depósitos de carbonatos en la Península de Yucatán, así como en la costa noroeste de Cuba y suroeste de Florida; (2) depósitos de material terrígeno en la región norte del golfo; y (3) depósitos mezclados de sedimentos terrígenos de grano fino y carbonatados a lo largo de la costa occidental del GoM, como resultado de sus aportes fluviales.

Para el caso particular de los sedimentos del núcleo localizado en Patton Escarpment (3,762 m de profundidad del agua), no existe información reportada acerca de estudios enfocados en la biogeoquímica de metales traza. Sin embargo, cabría esperar que sus características fueran similares a las de otros sedimentos

profundos (>3,500 m; e.g., [D'Hont et al., 2015](#); [Taillefert et al., 2017](#)), con aportes bajos de materia orgánica reactiva y alta penetración de oxígeno en el sedimento (e.g. [Emerson et al., 1985](#); [Orcutt et al., 2013](#)). La región costera de Baja California presenta en su mayoría playas o acantilados y no existen ríos importantes en la región, por lo que los aportes terrígenos ocurren principalmente a través de escurrimientos ocasionales durante las lluvias estacionales ([Pou-Alberú y Pozos-Salazar, 1992](#)). Su plataforma continental es estrecha (70–80 km) con profundidades típicas del Pacífico Oriental de ~180 m ([Avilés y Arredondo, 1999](#)). Los estudios geoquímicos en esta región se han enfocado principalmente en la determinación y distribución de metales totales en sedimentos. El estudio realizado por [Nava-López y Huerta-Díaz \(2001\)](#) representó el primer esfuerzo para evaluar las fracciones reactivas del sedimento en la costa noroccidental de Baja California.

3.2.4. Turbiditas del Golfo de México

Se ha reportado la existencia de corrientes turbidíticas provenientes de la Plataforma Continental de Yucatán, especialmente del Escarpe de Campeche (CE; [Lindsay et al., 1975](#)), las cuales por procesos físicos como corrientes, mareas y procesos gravitatorios ([Ward y Tunell, 2017](#)) pueden llegar a transportar sedimentos hasta la planicie abisal del GoM ([Davies, 1968](#); [Ostermeier, 1995](#)). El CE sirve como trampa de sedimento en donde el transporte turbidítico puede proveer las condiciones reductoras que seguramente se presentan en esta zona ([Davies, 1968](#); [Ward y Tunell, 2017](#)).

3.2.5. Sistema Hipersalino de Guerrero Negro

La Laguna Ojo de Liebre (OLL), ubicada en la parte central de la Península de Baja California ([Bermúdez-Almada, 2003](#); [Figura 3.1](#); [Tabla 3.1](#)), está caracterizada por ser un cuerpo de agua somero (profundidad promedio de 15 m) e hipersalino ($S = 40$) ([Holser et al., 1981](#)). La baja precipitación pluvial (promedio anual de 30 a 80 mm y^{-1}) y los intensos vientos que prevalecen en la zona provocan aridez y una elevada tasa de evaporación que ronda los 1700 mm y^{-1} .

(Ortlieb y Pierre, 1981). Esta elevada tasa de evaporación está reflejada en las salinas y sedimentos circundantes, en los que se ha reportado saturación de cloruro de sodio, potasio, magnesio y bromuro (Holser, 1966). Parte del territorio que originalmente eran zonas de llanuras intermareales y de inundación, así como llanuras supralitorales evaporíticas, ha sido modificado con la construcción de fosas de evaporación y cristalización de salmueras marinas, que forman parte de la salina de la Compañía Exportadora de Sal S.A. en Guerrero Negro (Ortlieb y Pierre, 1981), ubicada cerca del poblado del mismo nombre (Figura 3.1). Esta empresa es considerada como una de las más grandes productoras de sal evaporítica en el hemisferio norte, abarcando un área de 300 km² (Dillon et al., 2013).

El área de estudio incluye una serie de 13 fosas de evaporación interconectadas por esclusas y en cuyos sedimentos la producción de pirita está limitada por la baja concentración/ausencia de Fe reactivo (Huerta-Díaz et al., 2011; 2012; Valdivieso-Ojeda et al., 2014). La interconexión que existe entre las fosas de evaporación inicia en la Fosa 1, a donde se bombea agua proveniente de la OLL, la cual posteriormente se transfiere al resto de las fosas de manera secuencial a través de esclusas, lo que ocasiona que la salinidad aumente conforme se incrementa el número de fosa (López-de los Santos, 2008). Es en el fondo de algunas de las fosas en donde se encuentran tapetes microbianos en los cuales las cianobacterias representan un componente importante (López-Cortés et al., 2001). Estas comunidades microbianas proliferan principalmente en las fosas 4, 5 y 6, en las cuales se pueden alcanzar salinidades >105‰ (Des Marais et al., 1992).

3.3. Materiales y métodos

El material utilizado durante el procesamiento y análisis de las muestras fue siempre de plástico, lavado con jabón Micro® al 2%, enjuagado una vez con agua de la llave y otra con agua desionizada. Posteriormente, el material fue sumergido en una solución de HCl al 10% durante al menos 72 h, enjuagado dos veces con agua grado Milli-Q para eliminar el excedente de ácido y secado en una estufa de

convección a 50 °C. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o mejores.

3.3.1. Recolección y procesamiento de núcleos sedimentarios

En este trabajo se recolectaron un total de 59 núcleos sedimentarios ([Figura 3.1](#), [Tabla 3.1](#)), de los cuales 13 pertenecen al Océano Pacífico, recolectados a lo largo de cuatro cruceros realizados a bordo de los buques oceanográficos R/V Francisco de Ulloa en diciembre 1996 (METOX1 a METOX3), R/V Alpha Helix en febrero 2011 (SL2 y SL5) y febrero 2012 (SL1, SL4), y R/V Oceanus en mayo 2018 (SL3, PE, SAB, SCB, SCLB y SPB), a profundidades del agua de entre 225 y 3762 m ([Tabla 3.1](#)). En el Golfo de México (GoM), se recolectaron 40 núcleos sedimentarios a profundidades del agua de entre 966 y 3801 m a bordo del R/V Justo Sierra durante siete cruceros oceanográficos (XIXIMI-1 a XIXIMI-7) realizados entre noviembre 2010 y junio 2019 ([Figura 3.1](#), [Tabla 3.1](#)). Los núcleos del GoM fueron recolectados con un multinucleador provisto de tubos de acrílico de 9.4 cm de i.d. o con un muestreador de caja Soutar (40x40 cm), el cual una vez a bordo se submuestreó utilizando tubos de acrílico de 8.0 cm de i.d ([Tabla 3.1](#)). Los núcleos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (GNHS) se recolectaron en septiembre 2007 mediante buceo libre y utilizando tubos de policarbonato de 7.2 cm de i.d. Únicamente se recolectaron muestras de las fosas de evaporación 1 a 6 (F1 a F6; [Figura 3.1](#), [Tabla 3.1](#)), ya que la presencia de gruesas capas de yeso en la superficie de los sedimentos impidió tomar muestras de las restantes fosas 7 a 13. Después de la recolección, los núcleos se seccionaron rápidamente a intervalos de 1 o 2 cm en condiciones de exposición al aire utilizando una espátula de plástico para evitar cualquier posible contaminación por trazas de metal. Cada sección de sedimento fue puesta en bolsas Ziplok®, excepto las muestras del GNHS que se colocaron en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL. Las muestras fueron etiquetadas e inmediatamente congeladas a -4 °C hasta el momento de su análisis en el laboratorio. No se observaron cambios en las muestras que sugirieran oxidación de los sedimentos anóxicos. Una vez en el laboratorio y antes de su procesamiento las muestras fueron descongeladas,

colocadas en navecillas de plástico pre-pesadas y secadas en un horno de convección a 50 °C hasta obtener peso constante (42–72 h). Una vez secas, las muestras fueron pesadas de nuevo y su porcentaje de humedad fue calculado utilizando la diferencia entre su peso húmedo y seco. El porcentaje de humedad se utilizó posteriormente para calcular el peso seco equivalente de muestra húmeda a utilizar para la determinación de las fracciones operacionalmente definidas como extraíble con HCl y pirita (ver siguiente sección).

3.3.2. Fracciones HCl y pirita

La extracción de los metales (Me) Fe y V asociado a las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl} y V_{HCl}) y pirita (Fe_{pyr} y V_{pyr}) fue llevada a cabo utilizando el método desarrollado por [Huerta-Díaz y Morse \(1990\)](#). Una fracción operacionalmente definida se refiere a una porción específica de una muestra de sedimento que se aísla y analiza para determinar la distribución de constituyentes de metales traza en esa porción. Las fracciones operacionalmente definidas son herramientas útiles en geoquímica, pero su uso requiere una consideración cuidadosa de las posibles limitaciones y fuentes de error a través de un diseño experimental cuidadoso, técnicas analíticas apropiadas e interpretación crítica de los resultados. Brevemente, una muestra húmeda con un peso seco equivalente a 2.5 g se digirió bajo agitación constante con 20 ml de HCl 1 N durante 16 h a temperatura ambiente. Esta fracción se definirá como la fracción extraíble con HCl (Fe_{HCl} y V_{HCl}), que incluye los oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn, carbonatos y sulfuros volátiles en ácido (AVS) que incluye las formas metaestables de sulfuros de hierro tales como mackinawita (FeS), greigita (Fe_3S_4) y especies de $\text{S}^{-\text{II}}$ disueltas (H_2S , HS , FeHS^+ , clústeres de FeS y nanopartículas de FeS) definidas como aquellas que pasan a través de un filtro de 0.4 μm ([Rickard y Morse, 2005](#); [Luther, 2005](#); [Rickard, 2012](#)). Dado que las muestras de sedimento húmedo se digirieron en HCl 1 N sin una atmósfera libre de oxígeno, entonces la fracción disuelta del AVS probablemente se transformó en oxihidróxido de Fe ($\text{FeOOH}_{(\text{s})}$) y azufre elemental ($\text{S}_8^0_{(\text{s})}$) ([Burton et al., 2006](#)), con una oxidación lenta de $\text{S}_8^0_{(\text{s})}$ a $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ([Hong et al., 2011](#)). Sin embargo, la contribución de esta

fracción disuelta del AVS generalmente puede despreciarse ya que se vuelve importante solo cuando sus concentraciones son $>1000 \mu\text{M}$ (Rickard, 2012). La extracción en frío de la fracción AVS con HCl 1 M no extrae metales asociados a la fracción pirítica como ocurre cuando se utilizan concentraciones más altas de HCl (frío o caliente 6 M) o se incorporan ciertos reductores (SnCl_2 , Ti) (Cornwell y Morse, 1987; Rickard y Morse, 2005). Después de la digestión con HCl 1 N, la muestra se centrifugó a 10000 rpm durante 30 minutos. El residuo obtenido de la fracción anterior se sometió luego a dos digestiones sucesivas utilizando 30 mL de HF 10 M, durando la primera digestión 1 hora y la segunda 16 horas. Este paso de digestión en particular representa la fracción de silicato, que se descartó ya que los metales traza asociados con los silicatos se consideran "no reactivos" durante los procesos de la diagénesis temprana. El residuo resultante finalmente se digirió durante 1 h con 10 ml de HNO_3 concentrado para obtener la fracción de pirita (Fe_{pyr} y V_{pyr}). La suma de las fracciones HCl y pirita de aquí en adelante se denominará fracciones reactivas (Fe_{reac} y V_{reac}).

3.3.3. Análisis de metales traza

Las concentraciones de Fe y V para las muestras recolectadas en el Océano Pacífico (excluyendo las de Guerrero Negro), fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica (AAS) de flama y con horno de grafito, respectivamente (Agilent 200 series AA y horno de grafito modelo GTA 120). Los límites de detección (DL; todos en ng mL^{-1}) fueron calculados como tres veces la desviación estándar de los blancos de procedimiento. Dependiendo del equipo de AAS utilizado y del lote de las numerosas muestras analizadas, estos valores estuvieron en el rango 14 a 83 (Fe) y 1.0 a 12 (V) para la fracción Me_{HCl} y entre 9.0 y 59 (Fe) y 0.19 y 7.1 (V) para la fracción Me_{pyr} . Las concentraciones de Fe y V de las muestras de Guerrero Negro fueron determinadas por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS cuadrupolar Agilent 7700x) en la Universidad de Santiago de Compostela (España), con valores de DL en el rango 0.00015 a 0.0056 (Fe) y 0.22 a 1.0 (V) para la fracción Me_{HCl} , y 0.095 a 0.23 (Fe) y 0.0052 a 0.0060 (V) para la fracción Me_{pyr} . Finalmente, las muestras del

GoM fueron analizadas por AAS, utilizando un equipo Agilent modelo 280Z AA con horno de grafito (XIXIMI-1 a XIXIMI-4) o con un Agilent modelo 200 series AA con horno de grafito modelo GTA 120 (XIXIMI-5 a XIXIMI 7), con DLs en el rango 16 a 95 (Fe) y 1.0 a 25 (V) para la fracción Me_{HCl} y 21 a 90 (Fe) y 1.0 a 27 (V) para la fracción Me_{pyr} .

No se utilizaron materiales certificados de referencia (CRM) para calcular la exactitud de las mediciones dado que no existen CRMs para fracciones operacionalmente definidas, como es nuestro caso. Sin embargo, las precisiones calculadas con base en el análisis de cinco réplicas de la misma muestra fueron 97% (Fe_{HCl}), 91% (Fe_{pyr}), 96% (V_{HCl}) y 91% (V_{pyr}). Además, [Huerta-Diaz y Morse \(1990\)](#) llevaron a cabo una extensa validación del método, que incluye: (1) comparación de las concentraciones de piritita obtenidas por nuestro método con las medidas por un método independiente que demostró extracción cuantitativa, y (2) comparación exitosa de extracciones totales con la suma de las concentraciones de metales de las tres fracciones (HCl + silicato + piritita). Blancos de procedimiento fueron incluidos de manera rutinaria en cada juego de muestras y sus concentraciones de Fe y V en todos los casos estuvieron por debajo de sus respectivos límites de detección.

3.3.4. Grado de piritización

Se calcularon los grados de piritización (DOP) de acuerdo con la ecuación propuesta por [Berner \(1970\)](#):

$$DOP(\%) = \frac{Fe_{pyr}}{Fe_{pyr} + Fe_{HCl}} \times 100, \quad (3.1)$$

en donde la suma de Fe_{HCl} y Fe_{pyr} representa el hierro operacionalmente definido como reactivo (Fe_{FR}). De manera similar al DOP, se calcularon los grados de piritización de V (DTMP-V) de acuerdo a la ecuación propuesta por [Huerta-Diaz y Morse \(1990\)](#):

$$DTMP-V(\%) = \frac{V_{pyr}}{V_{pyr} + V_{HCl}} \times 100, \quad (3.2)$$

en donde la suma de V_{HCl} y V_{pyr} representa el vanadio operacionalmente definido como reactivo ($V_{FR} = V_{HCl} + V_{pyr}$).

3.3.5. Análisis de carbono inorgánico

Las concentraciones de carbono inorgánico (C_i) en los sedimentos se determinaron utilizando un coulómetro de CO_2 (UIC, Inc. Modelo CM150) con un módulo de acidificación acoplado. Para este tipo de análisis se utilizaron ~25 mg de muestra, la cual fue tratada en el módulo de acidificación con la adición de 5 mL de $HClO_4$ 2 N para obtener $CO_{2(g)}$, el cual fue acarreado a la celda electroquímica del coulómetro para su cuantificación. Aunque el coulómetro de CO_2 no requiere ser calibrado, se utilizó un estándar de $CaCO_3$ en polvo (Mallinckrodt® 4072) con el que en promedio se obtuvo un porcentaje de recuperación de $100.1 \pm 1.9\%$ ($n = 12$). Los blancos siempre estuvieron por debajo del límite de detección del método ($0.73 \mu mol\ g^{-1}$). El análisis por coulometría se llevó a cabo para todas las muestras excepto las recolectadas en el GoM, cuyas concentraciones de $CaCO_3$ fueron determinadas mediante de fluorescencia de rayos-X y utilizando las ecuaciones desarrolladas por [García-Orozco et al. \(2020\)](#). Posteriormente, las concentraciones de C_i y $CaCO_3$ fueron utilizadas para calcular las concentraciones libres de carbonato de V y Fe en las fracciones operacionalmente definidas como Me_{HCl} , Me_{pyr} y Me_{reac} .

3.3.6. Cálculo de las tasas de acumulación de masa de Fe y V

La tasa de acumulación de masa de un elemento traza (e.g., Fe, V) se puede calcular a partir de la tasa de sedimentación (SR; flujo vertical de sedimento al fondo del mar; [Syvitski, 1978](#)) y la densidad aparente seca (DBD; masa de los sólidos secos divididos por el volumen total de la muestra húmeda; [Dadey et al., 2006](#)) del sedimento. La tasa de acumulación de masa de sedimentos (MAR), definida como la tasa neta de adición de masa al lecho marino, se puede calcular como:

$$MAR = SR * DBD. \quad (3.3)$$

Y la tasa de acumulación de masa de un elemento traza (MAR_{Me}) se puede calcular a partir de su concentración de sedimento (Me_{HCl} , Me_{pyr} o Me_{reac}) y el valor MAR del sedimento:

$$MAR_{Me} = Me_{HCl} * MAR; \quad MAR_{Me} = Me_{pyr} * MAR; \quad MAR_{Me} = Me_{reac} * MAR \quad (3.4)$$

Las tasas de acumulación de masa de Fe y V en las fracciones Me_{HCl} , Me_{pyr} y Me_{reac} fueron calculados únicamente para los núcleos cuyas tasas de sedimentación o tasas de acumulación de masa de sedimento (MAR) eran conocidos y utilizando la concentración promedio de cada fracción en cada núcleo. Para la OMZ y las CCB basins, las tasas de acumulación de masa de Fe y V se aproximaron utilizando los valores de MAR reportados por [McManus et al. \(2006\)](#), mientras que para el GNHS los flujos se calcularon a partir de los valores de densidad seca aparente de sus sedimentos y aproximando las tasas de sedimentación con la tasa de acreción de tapetes microbianos ([Des Marais et al., 1992](#)). En el caso del GoM, los valores de MAR se tomaron de [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#) para 23 de los 40 núcleos considerados en este estudio. Adicionalmente, todas las tasas de acumulación de masa de metales traza fueron también calculados sobre la base libre de carbonatos siguiendo la convención de [Raiswell \(2006\)](#).

Con la finalidad de aproximar las tasas de acumulación de masas anuales de Fe y V, se utilizaron las áreas geográficas reportadas para los ambientes OMZ ($32.14 \times 10^6 \text{ km}^2$; [Fuenzalida et al., 2009](#)) y GNHS (109 km^2 ; [Valdivieso-Ojeda, 2014](#)). Para el caso del GoM, se calculó el área geográfica ($0.75 \times 10^6 \text{ km}^2$) que cubre la zona de sedimentos profundos del golfo utilizando la herramienta Polígono del programa Google Earth Pro[®]. Para el caso de la OMZ, es importante mencionar que para su cálculo de las tasas de acumulación de masas de Fe y V a nivel global supusimos que las concentraciones y condiciones encontradas en nuestros dos núcleos son similares a las de todas las regiones OMZ, razón por la cual estos cálculos deben ser considerados con precaución, ya que representan una aproximación.

3.3.7. Análisis de pirita framboidal

Los análisis LA-ICPMS se realizaron en la Universidad de Tasmania en las mismas muestras (de diferentes profundidades de sedimentos del Mar Negro y la cuenca de Cariaco) descritas en [Gregory et al. \(2022b\)](#). Se proporcionan metodologías completas en [Gregory et al. \(2022b\)](#), pero aquí se proporciona un

breve resumen. Todas las muestras del Mar Negro se depositaron en condiciones euxínicas, mientras que las muestras de la cuenca de Cariaco se depositaron en condiciones euxínicas o en condiciones óxicas que luego se sobreimprimieron por difusión de H_2S después de que se establecieron las condiciones euxínicas en la cuenca (Lyons et al., 2003). Los framboides de pirita se obtuvieron con un láser ArF excimer ATL Atlex ILR de 193 nm y se analizaron con un Agilent 7700 ICP-MS. Se utilizó un tamaño de punto de 13 μm y una frecuencia de pulso de 5 Hz en una atmósfera de He con un gas de Ar (0,85 L/min) mezclado con el material ablacionado inmediatamente después del punto de ablación. Se utilizó el estándar de ablación láser GSD-1g (Guillong et al., 2005) para la cuantificación de V utilizando los métodos de Longerich et al. (1996) y como estándar interno ^{57}Fe .

3.3.8. Análisis estadísticos

Para determinar la similitud existente entre las concentraciones reactivas de V de los diferentes ambientes sedimentarios considerados en este estudio se realizó un dendrograma del análisis de correlación de las concentraciones promedio. Para este análisis se consideró al coeficiente de Pearson como función de similitud y el método de clustering de ligamiento promedio para crear los clusters siguiendo la convención propuesta por Schonlau (2002) y Santamaría-del-Ángel et al. (2021). Para establecer la significancia estadística de las diferencias entre los grupos de datos de cada uno de los ambientes redox considerados en este estudio, se llevó a cabo un análisis de varianza de una vía de Kruskal-Wallis para muestras independientes no paramétricas (Siegel y Castellón, 1988) con un alfa de 0.05. Se optó por utilizar esta prueba estadística debido a que los datos no presentaron una distribución normal, la cual fue evaluada utilizando la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk (Royston, 1992), en donde la hipótesis nula es que la muestra se ha generado a partir de una distribución normal. Sin embargo, se encontró que las diferencias en los valores entre los grupos son mayores de lo que cabría esperar por casualidad por lo que se rechazó la hipótesis nula ($P = <0.001$) y podemos decir que la muestra no se ajusta a una distribución normal. Estos

análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando los paquetes de cómputo Sigmaplot® y Minitab®.

3.4. Resultados

3.4.1. Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte

3.4.1.1. Vanadio

Las concentraciones de V_{HCl} en función de la profundidad del sedimento (Figura 3.2) para las estaciones bajo la influencia de la OMZ generalmente mostraron valores relativamente constantes con la profundidad del sedimento, con mínimos y máximos subsuperficiales, producto posiblemente de variaciones en la profundidad de la OMZ. En el caso particular de San Blas (SAB; Figura 3.1), los valores de V_{HCl} decrecieron con la profundidad, sugiriendo posiblemente disolución o transformación de alguna de las fases minerales que se encuentran asociadas a esta fracción geoquímica. La concentración promedio de V_{HCl} en la OMZ (Tabla 3.2) fue $(7.9 \pm 4.3) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ ($n = 198$), con un intervalo de variación de $(4.8 \pm 1.1) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ (SL4) a $(12.0 \pm 5.1) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ (SAB). Estos valores promedio fueron los más elevados medidos para todos los núcleos del Pacífico Nororiental y del GoM (Figura 3.3a, Tabla 3.2). Es más, la categorización en un dendograma (no mostrado) de todas las muestras de este estudio para evaluar la similitud de las concentraciones de V_{HCl} , mostró que los valores de la OMZ (SL1 a SL5, SAB) son una categoría separada del resto de las muestras analizadas. Este grupo conformado por los núcleos de la OMZ mostró similitudes cercanas a 100 entre los núcleos que conforman este conglomerado (SL1 a SL5, SAB), además de estar bien diferenciado del resto de los núcleos. Cabe mencionar que para este análisis no se consideró al GNHS ni a los depósitos turbidíticos, ya que son ambientes geoquímicamente anómalos y que presentaron las mayores variabilidades en las concentraciones de las fracciones HCl y pirita de todo este estudio (Figura 3.3). Estos resultados son congruentes con los reportados por Bennett y Canfield (2020), quienes reportaron que la mediana del enriquecimiento de V total para los sedimentos de la OMZ era 7.7 veces más elevada que el promedio de la corteza terrestre. Bennett y Canfield (2020) sugirieron que estos enriquecimientos están

asociados a flujos elevados de fases sólidas reactivas, como sería el caso de los oxihidróxidos de Fe.

Los perfiles de V_{pyr} mostraron que generalmente sus concentraciones se mantenían relativamente constantes con el incremento en la profundidad del sedimento (Figura 3.2). Las concentraciones promedio en esta fracción estuvieron en el intervalo $4.0 \pm 1.5 \text{ nmol g}^{-1}$ a $13.1 \pm 4.1 \text{ nmol g}^{-1}$, con ambas concentraciones presentes en cuenca San Lázaro (SL4 y SL3, respectivamente; Tabla 3.2, Figura 3.3b). El valor promedio de V_{pyr} para el conjunto de todos los núcleos de la OMZ ($7.3 \pm 5.1 \text{ nmol g}^{-1}$; $n = 189$; Tabla 3.2, Figura 3.3b) fue ~100 veces menor que el correspondiente al obtenido para V_{HCl} y estadísticamente similar ($P = 0.05$) al de los otros núcleos del Pacífico Nororiental y del GoM. Estos resultados evidencian la poca relevancia geoquímica de la pirita como sumidero de V en la OMZ y, como se discutirá posteriormente, también para otros ambientes sedimentarios.

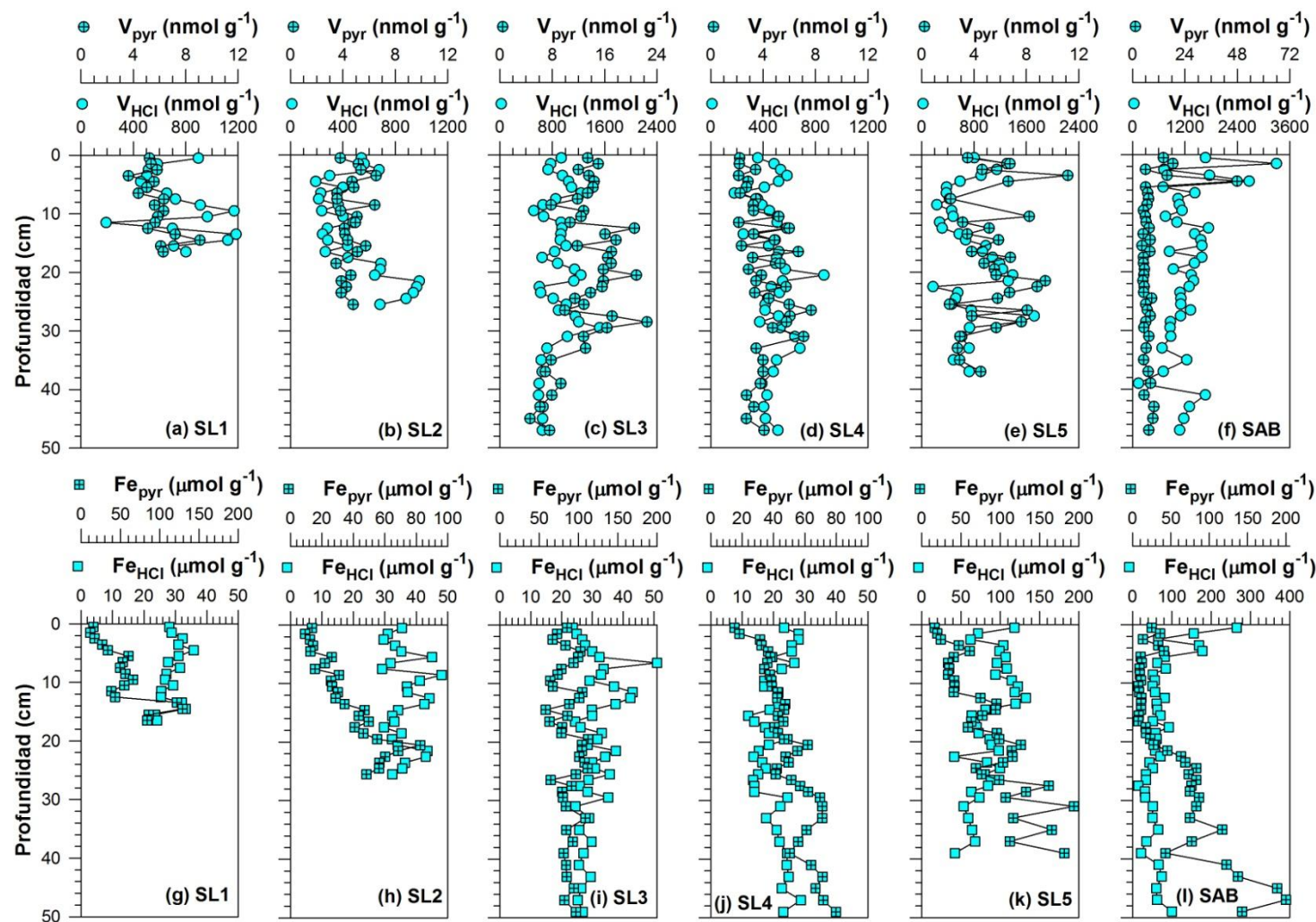


Figura 3.2. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl} o Fe_{HCl}) y pirita (V_{pyr} o Fe_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en la zona de mínimo de oxígeno: Cuenca San Lázaro (SL1 a SL5) y San Blas (SAB). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Tabla 3.2. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n) e intervalo de las concentraciones de vanadio en las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}), pirita (V_{pyr}) y reactiva (V_{reac}), así como sus valores de grados de piritización de V (DTMP-V) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados para este estudio.

Estación	V_{HCl} (nmol g ⁻¹)x10 ²			V_{pyr} (nmol g ⁻¹)			V_{reac} (nmol g ⁻¹)x10 ²			DTMP-V (%)		
	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango
<i>Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte</i>												
SL1	7.4 $\pm$ 2.7	17	1.9-11.8	5.8 $\pm$ 1.2	17	3.6-9.1	7.4 $\pm$ 2.7	17	2.0-11.9	0.90 $\pm$ 0.53	17	0.54-2.84
SL2	5.0 $\pm$ 2.5	26	1.9-9.8	4.62 $\pm$ 0.86	23	<2.6-6.5	5.0 $\pm$ 2.5	26	2.0-9.9	1.10 $\pm$ 0.61	26	0.14-2.37
SL3	8.7 $\pm$ 2.2	40	5.1-15.2	13.1 $\pm$ 4.1	40	4.6-22.5	8.8 $\pm$ 2.3	40	5.3-15.4	1.50 $\pm$ 0.44	40	0.70-2.53
SL4	4.8 $\pm$ 1.1	40	1.8-6.8	4.0 $\pm$ 1.5	40	2.1-7.7	4.8 $\pm$ 1.1	40	1.8-8.6	0.93 $\pm$ 0.35	40	0.51-1.81
SL5	7.6 $\pm$ 3.9	35	1.7-17.1	5.5 $\pm$ 2.3	29	<1.4-11.2	7.7 $\pm$ 4.0	35	1.8-17	0.76 $\pm$ 0.80	35	0.00-4.80
SAB	12.0 $\pm$ 5.1	40	1.3-32.9	8.4 $\pm$ 7.1	40	4.3-47.9	12.6 $\pm$ 5.4	40	1.5-33	0.77 $\pm$ 0.84	40	0.27-5.68
Promedio	7.9 $\pm$ 4.3	198	1.3-32.9	7.3 $\pm$ 5.1	189	2.1-47.9	7.9 $\pm$ 4.3	198	1.4-33.1	0.98 $\pm$ 0.68	198	0.00-5.68
<i>Sedimentos anóxicos y anóxico-sulfídicos: California Continental Borderland basins y cañón de la Bahía de Todos Santos</i>												
METOX1	2.77 $\pm$ 0.35	20	2.2-3.7	7.2 $\pm$ 1.9	20	4.0-10.4	2.8 $\pm$ 0.35	20	2.3-3.8	2.63 $\pm$ 0.87	20	1.36-4.38
SCB	2.5 $\pm$ 4.2	30	1.5-3.2	7.3 $\pm$ 1.9	30	3.2-10.8	2.62 $\pm$ 0.42	30	1.6-3.3	2.85 $\pm$ 0.94	30	1.12-4.60
SCLB	5.8 $\pm$ 2.0	39	1.3-9.4	6.1 $\pm$ 1.8	38	2.5-10.2	5.8 $\pm$ 2.0	39	1.3-9.5	1.09 $\pm$ 0.42	39	0.38-2.71
SPB	4.5 $\pm$ 2.7	28	2.6-16.7	8.9 $\pm$ 3.0	28	4.6-20.8	4.6 $\pm$ 2.8	28	2.7-17.0	2.13 $\pm$ 0.72	28	0.98-3.60
Promedio	4.1 $\pm$ 2.3	117	1.3-16.7	7.2 $\pm$ 2.4	116	2.5-20.8	4.2 $\pm$ 2.3	116	1.3-17.0	2.1 $\pm$ 1.0	116	0.38-4.60
<i>Sedimentos óxicos: Golfo de México, Patton Escarpment y plataforma continental de Baja California</i>												
X1-3	0.44 $\pm$ 0.14	16	0.21-7.7	5.1 $\pm$ 1.5	16	0.89-7.1	0.49 $\pm$ 0.14	16	0.26-0.83	11.0 $\pm$ 4.9	16	2.7-21.4
X1-36	1.12 $\pm$ 0.81	15	0.20-3.11	3.2 $\pm$ 1.4	15	0.73-4.8	1.15 $\pm$ 0.81	15	0.24-3.1	4.9 $\pm$ 4.7	15	0.37-18.8
X1-40	2.69 $\pm$ 0.98	19	1.00-5.08	6.7 $\pm$ 1.5	19	4.7-10.6	2.27 $\pm$ 0.98	19	1.1-5.1	2.8 $\pm$ 1.7	19	1.2-9.31
X1-43	0.55 $\pm$ 0.37	16	0.17-1.63	<0.18	0	<0.18	0.55 $\pm$ 0.37	16	0.17-1.63	0.058 $\pm$ 0.042	16	0.006-0.1
X2-2	0.098 $\pm$ 0.044	14	0.009-0.14	4.5 $\pm$ 1.7	15	2.0-7.2	0.139 $\pm$ 0.048	15	0.02-0.19	36 $\pm$ 20	15	17-87.1
X3-7	0.97 $\pm$ 0.47	13	0.65-2.13	6.7 $\pm$ 1.0	13	4.7-8.2	1.03 $\pm$ 0.47	13	0.72-2.2	7.2 $\pm$ 1.9	13	3.7-9.45
X3-38	1.64 $\pm$ 0.32	15	1.20-2.23	7.0 $\pm$ 1.5	15	4.6-9.4	1.71 $\pm$ 0.31	15	1.2-2.3	4 $\pm$ 97	15	2.3-7.50
X3-43	1.11 $\pm$ 0.60	11	0.46-2.61	7.4 $\pm$ 1.6	11	5.1-1.0	1.18 $\pm$ 0.60	11	0.52-2.7	7.0 $\pm$ 2.2	11	3.4-12.7
X3-46	1.19 $\pm$ 0.82	16	0.17-2.38	7.6 $\pm$ 2.3	16	5.0-1.3	1.22 $\pm$ 0.81	16	0.23-2.5	13 $\pm$ 14	16	2.4-44.1
X4-1	3.5 $\pm$ 1.2	17	1.60-6.29	9.6 $\pm$ 4.4	17	4.0-1.8	3.6 $\pm$ 1.2	17	1.66-6.4	2.8 $\pm$ 1.4	17	1.2-5.62

Tabla 3.2. Cont.

Estación	V_{HCl} (nmol g ⁻¹)x10 ²			V_{pyr} (nmol g ⁻¹)			V_{reac} (nmol g ⁻¹)x10 ²			DTMP-V (%)		
	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango
<i>Sedimentos óxicos: Golfo de México, Patton Escarpment y plataforma continental de Baja California (cont.)</i>												
X4-7	2.52 ± 0.74	16	0.93-3.41	5.0 ± 2.6	16	1.9-1.0	2.56 ± 0.74	16	0.95-3.4	2.1 ± 1.3	16	1.0-6.40
X4-14	1.6 ± 1.3	15	0.027-3.63	8.4 ± 3.7	15	4.2-1.8	1.6 ± 1.4	15	0.11-3.7	15 ± 22	15	2.3-75.9
X4-31	1.58 ± 0.58	39	0.63-3.10	2.5 ± 2.3	35	<0.17-1.2	1.60 ± 0.57	39	0.66-3.1	1.5 ± 1.7	39	0-8.78
X4-34	2.3 ± 2.2	26	<0.0016-9.06	6.2 ± 3.6	28	1.0-1.3	2.2 ± 2.2	28	0.027-9.0	5.8 ± 5.5	28	0.37-21.0
X4-40	1.5 ± 1.0	28	0.20-5.35	6.8 ± 3.3	27	<0.17-1.7	1.5 ± 1.1	28	0.23-5.5	6.1 ± 5.9	28	0-30.4
X4-45	1.7 ± 1.0	29	0.51-5.50	5.8 ± 2.4	21	<0.17-1.1	1.8 ± 1.0	29	0.54-5.56	2.5 ± 2.2	29	0-7.97
X4-47	3.9 ± 2.3	27	1.20-9.85	8.5 ± 3.2	27	1.7-1.5	3.9 ± 2.5	27	0.063-9.9	2.6 ± 1.5	27	0.37-5.90
X5-1	3.69 ± 0.68	17	2.70-5.08	2.1 ± 5.0	10	<1.2-2.7	3.71 ± 0.64	17	2.65-5.1	0.33 ± 0.25	17	0-0.722
X5-3	2.67 ± 0.24	17	2.10-2.96	5.3 ± 1.8	14	<1.8-8.8	2.70 ± 0.23	17	2.17-3.0	1.73 ± 0.87	17	0.28-3.27
X5-5	4.09 ± 0.42	16	3.00-4.65	2.3 ± 1.4	10	<1.2-5.9	4.10 ± 0.43	16	2.97-4.6	0.39 ± 0.31	16	0-1.29
X5-8	1.0 ± 1.3	13	0.074-3.48	4.0 ± 1.8	10	<1.2-7.0	1.1 ± 1.3	13	0.10-3.5	8 ± 11	13	0-36.5
X5-11	2.93 ± 0.60	14	2.30-4.53	4.7 ± 2.1	10	<1.2-8.4	2.96 ± 0.61	14	2.31-4.6	1.10 ± 0.83	14	0-1.76
X5-15	2.71 ± 0.59	13	1.80-3.92	3.0 ± 1.2	8	<1.2-4.9	2.72 ± 0.53	13	1.78-3.9	0.75 ± 0.54	13	0-1.76
X5-18	1.20 ± 0.74	12	0.059-2.55	<3.5	0	<3.5	1.20 ± 0.74	12	0.058-2.5	0.8 ± 1.3	12	0-3.55
X5-22	1.4 ± 1.6	17	1.70-4.38	7.6 ± 2.9	8	<2.6-13.0	1.5 ± 1.7	17	0.16-4.4	5.4 ± 7.9	17	0-24.5
X5-28	2.15 ± 0.46	17	1.20-2.86	6.0 ± 1.5	17	3.4-9.0	2.20 ± 0.46	17	1.24-2.9	2.81 ± 0.96	17	1.6-4.77
X5-44	1.77 ± 0.92	17	1.20-3.43	4.5 ± 1.3	8	<2.5-6.3	1.79 ± 0.85	17	0.12-3.5	1.9 ± 2.3	17	0-8.90
X6-12	1.21 ± 0.23	40	0.85-1.71	5.4 ± 1.3	19	<3.0-7.9	1.233 ± 0.089	40	0.84-1.7	3.2 ± 1.7	40	1.3-8.18
X6-26	1.92 ± 0.57	30	0.94-3.48	5.5 ± 1.8	28	<2.6-9.0	1.97 ± 0.58	30	0.98-3.5	2.81 ± 0.81	30	1.1-4.27
X6-27	0.73 ± 0.55	35	0.24-2.71	5.6 ± 1.1	34	<3.3-8.3	0.79 ± 0.56	35	0.30-2.7	9.4 ± 4.7	35	2.8-19.5
X6-33	0.54 ± 0.43	29	<0.037-2.07	10 ± 2	7	<4.2-14.6	0.56 ± 0.45	30	0.14-2.2	10 ± 6	30	2.8-34.9
X6-48	2.50 ± 0.88	40	1.10-5.00	4.9 ± 1.6	6	<0.36-0.80	2.51 ± 0.89	40	1.0-5.2	0.9 ± 1.1	40	0-5.68
X7-29	0.48 ± 0.22	20	0.12-1.22	22 ± 5	20	0.14-32.7	0.69 ± 0.24	20	0.31-1.5	33 ± 11	20	16-64.3
X7-38	1.64 ± 0.73	20	0.80-3.51	11 ± 1	20	8.8-13.4	1.80 ± 0.72	20	0.91-3.6	7.5 ± 2.9	20	2.4-13.1
PE	1.69 ± 0.96	21	0.48-5.2	7.3 ± 2.2	21	4.0-14.1	1.82 ± 0.99	21	0.50-5.3	4.8 ± 2.0	21	1.72-10
METOX2	2.58 ± 0.53	25	1.9-3.8	8.0 ± 1.4	25	5.9-10.8	2.6 ± 0.54	25	2.0-4.0	3.08 ± 0.64	25	1.82-4.78
METOX3	5.2 ± 2.3	24	2.6-9.6	5.0 ± 1.9	24	1.5-9.3	5.2 ± 2.4	24	2.7-9.7	1.22 ± 0.80	24	0.24-3.35
Promedio	1.9 ± 1.5	769	0.009-9.85	6.6 ± 4.2	605	<0.16-32.7	2.0 ± 1.5	773	0.027-9.9	6 ± 11	773	0-87.1
<i>Turbiditas del Golfo de México</i>												
X1-31	1.0 ± 3.0	13	0.70-1.90	9.9 ± 2.7	13	5.0-14.2	11 ± 3	13	6.0-15	90 ± 4	13	83-94.6
X1-33	3.1 ± 1.8	15	0.90-7.89	12 ± 6	15	3.9-20.3	15 ± 7	15	4.8-25	77 ± 13	15	45-90.5

Tabla 3.2. Cont.

Estación	$V_{\text{HCl}} \text{ (nmol g}^{-1}\text{)} \times 10^2$			$V_{\text{pyr}} \text{ (nmol g}^{-1}\text{)}$			$V_{\text{reac}} \text{ (nmol g}^{-1}\text{)} \times 10^2$			DTMP-V (%)		
	Promedio	<i>n</i>	Rango	Promedio	<i>n</i>	Rango	Promedio	<i>n</i>	Rango	Promedio	<i>n</i>	Rango
<i>Turbiditas del Golfo de México (cont.)</i>												
X2-10	9.5 ± 8.0	13	0.83-22.4	3.3 ± 2.1	13	1.3-9.1	12.7 ± 7.4	13	3.2-25	37 ± 30	13	11-91.6
X2-24	6.8 ± 7.0	13	0.40-17.0	6.5 ± 4.3	13	2.3-13.7	13.2 ± 5.5	13	4.1-21	58 ± 36	13	18-96.3
X3-44	26 ± 28	10	<0.0078-59.7	5.9 ± 1.9	12	3.7-11.2	27 ± 27	12	4.1-65	55 ± 39	12	6.0-90.3
X3-47	1.0	1	<0.0078-1.00	12 ± 6	13	4.3-21.8	12 ± 6	13	4.3-21.8	97 ± 2	13	91-100
<i>Promedio</i>	8 ± 15	65	0.70-59.7	8.6 ± 5.4	79	1.3-21.8	16 ± 13	79	3.2-65	69 ± 32	79	6.0-100
<i>Sistema Hipersalino de Guerrero Negro</i>												
F1	1.9 ± 2.1	18	0.04-6.86	5.4 ± 5.4	18	0.8-18.7	1.9 ± 2.1	18	0.04-6.88	31 ± 41	18	0.2-96.2
F2	1.30 ± 0.40	18	0.20-1.94	5.0 ± 9.2	16	0.01-28.2	1.35 ± 0.40	18	0.49-1.97	7 ± 16	18	0.1-57.9
F3	6.5 ± 3.1	24	6-10.9	9.5 ± 6.2	23	0.01-23.8	6.6 ± 3.1	24	8.0-10.9	7 ± 17	24	0.4-74.1
F4	1.9 ± 1.9	17	0.001-7.08	11 ± 4	18	5.1-22.4	2.1 ± 1.9	18	0.25-7.2	31 ± 38	18	1.5-93.6
F5	1.0 ± 1.3	17	0.04-5.59	18 ± 15	17	48-63.9	1.2 ± 1.3	17	0.06-7.2	25 ± 26	17	2.9-89.5
F6	1.31 ± 0.40	18	0.38-2.40	8.7 ± 6.9	18	9-20.6	1.39 ± 0.47	18	0.38-5.7	6.5 ± 5.8	18	0.7-23.5
<i>Promedio</i>	2.2 ± 2.5	112	0.001-10.9	7.8 ± 8.7	110	0.01-63.9	2.9 ± 3.0	113	0.45-11.0	14 ± 27	113	0.1-96.2

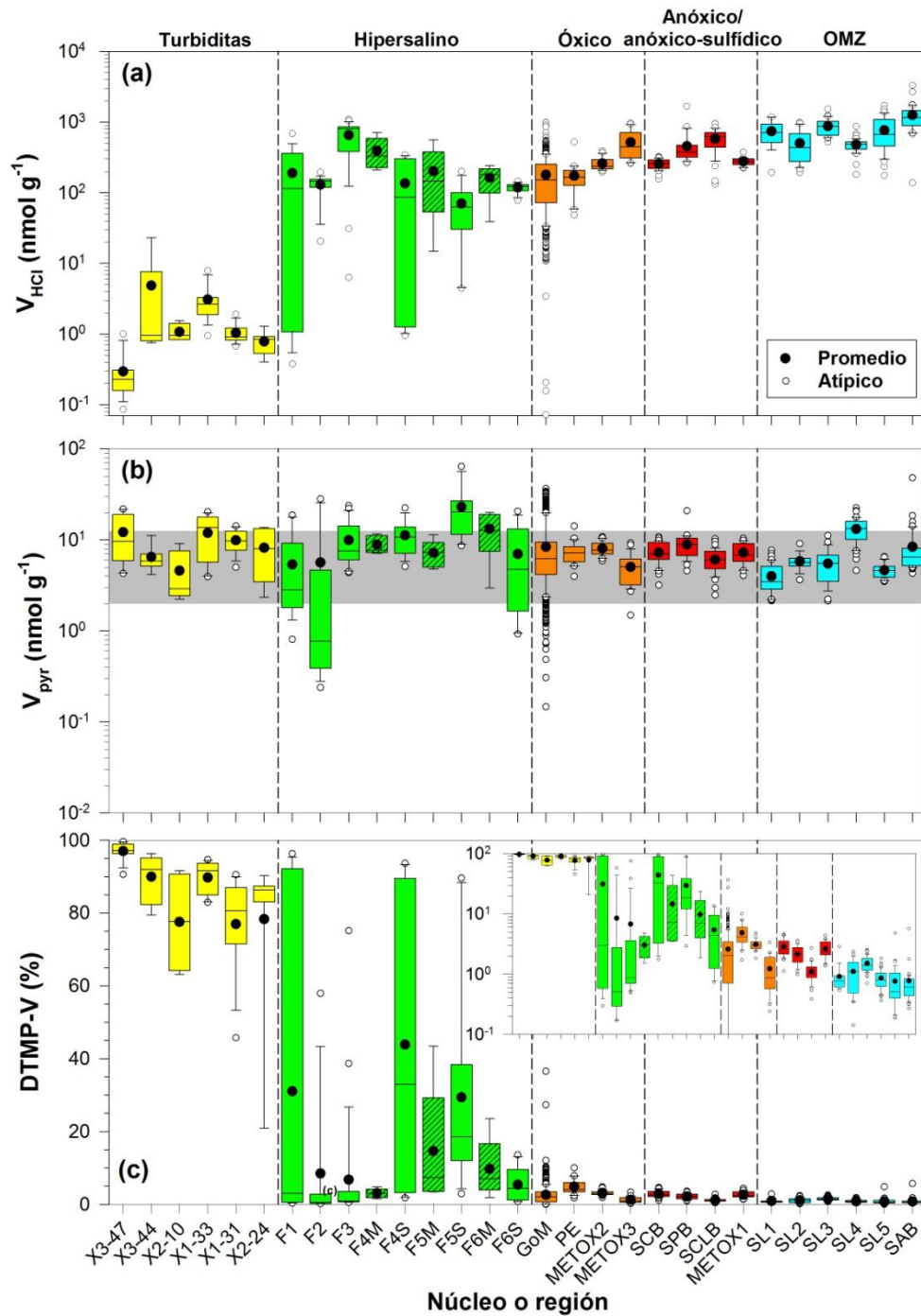


Figura 3.3. Figura de cajas y bigotes y valores promedio de (a) concentración de la fracción HCl (V_{HCl}), (b) concentración de la fracción pirita (V_{pyr}), y (c) grado de piritización de V (DTMP-V) agrupados por tipo de ambiente o depósito sedimentario: (1) turbiditas, (2) hipersalinos, (3) óxicos, (4) anóxicos/anóxico-sulfídicos, y (5) zona de mínimo oxígeno (OMZ). Cajas no achuradas y achuradas del ambiente hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. La zona sombreada en (b) representa el límite superior e inferior que delimita el promedio general $\pm$ 1 desviación estándar de V_{pyr} (7.2 $\pm$ 5.2 nmol g⁻¹; n = 1098). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). El inserto muestra la misma figura, pero con escala logarítmica vertical.

3.4.1.2. Hierro

Las concentraciones de Fe_{HCl} (Figura 3.2) para la OMZ no mostraron cambios relevantes con la profundidad del sedimento, excepto por la presencia de algunos máximos subsuperficiales ocasionales, especialmente en la Cuenca San Lázaro. La variabilidad y máximos subsuperficiales podrían ser el resultado de cambios en las tasas de aporte de material terrígeno (van Geen et al., 2003; Berelson et al., 2005), ya que las condiciones de mínimo oxígeno en la Cuenca San Lázaro limitarían la presencia de procesos de bioturbación. El Fe_{HCl} presentó un valor promedio de $47 \pm 34 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 198$), con un intervalo de variación de $20.3 \pm 4.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL5) a $85 \pm 23 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL3), concentraciones que fueron de las más bajas obtenidas para el conjunto de las zonas consideradas (Tabla 3.3). Este comportamiento posiblemente poder ser consecuencia de la remobilización del Fe presente en la capa superficial del sedimento, lo que ocasiona flujos de este elemento hacia la columna de agua, con el consiguiente empobrecimiento de oxihidróxidos de Fe en los sedimentos de las OMZs ($<180 \mu\text{mol g}^{-1}$; Scholz et al., 2014).

Los perfiles de Fe_{pyr} presentan incrementos en sus concentraciones conforme aumenta la profundidad del sedimento (Figura 3.2) como resultado de la conversión gradual de Fe_{HCl} y de AVS en pirita (Suits y Arthur, 2000; Kraal et al., 2012), aunque parte de este AVS puede disolverse en profundidad (Rickard, 2012). Sin embargo, se observaron ciertos casos en los que las concentraciones de Fe_{pyr} aumentaron con la profundidad, mientras que las concentraciones de Fe_{HCl} no mostraron ninguna disminución (e.g., núcleos SL2, SL3 y SL4; Figura 3.2). Se ha documentado un comportamiento similar en sedimentos influenciados por OMZ (e.g., McKay et al., 2007). Una posible explicación de este comportamiento es que una parte del Fe_{HCl} puede existir en forma de AVS, que se sabe que ocurre en concentraciones elevadas (0.94 a $13 \mu\text{mol g}^{-1}$; Goldhaber y Kaplan, 1980). Además, es posible que la conversión de monosulfuros de hierro en pirita se inhiba en los sedimentos de OMZ (e.g., Suits y Arthur, 2000; Riedinger et al., 2017).

La concentración promedio de la fracción Fe_{pyr} fue elevada, con un valor de $66 \pm 41 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 198$) y valores oscilando entre $37 \pm 19 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL2) a $87 \pm 15 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL4) (Tabla 3.3). Las concentraciones promedio de Fe_{pyr} de las estaciones de la OMZ siempre fueron mayores que las de los otros ambientes sedimentarios (Figura 3.4b; Tabla 3.3), resultados que son consistentes con la conversión casi completa de oxihidróxidos de Fe en sulfuros de Fe reportada por Scholz et al. (2014). Este comportamiento se refleja en los elevados valores de grado de piritización (DOP; Ec. 3.1) obtenidos en este trabajo, los cuales estuvieron en el rango $39 \pm 26\%$ a $75.3 \pm 4.0\%$ (Tabla 3.3). Estos resultados son congruentes con los obtenidos por Kraal et al. (2012), quienes reportaron que para los sedimentos de la OMZ la pirita podía llegar a ser el sumidero de cerca del 40% del Fe reactivo total en los sedimentos. El contraste entre las elevadas concentraciones de Fe_{pyr} y los bajos valores de V_{pyr} obtenidos en los sedimentos de la OMZ refuerzan la hipótesis de que esta fracción no es un reservorio importante de V reactivo.

Tabla 3.3. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n) e intervalo de las concentraciones de Fe en las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}), así como sus valores de grados de piritización (DOP) para cada uno de los núcleos sedimentarios recolectados para este estudio. Los valores promedio de las diferentes fracciones de Fe y DOP para el Golfo de México (GoM) y sus turbiditas fueron tomados de [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Estación	Fe_{HCl} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Fe_{pyr} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Fe_{reac} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			DOP (%)		
	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango
<i>Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte</i>												
SL1	28.9 ± 3.4	17	23-36	56 ± 34	17	12-129	84 ± 34	17	40-162	60 ± 16	17	29-79
SL2	36.3 ± 5.3	26	29-48	37 ± 19	26	9-82	73 ± 20	26	40-116	47 ± 14	26	23-71
SL3	85 ± 23	40	41-132	85 ± 47	40	16-194	170 ± 38	40	86-247	47 ± 18	40	12-81
SL4	30.8 ± 5.7	40	24-51	87 ± 15	40	58-112	118 ± 17	40	87-148	73.8 ± 4.0	40	64-79
SL5	20.3 ± 4.6	35	12-29	49 ± 15	35	15-80	85 ± 11	35	64-102	75.3 ± 4.0	35	67-82
SAB	70 ± 46	40	15-265	54 ± 50	40	7-200	125 ± 63	40	57-289	39 ± 26	40	8-84
Promedio	47 ± 34	198	12-265	66 ± 41	198	7-200	110 ± 50	198	38-289	56 ± 21	198	8-84
<i>Sedimentos anóxicos y anóxico-sulfídicos: California Continental Borderland basins y cañón de la Bahía de Todos Santos</i>												
METOX1	79.3 ± 5.4	20	69-88	40 ± 19	20	11-73	119 ± 18	20	88-143	32 ± 12	20	12-51
SCB	224 ± 39	30	149-348	26 ± 22	30	4-86	250 ± 28	30	203-356	10.7 ± 9.0	30	2-35
SCLM	141 ± 28	39	82-204	8.8 ± 3.7	39	5-21	150 ± 30	39	88-218	5.8 ± 1.8	39	4-13
SPB	204 ± 31	28	146-284	28 ± 27	28	11-105	242 ± 34	28	177-307	15.2 ± 9.3	28	5-36
Promedio	167 ± 60	117	69-348	26 ± 23	117	4-105	193 ± 62	117	88-356	14 ± 12	117	2-51
<i>Sedimentos óxicos: Golfo de México, Patton Escarpment y plataforma continental de Baja California</i>												
GoM	79 ± 43	702	0.079-641	1.54 ± 0.65	702	0.026-7.66	81 ± 43	702	0.34-643	3.1 ± 2.8	702	0.053-96
METOX2	81 ± 16	25	60-115	5.3 ± 2.1	25	3-10	81 ± 16	25	65-119	6.8 ± 3.2	25	3-13

Tabla 3.3. Cont.

Estación	Fe _{HCl} (μmol g ⁻¹)			Fe _{pyr} (μmol g ⁻¹)			Fe _{reac} (μmol g ⁻¹)			DOP (%)		
	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango
<i>Sedimentos óxicos: Golfo de México, Patton Escarpment y plataforma continental de Baja California (cont.)</i>												
METOX3	91 ± 22	24	57-123	3.18 ± 0.80	24	2-5	94 ± 22	24	59-127	3.43 ± 0.69	24	2-5
PE	154 ± 30	21	109-220	7.2 ± 1.8	21	4-10	161 ± 30	21	115-228	4.5 ± 1.1	21	3-7
<i>Promedio</i>	<i>82 ± 43</i>	<i>772</i>	<i>0.079-641</i>	<i>1.9 ± 1.4</i>	<i>772</i>	<i>0.026-10</i>	<i>83 ± 44</i>	<i>772</i>	<i>0.34-643</i>	<i>3.0 ± 5.4</i>	<i>772</i>	<i>0.053-96</i>
<i>Turbiditas del Golfo de México</i>												
<i>Promedio</i>	<i>0.6 ± 2.0</i>	<i>62</i>	<i>0.065-10.1</i>	<i>2.6 ± 1.1</i>	<i>62</i>	<i>0.46-5.56</i>	<i>3.2 ± 2.0</i>	<i>62</i>	<i>0.55-12.3</i>	<i>89 ± 20</i>	<i>62</i>	<i>6.8-98.5</i>
<i>Sistema Hipersalino de Guerrero Negro</i>												
F1	10 ± 11	18	0.007-33	1.5 ± 1.3	18	0.35-5.4	10 ± 10	18	0.54-34	51 ± 46	18	2.2-99.8
F2	10.1 ± 5.1	18	0.02-16	1.9 ± 2.7	16	0.33-11	11.8 ± 3.9	18	3.8-17.9	21 ± 36	18	2.8-99.5
F3	43.5 ± 6.6	24	28-54	10.1 ± 8.6	23	3.5-34	53.2 ± 7.9	24	33-71	17 ± 12	24	6.0-47.7
F4	13 ± 11	18	0.0008-33	4.8 ± 2.5	18	1.5-11	18.3 ± 6.7	18	1.5-40	50 ± 35	18	15.4-99.9
F5	6.1 ± 5.8	17	0.09-24	4.3 ± 1.3	17	1.5-9	10.5 ± 7.2	17	4.1-33	46 ± 24	17	22.2-98.7
F6	12.8 ± 3.1	18	6-19	4.7 ± 1.3	18	2.9-8	17.5 ± 3.3	18	9.9-23.5	27.4 ± 7.4	18	13.8-38.5
<i>Promedio</i>	<i>18 ± 30</i>	<i>113</i>	<i>0.0008-54</i>	<i>4.6 ± 4.3</i>	<i>110</i>	<i>0.33-34</i>	<i>22 ± 18</i>	<i>113</i>	<i>0.53-71</i>	<i>29 ± 30</i>	<i>113</i>	<i>2.2-99.9</i>

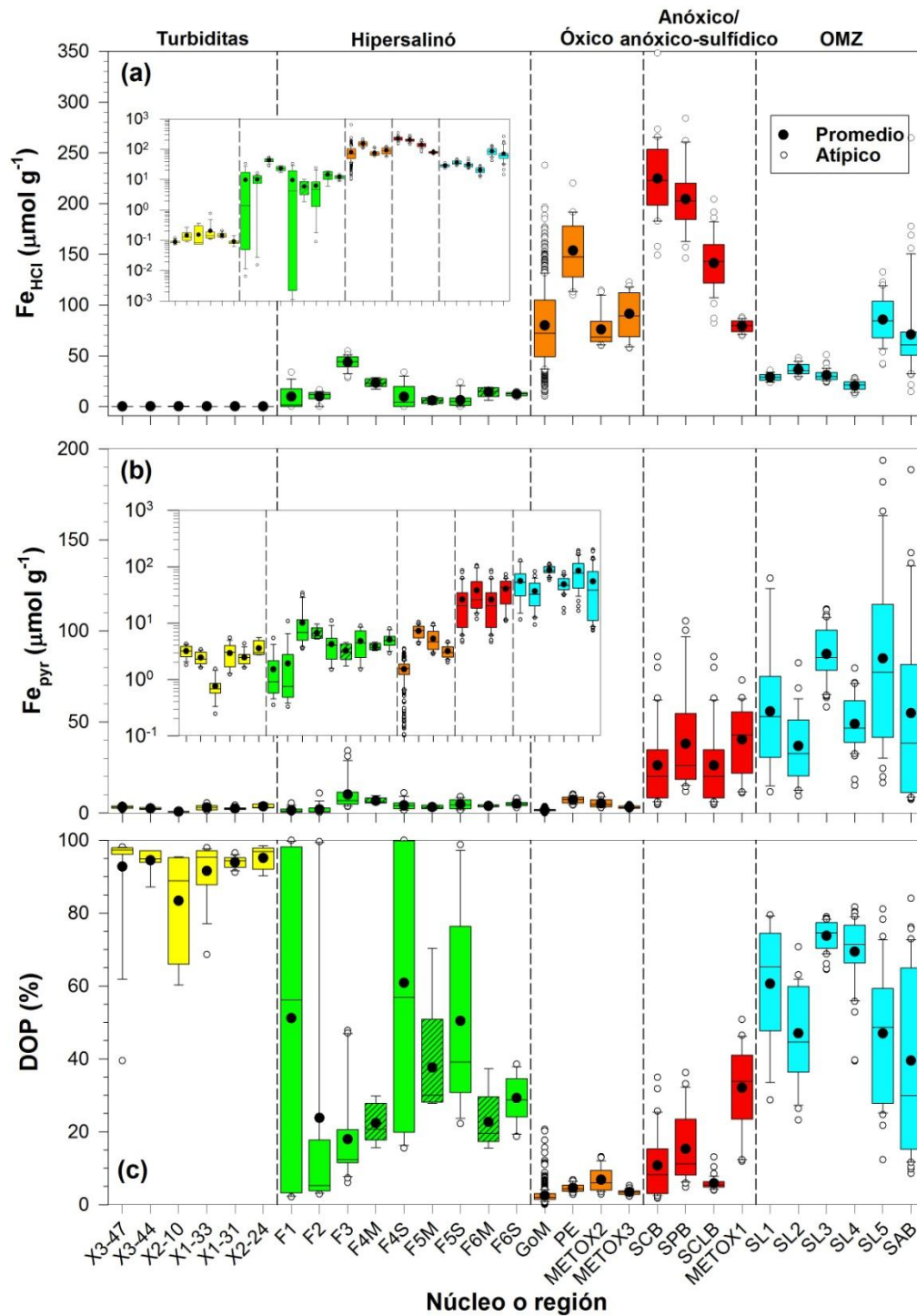


Figura 3.4. Figura de cajas y bigotes y valores promedio de (a) concentración de la fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) concentración de la fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP) agrupados por tipo de ambiente o depósito sedimentario: (1) turbiditas, (2) hipersalinos, (3) óxicos, (4) anóxicos/anóxico-sulfídicos, y (5) zona de mínimo oxígeno (OMZ). Cajas no achuradas y achuradas del ambiente hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#). El inserto muestra la misma figura, pero con escala logarítmica vertical.

3.4.2. Sedimentos anóxicos y anóxico-sulfídicos: California Continental Borderland basins y cañón de la Bahía de Todos Santos

3.4.2.1. Vanadio

Los perfiles sedimentarios de V_{HCl} de las CCB basins y METOX1 (Figura 3.5) presentaron máximos subsuperficiales, tal vez como consecuencia de la presencia de frentes de oxidación coincidentes con estos máximos, en los cuales la precipitación de los oxihidróxidos de Fe propicia que el vanadato se asocie a esta fase mineral (Blackmore et al., 1996), produciendo los máximos subsuperficiales observados. Los frentes de oxidación se pueden observar en los perfiles de Fe_{HCl} y Fe_{pyr} (Figura 3.5), en donde las disminuciones más abruptas del primero se encuentran asociadas a incrementos importantes de las concentraciones de Fe_{pyr} . Las concentraciones promedio de V_{HCl} (Tabla 3.2) estuvieron en el rango $(2.5 \pm 4.2) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ (SCB) a $(5.8 \pm 2.0) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ en San Clemente (SCLB). El valor promedio de $(4.1 \pm 2.3) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ para estos ambientes sedimentarios fue el segundo más elevado después del obtenido para las estaciones localizadas en la OMZ (Figura 3.3a), posiblemente como resultado de procesos similares de incorporación de V a los sedimentos similares a los descritos para la OMZ. Sin embargo, existen diferencias importantes entre los ambientes anóxicos-sulfídicos y la OMZ: (1) presencia de concentraciones aproximadamente 100 veces menores de AVS en ambientes anóxicos-sulfídicos ($<0.003 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ a $0.46 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001) que las reportadas para Cuenca Carmen, una zona en el Golfo de California influenciada por la OMZ ($0.94 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ a $13 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; Goldhaber y Kaplan, 1980); (2) para el caso de los ambientes anóxicos y anóxicos-sulfídicos, la frontera redox generalmente se va a encontrar dentro de la columna sedimentaria (König et al., 1999; Nava-López, 2002) a diferencia de la OMZ en donde esta frontera puede encontrarse en la columna de agua o cerca de la interfase sedimento-agua (Scholz et al., 2017); y (3) las cuencas hidrográficamente restringidas tienden a presentar tasas de sedimentación y de renovación de aguas profundas más bajas, lo que puede limitar la acumulación de V en estos ambientes (Bennett y Canfield, 2020).

Para el caso de la fracción V_{pyr} (Tabla 3.2), sus valores estuvieron en el intervalo $6.1 \pm 1.8 \text{ nmol g}^{-1}$ (SCLB) a $8.9 \pm 3.0 \text{ nmol g}^{-1}$ en San Pedro (SPB), con concentraciones promedio de $7.2 \pm 2.4 \text{ nmol g}^{-1}$ (Tabla 3.2). De hecho, la fracción V_{pyr} no mostró diferencias significativas ($P = 0.05$) entre los núcleos de estos ambientes sedimentarios ni con el resto de los diferentes ambientes sedimentarios considerados en este estudio.

3.4.2.2. Hierro

En general, los perfiles de Fe_{HCl} disminuyeron levemente conforme la profundidad del sedimento aumentó (Figura 3.5), tendencia muy posiblemente asociada a la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe. Las máximas concentraciones de Fe_{HCl} se encuentran generalmente localizadas cerca de o en la interfase agua-sedimento, asociadas a la reprecipitación de Fe^{2+} que se difunde hacia esta interfase (Kraal et al., 2012). La concentración promedio de Fe_{HCl} para los ambientes anóxicos y anóxicos-sulfídicos fue de $167 \pm 60 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 166$; Tabla 3.3; Figura 3.4a), con un intervalo de valores de $79.3 \pm 5.4 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (METOX1) a $224 \pm 39 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (SCB). Este rango de valores es similar a los reportados para los sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos de los puertos de Ensenada y El Sauzal localizados en la costa mexicana del Pacífico Nororiental ($190 \pm 81 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ y $148 \pm 70 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Diaz-de-Alba et al., 2016), las cuencas Pescadero y Carmen en el Golfo de California (119 ± 23 y $80 \pm 16 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Mejía-Piña, 2016) y la costa del Océano Pacífico de Baja California ($106 \pm 26 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001). Para la fracción Fe_{pyr} se observó que sus concentraciones aumentaron conforme se incrementó la profundidad en el sedimento (Figura 3.5), como consecuencia de la piritización de los oxihidróxidos de Fe. El rango de valores para los ambientes anóxicos y anóxicos-sulfídicos abarcó de $8.8 \pm 3.7 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (SCLM) a $40 \pm 19 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (METOX1) con un promedio general de $26 \pm 23 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 3.3), el cual es similar a los valores reportados para sedimentos costeros como Ensenada y El Sauzal ($32 \pm 20 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ y $50 \pm 23 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Diaz-de-Alba et

al., 2016), y las cuencas Pescadero y Carmen en el Golfo de California (49 ± 20 y $49 \pm 17 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Mejía-Piña, 2016) (Figura 3.4b).

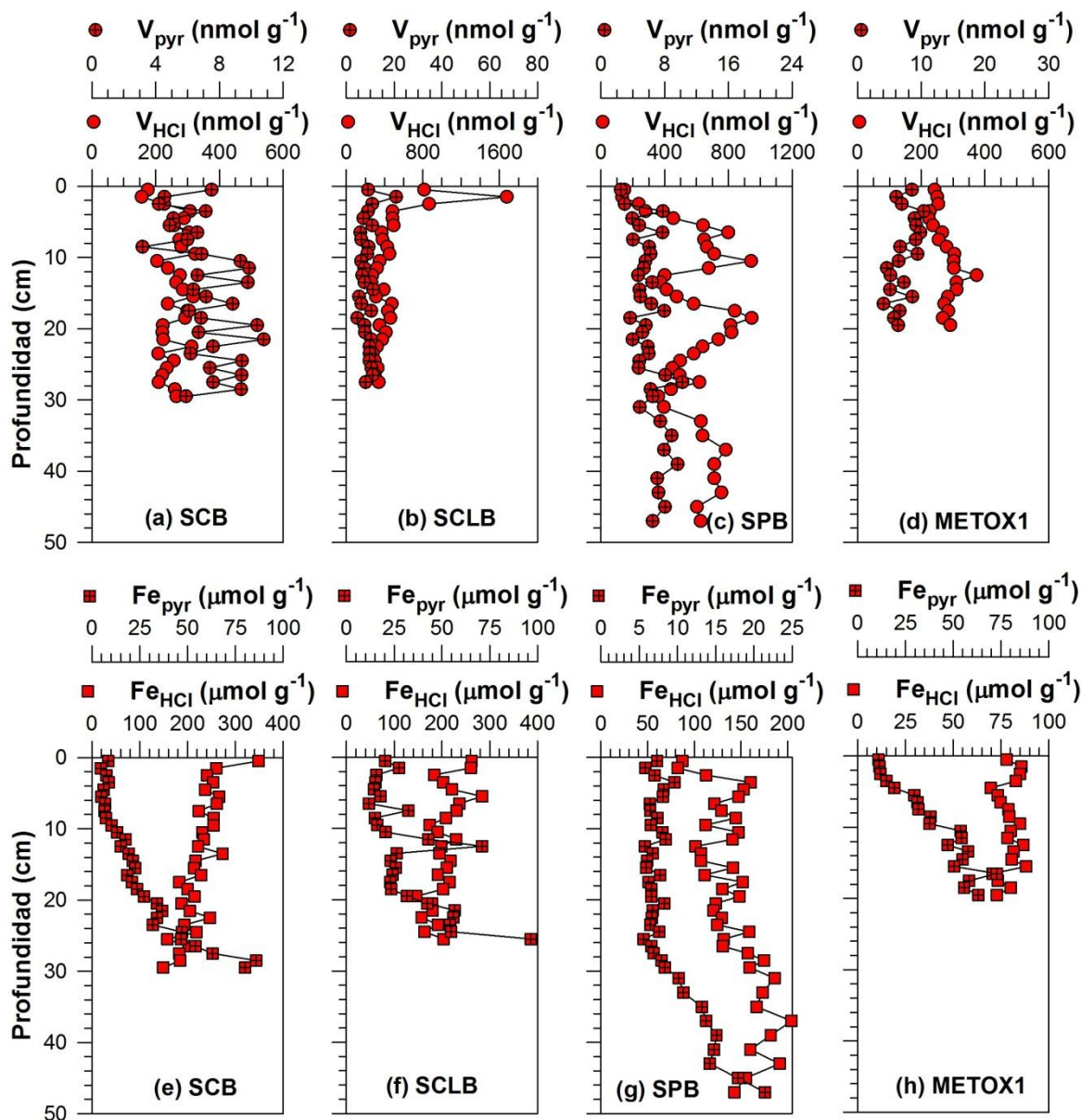


Figura 3.5. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl} o Fe_{HCl}) y pirita (V_{pyr} o Fe_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en las California Continental Borderland basins Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB), y en el cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1). Abreviaturas de los núcleos como en la Tabla 3.1.

3.4.3. Sedimentos óxicos: Golfo de México, Patton Escarpment y plataforma continental de Baja California

3.4.3.1. Vanadio

La descripción y discusión del comportamiento biogeoquímico de Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} en los sedimentos profundos del GoM fue previamente reportado por [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#), por lo que en esta sección se discutirán únicamente los resultados correspondientes al vanadio ([Figuras 3.6-3.10](#)). La concentración promedio de V_{HCl} para los núcleos predominantemente óxicos (GoM y Patton Escarpment) fue $(1.9 \pm 1.5) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ ($n = 769$; [Tabla 3.2](#)), con un intervalo de variación de $(0.098 \pm 0.044) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ a $(5.2 \pm 2.3) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ para los núcleos X2-2 y METOX3, respectivamente. Estos valores representaron las concentraciones más bajas obtenidas en este estudio, exceptuando los depósitos turbidíticos del GoM ([Figura 3.3a](#); [Tabla 3.2](#)), posiblemente como consecuencia de los bajos aportes de V a los sedimentos profundos, los cuales se encuentran alejados de las principales fuentes de este elemento como ríos, escurrimientos y partículas atmosféricas. De hecho, los aportes de origen terrígeno equivalen a $\sim 1640 \times 10^9 \text{ g y}^{-1}$ ([Shiller y Mao, 1999](#); [Hope, 2008](#)) y $\sim 60 \times 10^9 \text{ g y}^{-1}$ ([Schlesinger et al., 2017](#)), respectivamente, representando cerca del 96% del total del aporte de V a los sedimentos marinos ([Schlesinger et al., 2017](#)).

Conforme la profundidad se incrementó en la columna sedimentaria, las concentraciones de V_{HCl} en los sedimentos óxicos presentaron esencialmente tres comportamientos diferentes ([Figure 3.6-3.10](#)): (1) las concentraciones de este elemento asociado a la fracción HCl disminuyeron; (2) los valores de V_{HCl} permanecieron relativamente constantes; y (3) los perfiles de V_{HCl} mostraron máximos superficiales o subsuperficiales. Si se supone que las tasas de aporte a los sedimentos no han cambiado significativamente con el tiempo para este tipo de sedimentos, entonces los cambios observados en los perfiles deberían ser ocasionados principalmente por cambios diagenéticos, procesos de bioturbación o perturbaciones físicas (e.g., eventos turbidíticos). Para los núcleos en los cuales [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#) reportaron el grosor de la capa de mezcla, se consideró la forma del perfil a partir de la parte inferior de esta capa, la cual

esencialmente reinicia los procesos diagenéticos en los sedimentos (Peng et al., 1984).

El comportamiento (1) de las concentraciones de V_{HCl} posiblemente se debe a la disolución reductiva gradual de los oxihidróxidos de Fe (García-Orozco et al., 2022), con la subsecuente liberación del V al agua intersticial (e.g., X1-43, X3-38, X3-46; Figuras 3.6f, 3.7a, 3.7d). El comportamiento (2), se debe a la ausencia de cambios en las condiciones de óxido-reducción que pudieran afectar las concentraciones de V_{HCl} (e.g., núcleos X5-3, X5-5, X6-26; Figuras 3.8e, 3.8f, 3.9e) y Fe_{HCl} (García-Orozco et al., 2022). En el caso del comportamiento (3), los máximos superficiales y subsuperficiales son ocasionados posiblemente por la formación de frentes de oxidación. Estos frentes representarían la zona en donde se precipitó el Fe^{2+} (García-Orozco et al., 2022) proveniente de las zonas de reducción de hierro localizadas en las partes más profundas de los sedimentos, coprecipitando en el proceso al V (e.g., X1-36, X4-34, X5-11; Figuras 3.6d, 3.7j, 3.8h). Nava-López y Huerta-Díaz (2001), por ejemplo, reportaron incrementos sustanciales de oxihidróxidos de Fe cristalinos en los primeros 8 cm del núcleo METOX2, profundidad que coincide con el máximo de V_{HCl} observado para este núcleo. Otra posibilidad es que la presencia de concentraciones importantes de AVS produzcan los máximos subsuperficiales de V_{HCl} . Sin embargo, nuestro máximo subsuperficial para V_{HCl} en METOX2 se encuentra precisamente en la zona en donde Nava-López y Huerta-Díaz (2001) reportaron las concentraciones mínimas de AVS. Finalmente, se puede observar que dentro de la capa de mezcla no se observó tendencia alguna en los perfiles de V_{HCl} , debido a los procesos de bioturbación que alteran y perturban el sedimento, provocando una elevada variabilidad en las concentraciones de V_{HCl} (e.g., X4-1, X4-7, X5-1; Figuras 3.7f, 3.7g, 3.8d) y Fe_{HCl} (García-Orozco et al., 2022).

Las concentraciones V_{pyr} generalmente permanecieron constantes conforme la profundidad del sedimento se incrementó (e.g., X1-3, X1-40, X6-27; Figuras 3.6a, e, 3.9f). Este comportamiento se debe principalmente a las bajas tasas de sedimentación (2.7–24.6 cm ky^{-1} ; Díaz-Asencio et al., 2019, 2020) y bajos aportes de materia orgánica (Jahnke, 1996), los cuales se presentan comúnmente

en los sedimentos profundos. La combinación de estos dos factores dan como resultado que el oxígeno molecular que se encuentra en la columna de agua penetre a profundidades de centímetros a metros en la columna sedimentaria (D'Hondt et al., 2015). En consecuencia, los procesos diagenéticos más allá de la oxidación aeróbica de la materia orgánica muy posiblemente no llegan a presentarse, especialmente en el intervalo de profundidades incluidos en los sedimentos del GoM (13 a 35 cm). La concentración de V_{pyr} presentó un intervalo de valores de $<0.18 \text{ nmol g}^{-1}$ (X1-43) a $21.9 \pm 5.0 \text{ nmol g}^{-1}$ (X7-29) y una concentración promedio de $6.6 \pm 4.2 \text{ nmol g}^{-1}$ ($n = 605$; Tabla 3.2). La desviación estándar relativa (RSD = 64%) de la concentración promedio fue relativamente baja, si se considera que los núcleos sedimentarios incluidos en este estudio se distribuyen en una superficie de $\sim 5 \times 10^5 \text{ km}^2$. Estos resultados muestran de nuevo una gran uniformidad en las concentraciones de V_{pyr} para sedimentos óxicos, así como para otros sedimentos, ya que las concentraciones para esta fracción no mostraron diferencias significativas ($P = 0.05$) en relación con el resto de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio (Figura 3.3b).

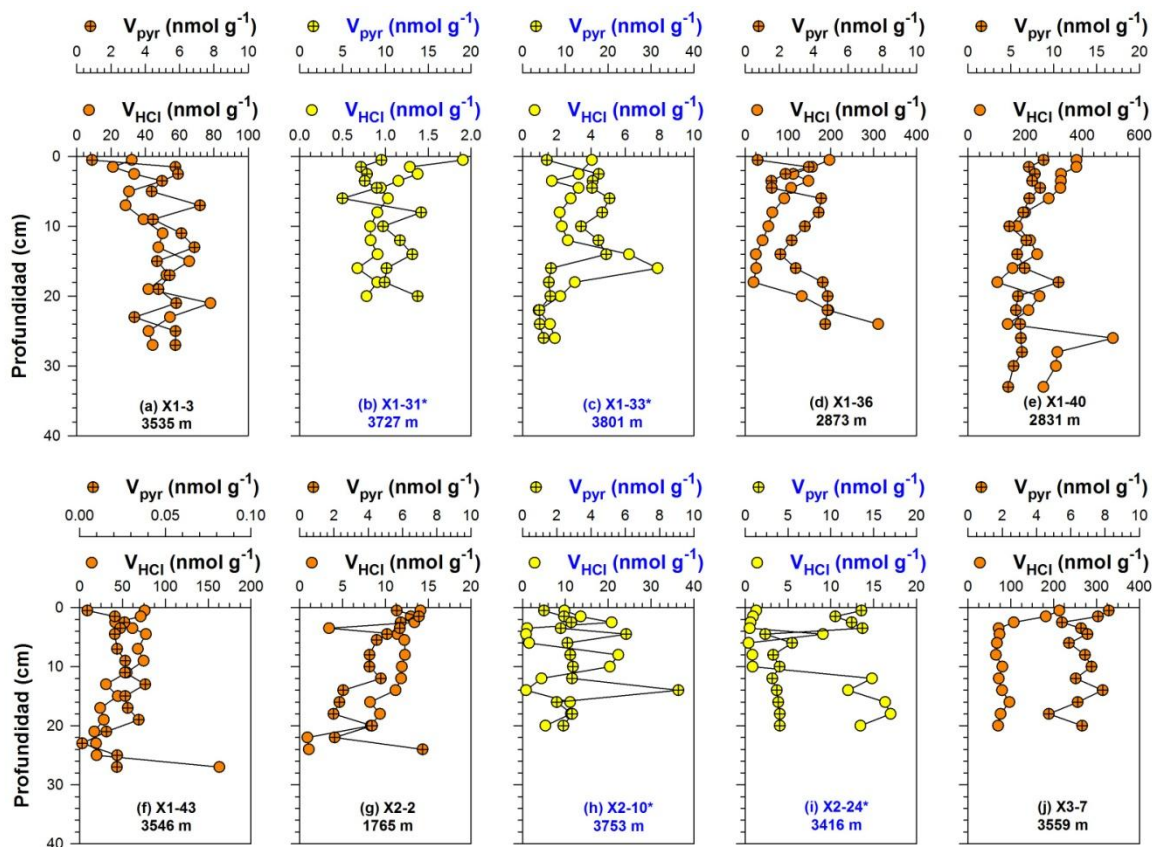


Figura 3.6. Concentraciones de las fracciones operativamente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos profundos del Golfo de México (X1-3 a X3-7). Las estaciones con texto en color azul y asterisco representan los núcleos influidos por eventos turbidíticos. Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

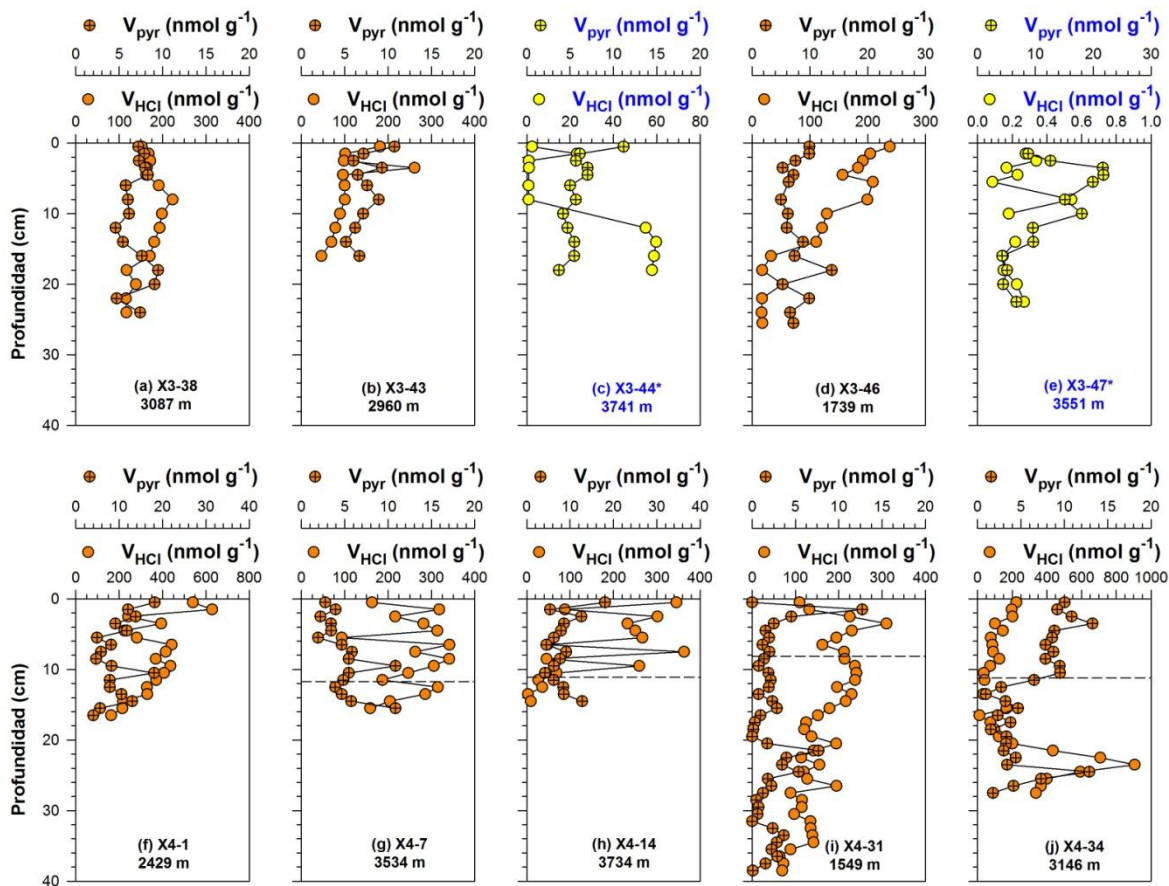


Figura 3.7. Concentraciones de las fracciones operativamente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos profundos del Golfo de México (X3-38 a X4-34). Las estaciones con texto en color azul y asterisco representan los núcleos influidos por eventos turbidíticos. La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

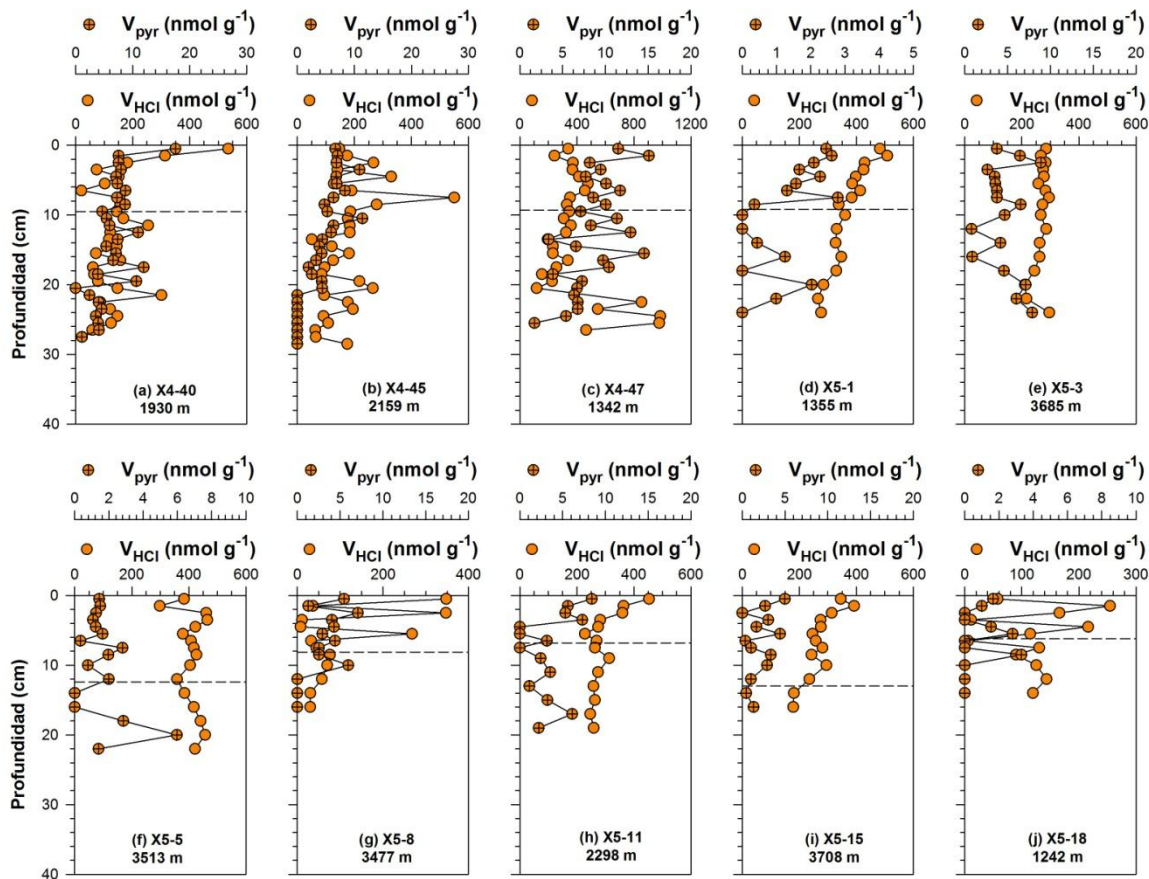


Figura 3.8. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos profundos del Golfo de México (X4-40 a X5-18). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

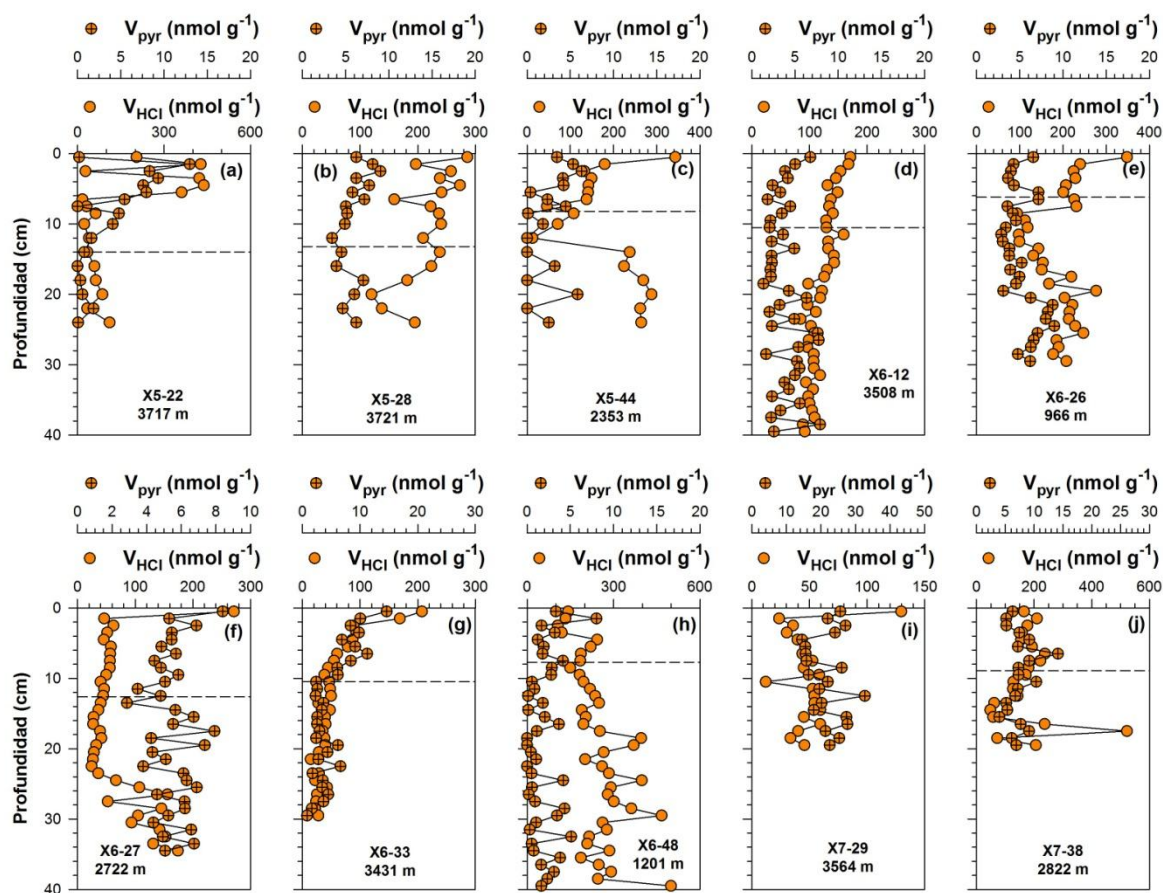


Figura 3.9. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas HCl (V_{HCl}) y pirita (V_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos profundos del Golfo de México (X5-22 a X7-38). Línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

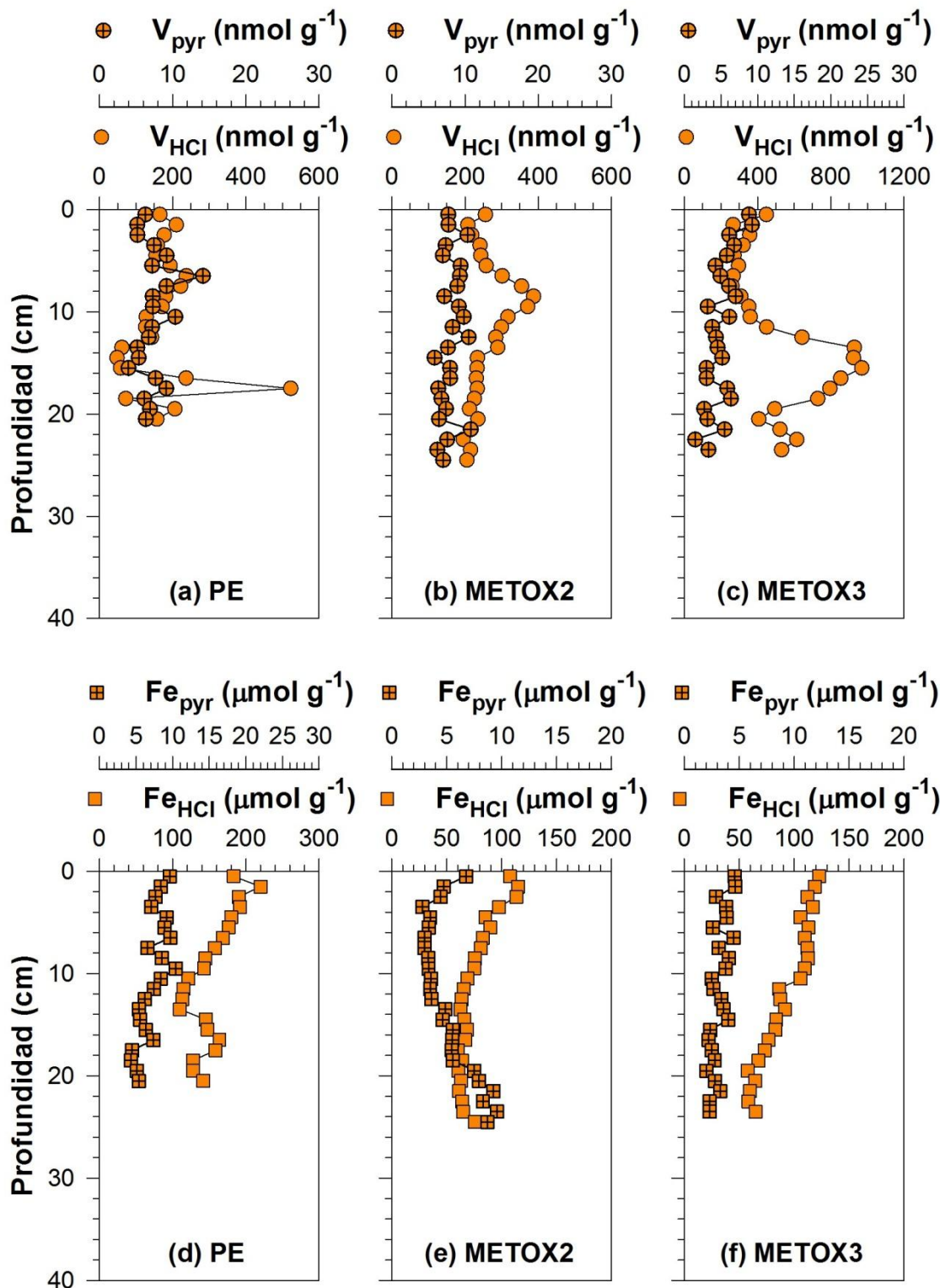


Figura 3.10. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl} o Fe_{HCl}) y pirita (V_{pyr} o Fe_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Patton Escarpment (PE) y en la plataforma continental de la Península de Baja California (METOX2 y METOX3). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

3.4.4. Sistema Hipersalino de Guerrero Negro

3.4.4.1. Vanadio

La concentración promedio de V_{HCl} fue $(2.2 \pm 2.5) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ ($n = 112$; [Tabla 3.2](#)), con un intervalo de variación de $(1.0 \pm 1.3) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ (F5) a $(6.5 \pm 3.1) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ (F3). Por otro lado, el V_{pyr} mostró un rango de concentraciones de $5.0 \pm 9.2 \text{ nmol g}^{-1}$ (F2) a $18 \pm 15 \text{ nmol g}^{-1}$ (F5), con un promedio general de $7.8 \pm 8.7 \text{ nmol g}^{-1}$ ($n = 110$; [Tabla 3.2](#); [Figura 3.11](#)).

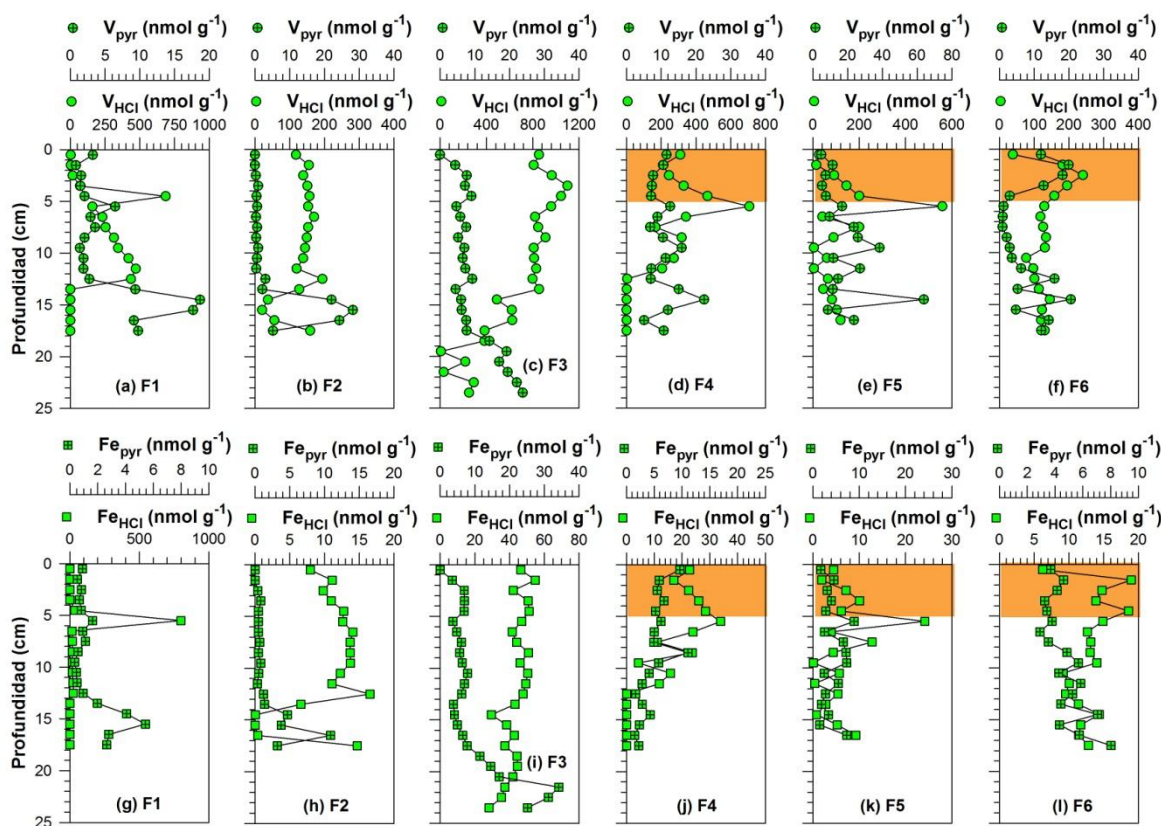


Figura 3.11. Concentraciones de las fracciones operacionalmente definidas como HCl (V_{HCl} o Fe_{HCl}) y pirita (V_{pyr} o Fe_{pyr}) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en los sedimentos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). La franja café representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

3.4.4.2. Hierro

El valor promedio de Fe_{HCl} del GNHS fue de $18 \pm 30 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 113$) con un intervalo de variación de $6.1 \pm 5.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F5) a $43.5 \pm 6.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F3; [Tabla 3.3](#); [Figura 3.11](#)). El valor promedio obtenido en este estudio fue de 5 a 8.5 veces más bajo en comparación con otros ambientes sedimentarios, como por ejemplo los sedimentos anóxicos-sulfídicos de cuenca Orca ($154 \pm 27 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Huerta-](#)

Díaz y Morse, 1992), así como los ambientes óxicos de la costa del Pacífico de Baja California ($106 \pm 26 \mu\text{mol g}^{-1}$; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001) y plataforma y pendiente del Golfo de México ($87 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$; Huerta-Díaz y Morse, 1992). Sin embargo, la concentración promedio de Fe_{HCl} para el GNHS fue muy similar a la reportada para los sedimentos turbidíticos del GoM ($16 \pm 40 \mu\text{mol g}^{-1}$), depósitos sedimentarios en donde la producción de pirita está limitada por la disponibilidad de Fe_{HCl} (García-Orozco et al., 2022). El Fe_{pyr} tuvo un valor promedio de únicamente $4.6 \pm 4.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 110$), con un intervalo de variación de $1.5 \pm 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F1) a $10.1 \pm 8.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F3) (Tabla 3.3). Este rango de valores es generalmente menor al reportado para otros ambientes hipersalinos, como sería el caso de las cuencas hipersalinas de Tyro ($79 - 149 \mu\text{mol g}^{-1}$; Henneke et al., 1997), Bannock ($28 - 178 \mu\text{mol g}^{-1}$; Henneke et al., 1997) y Orca ($2.0 - 134 \mu\text{mol g}^{-1}$; Hurtgen et al., 1999). Esta diferencia se debe principalmente a que en el GNHS la formación de pirita está limitada por la disponibilidad de Fe reactivo (Huerta-Díaz et al., 2011; Valdivieso-Ojeda et al., 2014).

3.4.5. Análisis LA-ICPMS de pirita framboidal

En general, los resultados fueron similares, con los framboides euxínicos de la cuenca de Cariaco con una concentración de V media de 416 ppm, los euxínicos del Mar Negro con una concentración de V media de 126 ppm y la zona de difusión de sulfuro de la cuenca de Cariaco con una concentración de V media de 94.4 ppm.

3.5. Discusión general

3.5.1. Mecanismos de transporte de V a los sedimentos en la OMZ

Se han planteado tres mecanismos de transporte de V hacia los sedimentos en las regiones OMZ: (1) remoción de V coprecipitación con sulfuros de Fe (principalmente AVS; Ohnemus et al., 2017); (2) disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe en los sedimentos, difusión subsecuente del Fe^{2+} reducido hacia la OMZ y reprecipitación de oxihidróxidos de Fe (junto con la adsorción/coprecipitación del vanadato) en la oxiclina (Telfeyan et al., 2015;

Scholz et al., 2017); y (3) incorporación de V por procariotas desnitrificantes y subsecuente transporte a los sedimentos (Ohnemus et al., 2017). El ciclo redox descrito por el mecanismo (2) posiblemente se presenta de manera cíclica y continua que remueve V directamente de la columna de agua hacia los sedimentos, enriqueciendo en el proceso al V en este tipo de ambientes sedimentarios, en donde una vez que los oxhidróxidos de Fe son disueltos, el V podría ser retenido en los sedimentos por alguna fase mineral y/o por la materia orgánica (Gustafsson, 2019). Las concentraciones elevadas de V_{HCl} sugieren que las fases minerales presentes en esta fracción, que pudieran incorporar al V en los sedimentos influenciados por la OMZ, serían los oxhidróxidos de Fe y Mn y la fracción operacionalmente definida como AVS. Considerando que las primeras dos tal vez pudieran ser estables únicamente en los sedimentos en contacto con la columna de agua (concentración de $O_2 < 20 \mu\text{mol kg}^{-1}$, Gilly et al., 2013), pero inestables por debajo de esta zona, es poco probable que los oxhidróxidos de Fe y Mn jueguen un papel relevante en el enriquecimiento de V en los sedimentos de la OMZ. Los resultados de nuestro trabajo sugieren que la fase mineral responsable del enriquecimiento de V en los sedimentos de la OMZ es la fracción AVS (la cual incluye mackinawita y griegita) por las siguientes razones: (1) considerando que la digestión con HCl 1 N llevada a cabo en este trabajo extrae a los AVS, sería entonces razonable esperar que esta digestión produzca un enriquecimiento de V en la fracción HCl (e.g., Figura 3.3a); (2) generalmente se considera que la digestión con HCl 1 N no afecta a la materia orgánica (Huerta-Diaz y Morse, 1990), además de que la correlación entre carbono orgánico (C_{org}) y V_{HCl} fue débilmente significativa ($r = 0.39$; $n = 13$); (3) de acuerdo a Ho et al. (2018) la presencia de la V nitrato reductasa en el océano es hasta el momento desconocida; (4) si bien hay una gran diferencia en las concentraciones promedio de V_{HCl} dependiendo del tipo de ambiente sedimentario (Figura 3.3a), estas diferencias no se observan para el caso de V_{pyr} , lo que sugiere que la pirita no juega un papel relevante en la movilidad del V.

Es muy posible entonces que el AVS sea el responsable del enriquecimiento de este elemento en la OMZ, ya que trabajos previos han puesto

de manifiesto que el V se asocia en gran parte al AVS, el cual tiene el potencial de adsorber y reducir metales como el V (Scheinost y Charlet, 2008). Esta asociación es el resultado de la incorporación del V^{IV} y el V^{III} en la estructura tetragonal de este mineral (Kunert et al., 2020). Es más, Vessey (2019) y Vessey y Lindsay (2020) realizaron experimentos controlados en donde demuestran que la incorporación de $H_2VO_4^-$ en la mackinawita era cercana al 100%, mientras que la remoción de V por pirita bajo condiciones experimentales fue muy limitada. Aunque no se puede descartar la posibilidad de que la greigita también contribuya a los enriquecimientos de V, actualmente no hay evidencia reportada en la literatura que sugiera que el V se asocie en gran medida con la greigita. De esta manera, es muy posible que el mecanismo de transporte del V hacia los sedimentos de la OMZ sean los oxhidróxidos de Fe y Mn (mecanismo 2), pero que la fracción responsable de su enriquecimiento en los sedimentos sea los AVS (mecanismo 1), con la pirita jugando un papel menor en el secuestro de V. Alternativamente, el vanadio podría precipitar como $V(OH)_3$ a través de la reducción de V^{IV} a V^{III} por H_2S , el cual es termodinámicamente capaz de reducir al V^{IV} (Wanty y Goldhaber, 1992). De esta manera, la presencia de $V(OH)_3$ en los sedimentos de la OMZ también podría incrementar la concentración de V en la fracción HCl, ya que es soluble en soluciones ácidas (Wanty y Goldhaber, 1992; Schweitzer y Pesterfield, 2010; Wright et al., 2014).

Existen pocas mediciones de AVS realizadas en sedimentos influenciados por la OMZ, sin embargo, Goldhaber y Kaplan (1980) reportaron concentraciones relativamente elevadas de FeS y H_2S en la cuenca Carmen (la cual se encuentra dentro de la OMZ), con valores de $0.94 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $13 \mu\text{mol g}^{-1}$ y 0.003 mM a 1.78 mM , respectivamente. Finalmente, es conveniente señalar que los resultados obtenidos por Vessey (2019) y Vessey y Lindsay (2020) concuerdan con los resultados obtenidos en este estudio, en donde las concentraciones de V asociadas a la fracción pirita son sumamente bajas. De esta manera, nuestros resultados sugieren que el proceso predominante de transporte de V hacia los sedimentos de la OMZ es representado por la combinación de los mecanismos (1)

y (2), con un segundo y mucho menos importante camino que involucra el mecanismo (4).

3.5.2. Transporte de vanadio por turbiditas

Garcia-Orozco et al. (2022) reportó que seis (X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44, X3-47) de los 40 núcleos recolectados en el GoM presentaban zonas total o parcialmente influenciadas por eventos turbidíticos, las cuales se encontraban extensamente piritizadas, con valores de DOP en el intervalo $68 \pm 36\%$ a $94.0 \pm 1.6\%$. Al igual que en el caso del Fe, los sedimentos afectados por los eventos turbidíticos presentaron concentraciones de V_{HCl} muy bajas, con un promedio de $8 \pm 15 \text{ nmol g}^{-1}$ ($n = 65$). Este valor fue ~ 14 veces menor que el de $(1.2 \pm 1.5) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$ ($n = 720$) obtenido para el resto de los núcleos del GoM. En el caso de la fracción V_{pyr} , se obtuvo un valor promedio de $8.6 \pm 5.4 \text{ nmol g}^{-1}$ ($n = 79$), el cual como ya se comentó anteriormente fue estadísticamente similar ($P = 0.05$) a cualquiera de los valores promedio obtenidos para los otros ambientes incluidos en este trabajo (Figura 3.3b). De esta manera, los valores extremadamente elevados del grado de piritización de V (DTMP-V; Ec. 3.2) observados en las zonas del sedimento influenciadas por las turbiditas ($37 \pm 30\%$ a $97.0 \pm 2.3\%$; Tabla 3.2) fueron consecuencia de los valores bajos de V_{HCl} , ya que las concentraciones de V_{pyr} fueron prácticamente constantes ($7.2 \pm 5.2 \text{ nmol g}^{-1}$; $n = 1098$) en todos los ambientes sedimentarios.

Los resultados obtenidos para las turbiditas sugieren la presencia de condiciones reductoras presentes en el Escarpe de Campeche (CE), las cuales han sido reportadas anteriormente para el Escarpe de Florida (FE), ambiente que se considera geológicamente similar al CE (Paull et al., 2014; Davis, 2017). Para el FE se ha reportado la existencia de cantidades importantes de pirita (46×10^2 a $59 \times 10^2 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; Paull et al., 1984; Commeau et al., 1987) como consecuencia del abundante H_2S ($>5.7 \text{ mM}$; Chanton et al., 1991) producido principalmente por la reducción de sulfato no microbiana (termoquímica) (Orr, 1975; Amrani et al., 2019). Este sulfato, es abastecido a partir de la disolución de las evaporitas presentes en el FE (e.g., anhidrita; Commeau et al., 1987; Chanton et al., 1991).

Por otro lado, el Fe^{2+} necesario para la formación de pirita y AVS sería obtenido de la disolución reductiva de los oxihidróxidos de Fe (Commeau et al., 1987), los cuales son abundantes en los sedimentos del GoM ($\sim 110 \pm 61 \mu\text{mol g}^{-1}$; Garcia-Orozco et al., 2022). Las elevadas concentraciones de sulfuro disuelto presente en el FE (Commeau et al., 1987; Chanton et al., 1991) hace termodinámicamente inestables a los oxihidróxidos de Fe, produciendo la precipitación de sulfuros de Fe en forma de pirita y AVS. Sin embargo, la fracción AVS es eventualmente transformada a pirita (Goldhaber y Kaplan, 1974; Commeau et al., 1987), posiblemente en los primeros milímetros de profundidad si se consideran las bajas tasas de sedimentación reportadas para los sedimentos profundos del GoM ($2.7 - 24.6 \text{ cm ky}^{-1}$; Díaz-Asencio et al., 2019, 2020). A pesar de estas bajas tasas de sedimentación, se ha reportado que las zonas de los sedimentos influenciadas por las turbiditas podrían permanecer reducidas entre 2 a 15 ky, hasta que la difusión del oxígeno molecular comienza a oxidar el material orgánico disponible en la turbidita (Buckley y Cranston, 1988).

Con el objetivo de cuantificar el aporte de V_{HCl} , V_{pyr} y V_{reac} ocasionado por las turbiditas a la zona profunda del GoM, se construyeron dos prismas (Figura 3.12) delimitados por las distancias entre las estaciones X3-47 a X3-44 (Prisma 1) y X3-44 a X2-10 (Prisma 2), por la profundidad de los perfiles bajo la influencia de la turbidita (Figuras 3.7e, 3.7c, 3.6h) y por su anchura. Como no fue posible obtener la anchura de la turbidita localizada en el escarpe de Campeche, el transporte de masas de las diferentes fracciones de V se calculó tomando en cuenta anchuras de turbidita de 25 km, 75 km y 100 km reportados para otras áreas geográficas por Elmore et al. (1979), Yücel et al. (2010) y Kraal et al. (2019), respectivamente (Tabla 3.4). Con esta información se calcularon los volúmenes de cada prisma, los cuales se combinaron con las concentraciones promedio de los núcleos afectados por las turbiditas para calcular las masas de V_{HCl} , V_{pyr} y V_{reac} aportadas por el evento turbidítico. Las concentraciones de cada una de estas fracciones geoquímicas se compensaron con sus respectivos valores de fondo obtenidos de las concentraciones calculadas para todo el GoM, las cuales fueron

$(1.2 \pm 1.5) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$, $4.9 \pm 3.9 \text{ nmol g}^{-1}$ y $(1.9 \pm 1.5) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$, respectivamente.

La magnitud del transporte de masa de metales (Me) por turbiditas en cada fracción geoquímica se realizó a través del cálculo del volumen ($V_{\text{turbidita}}$; en m^3) con base en las siguientes ecuaciones:

$$V_1 = w_i \left[\frac{h_1}{2} (d_1 + d_2) \right], \quad (3.5)$$

$$V_2 = w_i \left[\frac{h_2}{2} (d_2 + d_3) \right], \quad (3.6)$$

en donde w_i representa la anchura de turbidita (25 km, 75 km y 100 km; [Elmore et al., 1979](#); [Yücel et al., 2010](#); [Kraal et al., 2019](#), respectivamente), h representa la distancia entre los núcleos sedimentarios (X3-47 al X3-44 y X3-44 al X2-10; h_1 y h_2 , respectivamente) y d representa la profundidad del núcleo que ha sido influenciado por la turbidita (X3-47, X3-44 y X2-10; d_1 , d_2 y d_3 , respectivamente), mientras que el valor de cada una de las variables es descrito en la [Tabla 3.4](#). Una vez calculado el volumen final de la turbidita, fue posible calcular la masa de vanadio presente en ese volumen con base en las siguientes ecuaciones:

$$V_{\text{pyr}} = \left[V_1 \left(\text{Avg}_1 V_{\text{pyr}} - \text{Bkg}_{\text{pyr}} \right) + V_2 \left(\text{Avg}_2 V_{\text{pyr}} - \text{Bkg}_{\text{pyr}} \right) \right] (\text{DBD})(\text{MW}_V), \quad (3.7)$$

$$V_{\text{HCl}} = \left[V_1 \left(\text{Avg}_1 V_{\text{HCl}} - \text{Bkg}_{\text{HCl}} \right) + V_2 \left(\text{Avg}_2 V_{\text{HCl}} - \text{Bkg}_{\text{HCl}} \right) \right] (\text{DBD})(\text{MW}_V), \quad (3.8)$$

en donde V representa el volumen calculado para los prismas 1 y 2 (V_1 y V_2 , respectivamente), $\text{Avg}_i V_{\text{pyr}}$ y $\text{Avg}_i V_{\text{HCl}}$ representan las concentraciones promedio de V en las fracciones geoquímicas de las profundidades del núcleo que han sido influenciadas por la turbidita en cada prisma, Bkg representa las concentraciones de fondo (Bkg_{pyr} y Bkg_{HCl}) para cada fracción geoquímica en los núcleos recolectados en el GoM que no han sido afectados por las turbiditas, DBD representa la densidad seca aparente que fue calculada de acuerdo a [Dadey et al. \(1992\)](#) suponiendo una densidad relativa del sedimento de 2.6 g cm^{-3} y MW_V representa el peso molecular del V , mientras que el valor de cada una de las variables es descrito en la [Tabla 3.4](#).

Los resultados mostraron un déficit de V_{HCl} (principalmente asociado a los oxihidróxidos de Fe/Mn, ya que el AVS se encuentra ausente en estos sedimentos) que estuvo en el rango -0.12 a -0.49 Gg, dependiendo de la anchura

considerada para la turbidita, mientras que para el caso de V_{pyr} se obtuvo un superávit en el rango 0.063 a 0.253 Gg y para V_{reac} un déficit de -0.059 a -0.23 Gg (Tabla 3.5). El déficit de V_{HCl} y el superávit de V_{pyr} calculados para estos depósitos sedimentarios son consecuencia de las condiciones reductoras presentes en los sedimentos turbidíticos provenientes del CE, ya que como se explicó anteriormente, en estas zonas el V reactivo se encuentra casi en su totalidad asociado a la pirita (valores de DTMP-V entre $37 \pm 30\%$ a $97.0 \pm 2.3\%$; Tabla 3.2). Análisis de carbono orgánico realizados por Garcia-Orozco (2019) no mostraron diferencias importantes en sus concentraciones entre las muestras de los depósitos turbidíticos y el resto de los núcleos del GoM, lo que indica que en este caso el V no se encuentra asociado a la materia orgánica. Finalmente, estos eventos turbidíticos son de suma importancia para ambientes con bajas tasas de depositación, como son los sedimentos profundos del GoM, ya que un único evento turbidítico como el descrito anteriormente, puede representar entre 154 a 616 años de V_{pyr} acumulado por procesos de depositación sedimentaria [$(1.8 \pm 1.1) \times 10^{-2}$ Gg y^{-1}] en los 750,000 km² del área del GoM considerada (Tabla 3.5). Para el caso del V_{HCl} , se requerirían entre 296 a 1187 años de sedimentación para compensar el déficit producido por la turbidita (Tabla 3.5). Estos resultados ilustran la importancia de las turbiditas para transportar (o empobrecer) los sedimentos profundos del GoM en V reducido (V_{pyr}) u oxidado (V_{HCl}) a través de eventos que se producen en períodos de tiempo muy cortos en términos geológicos.

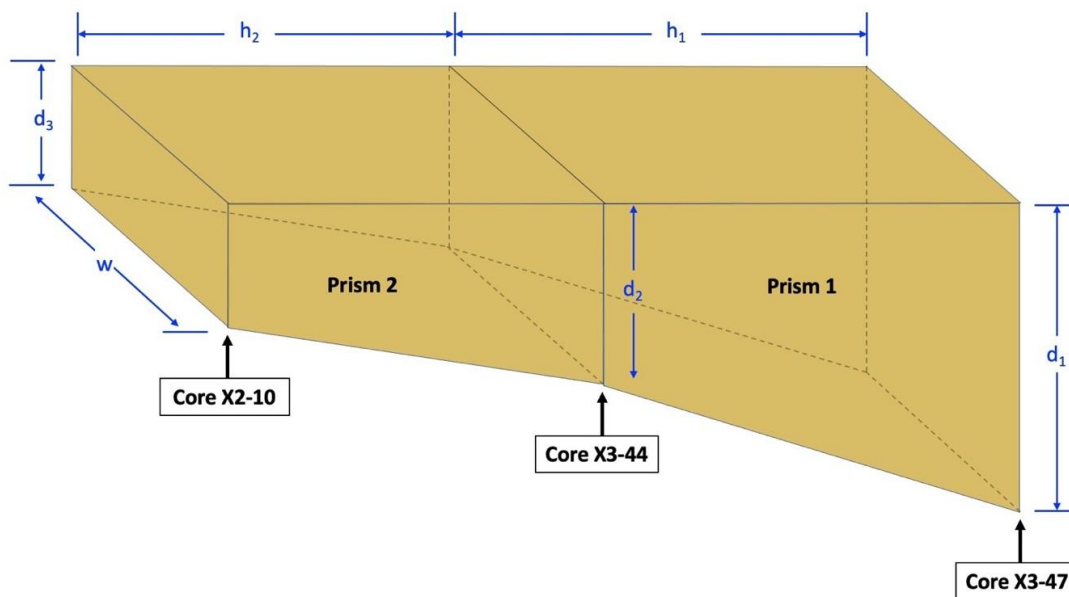


Figure 3.12. Figura geométrica conformada por los dos prismas utilizados para calcular el volumen de sedimento delimitados por algunas de las estaciones influidas por las turbiditas (X3-47 a X3-44 y X3-44 a X2-10, prisma 1 y 2, respectivamente). Tomado de [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#).

Tabla 3.4. Descripción de las variables utilizadas para el cálculo del transporte de masas de V por turbiditas.

Variable	Descripción	Unidad	Valor
Bkg_{pyr}	Valor de fondo de V_{pyr}	$mol\ g^{-1}$	$(2.4 \pm 4.5) \times 10^{-9}$
Bkg_{HCl}	Valor de fondo de V_{HCl}	$mol\ g^{-1}$	$(9.2 \pm 3.3) \times 10^{-9}$
d_1	Profundidad del perfil 1 (X3-47)	m	0.2
d_2	Profundidad del perfil 2 (X3-44)	m	0.08
d_3	Profundidad del perfil 3 (X2-10)	m	0.03
$Ave_1 V_{pyr}$	Concentración promedio de V_{pyr} en prisma 1	$mol\ g^{-1}$	$(7.3 \pm 2.2) \times 10^{-9}$
$Ave_2 V_{pyr}$	Concentración promedio de V_{pyr} en prisma 2	$mol\ g^{-1}$	$(2.2 \pm 2.1) \times 10^{-9}$
$Ave_1 V_{HCl}$	Concentración promedio de V_{HCl} en prisma 1	$mol\ g^{-1}$	$(3.8 \pm 7.8) \times 10^{-9}$
$Ave_2 V_{HCl}$	Concentración promedio de V_{HCl} en prisma 2	$mol\ g^{-1}$	$(1.1 \pm 3.5) \times 10^{-9}$
h_1	Distancia de la estación X3-47 a la estación X3-44	m	12×10^4
h_2	Distancia de la estación X3-44 a la estación X2-10	m	14×10^4
MW_V	Peso molecular del vanadio	$g\ mol^{-1}$	50.94
DBD	Densidad seca aparente del sedimento (Garcia-Orozco et al., 2022)	$g\ m^{-3}$	$(0.619 \pm 0.052) \times 10^6$

Tabla 3.4. Cont.

Variable	Descripción	Unidad	Valor
W_{25k}	Ancho de turbidita según Kraal et al. (2019)	m	2.5×10^4
W_{75k}	Ancho de turbidita según Yücel et al. (2010)	m	7.5×10^4
W_{100k}	Ancho de turbidita según Elmore et al. (1979)	m	10×10^4

Tabla 3.5. Masa de vanadio asociada a las fracciones geoquímicas operacionalmente definidas pirita (V_{pyr}), HCl (V_{HCl}) y reactiva (V_{reac}) transportadas por un evento turbidítico. Los cálculos se realizaron asumiendo anchos de turbidita de 25 km ([Kraal et al., 2019](#)), 75 km ([Yücel et al., 2010](#)) y 100 km ([Elmore et al., 1979](#)). Los prismas 1 y 2 ([Figura 3.12](#)) se refieren a los volúmenes geométricos contruidos a partir del ancho de turbidita, la distancia geográfica del núcleo X3-47 a X3-44 (120 km) y X3-44 a X2-10 (144 km), respectivamente, y las alturas de los perfiles influenciados por el evento turbidita en los núcleos X3-47, X3-44 y X2 10. Los valores de masa positivos y negativos implican excedentes y déficits elementales, respectivamente. Para obtener una explicación de las suposiciones, los volúmenes geométricos y las ecuaciones involucradas en los cálculos, consulte la [Sección 3.5.2](#).

Ancho de turbidita (km)	Número de prisma	Volumen de prisma (km^3)	Masa de V_{pyr}	Masa de V_{HCl}	Masa de V_{reac}
			(Gg) $\times 10^{-2}$		
25	1	0.420	6.4	-7.1	-0.68
25	2	0.198	-0.12	-5.1	-5.2
25	1 + 2	0.618	6.3	-12	-5.9
75	1	1.260	19	-21	-2.0
75	2	0.594	-0.37	-15	-16
75	1 + 2	1.854	19	-37	-18
100	1	1.680	26	-29	-2.7
100	2	0.792	-0.50	-20	-21
100	1 + 2	2.472	25	-49	-23

3.5.3. Sistema Hipersalino de Guerrero Negro

El Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (GNHS) mostró una correlación altamente significativa entre V_{HCl} y Fe_{HCl} ($r = 0.96$; $P < 0.001$; $n = 107$; [Figura 3.13](#)), lo cual sugiere que existe una asociación entre el V y los minerales incluidos en la fracción Fe_{HCl} . Una posible explicación sería la presencia de oxihidróxidos de Fe en esta fracción a los cuales generalmente se encuentra asociado el V ([Breit y Wanty, 1991](#); [Wehrli y Stumm, 1989](#)). Sin embargo, las bajas concentraciones de

oxihidróxidos de Fe reportadas en este ambiente ($19.8 \pm 14.8 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Reimer, 2011](#)) y la presencia de condiciones anóxicas-sulfídicas muy cerca de la interfase agua-sedimento ([Canfield y Des Marais 1991](#); [Jonkers et al. 2005](#)), sugieren que el papel que juegan estos minerales como secuestradores de V es posiblemente muy limitado. Otra posible explicación sería la presencia de concentraciones elevadas de AVS ($1.07 \pm 0.57 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $13.3 \pm 5.9 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Reimer, 2011](#)), posiblemente incluida la mackinawita cuya afinidad por el V fue anteriormente discutida ([Ohnemus et al., 2017](#); [Vessey, 2019](#)). De esta manera, la correlación existente entre V_{HCl} y Fe_{HCl} podría ser el resultado combinado de la afinidad del V por los AVS y, posiblemente en menor grado, por los oxihidróxidos de Fe en las zonas óxicas del sedimento/tapete microbiano ([Figura 3.13](#)). Las concentraciones de V_{HCl} y Fe_{HCl} generalmente no mostraron ninguna tendencia conforme la profundidad del sedimento aumentó, a excepción de los núcleos F4 y F5, en las cuales se observó un máximo subsuperficial localizado a ~ 5 cm de profundidad ([Figura 3.11](#)). Estos máximos parecen coincidir con concentraciones elevadas de AVS (e.g., mackinawita) a estas profundidades, al menos para la F5 en donde [Huerta-Diaz et al. \(2011\)](#) reportaron valores máximos de AVS ($12\text{-}22 \mu\text{mol g}^{-1}$) entre los 5 y 7 cm de profundidad, resultados que aportan pruebas adicionales de que el V se asocia preferentemente con la mackinawita. Para el caso específico de los núcleos F1, F2 y F3 ([Figuras 3.11a, b, c](#)) se puede observar que las concentraciones de V_{HCl} disminuyeron abruptamente por debajo de los 15 cm de profundidad, la cual coincide con incrementos en las concentraciones de V_{pyr} , sugiriendo que el V fue transferido de la fracción HCl hacia la pirítica.

Las concentraciones de V_{pyr} en el GNHS no mostraron diferencias significativas ($P = 0.05$) con las de otros ambientes sedimentarios, incluso considerando los valores de V_{pyr} en la parte influenciada por tapetes microbianos (F4M, F5M, F6M; [Figura 3.3b](#)). Se ha reportado que la materia orgánica puede incluir cantidades apreciables de V (e.g., [Breit y Wanty, 1991](#); [Algeo y Maynard, 2004](#)), por lo que cabría esperar que para el caso del GNHS las concentraciones de V_{pyr} en los tapetes microbianos fueran más elevadas que en sus sedimentos o en los otros ambientes sedimentarios incluidos en este trabajo. Esta consideración

se debe a que en la fracción pirita también se extraen metales asociados a la materia orgánica. Generalmente este no es un problema para sedimentos con concentraciones $<3\%$ en peso ($<2.5 \text{ mmol g}^{-1}$) de C_{org} (Huerta-Díaz y Morse, 1990), pero los tapetes microbianos del GNHS pueden llegar a presentar valores de hasta 13% (Huerta-Díaz et al., 2011; Reimer, 2011). A pesar de estos elevados valores de C_{org} , nuestros resultados indican que no hay diferencias significativas ($P = 0.05$) entre las concentraciones de V_{pyr} en los tapetes microbianos y las de los sedimentos del GNHS o de los demás ambientes sedimentarios (Figura 3.3b), lo que demuestra que la materia orgánica no juega un papel relevante como sumidero de V, como ha sido sugerido en trabajos previos (e.g., Breit y Wanty, 1991; Algeo y Maynard, 2004).

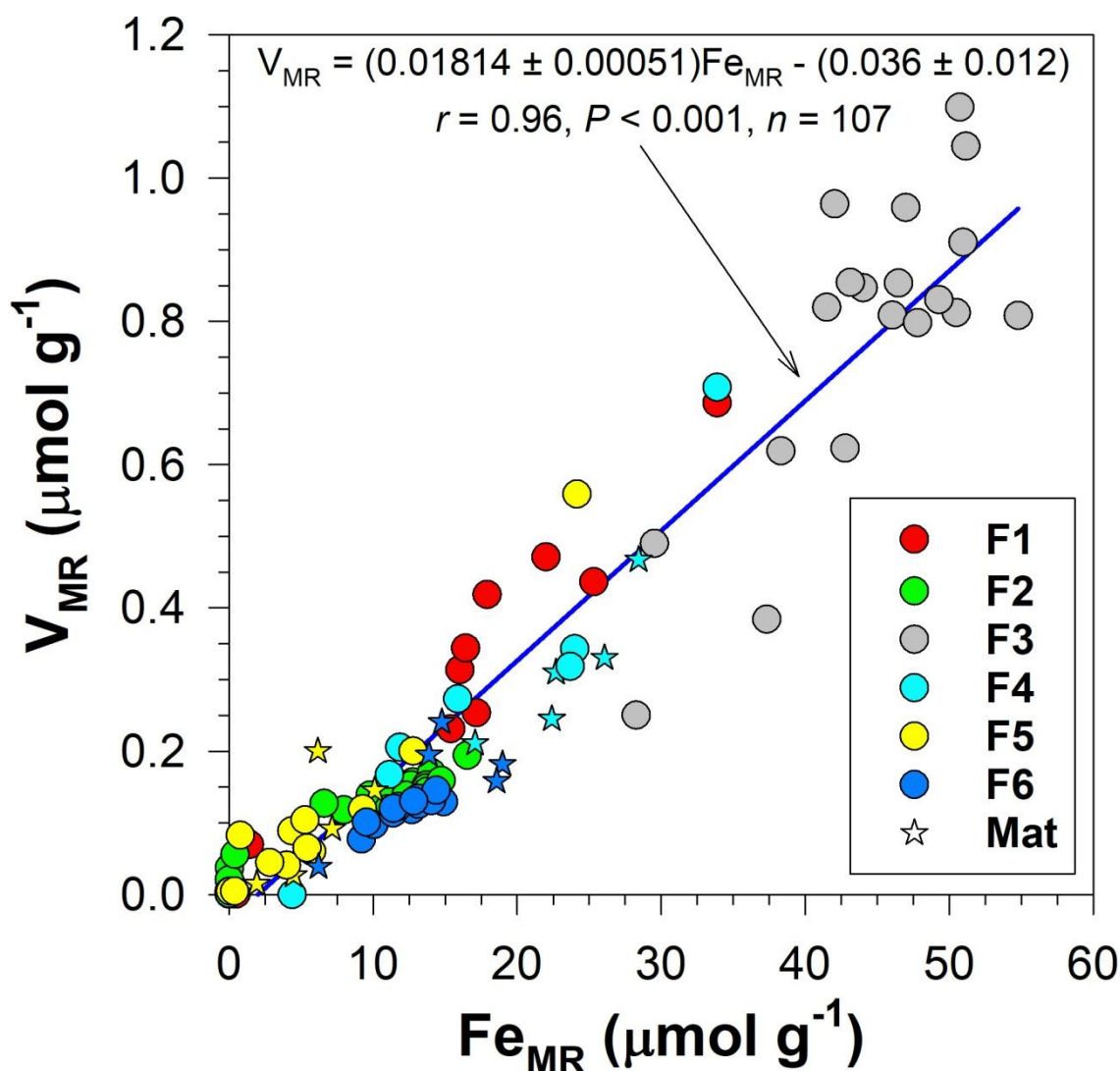


Figura 3.13. Concentraciones de Fe en la fracción HCl (Fe_{HCl}) vs. Las correspondientes al V en esta misma fracción (V_{HCl}) para las muestras recolectadas en las fosas de evaporación del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). Los símbolos en forma de estrella representan las muestras correspondientes a tapetes microbianos (Mat). La línea azul representa la recta de mejor ajuste de los datos.

3.5.4. Grado de piritización y grado de piritización de V

Los valores de DTMP-V (Figuras 3.14-3.19), a diferencia de los de DOP (Figuras 3.14-3.19), pueden estar fuertemente influidos por las concentraciones relativas de la fracción AVS (especialmente de mackinawita; Vessey, 2019; Vessey y Lindsay, 2020) y a que estas concentraciones sean muy diferentes a las de los oxihidróxidos de Fe, a las cuales también se encuentra asociado el V. Las concentraciones de V_{pyr} , sin embargo, no influirán de manera importante en el

DTMP-V, ya que como se discutió anteriormente estas concentraciones se mantienen esencialmente constantes, al menos en todos los ambientes sedimentarios considerados (ver además [Vessey, 2019](#)). De esta manera, un ambiente sedimentario con concentraciones de AVS bastante menores o mucho mayores que las de los oxihidróxidos de Fe producirá valores de DTMP-V bajos (ver [Ec. 3.2](#)). Teniendo en cuenta que la fuente principal de V en la fracción de V_{HCl} son típicamente los oxihidróxidos de hierro, mientras que la fracción de V_{pyr} solo hace contribuciones menores, se deduce que las concentraciones bajas o altas de V extraído con HCl asociado con AVS conducirán a valores bajos de DTMP-V. Esto se debe a que el término V_{HCl} en [Ec. 3.2](#) dominará consistentemente bajo tales condiciones. Es posible que alguno de estos dos casos esté representado por los ambientes sedimentarios OMZ, anóxicos-sulfídicos y óxicos. En el primer caso se obtuvieron valores promedio de DTMP-V sumamente bajos ($0.98 \pm 0.68\%$; $n = 198$; [Tabla 3.2](#), [Figura 3.3c](#)), aunque sus valores de DOP fueron elevados ($56 \pm 21\%$; [Tabla 3.3](#), [Figura 3.4c](#)), posiblemente como consecuencia de la gran disponibilidad de C_{org} (2.4 mmol g^{-1} a 4.5 mmol g^{-1}) y H_2S (0.003 mM a 1.78 mM) presentes en este ambiente ([Goldhaber y Kaplan, 1980](#)), factores que favorecen la formación de pirita ([Berner, 1970](#); [Canfield, 1989](#)). Es entonces posible que tanto los AVS como los oxihidróxidos de Fe pudieran representar un componente importante del V_{HCl} . Por ejemplo, se han reportado valores de AVS para sedimentos de la OMZ que van de $1.11 \pm 0.92 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ([McKay et al., 2007](#)) a $50 \pm 29 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ([Goldhaber y Kaplan, 1980](#)) y concentraciones de oxihidróxidos de Fe de $27.3 \pm 8.3 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ([McKay et al., 2007](#)). Estas concentraciones podrían potencialmente producir los bajos valores de DTMP-V obtenidos en este trabajo. De esta manera, es posible que haya ambientes sedimentarios en donde el V presente grados de sulfidización elevados (i.e., alto contenido de V asociado a la fracción AVS), pero bajo valor de DTMP-V.

Además de la OMZ, los ambientes anóxicos y anóxicos-sulfídicos ($2.1 \pm 1.0\%$, $n = 116$; [Tabla 3.2](#); [Figura 3.3c](#)) y óxicos ($6 \pm 11\%$, $n = 773$; [Tabla 3.2](#); [Figura 3.3c](#)) también presentaron valores bajos de DTMP-V, con intervalos de variación de $1.09 \pm 0.42\%$ (SCLB) a $2.85 \pm 0.94\%$ (SCB) y de $0.058 \pm 0.042\%$ (X1-

43) a $36 \pm 20\%$ (X2-2), respectivamente. Como no se cuenta con valores medidos de AVS para estos dos ambientes sedimentarios, no es posible establecer cual factor (AVS u oxihidróxidos de Fe) fue el responsable de los bajos valores de DTMP-V. Sin embargo, para el caso de los sedimentos anóxicos-sulfídicos, generalmente se acepta que las concentraciones de AVS en los sedimentos de las cuencas del Sur de California son muy bajos con relación al Fe_{pyr} ($<1 \times 10^{-3}$ wt% S; [Leslie et al., 1990](#)), con valores promedio reportados para las cuencas de Santa Bárbara, Santa Mónica y Santa Catalina de $6.5 \pm 6.7 \mu\text{mol g}^{-1}$, $19.3 \pm 9.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $0.43 \pm 0.16 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente ([Kaplan et al., 1963](#)). En contraste, las concentraciones de oxihidróxidos de Fe reportadas para estas CCB basins oscilan entre $4 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $233 \pm 36 \mu\text{mol g}^{-1}$ ([Murnane et al., 1989](#); [Leslie et al., 1990](#); [Wang et al., 2019](#); [Burdige y Komada, 2020](#)), con concentraciones importantes ($>60 \mu\text{mol g}^{-1}$) incluso en las porciones anóxicas-sulfídicas del sedimento ([Murnane et al., 1989](#); [Wang et al., 2019](#); [Burdige y Komada, 2020](#)). Los bajos valores de DTMP-V ($6 \pm 11\%$; [Tabla 3.2](#); [Figura 3.3c](#)) en los sedimentos óxicos fueron ocasionados fundamentalmente por las bajas concentraciones de AVS ($<5 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Lin y Morse, 1991](#)) y pirita ($6.6 \pm 4.2 \text{ nmol g}^{-1}$; [Tabla 3.2](#)) presentes, como resultado de las bajas tasas de sedimentación ($2.7 - 24.6 \text{ cm ky}^{-1}$; [Díaz-Asencio et al., 2019, 2020](#)) y bajos contenidos de C_{org} del GoM ($0.67 \pm 0.29 \text{ mmol g}^{-1}$; [García Orozco, 2019](#)) y PE. Es entonces razonable suponer que el V se encuentre preferencialmente asociado a los oxihidróxidos de Fe, ocasionando los bajos valores de DTMP-V obtenidos en este estudio.

En contraste con los ambientes sedimentarios anteriores, los valores más elevados de DTMP-V correspondieron al GNHS ($14 \pm 27\%$; $n = 113$; [Tabla 3.2](#), [Figura 3.3c](#)) y a los depósitos turbidíticos ($69 \pm 32\%$, $n = 79$; [Figura 3.3c](#), [Tabla 3.2](#)). En el primer caso se ha reportado que las concentraciones de pirita son bajas ($0.12 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $21 \mu\text{mol g}^{-1}$) debido a que su producción está limitada por la disponibilidad de Fe reactivo ([Huerta-Díaz et al., 2011](#)). Es precisamente esta limitación combinada con los bajos valores de oxihidróxidos de Fe ($7.4 \pm 4.3 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Reimer, 2011](#)) a los que normalmente se asocian V lo que posiblemente ocasiona los valores relativamente elevados de DTMP-V en el GNHS ([Figura 3.3c](#),

Tabla 3.2). De esta manera, sería razonable suponer que el V en estos sedimentos y tapetes microbianos tendería a estar asociado al AVS. Finalmente, en el caso de los depósitos turbidíticos del GoM, las concentraciones de V_{HCl} fueron sumamente bajas (1.0 ± 3.0 a 26 ± 28 nmol g⁻¹, promedio de 8 ± 15 nmol g⁻¹; **Tabla 3.2, Figura 3.3a**), indicando que las contribuciones de oxihidróxidos de Fe y AVS no fueron importantes, lo que a su vez incrementa la importancia de la pirita y, por lo tanto, produce valores elevados de DTMP-V (**Figura 3.3c, Tabla 3.2**).

En resumen, los valores promedio de DTMP-V siguieron el orden creciente determinado por la disponibilidad de V en la fracción HCl de la siguiente manera (**Tabla 3.2**): OMZ ($0.98 \pm 0.68\%$; $n = 198$) < sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos ($2.1 \pm 1.0\%$; $n = 116$) < sedimentos óxicos ($6 \pm 11\%$; $n = 773$) < GNHS ($14 \pm 27\%$; $n = 113$) < turbiditas ($69 \pm 32\%$; $n = 79$). En contraste, para el caso del Fe los valores promedios de DOP siguieron el orden ascendente (**Tabla 3.3**): sedimentos óxicos ($3.0 \pm 5.4\%$; $n = 772$) < sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos ($14 \pm 12\%$; $n = 117$) < GNHS ($29 \pm 30\%$; $n = 113$) < OMZ ($56 \pm 21\%$; $n = 198$) < depósitos turbidíticos ($89 \pm 20\%$; $n = 62$).

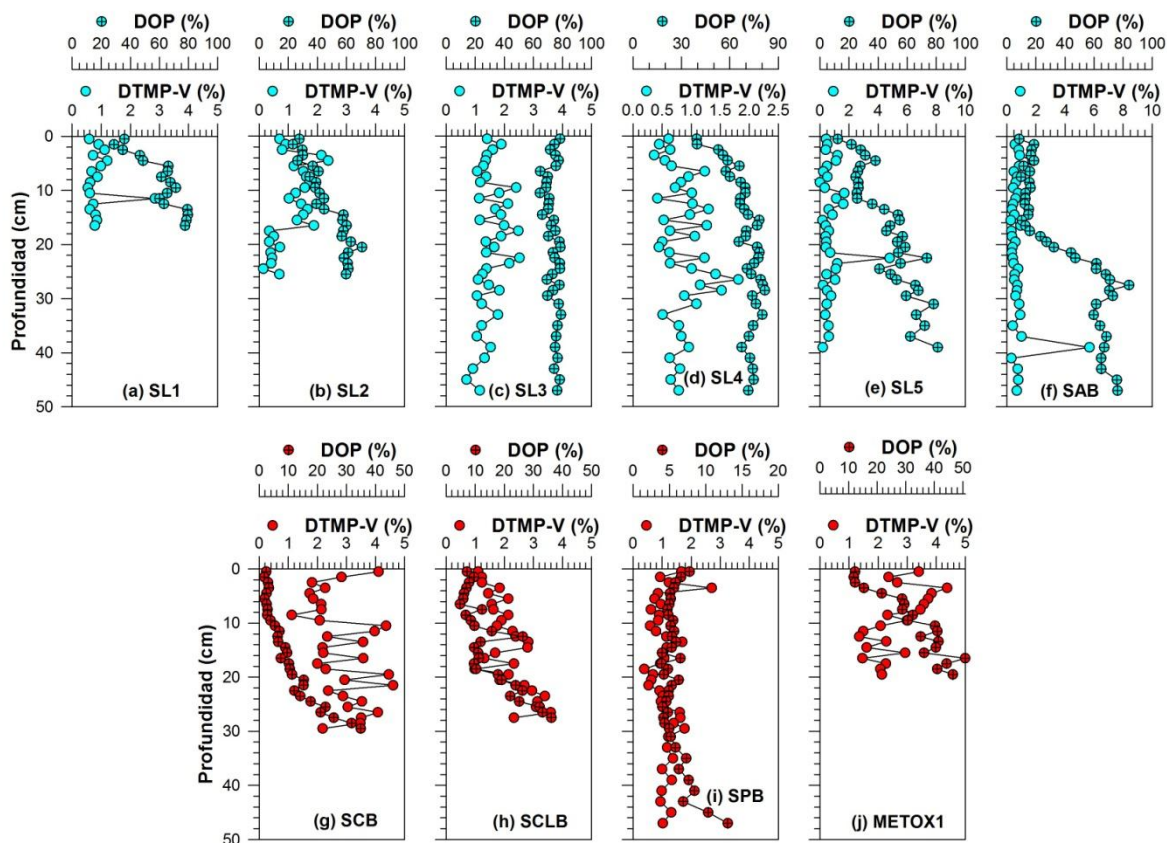


Figura 3.14. Grados de piritización (DOP) y grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en las cuencas San Lázaro (SL1 a SL5), San Blas (SAB), Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB), San Pedro (SPB) y cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

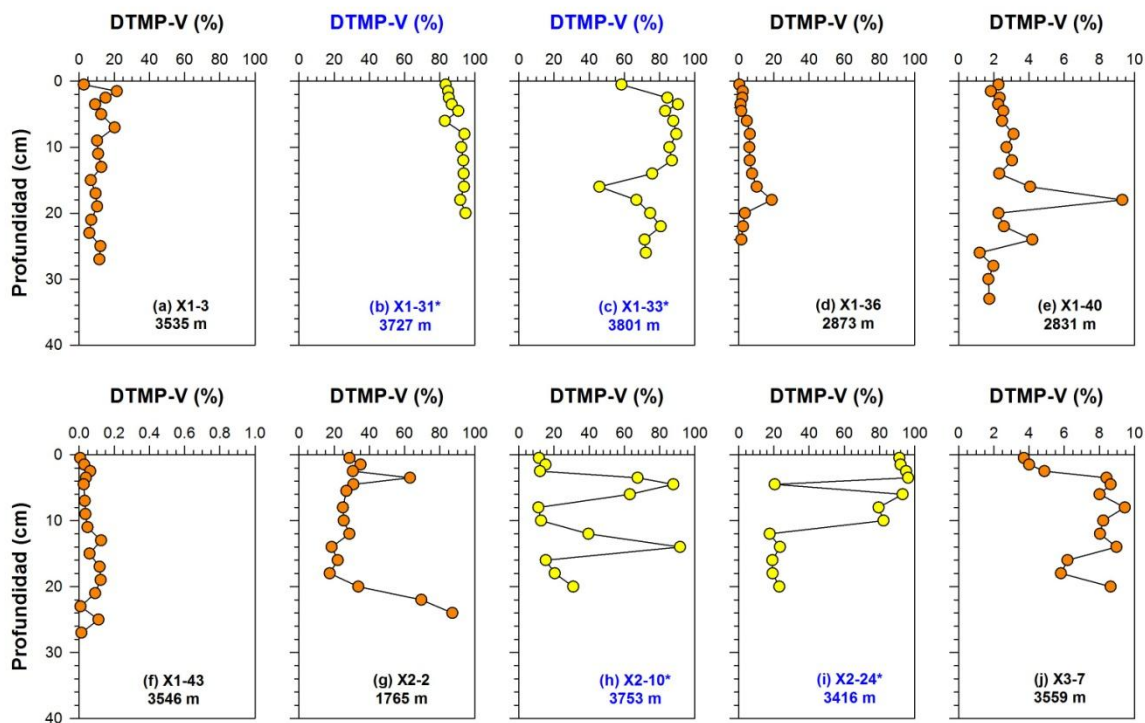


Figura 3.15. Grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Golfo de México (X1-3 a X3-7). Las estaciones con texto en color azul y asterisco representan los núcleos influidos por eventos turbidíticos. Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

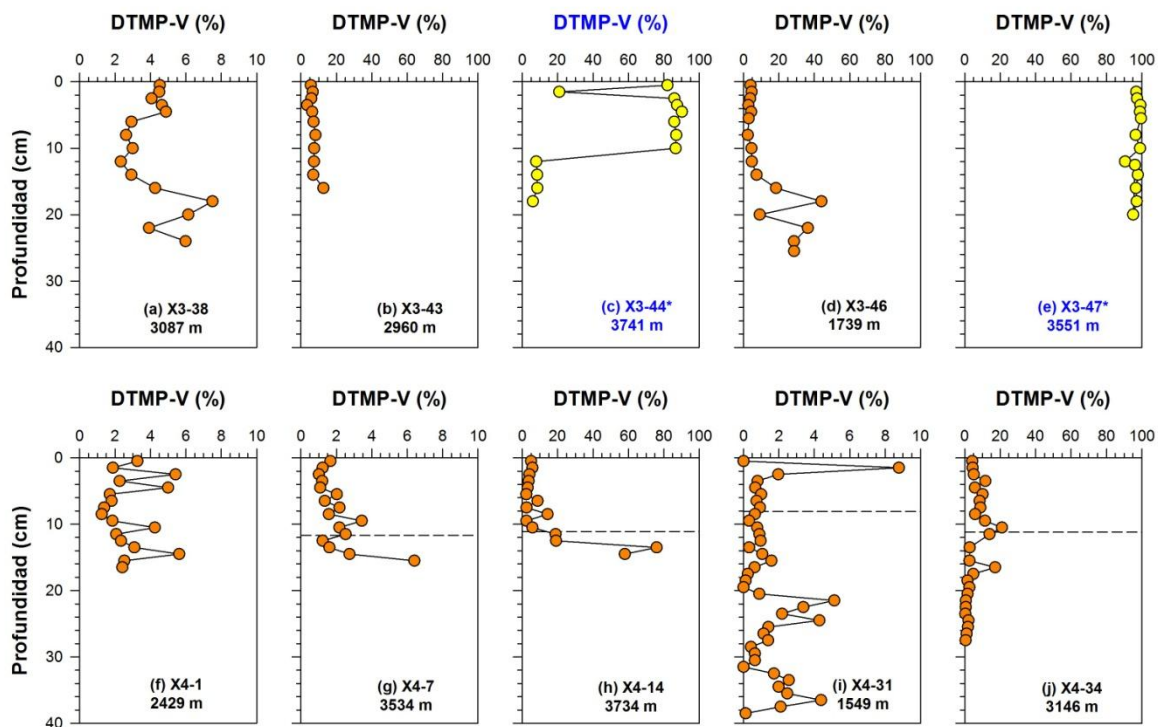


Figura 3.16. Grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Golfo de México (X3-38 a X4-34). Las estaciones con texto en color azul y asterisco representan los núcleos influidos por eventos turbidíticos. La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

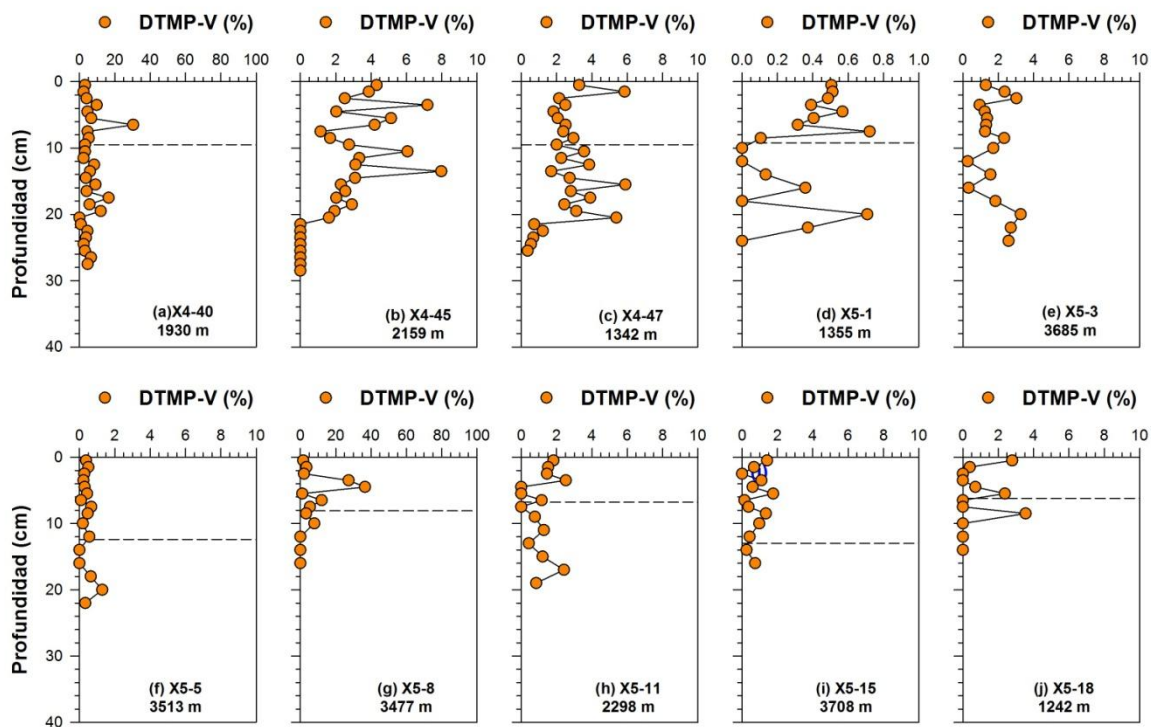


Figura 3.17. Grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Golfo de México (X4-40 a X5-18). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

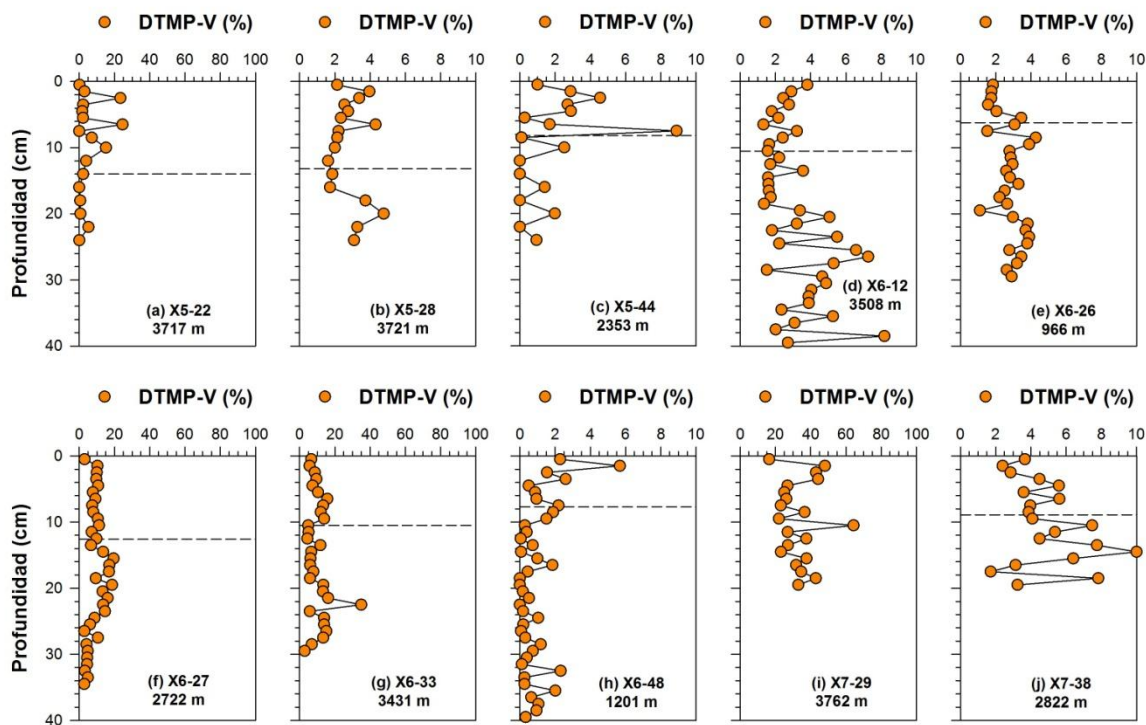


Figura 3.18. Grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en el Golfo de México (X5-22 a X7-38). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Como referencia para cada núcleo se incluye la profundidad del agua. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

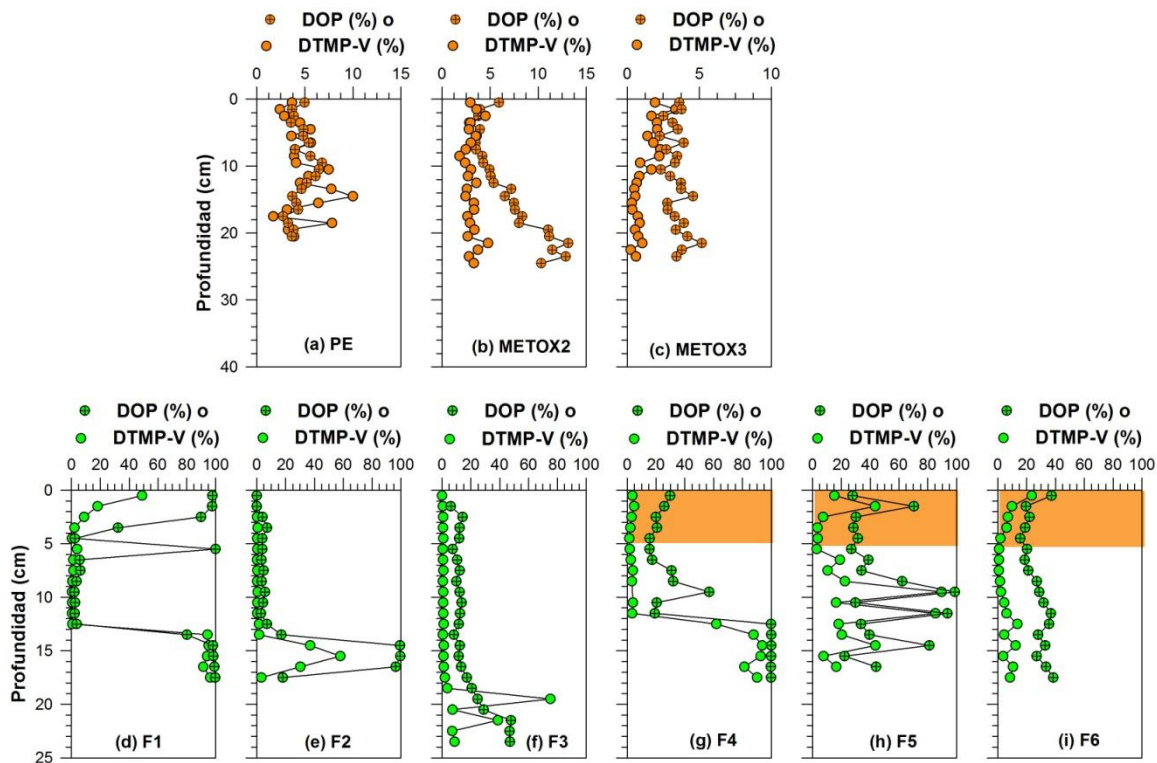


Figura 3.19. Grados de piritización (DOP) y grados de piritización de vanadio (DTMP-V) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en Patton Escarpment (PE), plataforma continental de la Península de Baja California (METOX2 y METOX3) y Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). La franja café representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

3.5.5. DOP vs. DTMP-V

Si se combinan los valores promedio de DOP con los de DTMP-V para todos los ambientes sedimentarios, se observa la presencia de una tendencia lineal, en donde los ambientes de la OMZ y en menor grado los de los sedimentos anóxicos-sulfídicos, no siguen esta tendencia. De hecho, si en el cálculo de la regresión lineal no se considera a estos dos últimos ambientes, se obtiene entonces una regresión lineal altamente significativa ($r = 0.94$; $P < 0.001$; $n = 53$; [Figura 3.20a](#)). Es más, análisis realizados para cada uno de nuestros ambientes sedimentarios produjeron correlaciones significativas únicamente para los sedimentos óxicos y turbiditas ($r = 0.97$, $P < 0.001$, $n = 43$; [Figura 3.20b](#)), así como para el GNHS ($r = 0.98$; $P < 0.001$; $n = 6$; [Figura 3.20c](#)). Es posible que la falta de linealidad para la OMZ y CCB basins sea ocasionada por la contribución no cuantificable del V asociado a los AVS, la cual aparentemente es elevada en estos dos ambientes sedimentarios (e.g., [Goldhaber y Kaplan, 1980](#); [Leslie et al., 1990](#)), mientras que en los sedimentos óxicos y depósitos turbidíticos es muy baja o se encuentra ausente. Finalmente, el GNHS muestra cómo en un ambiente en donde las concentraciones de AVS, pirita y oxihidróxidos de Fe son similares ([Huerta-Díaz et al., 2011](#); [Reimer, 2011](#)), las posibles contribuciones del V asociado a los AVS no afectan de manera tan determinante a la tendencia lineal de los datos ([Figura 3.20c](#)).

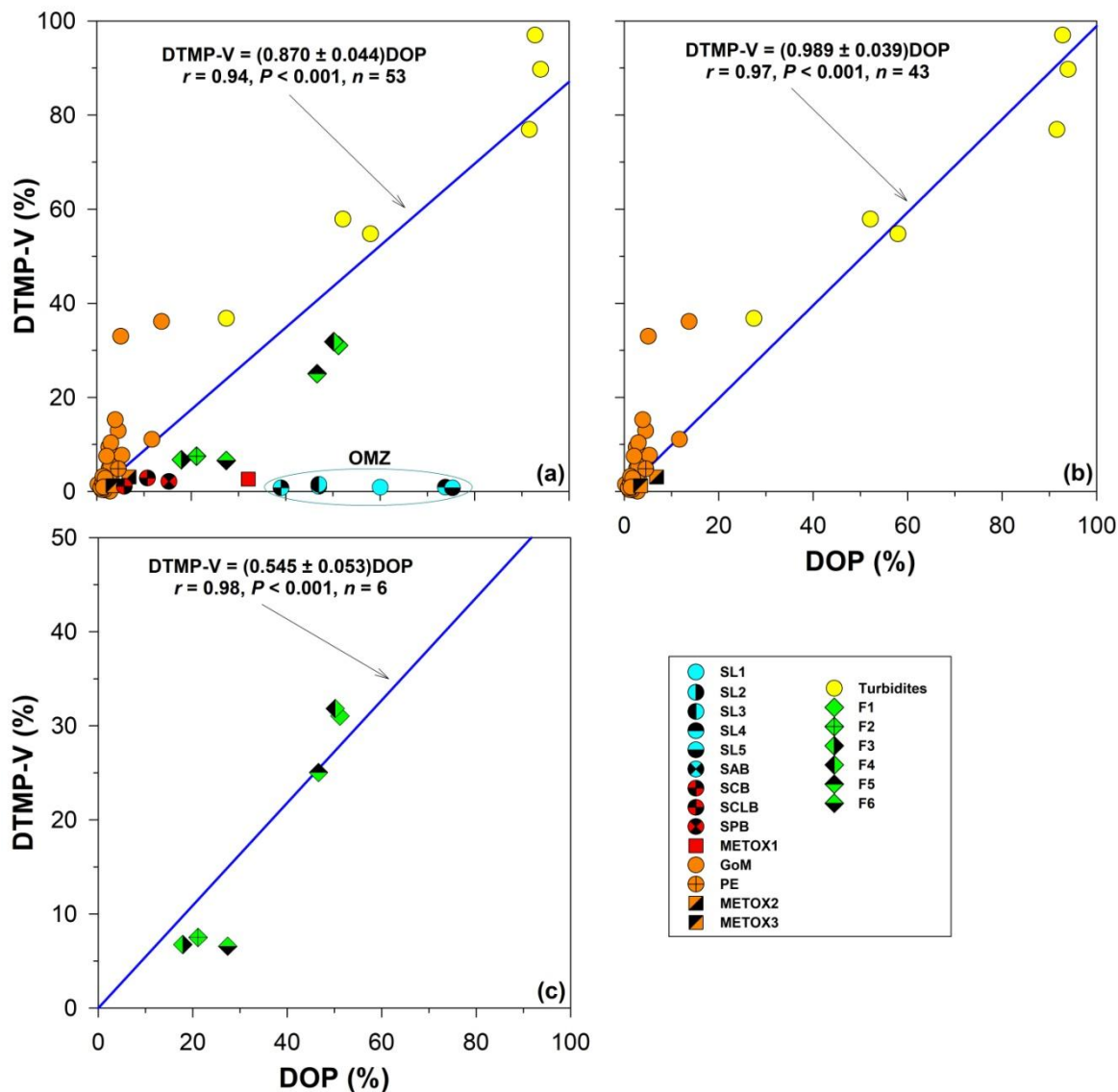


Figura 3.20. Grado de piritización (DOP) promedio vs. grado de piritización promedio de V (DTMP-V) para (a) todos los núcleos considerados en este trabajo; (b) los núcleos provenientes de ambientes óxicos y turbiditas; y (c) los núcleos provenientes del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro. Las líneas azules representan las líneas de mejor ajuste de los datos, que para (a) no incluyó a los núcleos de la zona de mínimo oxígeno (OMZ). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

3.5.6. Tasas de acumulación de masa de Fe y V reactivo

Considerando los resultados obtenidos, se llevó a cabo el cálculo de las tasas de acumulación de masa de V y Fe reactivo (i.e., excluyendo formas geoquímicamente recalcitrantes como el V asociado a la fracción silicatos), así como su relevancia para cada uno de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio.

3.5.6.1. Zona de mínimo oxígeno (OMZ)

Las elevadas tasas de acumulación de masa promedio libres de carbonatos de Fe_{pyr} y Fe_{reac} en la OMZ $[(18 \pm 18) \times 10^2 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ y $(38 \pm 27) \times 10^2 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, respectivamente, [Tabla 3.6](#)] fueron ocasionados por las elevadas concentraciones promedio de estas dos fracciones geoquímicas, las cuales fueron las más elevadas de todos los ambientes sedimentarios estudiados ([Figura 3.4b](#), [Tabla 3.3](#)). En el caso de la OMZ, la magnitud de sus tasas de acumulación de masa libres de carbonato para V_{HCl} , V_{pyr} y V_{reac} ocuparon el segundo lugar, con valores promedio de $19 \pm 11 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, $0.131 \pm 0.089 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ y $20 \pm 12 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, respectivamente ([Tabla 3.7](#)). Estos últimos valores fueron muy superiores a los obtenidos para las CCB basins ($4.8 \pm 3.4 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, $0.081 \pm 0.048 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ y $4.9 \pm 3.4 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, respectivamente) y los sedimentos profundos del GoM ($0.96 \pm 0.75 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, $0.022 \pm 0.015 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ y $0.98 \pm 0.76 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, respectivamente), que ocuparon el último lugar en magnitud ([Tabla 3.7](#)).

Tabla 3.6. Tasas de acumulación de masas (MAR) y tasas de acumulación de masas promedio (± 1 desviación estándar) de Fe en las fracciones geoquímicas HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}) con y sin normalización sobre una base libre de carbonatos. Los valores de MAR para las California Continental Borderline basins y las zonas de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico nororiental fueron tomados por [McManus et al. \(2006\)](#), mientras que los del Sistema hipersalino de Guerrero Negro fueron calculados a partir de la tasa de acreción de tapetes microbianos reportada por [Des Marais \(1992\)](#) y nuestros valores de densidad aparente seca. Valores promedio de MAR y flujos para el Golfo de México fueron tomados de [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Núcleo	MAR (g cm ⁻² ky ⁻¹)	MAR (x10 ²)			MAR libre de carbonato (x10 ²)		
		Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}
		(g m ⁻² ky ⁻¹)			(g m ⁻² ky ⁻¹)		
Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte							
SAB	21	8.3 ± 5.5	6.4 ± 6.0	14.7 ± 7.4	8.6 ± 5.8	6.6 ± 6.1	15.2 ± 7.8
SL	50	23.9 ± 6.5	24 ± 13	48 ± 11	31.6 ± 8.5	32 ± 18	63 ± 15
Promedio	36 ± 20	15.6 ± 9.8	15 ± 13	30 ± 19	19 ± 14	18 ± 18	38 ± 27
California continental borderland basins							
SCB	14	17.5 ± 3.1	2.0 ± 1.7	19.6 ± 2.3	20.4 ± 3.3	2.4 ± 2.1	22.8 ± 2.5
SPB	29	33.1 ± 5.1	6.2 ± 4.4	39.2 ± 5.6	35.5 ± 5.7	6.6 ± 4.6	42.0 ± 6.0
SCLB	15	11.8 ± 2.4	0.73 ± 0.30	12.6 ± 2.5	13.6 ± 2.8	0.35 ± 0.35	14.4 ± 3.0
Promedio	19.3 ± 8.4	19.7 ± 9.5	2.7 ± 3.4	22 ± 11	22.0 ± 9.9	2.9 ± 3.6	25 ± 12
Sedimentos óxicos del Golfo de México							
Promedio	7.0 ± 3.8	6.1 ± 4.7	0.0113 ± 0.0075	6.2 ± 4.8	8.2 ± 6.5	0.0149 ± 0.0095	8.4 ± 6.6
Sistema Hipersalino de Guerrero Negro							
F1	87 ± 59	5.1 ± 7.2	1.0 ± 1.5	6.2 ± 8.2	6.1 ± 8.6	1.2 ± 1.7	7 ± 10
F2	97 ± 49	5.0 ± 4.2	1.6 ± 2.9	6.8 ± 4.9	5.2 ± 4.3	1.7 ± 2.9	7.2 ± 4.8
F3	136 ± 27	34.4 ± 8.4	4.6 ± 1.5	39.0 ± 9.6	35.6 ± 8.8	4.8 ± 1.5	40 ± 10
F4	(5.5 ± 2.2)x10 ²	35 ± 32	13.9 ± 9.5	49 ± 39	37 ± 33	14 ± 10	51 ± 41

Tabla 3.6. Cont.

Núcleo	MAR (g cm ⁻² ky ⁻¹)	MAR (x10 ²)			MAR libre de carbonato (x10 ²)		
		Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}
		(g m ⁻² ky ⁻¹)			(g m ⁻² ky ⁻¹)		
Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (cont.)							
F5	(6.0 ± 1.5)x10 ²	20 ± 20	14.5 ± 8.6	35 ± 24	21 ± 20	15.0 ± 9.0	36 ± 25
F6	515 ± 85	37 ± 11	12.9 ± 4.3	50 ± 13	38 ± 11	13.3 ± 4.4	51 ± 13
Promedio	(3.2 ± 2.5)x10 ²	23 ± 21	8.1 ± 8.1	31 ± 27	24 ± 22	8.5 ± 8.5	32 ± 28

Tabla 3.7. Tasas de acumulación de masas (MAR) y tasas de acumulación de masas promedio (±1 desviación estándar) de V en las fracciones geoquímicas HCl (V_{HCl}), pirita (V_{pyr}) y reactiva (V_{reac}) con y sin normalización sobre una base libre de carbonatos. Los valores de MAR para el Golfo de México fueron calculados con base a las tasas de sedimentación reportadas por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#) y con nuestros valores de densidad seca aparente (DBD). Los valores de MAR de las California Continental Borderline basins y las zonas de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico nororiental fueron tomadas de [McManus et al. \(2006\)](#), mientras que los del Sistema hipersalino Guerrero Negro fueron calculados a partir de la tasa de acreción de tapetes microbianos reportada por [Des Marais \(1992\)](#) y nuestros valores de DBD. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

Core	MAR (g cm ⁻² ky ⁻¹)	MAR promedio			MAR promedio libre de carbonatos		
		V _{HCl}	V _{pyr}	V _{reac}	V _{HCl}	V _{pyr}	V _{reac}
		(g m ⁻² ky ⁻¹)			(g m ⁻² ky ⁻¹)		
		Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte					
SAB	21	14.7 ± 6.3	0.098 ± 0.083	14.8 ± 6.3	15.2 ± 6.7	0.102 ± 0.088	15.3 ± 6.7
SL	50	21 ± 11	0.153 ± 0.064	21 ± 11	28 ± 14	0.201 ± 0.083	30 ± 14
Promedio	36 ± 20	16.2 ± 8.5	0.110 ± 0.073	16.6 ± 8.5	19 ± 11	0.131 ± 0.089	20 ± 12

Tabla 3.7. Cont.

Core	MAR (g cm ⁻² ky ⁻¹)	MAR promedio			MAR promedio libre de carbonatos		
		V _{HCl}	V _{pyr}	V _{reac}	V _{HCl}	V _{pyr}	V _{reac}
		(g m ⁻² ky ⁻¹)			(g m ⁻² ky ⁻¹)		
California Continental Borderland basins							
SCB	14	1.99 ± 0.33	0.056 ± 0.015	2.04 ± 0.33	2.32 ± 0.38	0.066 ± 0.018	2.39 ± 0.38
SPB	29	7.3 ± 4.5	0.143 ± 0.049	7.5 ± 4.5	7.9 ± 5.0	0.154 ± 0.055	8.1 ± 5.1
SCLB	15	4.8 ± 1.7	0.050 ± 0.015	4.9 ± 1.7	5.6 ± 1.9	0.058 ± 0.018	5.8 ± 1.9
Promedio	19.3 ± 8.4	4.3 ± 3.0	0.072 ± 0.045	4.4 ± 3.1	4.8 ± 3.4	0.081 ± 0.048	4.9 ± 3.4
Sedimentos óxicos del Golfo de México							
X3-7*	3.53 ± 0.33	0.19 ± 0.51	0.013 ± 0.034	0.20 ± 0.53	0.22 ± 0.11	0.0159 ± 0.0022	0.24 ± 0.10
X3-38*	4.77 ± 0.44	0.44 ± 0.85	0.018 ± 0.036	0.45 ± 0.88	0.51 ± 0.10	0.0217 ± 0.0046	0.53 ± 0.10
X3-43*	4.15 ± 0.38	0.26 ± 0.59	0.017 ± 0.038	0.27 ± 0.61	0.31 ± 0.16	0.0208 ± 0.0046	0.33 ± 0.17
X3-46*	4.46 ± 0.41	0.30 ± 0.65	0.018 ± 0.039	0.31 ± 0.65	0.41 ± 0.19	0.0214 ± 0.0070	0.43 ± 0.19
X4-7	12.2 ± 1.2	1.71 ± 0.53	0.033 ± 0.017	1.74 ± 0.17	2.44 ± 0.76	0.048 ± 0.023	2.48 ± 0.76
X4-14	6.03 ± 0.52	0.53 ± 0.45	0.028 ± 0.012	0.55 ± 0.48	0.74 ± 0.63	0.039 ± 0.018	0.78 ± 0.64
X4-31	7.2 ± 1.2	0.63 ± 0.26	0.0099 ± 0.0095	0.64 ± 0.11	0.73 ± 0.25	0.010 ± 0.011	0.74 ± 0.25
X4-34	15.3 ± 2.3	1.9 ± 1.9	0.052 ± 0.031	1.96 ± 0.29	2.3 ± 2.6	0.066 ± 0.036	2.4 ± 2.6
X4-40	6.1 ± 1.1	0.50 ± 0.37	0.023 ± 0.012	0.52 ± 0.92	0.58 ± 0.40	0.026 ± 0.014	0.60 ± 0.40
X4-47	6.30 ± 0.82	1.39 ± 0.81	0.029 ± 0.012	1.41 ± 0.18	1.47 ± 0.86	0.031 ± 0.012	1.50 ± 0.85
X5-1	3.62 ± 0.67	0.75 ± 0.20	0.0040 ± 0.0012	0.75 ± 0.13	0.81 ± 0.16	0.0046 ± 0.0013	0.81 ± 0.16
X5-5	4.16 ± 0.46	0.95 ± 0.14	0.0052 ± 0.0033	0.95 ± 0.10	1.19 ± 0.12	0.0054 ± 0.0047	1.19 ± 0.13
X5-8	4.19 ± 0.33	0.24 ± 0.30	0.0094 ± 0.0042	0.25 ± 0.20	0.32 ± 0.39	0.0101± 0.0081	0.33 ± 0.40
X5-15	10.9 ± 2.3	1.65 ± 0.51	0.0185 ± 0.0083	1.67 ± 0.35	2.82 ± 0.43	0.0193 ± 0.0013	2.84 ± 0.43
X5-18	2.88 ± 0.47	0.19 ± 0.12	0.0053	0.20 ± 0.32	0.74 ± 0.45	0.0056	0.74 ± 0.46
X5-22	3.98 ± 0.51	0.32 ± 0.36	0.0167 ± 0.0068	0.34 ± 0.43	0.42 ± 0.48	0.022 ± 0.012	0.43 ± 0.48
X5-28	3.87 ± 0.86	0.47 ± 0.14	0.0128 ± 0.0043	0.47 ± 0.10	0.57 ± 0.12	0.0155 ± 0.0044	0.59 ± 0.12
X5-44	12.0 ± 2.3	1.19 ± 0.66	0.030 ± 0.010	1.21 ± 0.23	1.36 ± 0.71	0.039 ± 0.017	1.38 ± 0.71

Tabla 3.7. Cont.

Core	MAR (g cm ⁻² ky ⁻¹)	V _{HCl}	MAR promedio		V _{reac}	MAR promedio libre de carbonatos		
			V _{pyr}			V _{HCl}	V _{pyr}	V _{reac}
Sedimentos óxicos del Golfo de México (cont.)								
X6-12	4.64 ± 0.59	0.31 ± 0.70	0.0090 ± 0.0038		0.33 ± 0.42	0.34 ± 0.10	0.0110 ± 0.0051	0.35 ± 0.10
X6-26	13.2 ± 2.0	1.41 ± 0.47	0.031 ± 0.013		1.45 ± 0.21	1.45 ± 0.48	0.039 ± 0.014	1.36 ± 0.44
X6-27	11.0 ± 2.1	0.45 ± 0.35	0.0344 ± 0.0094		0.49 ± 0.92	0.50 ± 0.39	0.039 ± 0.013	0.54 ± 0.39
X6-33	5.6 ± 1.2	0.17 ± 0.14	0.0159 ± 0.0094		0.20 ± 0.43	0.18 ± 0.13	0.0170 ± 0.0096	0.20 ± 0.14
X6-48	11.6 ± 1.9	1.62 ± 0.63	0.031 ± 0.011		1.65 ± 0.27	1.65 ± 0.57	0.034 ± 0.027	1.67 ± 0.58
Promedio	7.0 ± 3.8	0.69 ± 0.52	0.017 ± 0.011		0.71 ± 0.53	0.96 ± 0.75	0.022 ± 0.015	0.98 ± 0.76
Sistema Hipersalino de Guerrero Negro								
F1	87 ± 59	8.9 ± 2.1	0.35 ± 0.49		9.3 ± 1.4	10 ± 14	0.40 ± 0.59	10 ± 17
F2	97 ± 49	6.5 ± 4.1	0.49 ± 0.89		7.0 ± 4.0	6.9 ± 4.0	0.50 ± 0.91	7.7 ± 4.1
F3	136 ± 27	61 ± 25	0.54 ± 0.17		62 ± 25	63 ± 25	0.55 ± 0.18	64 ± 27
F4	(5.5 ± 2.2)x10 ²	51 ± 50	3.2 ± 1.9		55 ± 49	54 ± 53	3.4 ± 1.9	58 ± 53
F5	(6.0 ± 1.5)x10 ²	35 ± 43	6.2 ± 5.4		42 ± 42	36 ± 44	6.4 ± 5.6	43 ± 44
F6	515 ± 85	38 ± 15	2.4 ± 2.1		40 ± 16	39 ± 15	2.5 ± 2.2	42 ± 17
Promedio	(3.2 ± 2.5)x10 ²	30 ± 32	2.0 ± 2.9		33 ± 33	32 ± 34	2.0 ± 3.0	35 ± 35

El enterramiento anual de las diferentes fracciones geoquímicas de Fe y V a nivel de todas las regiones OMZ puede ser aproximado si se considera su área ($33.48 \times 10^6 \text{ km}^2$; Fuenzalida et al., 2009; Zhou et al., 2022) y los flujos promedio mostrados en las Tablas 3.6 y 3.7. Para este cálculo se supuso que los valores de MAR reportados por McManus et al. (2006) para nuestras dos estaciones en la OMZ del margen mexicano (21 y $50 \text{ g cm}^{-2} \text{ ky}^{-1}$; Tabla 3.7), así como nuestros flujos de las diferentes fracciones geoquímicas de V son representativos de todas las regiones OMZ a nivel global. Es probable que estas suposiciones no sean enteramente correctas, sin embargo esta aproximación puede ofrecer una idea de la importancia relativa que representan los diferentes ambientes sedimentarios en términos de sumideros de V_{reac} . Este análisis puede estimar el orden de magnitud aproximado de las tasas de acumulación de masa V reactiva dentro de las OMZ globales. Además, debido a la constancia de la concentración de V_{pyr} , proporciona un mayor nivel de precisión en la estimación de la tasa de acumulación de masa para esta fracción específica en comparación con otras fracciones geoquímicas. La aproximación obtenida sugiere que sobre la base libre de carbonatos en la OMZ se pueden depositar anualmente $(64 \pm 47) \times 10^3 \text{ Gg}$ de Fe_{HCl} , $(60 \pm 60) \times 10^3 \text{ Gg}$ de Fe_{pyr} y $(127 \pm 90) \times 10^3 \text{ Gg}$ de Fe_{reac} (Tabla 3.8). Nuestros resultados sugieren que las dos zonas que contribuyen con el mayor porcentaje de depositación de Fe_{reac} en sus diferentes fracciones geoquímicas son las localizadas en el Pacífico Norte y Pacífico Ecuatorial con 31% y 36%, respectivamente. La OMZ localizada en el Pacífico Sur también representa un sumidero importante con el 17%, pero considerablemente por debajo de las zonas localizadas en el Pacífico Norte y Ecuatorial. En cuanto al V, los flujos anuales promedio libres de carbonatos para la OMZ fueron $(6.4 \pm 3.7) \times 10^2 \text{ Gg}$ de V_{HCl} , $4.4 \pm 3.0 \text{ Gg}$ de V_{pyr} y $(6.7 \pm 4.0) \times 10^2 \text{ Gg}$ de V_{reac} (Tabla 3.9), con esta última fracción representando $\sim 46\%$ de los 1460 Gg y^{-1} de flujo global de V_{T} a los sedimentos (Schlesinger et al., 2017). De manera similar al Fe, el Pacífico Norte y Pacífico Ecuatorial representaron los mayores valores de depositación de V_{reac} con 31% y 36% del total, respectivamente.

Tabla 3.8. Valores promedio de las tasas de acumulación de masas anuales (MAR; ± 1 desviación estándar) de Fe correspondientes a las fracciones geoquímicas HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{pyr}) y reactiva (Fe_{reac}) con y sin normalización sobre una base libre de carbonatos. Las áreas de las zonas de mínimo oxígeno (OMZ; oxígeno disuelto $< 0.20 \mu\text{mol kg}^{-1}$) se tomaron de [Zhou et al. \(2022\)](#), excepto la correspondiente al South Pacific que se tomó de [Fuenzalida et al. \(2009\)](#), mientras que las áreas de las fosas de evaporación del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro se tomaron de [Valdivieso-Ojeda \(2014\)](#). Las tasas de acumulación de masas anuales de Fe en las fracciones geoquímicas Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} en las distintas OMZ se aproximaron a partir de las tasas de acumulación de masas promedio de Fe calculados en este trabajo para la OMZ. Las tasas de acumulación de masas de Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} para el Golfo de México fueron tomados de [García-Orozco et al. \(2022\)](#).

Localización	Área (km ²)	MAR			MAR libre de carbonatos		
		Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}	Fe _{HCl}	Fe _{pyr}	Fe _{reac}
Zona de mínimo de oxígeno (x10 ³ Gg y ⁻¹)							
Arabian Sea	2.30x10 ⁶	3.6 ± 2.3	3.5 ± 3.0	6.9 ± 4.4	4.4 ± 3.2	4.1 ± 4.1	8.7 ± 6.2
Bay of Bengal	1.85 x10 ⁶	2.9 ± 1.8	2.8 ± 2.4	5.6 ± 3.5	3.5 ± 2.6	3.3 ± 3.3	7.0 ± 5.0
South Indian	0.020x10 ⁶	0.031 ± 0.020	0.030 ± 0.026	0.060 ± 0.038	0.038 ± 0.028	0.036 ± 0.036	0.076 ± 0.054
North Atlantic	0.040x10 ⁶	0.062 ± 0.039	0.060 ± 0.052	0.120 ± 0.076	0.076 ± 0.056	0.072 ± 0.072	0.15 ± 0.11
Equatorial Atlantic	1.02x10 ⁶	1.6 ± 1.0	1.5 ± 1.3	3.1 ± 1.9	1.9 ± 1.4	1.8 ± 1.8	3.9 ± 2.8
South Atlantic	0.17x10 ⁶	0.27 ± 0.17	0.26 ± 0.22	0.51 ± 0.32	0.32 ± 0.24	0.31 ± 0.31	0.65 ± 0.46
North Pacific	10.22x10 ⁶	16 ± 10	15 ± 13	31 ± 19	19 ± 14	18 ± 18	39 ± 28
Equatorial Pacific	12.05x10 ⁶	19 ± 12	18 ± 16	36 ± 23	23 ± 17	22 ± 22	46 ± 33
South Pacific	5.81x10 ⁶	9.1 ± 5.7	8.7 ± 7.6	17 ± 11	11.0 ± 8.1	11 ± 11	22 ± 15
Total o promedio	33.48x10 ⁶	52 ± 33	50 ± 44	100 ± 64	64 ± 47	60 ± 60	127 ± 90
Sedimentos óxicos del Golfo de México (x10 ² Gg y ⁻¹)							
Golfo de México	0.75 x10 ⁶	2.6 ± 2.0	0.047 ± 0.031	2.6 ± 2.0	3.5 ± 2.7	0.062 ± 0.040	3.5 ± 2.8
Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (x10 ⁻² Gg y ⁻¹)							
Fosa 1	19	0.98 ± 1.38	0.19 ± 0.28	1.1 ±1.6	1.2 ± 1.7	0.23 ± 0.34	1.4 ± 1.9
Fosa 2	7.9	0.39 ± 0.33	0.12 ± 0.22	0.54 ±0.38	0.41 ± 0.34	0.13 ± 0.23	0.57 ± 0.38
Fosa 3	9.7	3.30 ± 0.81	0.45 ± 0.14	3.8 ± 0.92	3.45 ± 0.85	0.47 ± 0.15	3.92 ± 0.97
Fosa 4	22	7.4 ± 6.8	2.9 ± 2.0	10 ± 8.3	7.9 ± 7.3	3.2 ± 2.2	11.1 ± 8.8
Fosa 5	24	4.8 ± 4.7	3.4 ± 2.0	8.3 ± 5.7	5.0 ± 4.9	3.6 ± 2.2	8.6 ± 5.9
Fosa 6	26	9.7 ± 2.8	3.3 ± 1.1	13 ± 3.4	10.0 ± 2.9	3.5 ± 1.2	13.5 ± 3.5
Total o promedio	109	24 ± 23	8.8 ± 8.7	34 ± 29	26 ± 24	9.2 ± 9.2	35 ± 31

En general, la tasa de acumulación de masa de la fracción reactiva es particularmente significativa con respecto a los flujos globales de V, considerando el crecimiento constante e intensificado de las OMZ globales desde la década de 1960 debido al aumento de las temperaturas oceánicas (Stramma et al., 2008; Ito y Deutsch, 2013; Zhou et al., 2022). Zhou et al. (2022) calcularon con base a modelos climáticos que de 1960 a 2019 y únicamente por efectos de incremento de temperatura, las áreas de las OMZs con concentraciones de oxígeno disuelto $<20 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y $<60 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (OMZ20 y OMZ60, respectivamente) del Pacífico y Atlántico se han incrementado 60%-359% y 36%-146%, respectivamente. Estos incrementos en el área de las OMZs involucran entonces mayores tasas de acumulación de masas de V y Fe, los cuales se pueden aproximar con base a las tasas de acumulación de masas mostradas en las Tablas 3.6 y 3.7 y los datos publicados por Zhou et al. (2022). Estos autores calcularon que para el océano global la tendencia a incrementarse de las OMZ20 era de $(21.5 \pm 5.3) \times 10^4 \text{ km}^2 \text{ y}^{-1}$. De acuerdo a esta información y el área combinada de todas las zonas OMZ20 ($33.48 \times 10^6 \text{ km}^2$; Tablas 3.8 y 3.9) para el año 2019 reportadas por Zhou et al. (2022) y Fuenzalida et al. (2009), es posible calcular que de 1960 a 2019 el incremento en área de las OMZ20s a nivel global fue de ~61%. Este porcentaje sugiere que con relación a 1960, en 2019 se estarían enterrando (libre de carbonatos) 32×10^3 (40×10^3), 31×10^3 (37×10^3) y 62×10^3 (79×10^3) Gg y^{-1} adicionales de Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} , respectivamente, mientras que para el V las cantidades adicionales serían (libre de carbonatos) 3.4×10^2 (4.0×10^2), 2.3 (2.7) y 3.5×10^2 (4.2×10^2) Gg y^{-1} de V_{HCl} , V_{pyr} y V_{reac} , respectivamente. Los resultados anteriores sugieren que el incremento en el área modificó sustancialmente el flujo global de V hacia los sedimentos de las OMZ, aunque este flujo no afecta de manera sustancial las concentraciones de V en el agua de mar (29.8–37.4 nmol kg^{-1} ; Wang y Sañudo Wilhelmy, 2009; Smrzka et al., 2019), ya que equivale a una pérdida anual de 0.016% a 0.020% de V disuelto en los océanos.

Tabla 3.9. Valores promedio de las tasas de acumulación de masas anuales (± 1 desviación estándar) de V correspondientes a las fracciones geoquímicas HCl (V_{HCl}), pirita (V_{pyr}) y reactiva (V_{reac}) con y sin normalización sobre una base libre de carbonatos. Las áreas de las zonas de mínimo de oxígeno (OMZ; oxígeno disuelto $< 0.20 \mu\text{mol kg}^{-1}$) se tomaron de [Zhou et al. \(2022\)](#), excepto la correspondiente al South Pacific que se tomó de [Fuenzalida et al. \(2009\)](#), mientras que las áreas de las fosas de evaporación del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro se tomaron de [Valdivieso-Ojeda \(2014\)](#). Las tasas de acumulación de masas anuales de V en las fracciones geoquímicas V_{HCl} , V_{pyr} y V_{reac} en las distintas OMZ se aproximaron a partir de las tasas de acumulación de masas promedio de V calculados en este trabajo.

Localización	Área (km ²)	MAR			MAR libre de carbonatos		
		V _{HCl}	V _{pyr}	V _{reac}	V _{HCl}	V _{pyr}	V _{reac}
Zona de mínimo de oxígeno (Gg y ⁻¹)							
Arabian Sea	2.30x10 ⁶	37 ± 20	0.25 ± 0.17	38 ± 20	44 ± 25	0.30 ± 0.20	46 ± 28
Bay of Bengal	1.85 x10 ⁶	30 ± 16	0.20 ± 0.14	31 ± 16	35 ± 20	0.24 ± 0.16	37 ± 22
South Indian	0.020x10 ⁶	0.32 ± 0.17	0.0022 ± 0.0015	0.33 ± 0.17	0.38 ± 0.22	0.0026 ± 0.0018	0.40 ± 0.24
North Atlantic	0.040x10 ⁶	0.65 ± 0.34	0.0044 ± 0.0029	0.66 ± 0.34	0.76 ± 0.44	0.0052 ± 0.0036	0.80 ± 0.48
Equatorial Atlantic	1.02x10 ⁶	16.5 ± 8.7	0.112 ± 0.074	16.9 ± 8.7	19 ± 11	0.134 ± 0.091	20 ± 12
South Atlantic	0.17x10 ⁶	2.8 ± 1.4	0.019 ± 0.012	2.8 ± 1.4	3.2 ± 1.9	0.022 ± 0.015	3.4 ± 2.0
North Pacific	10.22x10 ⁶	166 ± 87	1.12 ± 0.75	170 ± 87	(1.9 ± 1.1)x10 ²	1.34 ± 0.91	(2.0 ± 1.2)x10 ²
Equatorial Pacific	12.05x10 ⁶	(2.0 ± 1.0)x10 ²	1.33 ± 0.88	(2.0 ± 1.0)x10 ²	(2.3 ± 1.3)x10 ²	1.6 ± 1.1	(2.4 ± 1.5)x10 ²
South Pacific	5.81x10 ⁶	94 ± 49	0.64 ± 0.2	96 ± 49	110 ± 64	0.76 ± 0.52	116 ± 70
Total o promedio	33.48x10 ⁶	(5.4 ± 2.9)x10 ²	3.7 ± 2.4	(5.6 ± 2.9)x10 ²	(6.4 ± 3.7)x10 ²	4.4 ± 3.0	(6.7 ± 4.0)x10 ²
Sedimentos óxicos del Golfo de México (Gg y ⁻¹)							
Golfo de México	0.75 x10 ⁶	0.52 ± 0.39	0.0132 ± 0.0084	0.54 ± 0.40	0.72 ± 0.57	0.018 ± 0.011	0.74 ± 0.57
Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (x10 ⁻⁴ Gg y ⁻¹)							
Fosa 1	19	1.6 ± 2.2	0.061 ± 0.087	1.6 ± 2.5	1.8 ± 2.6	0.071 ± 0.10	1.9 ± 3.0
Fosa 2	7.9	0.47 ± 0.29	0.035 ± 0.065	0.53 ± 0.29	0.49 ± 0.29	0.036 ± 0.066	0.56 ± 0.29
Fosa 3	9.7	5.4 ± 2.2	0.047 ± 0.015	5.5 ± 2.3	5.6 ± 2.3	0.049 ± 0.016	5.7 ± 2.4
Fosa 4	22	10.1 ± 9.8	0.63 ± 0.36	10.7 ± 9.8	11 ± 10	0.67 ± 0.39	11 ± 10
Fosa 5	24	7.8 ± 9.4	1.4 ± 1.2	9.1 ± 9.3	8.1 ± 9.8	1.4 ± 1.2	9.5 ± 9.7
Fosa 6	26	9.1 ± 3.6	0.56 ± 0.50	9.7 ± 3.9	9.4 ± 3.7	0.59 ± 0.52	9.9 ± 3.9
Total o promedio	109	33 ± 35	2.2 ± 3.2	36 ± 36	35 ± 37	2.3 ± 3.3	38 ± 38

3.5.6.2. Sedimentos profundos del Golfo de México (GoM)

Datos reportados por [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#) indican que las tasas de acumulación de masas de Fe libres de carbonato más bajos para todas las fracciones geoquímicas corresponderían a los sedimentos óxicos del GoM, con valores de $(8.2 \pm 6.5) \times 10^2 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, $(0.0149 \pm 0.0095) \times 10^2 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ y $(8.4 \pm 6.6) \times 10^2 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ para Fe_{HCl} , Fe_{pyr} y Fe_{reac} , respectivamente ([Tabla 3.6](#)). Estos resultados son razonables considerando las bajas tasas de sedimentación presentes en los sedimentos profundos del GoM (4.2 ± 0.5 a $24.6 \pm 4.2 \text{ cm ky}^{-1}$; [Díaz-Asencio et al., 2019, 2020](#)) y, en el caso particular de Fe_{pyr} , por sus bajas concentraciones en estos sedimentos (0.117 ± 0.088 a $2.4 \pm 1.9 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; [Garcia-Orozco et al., 2022](#)).

Para los sedimentos profundos del GoM [Garcia-Orozco et al. \(2022\)](#) reportaron una tasa de acumulación de masas anual promedio libre de carbonatos de Fe_{reac} de $(3.5 \pm 2.8) \times 10^2 \text{ Gg}$, el cual es ~ 346 veces menor al calculado para todas las regiones OMZ ([Tabla 3.8](#)). Esta gran diferencia se debe principalmente a que la zona profunda del GoM, a pesar de su considerable extensión ($0.75 \times 10^6 \text{ km}^2$; [Tabla 3.8](#)), presenta valores promedio de MAR ($7.0 \pm 3.8 \text{ g cm}^{-2} \text{ ky}^{-1}$; [Tabla 3.7](#)) y de Fe_{reac} ($81 \pm 43 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; [Garcia-Orozco et al., 2022](#)) considerablemente más bajos que los de la OMZ, la cual presenta valores de MAR de 21 a $50 \text{ g cm}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ ([McManus et al., 2006](#)) y una concentración promedio de Fe_{reac} de $110 \pm 50 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ([Tabla 3.3](#)). Adicionalmente, esta última región cubre un área mayor ($33.48 \times 10^6 \text{ km}^2$; [Tabla 3.8](#)) que la contemplada en el GoM. De esta manera, las tasas de acumulación de masas anuales libres de carbonatos ([Tabla 3.9](#)) de V_{HCl} ($0.72 \pm 0.57 \text{ Gg}$), V_{pyr} ($0.018 \pm 0.011 \text{ Gg}$) y V_{FR} ($0.74 \pm 0.57 \text{ Gg}$) para el GoM representan el 0.05% de la tasa de acumulación de masas globales, una fracción despreciable de los correspondientes al V_{T} (1460 Gg y^{-1} ; [Schlesinger et al., 2017](#)).

Para el caso del vanadio total (V_{T}), es posible aproximar sus tasas de acumulación de masas promedio en los sedimentos del GoM utilizando su valor de MAR promedio de $7.0 \pm 3.8 \text{ g cm}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ ([Tabla 3.7](#)) y las concentraciones de V_{T} reportadas ya sea para su plataforma continental ($2.53 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; [Hope, 2008](#)), margen continental ($2.7 \pm 1.1 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$; [Bennett y Canfield, 2020](#)) o el valor

promedio de $2.35 \mu\text{mol g}^{-1}$ para la pelagic clay reportada por [Turekian y Wedepohl \(1961\)](#). Para el presente trabajo se utilizó este último valor, ya que es el que mejor representa el tipo de sedimentos recolectados en el GoM, además de ser similar a los otros dos valores considerados. De esta manera se pudo calcular que la tasa de acumulación promedio de V_T para el GoM era de $8.4 \pm 4.5 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, por lo que se puede inferir que sus tasas de acumulación de masas promedio de V_{reac} y V_{pyr} libre de carbonatos (0.98 ± 0.76 y $0.022 \pm 0.015 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, respectivamente; **Tabla 6**) representarían el 12% y 0.26% del enterramiento del V_T , respectivamente. Sin embargo, es importante considerar que aunque la contribución del V_{reac} es relativamente baja, esta fracción es de las más importantes desde el punto de vista diagenético.

Con la finalidad de estimar las tasas de acumulación de masas anuales a nivel global de V a los sedimentos profundos (i.e., $>1000 \text{ m}$ de profundidad del agua) para las fracciones geoquímicamente más reactivas, así como para el V_T , se utilizaron los valores de flujos de sedimento de 1100 Tg y^{-1} , $1500 \pm 500 \text{ Tg y}^{-1}$ y 2800 Tg y^{-1} reportados por [Martin y Windom \(1991\)](#), [Raiswell \(2006\)](#) y [Hay \(1994\)](#), respectivamente. Extrapolando las concentraciones promedio de las fracciones geoquímicas obtenidas para los 34 núcleos recolectados en el GoM a todos los sedimentos profundos, las tasas de acumulación de masas anuales a nivel global serían 15 , 20 ± 11 ó 38 Gg y^{-1} para V_{HCl} , 0.39 , 0.53 ± 0.22 ó 0.98 Gg y^{-1} para V_{pyr} , y 15 , 21 ± 11 ó 39 Gg y^{-1} para V_{reac} . Estos resultados sugieren que los sedimentos profundos del GoM podrían representar entre 1.7% y 4.3% de la deposición global de V_{reac} . Para el caso especial del V_T , se utilizó de nuevo la concentración promedio de este elemento para arcillas de sedimentos profundos ($2.35 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Turekian y Wedepohl, 1961](#)), cálculo que mostró que entre 142 y 363 Gg y^{-1} de V_T son depositados en los sedimentos profundos a nivel global, equivalentes a entre 9.7% y 24.8% de los 1460 Gg y^{-1} depositados en los sedimentos oceánicos ([Schlesinger et al., 2017](#)). La tasa de acumulación de masas de 363 Gg y^{-1} de V_T es un poco elevado, lo que implica que posiblemente el valor reportado por [Hay \(1994\)](#) fue sobreestimado.

3.5.6.3. California Continental Borderland basins

Las tasas de acumulación de masas promedio libres de carbonato en las CCB basins, aproximadas utilizando los valores de MAR reportados por [McManus et al. \(2006\)](#) para las cuencas SCB, SPB y SCLB (14, 29 y 15 g cm⁻² ky⁻¹, respectivamente), fueron $(22.0 \pm 9.9) \times 10^2$ y $(25 \pm 12) \times 10^2$ g m⁻² ky⁻¹ para Fe_{HCl} y Fe_{reac}, respectivamente, los cuales fueron similares a los obtenidos para la OMZ. Sin embargo, el flujo de $(2.9 \pm 3.6) \times 10^2$ g m⁻² ky⁻¹ obtenido para Fe_{pyr} fue de los más bajos, aunque 195 veces por arriba del reportado para el GoM de $(0.0149 \pm 0.0095) \times 10^2$ g m⁻² ky⁻¹ ([Garcia-Orozco et al., 2022](#)) ([Tabla 3.6](#)).

En el caso de las CCB basins es posible que las tasas de acumulación de masas de V_{reac} ([Tabla 3.7](#)) hacia este tipo de sedimentos pudieron haber sido mayores durante el Precámbrico (i.e., hace 2.5 a 1.0 Ga) cuando los mares eran ferruginosos, especialmente considerando que bajo estas condiciones la formación y depositación de minerales de Fe (y muy posiblemente sus metales traza asociados) en los sedimentos era favorecida ([Canfield et al. 2007, 2008](#); [März et al. 2008](#); [Poulton y Canfield, 2011](#)). Las condiciones reductoras en los mares ferruginosos posiblemente promovieron la formación y depositación de cantidades importantes de AVS en las zonas con concentraciones apreciables de H₂S, produciendo condiciones similares a las actualmente presentes en las CCB basins. En condiciones oceánicas ferruginosas, las concentraciones de sulfato eran bajas (<2,5-200 μM; [Habicht et al., 2002](#); [Crowe et al., 2014](#); [Bauer et al., 2022](#)) y las concentraciones de Fe ferroso eran altas y prevalecían las condiciones anóxicas (e.g., [Poulton y Canfield, 2011](#)). Aunque las condiciones anóxicas y el enriquecimiento de Fe²⁺ promueven la producción de FeS y FeS₂ ([Canfield et al., 2008](#)), las bajas concentraciones de sulfato prevalecientes presentes en condiciones ferruginosas limitaron la producción de H₂S, lo que a su vez limitó la conversión de FeS a FeS₂ debido a falta de azufre (e.g., [Boesen y Postma, 1988](#); [Crowe et al., 2014](#); [Boyko et al., 2021](#)). La existencia de enriquecimientos de V reportados por [Tang et al. \(2017\)](#) para sedimentos depositados bajo condiciones ferruginosas podría apoyar esta hipótesis.

3.5.6.4. Sistema Hipersalino de Guerrero Negro

Las tasas de acumulación de masas de Fe_{reac} , Fe_{HCl} y Fe_{pyr} para el GNHS fueron calculados con base en la tasa de acreción de 0.45 cm y^{-1} reportada por [Des Marais et al. \(1992\)](#) para tapetes microbianos de esta zona, la cual se consideró equivalente a las tasas de sedimentación para las fosas sin tapetes microbianos. Esta suposición es razonable considerando que los tapetes microbianos compensan con crecimiento la acumulación de sedimento en su parte superior ([Des Marais et al., 1992](#); [Hawes et al, 2019](#)).

Las tasas de acumulación de masas promedio libres de carbonato de Fe_{reac} y Fe_{HCl} calculados para el GNHS fueron los mayores de todos los ambientes sedimentarios considerados en este trabajo, con valores promedio de $(32 \pm 28) \times 10^2 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ y $(24 \pm 22) \times 10^2 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, respectivamente ([Tabla 3.6](#)). Las tasas de acumulación de masas de $(8.5 \pm 8.5) \times 10^2$ correspondiente a Fe_{pyr} , aunque importante, no fue el más elevado de todos los calculados, ya que la OMZ tuvo un valor más elevado de $(18 \pm 18) \times 10^2 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$ ([Tabla 3.6](#)).

De manera similar al caso del Fe, las tasas de acumulación de masas promedio libres de carbonato más elevados de V_{HCl} , V_{reac} y V_{pyr} se presentaron en el GNHS, con valores de 32 ± 34 , 35 ± 35 y $2.0 \pm 3.0 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$, respectivamente ([Tabla 3.7](#)). Particularmente interesante es el resultado para las tasas de acumulación de masas de V_{pyr} , las cuales fueron ~15 veces mayores que los calculados para la OMZ, la segunda en magnitud después del GNHS ([Tabla 3.7](#)). La alta productividad del GNHS y su elevada tasa de acreción (tasa de sedimentación) de las fosas de evaporación, en especial cuando existen tapetes microbianos ([Canfield y Des Marais, 1991](#); [Jonkers et al., 2005](#)), son las responsables de las elevadas tasas de acumulación de masas de Fe y V en el GNHS.

Para el caso de Guerrero Negro, anualmente se depositan $(35 \pm 31) \times 10^{-2} \text{ Gg}$ de Fe_{reac} ([Tabla 3.8](#)) y $(38 \pm 38) \times 10^{-4} \text{ Gg}$ de V_{reac} libres de carbonato ([Tabla 3.9](#)), los cuales son despreciables cuando se comparan con los calculados para la OMZ y el GoM. Los valores obtenidos para el GNHS son una consecuencia de la pequeña área combinada de sus fosas de evaporación (109 km^2 ; [Tabla 3.8](#)) en

relación con las áreas de los otros ambientes sedimentarios considerados en este trabajo. Sin embargo, es importante considerar que en el pasado geológico las áreas hipersalinas fueron mucho más extensas. Por ejemplo, hace 116 Ma durante el Cretácico Temprano se formó una cuenca de evaporación entre Sudáfrica y América del Sur con una extensión de $\sim 10^6 \text{ km}^2$ (Wortmann y Chernyavsky, 2007). Suponiendo que las fuentes o entradas de V y Fe, junto con las tasas anuales de acumulación de masa de Fe_{reac} y V_{reac} , fueran comparables con las calculadas actualmente para el GNHS (aunque esta suposición puede ser poco probable), una estimación de las tasas de acumulación de masa para esta cuenca sería aproximadamente $(33 \pm 28) \times 10^2 \text{ Gg y}^{-1}$ y $35 \pm 35 \text{ Gg y}^{-1}$, respectivamente. El primer valor es más de diez veces la depositación actual de Fe_{reac} en los sedimentos del GoM mientras que el segundo hubiera representado $\sim 2.4\%$ del V_T depositado globalmente.

3.5.7. Tasas de acumulación de masa global de V_{pyr}

Considerando que las concentraciones de V_{pyr} se mantienen relativamente constantes independientemente de su ambiente sedimentario, como se ha demostrado en este trabajo, es entonces posible establecer las tasas de acumulación de masa promedio anual de V_{pyr} a todos los sedimentos oceánicos. Es importante aclarar que para el caso del Fe_{pyr} , Fe_{HCl} y V_{HCl} no se puede realizar este cálculo debido a la variabilidad que presentan sus concentraciones de acuerdo al ambiente sedimentario de su depositación. Si utilizamos nuestro promedio global de concentración de V_{pyr} ($7.2 \pm 5.2 \text{ nmol g}^{-1}$; $n = 1098$) y los aportes de sedimentos a los océanos a nivel global ($11.3 \times 10^{15} \text{ g y}^{-1}$; Rea y Ruff, 1994; Schlesinger et al., 2017), entonces es posible calcular que las tasas de acumulación de masa anual de V_{pyr} a lo largo de todos los sedimentos oceánicos es de $4.2 \pm 3.0 \text{ Gg y}^{-1}$. Aunque elevada, esta cantidad representa únicamente el 0.29% de las tasas de acumulación de masa promedio de V_T a nivel global (1460 Gg y^{-1} ; Schlesinger et al., 2017), lo que implica que la pirita sedimentaria no es el principal sumidero de V a nivel global.

3.5.8. El contenido de vanadio de la pirita sedimentaria, ¿un posible nuevo proxy paleoredox?

Las concentraciones de metales traza en piritas framboidales han sido utilizadas como proxies de las concentraciones del agua de mar al tiempo de formación de los framboides (e.g., [Large et al., 2009](#); [Parnell et al., 2018](#); [Mukherjee et al., 2019](#); [Gregory et al., 2022a, b](#)). En este punto es importante recordar que el valor de V_{pyr} es la cantidad de V asociado a la fracción de pirita por unidad de masa de sedimento, mientras que el contenido de V de pirita sedimentaria representa la cantidad de V asociado a pirita por masa de FeS_2 . Resultados obtenidos de los contenidos de V en pirita sedimentaria en los ambientes estudiados en este trabajo sugiere que estas concentraciones también podrían ser utilizadas como proxies de condiciones paleoredox. Este contenido de V en pirita sedimentaria puede ser calculado utilizando las concentraciones de V_{pyr} y Fe_{pyr} obtenidas en este trabajo, así como las de Fe_{pyr} para el GoM reportadas por [García-Orozco et al. \(2022\)](#). Los resultados de este ejercicio muestran que los ambientes se separan aproximadamente en tres grupos diferentes: (1) sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos, (2) sedimentos influenciados por la OMZ, y (3) sedimentos óxicos, turbiditas y el GNHS ([Figura 3.21](#)). Estos resultados se comparan favorablemente con los valores de V obtenidos directamente de piritas framboidales sedimentarias de las cuencas del Mar Negro y Cariaco (para descripción de las muestras, ver [Gregory et al., 2022a, b](#)), ambientes reductores que son relativamente similares a los grupos (1) y (2). Estos resultados ([Figura 3.21](#)) sugieren que las concentraciones de V_{pyr} obtenidas utilizando la extracción química secuencial de [Huerta-Díaz y Morse \(1990\)](#) podrían ser comparables a las obtenidas directamente de las piritas framboidales por ablación láser mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (e.g., [Large et al., 2009](#); [Parnell et al., 2018](#); [Mukherjee et al., 2019](#); [Gregory et al., 2022a, b](#)). Es posible que la utilización de los contenidos de V en la pirita sedimentaria como proxy de condiciones paleo-redox pudiera ser mejorada sustancialmente si se utiliza en combinación con los contenidos de otros elementos sensibles a cambios redox, como sería el caso del U o el Mo. Adicionalmente, las diferencias en los

contenidos de V en pirita (**Figura 3.21**) podrían explicar la constancia en las concentraciones de V_{pyr} encontrada en este trabajo ($7.2 \pm 5.2 \text{ nmol g}^{-1}$; **Figura 3.3b**), ya que los ambientes con mayores contenidos de V en pirita son los que poseen las menores concentraciones de Fe_{pyr} (e.g., ambientes óxicos), mientras que los que poseen los menores contenidos de V son los que muestran las mayores concentraciones de Fe_{pyr} (e.g., anoxic/anoxic-sulfidic, OMZ; **Figura 3.4b**).

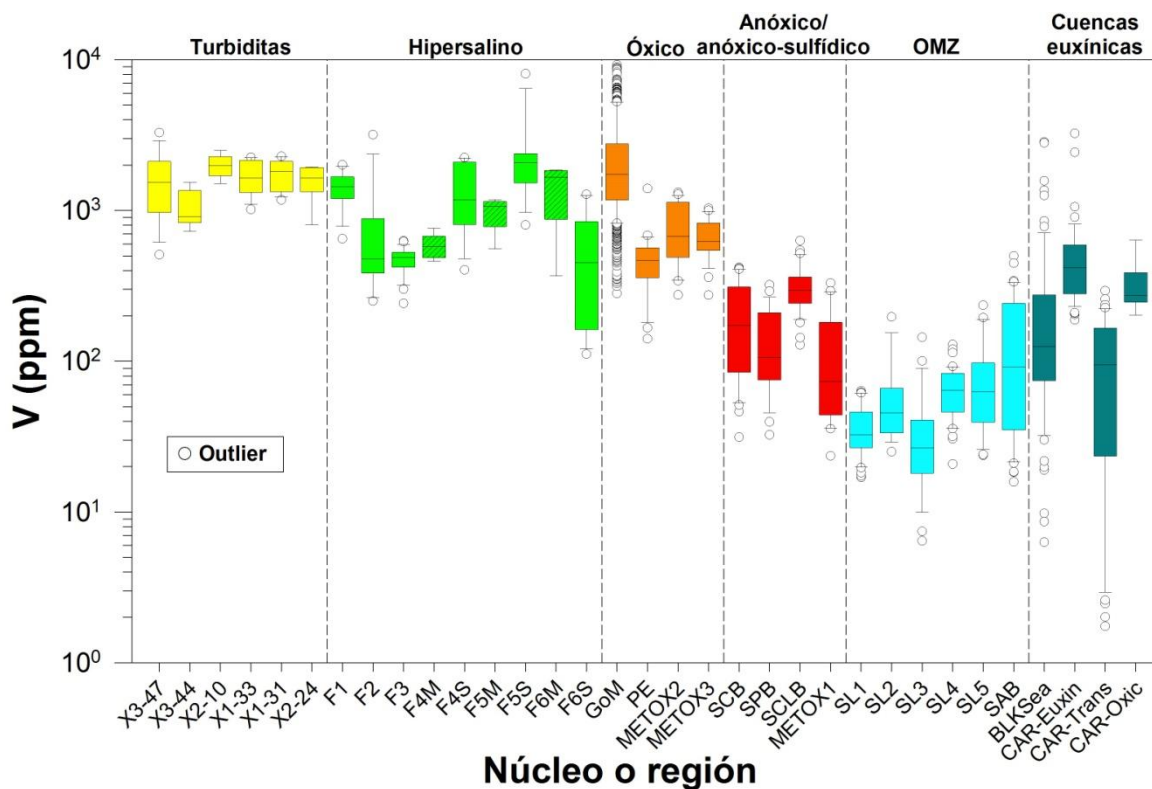


Figura 3.21. Figura de caja y bigotes de los valores de contenido de V de pirita sedimentaria agrupados por tipo de ambiente o depósito sedimentario: (1) turbiditas, (2) ambientes hipersalinos, (3) ambientes óxicos, (4) sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos, y (5) zona de mínimo oxígeno (OMZ). Abreviaturas de los núcleos como en la **Tabla 3.1**. Los valores de las cuencas euxínicas fueron tomados de mediciones realizadas directamente en framboides de piritas de sedimentos recolectados en el Mar Negro (BLKSea) y la cuenca Cariaco en sus zonas euxínica (CAR-Euxin), transicional a óxica (CAR-Trans) y óxica bioturbada (CAR-Oxic) ([Daniel Gregory, comunicación personal](#)).

Otro aspecto interesante que reporta [Rickard \(2012\)](#) es que los contenidos de elementos traza (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) en pirita sedimentaria para la pendiente y plataforma continental del GoM obtenidos por [Huerta-Diaz y Morse \(1992\)](#) disminuían conforme la profundidad del sedimento se incrementaba. Este comportamiento también fue observado para V, aunque se presentó únicamente en los ambientes sedimentarios de la OMZ, las CCB basins, el Cañón de la Bahía de Todos Santos, el núcleo F3 del GNHS, y en 12 (36%; X1-36, X1-40, X4-34, X4-40, X4-45, X4-47, X5-11, X5-15, X5-22, X5-44, X6-48, METOX2) de los 36 núcleos de sedimento óxico para los cuales fue posible establecer estos perfiles de manera parcial o total ([Figuras 3.22-3.24](#)). Estos resultados, junto con los hallazgos de otros estudios de elementos traza (e.g., [Rickard, 2012](#)), sugieren que la pirita formada en la capa superior del sedimento tiene el contenido más alto de V (y otros elementos traza), mientras que la pirita formada posteriormente se acerca a la composición del mineral puro FeS_2 , como se observa en las secciones más profundas de los núcleos SL3, SAB, SCB, SPB y METOX1. El o los mecanismos involucrados permanecen hasta la fecha desconocidos, aunque se han planteado como posibles procesos a la nucleación, crecimiento de pirita ([Rickard, 2012](#)) y a la recristalización de framboides a euhedra ([Sawłowicz, 2000](#)). El agotamiento de elementos traza de pirita no representa un mecanismo razonable, ya que los bajos valores de DTMP-V obtenidos ($0.33 \pm 0.25\%$ a $36 \pm 20\%$, excluyendo las turbiditas) indican la presencia de concentraciones abundantes disponibles de V reactivo. Es interesante observar que el contenido de V generalmente no disminuye e incluso se incrementa con la profundidad en el caso de los sedimentos del GoM, PE y GNHS, lo que tendería a apoyar la hipótesis del agotamiento de metales traza ocasionado por pirita recién nucleada, crecimiento de pirita y framboid recrystallization to euhedra ([Ostwald y England, 1979](#); [Sawłowicz, 1993](#); [Merinero et al., 2008](#); [Rickard, 2012](#); [Soliman y El Goresy, 2012](#); [Zhao et al., 2018](#); [Chang et al., 2022](#)). Las bajas concentraciones de Fe_{HCl} en el GNHS y de materia orgánica en el GoM y PE tenderían a limitar los procesos de nucleación, crecimiento o recristalización de este mineral. En contraste, en ambientes sedimentarios en

donde no hay limitación en la formación de pirita (excepto por agotamiento de sulfato en las partes más profundas del sedimento), las condiciones para que estén presentes los procesos de pirita recién nucleada, crecimiento o recrystalización de pirita favorecerían el agotamiento de elementos traza conforme la profundidad del sedimento aumenta.

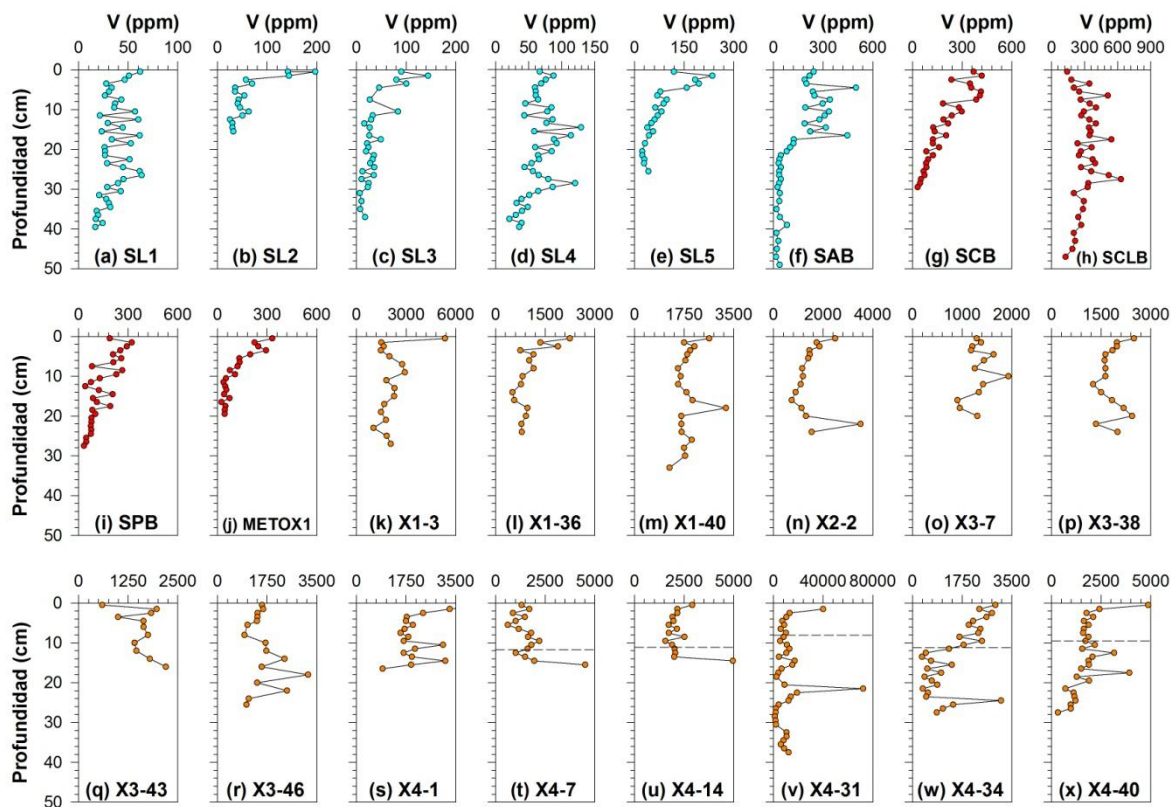


Figura 3.22. Contenido de vanadio de pirita sedimentaria en función de la profundidad del sedimento para la Zona de Mínimo Oxígeno (SL1 a SL5, SAB), las CCB basins (SCB, SCLB, SPB) y cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1), y los sedimentos óxicos del Golfo de México (X1-3 a X4-40). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

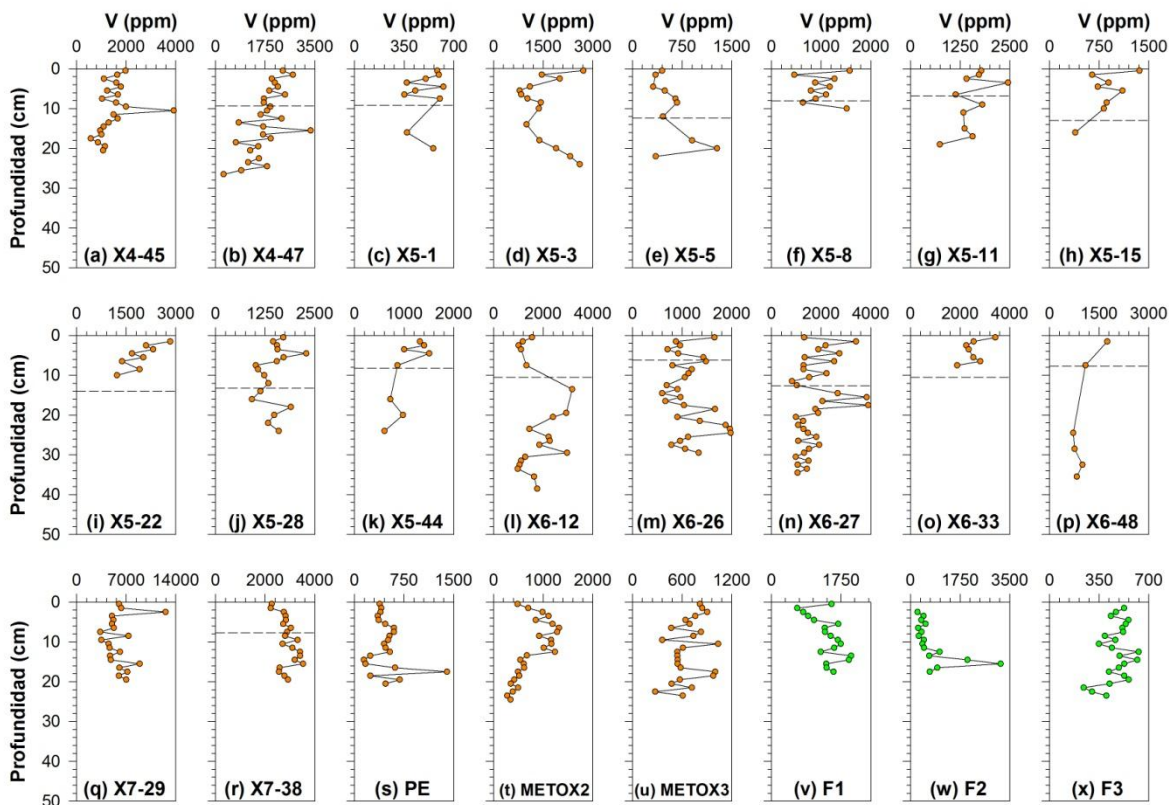


Figura 3.23. Contenido de vanadio de pirita sedimentaria en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X4-45 a X7-38), Patton Escarpment (PE) y la plataforma continental de la Península de Baja California (METOX2, METOX3), así como los del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F3). La línea horizontal discontinua representa el límite inferior de la capa de mezcla reportada por [Díaz-Asencio et al. \(2019, 2020\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

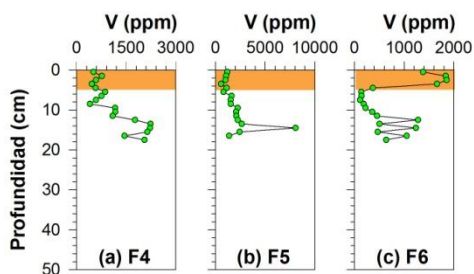


Figura 3.24. Contenido de vanadio de pirita sedimentaria en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F4 a F6). La franja café representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

3.6. Conclusiones

Este estudio representa el primer intento de medir las concentraciones y las tasas de acumulación de masa de vanadio reactivo (V_{reac}), incluyendo las asociadas a la pirita diagenética en cinco diferentes ambientes sedimentarios. Nuestros resultados indican que el V incorporado en los sedimentos en asociación con la pirita diagenética (V_{pyr}) no representa un reservorio importante de V reactivo y que, a diferencia del V_{HCl} , sus concentraciones se mantienen relativamente constantes ($7.2 \pm 5.2 \text{ nmol g}^{-1}$), independientemente del estado redox del ambiente de depósito. Esta característica fue utilizada ventajosamente para estimar que la tasa de acumulación de masa a escala global de V_{pyr} a los sedimentos oceánicos era de $4.2 \pm 3.0 \text{ Gg y}^{-1}$, el cual representa un porcentaje muy pequeño (0.29%) de la tasa de acumulación de masa promedio del V_{T} a nivel global.

La constancia en las concentraciones de V_{pyr} implican que la variabilidad en los valores de DTMP-V es fundamentalmente una función de la concentración de V en la fracción geoquímica V_{HCl} , en donde se encuentra asociado a los oxihidróxidos de Fe/Mn y, muy posiblemente, a los AVS. Esta podría ser la razón por la cual los ambientes influenciados por las OMZs y los anóxicos sulfídicos (e.g., CCB basins) representan los principales sumideros de V reactivo. La afinidad del V por los oxihidróxidos de Fe/Mn y los AVS podría explicar los enriquecimientos en la fracción V_{HCl} de los núcleos sedimentarios de la OMZ encontrados en este trabajo y cuya concentración promedio [$(4.1 \pm 2.3) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}$] fue ~57 veces mayor que la correspondiente al V_{pyr} ($7.2 \pm 2.4 \text{ nmol g}^{-1}$). Estos resultados tienen implicaciones importantes para la utilización del V como proxy de condiciones palearedox en ambientes sedimentarios, así como para el cálculo de sus tasas de acumulación de masa reactivas a escala global. Adicionalmente, los efectos del cambio global que afectan la extensión de las OMZs intensificaron los flujos de V y Fe hacia estas zonas, incrementando su importancia como reservorios de ambos elementos y modificando su flujo global hacia los sedimentos.

Las tasas de acumulación de masa libres de carbonatos de V_{reac} del GNHS y de las CCB basins ($35 \pm 35 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$) fueron los más elevados seguidos de los obtenidos para la OMZ ($4.9 \pm 3.4 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$), pero debido a la pequeña área espacial que representan los ambientes hipersalinos en la actualidad, su importancia a nivel global es muy reducida. Sin embargo, durante el Cretácico Temprano (~145 a 100 My) y especialmente durante el Pérmico (~300 a 252 My) existieron extensas áreas hipersalinas (Warren, 2006; Ziegler et al., 2003) que pudieron haber incrementado de manera importante los flujos de masa de Fe y V reactivos hacia estas áreas. Para el caso específico del V_{reac} , las tasas de acumulación de masa calculadas en este trabajo para el GNHS ($30 \pm 32 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$) fueron aproximadamente 1.9 veces mayores que los obtenidos para las OMZs ($16.2 \pm 8.5 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1}$), por lo que la existencia de extensas áreas con tapetes microbianos pudiera haber modificado los flujos de este elemento a escala global.

A pesar de la gran extensión geográfica del GoM, las tasas de acumulación de masa anuales de V_{HCl} ($0.72 \pm 0.57 \text{ Gg}$), V_{pyr} ($0.018 \pm 0.011 \text{ Gg}$) y V_{FR} ($0.74 \pm 0.57 \text{ Gg}$) a esta región representan una fracción muy baja (0.05%) de las tasas de acumulación de masa globales de V_{T} . Finalmente, nuestros resultados sugieren que el transporte de masas por turbiditas puede aportar cantidades relevantes de V reducido en forma de V_{pyr} (0.063–0.25 Gg) y producir déficits importantes de V oxidado en forma de V_{HCl} (0.12–0.49 Gg) en cada evento turbidítico. Es posible que transportes de masas similares pudieran ser obtenidos en otros ambientes sedimentarios con actividades turbidíticas.

La utilización del contenido de V en pirita sedimentaria representa una alternativa que puede ser prometedora para su utilización como proxy de condiciones paleo-redox, pero se recomienda realizar estudios adicionales para determinar su utilidad en combinación con algún otro elemento como Mo o U. La disminución en el contenido de V conforme aumenta la profundidad del sedimento aparentemente tiene lugar preferentemente en sedimentos en donde la formación de pirita no está limitada por la disponibilidad de Fe o materia orgánica.

3.7. Referencias

- Algeo T. J. and Maynard J. B. (2004) Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* **206**, 289-318.
- Algeo, T.J. and Maynard, J.B., (2008). Trace-metal covariation as a guide to water-mass conditions in ancient anoxic marine environments. *Geosphere* **4**, 872-887. doi: 10.1130/GES00174.1.
- Amrani A., Rosenberg Y. O., Meshoulam A., Said-Ahmad W., Turich C., Luu N., Jacksier T., Stakiewicz A., Feinstein S. and Shurki A. (2019) Sulfur isotopic composition of gas-phase organic sulfur compounds provides insights into the thermal maturation of organic-rich rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **259**, 91-108.
- Auger Y., Bodineau L., Leclercq S. and Wartel M. (1999) Some aspects of vanadium and chromium chemistry in the English Channel. *Cont. Shelf Res.* **19**, 2003-2018.
- Avilés S. P. and Arredondo G. P. (1999) Morfología y sedimentología de la plataforma continental del suroeste de la Península de Baja California, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* **16**, 132-146.
- Bauer, K.W., Bottini, C., Katsev, S., Jellinek, M., Francois, R., Erba, E. and Crowe, S.A., (2022). Ferruginous oceans during OAE1a and collapse of the marine sulfate pool. *Earth Planet. Sci. Lett.* **578**, 117324. doi: 10.1016/j.epsl.2021.117324.
- Bennett W. W. and Canfield D. E. (2020) Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: a review and analysis of data from modern sediments. *Earth-Sci. Rev.* **204**, 103175. doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103175.
- Berelson W. M., Prokopenko M., Sansone F. J., Graham A. W., McManus J. and Bernhard J. M. (2005) Anaerobic diagenesis of silica and carbon in continental margin sediments: discrete zones of TCO₂ production. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4611-4629.
- Bermúdez-Almada B. (2003) *Ficha Informativa Humedales Ramsar. Reserva de la Biósfera El Vizcaíno*. Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas CONANP, México.
- Berner R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* **268**, 1-23.
- Bertine K. K. and Goldberg E. D. (1977) History of heavy metal pollution in Southern California Coastal Zone-Reprise. *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, 297-301.
- Biggs D. C. (1992) Nutrients, plankton and productivity in a warm-core ring in the western gulf of México. *J. Geophys. Res. Oceans* **97**, 2143-2154.
- Blackmore D., Ellis J. and Riley P. J. (1996). Treatment of a vanadium-containing effluent by adsorption/coprecipitation with iron oxyhydroxide. *Water Res.* **30**, 2512-2516. doi: 10.1016/0043-1354(96)00080-2.

- Boesen, C. and Postma, D., (1988). Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *Amer. J. Sci.* **288**, 575-603.
- Böning P., Brumsack H. J., Böttcher M. E., Schnetger B., Kriete C., Kallmeyer J. and Borchers S.L. (2004) Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4429-4451.
- Boyko, V., Avetisyan, K., Findlay, A., Guo, Q., Yang, X., Pellerin, A. and Kamysny, A. (2021). Biogeochemical cycling of sulfur, manganese and iron in ferruginous limnic analog of Archean ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **296**, 56-74.
- Breit G. N. and Wanty R. B. (1991) Vanadium accumulation in carbonaceous rocks. A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem. Geol.* **91**, 83-97.
- Bruland K. W., Bertine K., Koide M. and Goldberg E. D. (1974) History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 425-432.
- Brumsack H. J. (1986) The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **21**, 447-462.
- Brumsack H. J. (1989) Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geol. Rundsch.* **78**, 851-882.
- Buckley D. E. and Cranston R. E. (1988) Early diagenesis in deep sea turbidites: the imprint of paleo-oxidation zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2925-2939.
- Burdige D. J. and Komada T. (2020) Iron redox cycling, sediment resuspension and the role of sediments in low oxygen environments as sources of iron to the water column. *Mar. Chem.* **223**, 103793. doi: 10.1016/j.marchem.2020.103793.
- Burton, E. D., Bush, R. T. and Sullivan, L. A. (2006). Acid-volatile sulfide oxidation in coastal flood plain drains: Iron-sulfur cycling and effects on water quality. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 1217-1222.
- Calvert S. E. and Pedersen T. F. (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.* **113**, 67-88.
- Canedo-López, Y. (2009) Dioxinas y furanos en tres regiones costeras y un lago mexicano: fuentes potenciales, comportamiento histórico e ingesta potencial por consumo de peces. Ph.D. Dissertation, Universidad Autónoma de Baja California.
- Canfield D. E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 619-632.
- Canfield D. E. and Des Marais D. J. (1991) Aerobic sulfate reduction in microbial mats. *Science* **251**, 1471-1473.
- Canfield D. E., Poulton S. W., Narbonne G. M. (2007) Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. *Science* **315**, 92-95.

- Canfield D. E., Poulton S. W., Knoll A. H., Narbonne G. M., Ross G., Goldberg T., Strauss H. (2008) Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deepwater chemistry. *Science* **321**, 949-952.
- Cervantes-Duarte R., Santos-Echeandía J., Rodríguez-Herrera J. J., Marmolejo-Rodríguez A. J. (2020) Estudio integral de la calidad del agua en el litoral del Puerto San Carlos, Baja California Sur, México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* **36**, 927-943.
- Chang J., Li Y., Lu H. (2022) The morphological characteristics of authigenic pyrite formed in marine sediments. *J. Mar. Sci. Eng.* **10**, 1533. doi: 10.3390/jmse10101533.
- Chanton J. P., Martens C. S. and Paull C. K. (1991). Control of pore-water chemistry at the base of the Florida escarpment by processes within the platform. *Nature* **349**, 229-231.
- Chen, X., Li, S., Newby, S. M., Lyons, T. W., Wu, F. and Owens, J.D. (2022). Iron and manganese shuttle has no effect on sedimentary thallium and vanadium isotope signatures in Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **317**, 218-233. doi: 10.1016/j.gca.2021.11.010.
- Chow T. J., Bruland K. W., Bertine K. K., Soutar A., Koide M. and Goldberg E. D. (1973) Lead pollution: records in Southern California coastal sediments. *Science* **181**, 551-552.
- Collier R. W. (1984) Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature* **309**, 441-444.
- Commeau R. F., Paull C. K., Commeau J. A. and Poppe L. J. (1987) Chemistry and mineralogy of pyrite-enriched sediments at a passive margin sulfide brine seep: abyssal Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**, 62-74.
- Cornwell J. C. and Morse J. W. (1987). The characterization of iron sulfide minerals in marine sediments. *Mar. Chem.* **22**, 193-206.
- Crowe S. A., Jones C., Katsev S. and Fowle D. A. (2008). Photoferrotrophs thrive in an Archean Ocean analogue. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 15938-15943. doi: 10.1073/pnas.0805313105.
- Dadey K. A., Janecek T. and Klaus A. (2006). Dry-bulk density: Its use and determination. Proceedings of the Ocean Drilling Program, *Scientific Results* **126**, 551–554. doi: 10.2973/odp.proc.sr.126.157.1992.
- D'hondt S., Inagaki F., Zarikian C. A., Abrams L. J., Dubois N., Engelhardt T. and Ziebis W. (2015) Presence of oxygen and aerobic communities from sea floor to basement in deep-sea sediments. *Nat. Geosci.* **8**, 299-304.
- Darnell R. M. and Defenbaugh R. E. (1990) Gulf of Mexico. Environmental overview and history of environmental research. *Am. Zool.* **6**, 30-3.
- Davies D. K. (1968) Carbonate turbidites, Gulf of Mexico. *J. Sediment. Res.* **38**, 1100-1109.

- Davis R. A. (2017). Sediments of the Gulf of Mexico. In *Habitats and biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon oil spill* (ed. C. H. Ward). Springer, New York. pp. 165-215.
- Delgadillo-Hinojosa F., Camacho-Ibar V., Huerta-Díaz M. A., Torres-Delgado V., Pérez-Brunius P., Lares L. and Castro R. (2015) Seasonal behavior of dissolved cadmium and Cd/PO₄ ratio in Todos Santos Bay: A retention site of upwelled waters in the Baja California peninsula, Mexico. *Mar. Chem.* **168**, 37-48.
- Des Marais D. J., D'Amelio E., Farmer J. D., Jorgensen B. B., Palmisano A. C. and Pierson B. K. (1992) Case study of a modern microbial mat-building community: the submerged cyanobacterial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. In: *The Proterozoic Biosphere: a multidisciplinary study* (ed. S. J. William). Cambridge University Press, New York. pp. 325-334.
- Díaz-Asencio M., Bartrina V. F. and Herguera J. C. (2019) Sediment accumulation patterns on the slopes and abyssal plain of the southern Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res. Pt. I* **146**, 11-23.
- Díaz-Asencio M., Herguera J. C., Schwing P. T., Larson R. A., Brooks G. R., Southon J. and Rafter P. (2020) Sediment accumulation rates and vertical mixing of deep-sea sediments derived from ¹⁴C and ²¹⁰Pb in the southern Gulf of Mexico. *Mar. Geol.* **429**, 106288. doi: 10.1016/j.margeo.2020.106288.
- Díaz-de-Alba M., Huerta-Díaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Hare L., Galindo-Riaño M. D. and Siqueiros-Valencia A. (2016) Trace metals partitioning among different sedimentary mineral phases and the deposit-feeding polychaete *Armandia brevis*. *Sci. Total Environ.* **543**, 248-266.
- Dillon J. G., Carlin M., Gutiérrez A., Nguyen V., and McLain N. (2013) Patterns for microbial along a salinity gradient in the Guerrero Negro saltern, Baja California Sur, México. *Front. Microbiol.* **4**, 1-13.
- Duce R. A., LaRoche J., Altieri K., Arrigo K. R., Baker A. R., Capone D. G., Cornell S., Dentener F., Galloway J., Ganeshram R. S., Geider R. J., Jickells T., Kuypers M. M., Langlois R., Liss P. S., Liu S. M., Middelburg J. J., Moore C. M., Nickovic S., Oschlies A., Pedersen T., Prospero J., Schlitzer R., Seitzinger S., Sorensen L. L., Uematsu M., Ulloa O., Voss M., Ward B. and Zamora L. (2008) Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean. *Science* **320**, 893-897.
- Elmore R. D., Pilkey O. H., Cleary W. J. and Curran H. A. (1979) Black shell turbidite, Hatteras abyssal plain, western Atlantic ocean. *Geol. Soc. Am. Bull.* **90**, 1165-1176.
- Emerson S. R. and Huested S. S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* **34**, 177-196.
- Emerson S., Fischer K., Reimers C., and Heggie D. (1985) Organic carbon dynamics and preservation in deep-sea sediments. *Deep-Sea Res.* **32**, 1-21.

- Emery K. O. (1960) *The sea off southern California, a modern habitat of petroleum*. John Wiley & Sons, Inc. San Diego.
- Fuenzalida R., Schneider W., Garcés-Vargas J., Bravo L. and Lange C. (2009) Vertical and horizontal extension of the oxygen minimum zone in the eastern South Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Pt. II* **56**, 1027-1038.
- Galloway W. E., Whiteaker T. L. and Ganey-Curry P. (2011) History of Cenozoic North American drainage basin evolution, sediment yield, and accumulation in the Gulf of Mexico basin. *Geosphere* **7**, 938-973.
- García-Orozco J. (2019) Hierro reactivo en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México: influencia de procesos físicos y biogeoquímicos. M.Sc. thesis, Universidad Autónoma de Baja California.
- García-Orozco J., Huerta-Díaz M.A., Valdivieso-Ojeda J.A., Delgadillo-Hinojosa F., Mejía-Piña K.G. and Árcaga-Cabrera F. (2020) A novel method to measure calcium carbonate with portable X-ray fluorescence instrumentation and its application to Gulf of Mexico surficial sediments. *Sediment. Geol.* **406**, 105724. doi: 10.1016/j.sedgeo.2020.105724.
- García-Orozco J., Huerta-Díaz M.A., Mejía-Piña K.G., Delgadillo-Hinojosa F., Valdivieso-Ojeda J.A. and Árcaga-Cabrera F. (2022) Pyrite and reactive iron fluxes in deep (> 966 m) sediments of the Gulf of Mexico. *Chem. Geol.* **612**, 121148. doi: 10.1016/j.chemgeo.2022.121148.
- Gilly W. F., Beman J. M., Litvin S. Y. and Robison B. H. (2013). Oceanographic and biological effects of shoaling of the oxygen minimum zone. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **5**, 393-420.
- Gilmore D. J., Kaaden R. and Gimmler H., (1985) Vanadate inhibition of ATPases of *Dunaliella parva* in vitro and in vivo. *J. Plant Physiol.* **118**, 111-126.
- Goldhaber M. B. and Kaplan I. R. (1980) Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Mar. Chem.* **9**, 95-143.
- Gregory D. D., Kovarik L., Taylor S. D., Perea D. E., Owens J. D., Atienza N. and Lyons T. W. (2022) Nanoscale trace-element zoning in pyrite framboids and implications for paleoproxy applications. *Geology* **50**, 736-740. doi: 10.1130/G49890.1.
- Gregory D.D., Lyons T.W., Large R.R. and Stepanov A.S. (2022) Ground-truthing the pyrite trace element proxy in modern euxinic settings. *Am. Min.* **107**, 848-859. doi: 10.2138/am-2022-8024.
- Gruber N. (2004) The dynamics of the marine nitrogen cycle and its influence on atmospheric CO₂ variations. In *The ocean carbon cycle and climate* (eds. M. Follows and T. Oguz). Springer, Dordrecht. pp. 97-148.
- Gustafsson J. P. (2019) Vanadium geochemistry in the biogeosphere—speciation, solid-solution interactions, and ecotoxicity. *Appl. Geochem.* **102**, 1-25.

- Habicht K.S., Gade M., Thamdrup B., Berg P., Canfield D.E., (2002). Calibration of sulfate levels in the archean ocean. *Science* **298**, 2372-2374.
- Hastings D. W., Emerson S. R. and Mix A. C. (1996) Vanadium in foraminiferal calcite as a tracer for changes in the areal extent of reducing sediments. *Paleoceanography* **11**, 665-678.
- Hawes I., Sumner D., Jungblut A.D. (2019). Complex structure but simple function in microbial mats from Antarctic lakes, in: Hurst, C. (Ed.), *The Structure and Function of Aquatic Microbial Communities*. Advances in Environmental Microbiology, vol 7. Springer, Cham. doi: 10.1007/978-3-030-16775-2_6.
- Hay W. W. (1994) Pleistocene-Holocene fluxes are not the Earth's norm. In *Material Fluxes on the Surface of the Earth* (ed. W.W. Hay). National Academy Press, Washington. pp. 15–27.
- Henneke E., Luther III G. W., De Lange G. J. and Hoefs, J. (1997) Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 307-321.
- Ho P., Lee J. M., Heller M. I., Lam P. J. and Shiller A. M. (2018) The distribution of dissolved and particulate Mo and V along the US GEOTRACES East Pacific Zonal Transect (GP16): The roles of oxides and biogenic particles in their distributions in the oxygen deficient zone and the hydrothermal plume. *Mar. Chem.* **201**, 242-255.
- Holser W. T. (1966) Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. *Am. Min.* **51**, 99-109.
- Holser W. T., Javor B. J., Pierre C. and Ortlieb, L. (1981) Geochemistry and ecology of salt pans at Guerrero Negro BCS. In *Geology of Northwestern Mexico and Southern Arizona: Field Guides and Papers* (eds. L. Ortlieb and J. Roldan). UNAM Institute of Geology. pp. 3-26.
- Hong Y.S., Kinney K.A., Reible D.D. (2011). Acid volatile sulfides oxidation and metals (Mn, Zn) release upon sediment resuspension: Laboratory experiment and model development. *Environ. Toxicol. Chem.* **30**, 564-575. doi: 10.1002/etc.411.
- Hope B. K. (2008) A dynamic model for the global cycling of anthropogenic vanadium. *Global Biogeochem. Cy.* **22**, GB4021. doi:10.1029/2008GB003283
- Huerta-Diaz M. A. and Morse J. W. (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* **29**, 119-144.
- Huerta-Diaz M. A. and Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X. L., Segovia-Zavala J. A., Hernandez-Ayon J., Galindo-Bect M. S. and Amaro-Franco E. (2011) Iron and trace metals in microbial mats and underlying sediments: results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. *Aquat. Geochem.* **17**, 603-628.

- Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Siqueiros-Valencia A., Valdivieso-Ojeda J., Reimer J. J., and Segovia-Zavala J. A. (2012) Millimeter-scale resolution of trace metal distributions in microbial mats from a hypersaline environment in Baja California, Mexico. *Geobiology* **10**, 531-547.
- Huh C. A., Finney B. P. and Stull J. K. (1992) Anthropogenic inputs of several heavy metals to nearshore basins off Los Angeles. *Prog. Oceanogr.* **30**, 335-351.
- Hurtgen M. T., Lyons T. W., Ingall E. D. and Cruse A. M. (1999) Anomalous enrichments of iron monosulfide in euxinic marine sediments and the role of H₂S in iron sulfide transformations; examples from Effingham Inlet, Orca Basin, and the Black Sea. *Am. J. Sci.* **299**, 556-588.
- Ito T. and Deutsch C. (2013) Variability of the oxygen minimum zone in the tropical North Pacific during the late twentieth century. *Glob. Biogeochem. Cycles* **27**, 1119-1128.
- Jahnke R. A. (1996) The global ocean flux of particulate organic carbon: Areal distribution and magnitude. *Global Biogeochem. Cycles* **10**, 71-88.
- Jonkers H. M., Koh I. O., Behrend P., Muyzer G. and De Beer D. (2005) Aerobic organic carbon mineralization by sulfate-reducing bacteria in the oxygen-saturated photic zone of a hypersaline microbial mat. *Microb. Ecol.* **49**, 291-300.
- Kaplan I. R., Emery K. O. and Rittenberg S. C. (1963) The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 297-331.
- König I., Haeckel M., Drodt M., Suess E. and Trautwein A. X. (1999) Reactive Fe (II) layers in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1517-1526.
- Kraal P., Slomp C. P., Reed D. C., Reichart G. J. and Poulton S. W. (2012) Sedimentary phosphorus and iron cycling in and below the oxygen minimum zone of the northern Arabian Sea. *Biogeosciences* **9**, 2603-2624.
- Kraal P., Yücel M. and Slomp C. P. (2019). Turbidite deposition and diagenesis in the southwestern Black Sea: Implications for biogeochemical cycling in an anoxic basin. *Mar. Chem.* **209**, 48-61.
- Kumpf H., Steidinger K. and Sherman K. (1999) *The Gulf of Mexico large marine ecosystem: assessment, sustainability, and management*. Blackwell Science, New York.
- Kunert A., Clarke J. and Kendall B. (2020) Molybdenum isotope constraints on the origin of vanadium hyper-enrichments in Ediacaran–Phanerozoic marine mudrocks. *Minerals* **10**, 1075.
- Lam P. and Kuypers M. M. (2011) Microbial nitrogen cycling processes in oxygen minimum zones. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **3**, 317-345.
- Large R. R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B. and Foster J. (2009) Gold and

- trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and carlin-style sediment-hosted deposits. *Econ. Geol.* **104**, 635-668.
- Laufer, K., Michaud, A. B., Røy, H. and Jørgensen, B. B. (2020) Reactivity of iron minerals in the seabed toward microbial reduction - A comparison of different extraction techniques. *Geomicrobiol. J.* **37**, 170-189. <https://doi.org/10.1080/01490451.2019.1679291>.
- Leslie B. W., Hammond D. E., Berelson W. M. and Lund S. P. (1990) Diagenesis in anoxic sediments from the California continental borderland and its influence on iron, sulfur, and magnetite behavior. *J. Geophys. Res.* **95**, 4453-4470.
- Lin S. and Morse J. W. (1991) Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments. *Amer. J. Sci.* **291**, 55-89.
- Lindsay J. F., Shipley T. H. and Worzel J. L. (1975) The role of canyons in the growth of the Campeche Escarpment. *Geology* **3**, 533-536.
- López-Cortés A., García-Pichel F., Nübel V. and Vázquez-Juárez R. (2001) Cyanobacterial diversity in extreme environments in Baja California, Mexico: A polyphasic study. *Inst. Microbiol.* **4**, 227-236.
- López-de los Santos Y. (2008) Análisis de las comunidades microbianas de tapetes laminados de los ambientes hipersalinos de la Laguna San Ignacio y Guerrero Negro, Baja California Sur, México. M.Sc. Thesis, Centro de Investigaciones Biológicas del Noreste S. C.
- Love M., Baldera A., Yeung C. and Robbins C. (2013) *The Gulf of Mexico ecosystem: a coastal and marine atlas*. Ocean conservancy, gulf restoration center, New Orleans.
- Lüschen H. (2004) Vergleichende anorganisch-geochemische Untersuchungen an phanerozoischen Corg -reichen Sedimenten: Ein Beitrag zur Charakterisierung ihrer Fazies. Ph.D. Dissertation, University of Oldenburg.
- Luther G.W., III (2005). Acid volatile sulfide – A comment. *Mar. Chem.* **97**, 198-205.
- Lyons T. W., Werne J. P., Hollander D. J. and Murray R. W. (2003) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.* **195**, 131–157.
- Martin J. M. and Windom H. L. (1991) Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles. In *Ocean Margin Processes in Global Change* (eds. R. F. C. Mantoura, J. M. R. Martin and R. Wollast). Wiley, New York. pp. 45-67.
- März C., Poulton S. W., Beckmann B., Küster K., Wagner T., Kasten S. (2008) Redox sensitivity of P cycling during marine black shale formation: Dynamics of sulfidic and anoxic, non-sulfidic bottom waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 3703-3717.

- McKay J. L., Pedersen T. F. and Mucci A. (2007) Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N. E. Pacific) - Influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals. *Chem. Geol.* **238**, 180-196.
- McManus J., Berelson W. M., Severmann S., Poulson R. L., Hammond D. E., Klinkhammer G. P. and Holm C. (2006) Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: paleoproxy potential. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4643-4662.
- Mejía-Piña K. G. (2016) Variabilidad de la Zona de mínimo oxígeno durante el Holoceno en la región sur del Golfo de California. Ph.D. Dissertation, Universidad Autónoma de Baja California.
- Merinero R., Lunar R., Martínez-Frías J., Somoza L., Díaz-del-Río V. (2008) Iron oxyhydroxide and sulphide mineralization in hydrocarbon seep-related carbonate submarine chimneys, Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Mar. Pet. Geol.* **25**, 706-713. doi: 10.1016/j.marpetgeo.2008.03.005.
- Moody C. L. (1967) Gulf of Mexico distributive province. *AAPG Bull.* **2**, 923-933.
- Moore J. W. (1991) Vanadium. In *Inorganic Contaminants of Surface Water*. Springer, New York.
- Moore R. M., Webb R., Tokarczyk R. and Wever R. (1996) Bromoperoxidase and iodoperoxidase enzymes and production of halogenated methanes in marine diatom cultures. *J. Geophys. Res.* **101**, 20899–20908.
- Moore E. K., Hao J., Spielman S. J. and Yee N. (2020) The evolving redox chemistry and bioavailability of vanadium in deep time. *Geobiology* **18**, 127-138.
- Morford J. L. and Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1735-1750.
- Mukherjee I., Large R. R., Bull S., Gregory D. G., Stepanov A. S., Ávila J., Ireland T. R. and Corkrey R. (2019) Pyrite trace-element and sulfur isotope geochemistry of paleo-mesoproterozoic McArthur Basin: Proxy for oxidative weathering. *Am. Min.* **104**, 1256-1272.
- Murnane R. J., Leslie B., Hammond D. E. and Stallard R. F. (1989) Germanium geochemistry in the southern California border-lands. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2873-2882.
- Nameroff T. J., Balistrieri L. S. and Murray J. W. (2002) Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochem. Cosmochim. Acta* **66**, 1139-1158.
- National Research Council (1990). *Committee on Coastal Erosion Zone Management. Managing coastal erosion*. National Academies Press. USA.
- Nava-López M. C. (2002) Biogeoquímica de metales traza en sedimentos frente a la costa noroccidental de Baja California, México. Ph.D. Dissertation, Universidad Autónoma del Estado de Baja California.

- Nava-López C. and Huerta-Díaz M. A. (2001) Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Cienc. Mar.* **27**, 289-309.
- Nielsen S. G. (2020) *Vanadium Isotopes: A Proxy for Ocean Oxygen Variations*. Cambridge University Press. USA.
- Ohnemus D. C., Rauschenberg S., Cutter G. A., Fitzsimmons J. N., Sherrell R. M. and Twining B. S. (2017) Elevated trace metal content of prokaryotic communities associated with marine oxygen deficient zones. *Limnol. Oceanogr.* **62**, 3-25.
- Orcutt B. N., Wheat C. G., Rouxel O., Hulme S., Edwards K. J., and Bach W. (2013) Oxygen consumption rates in subseafloor basaltic crust derived from a reaction transport model. *Nat. Commun.* **4**, 2539. doi:10.1038/ncomms3539.
- Orr W. L. (1975) Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. In *Advances in organic geochemistry, 7th International Meeting on Organic Geochemistry*. Enadisma, Madrid. pp. 571–597.
- Ortlieb L. and Pierre C. (1981) Génesis evaporítica en tres áreas supralitorales de Baja California; contextos sedimentarios y procesos actuales. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* **5**, 94-116.
- Ostermeier R. M. (1995) Deepwater Gulf of Mexico turbidites-compaction effects on porosity and permeability. *SPE Formation Eval.* **10**, 79-85.
- Ostwald J., England B. M. (1979) The relationship between euhedral and framboidal pyrite in base-metal sulphide ores. *Mineral. Mag.* **43**, 297-300.
- Parnell J., Perez M., Armstrong J., Bullock L., Feldmann J., and Boyce A. J. (2018) Geochemistry and metallogeny of Neoproterozoic pyrite in oxic and anoxic sediments. *Geochem. Persp. Let.* **7**, 12-16.
- Paull C. K., Hecker B., Commeau R., Freeman-Lynde R. P., Neumann C., Corso, W. P., Golubic S., Hook J. E., Sikes E. and Curray J. (1984) Biological communities at the Florida Escarpment resemble hydrothermal vent taxa. *Science* **226**, 965-967.
- Paull C. K., Caress D. W., Gwiazda R., Urrutia-Fucugauchi J., Rebolledo-Vieyra M., Lundste, E., Anderson K. and Sumner E. J. (2014) Cretaceous–Paleogene boundary exposed: Campeche Escarpment, Gulf of Mexico. *Mar. Geol.* **357**, 392-400.
- Peng T. H. and Broecker W. S. (1984) The impacts of bioturbation on the age difference between benthic and planktonic foraminifera in deep sea sediments. *Nucl. Instrum. Meth. B* **5**, 346-352.
- Pou-Alberú S. and Pozos-Salazar G. (1992) Cantidad de sedimento drenado hacia la costa del Pacífico en el Noroeste de Baja California, Mexico. *Cienc. Mar.* **18**, 125-141.
- Poulton S. W., and Canfield D. E. (2011) Ferruginous conditions: a dominant feature of the ocean through Earth's history. *Elements* **7**, 107-112.

- Raiswell R. (2006). Towards a global highly reactive iron cycle. *J. Geochem. Explor.* **88**, 436-439.
- Ravizza G., Turekian K. K. and Hay, B. J. (1991) The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3741-3752.
- Rea D. K. and Ruff L. J. (1996) Composition and mass flux of sediment entering the world's subduction zones: Implications for global sediment budgets, great earthquakes, and volcanism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **140**, 1-12.
- Reimer J. J. (2011) Especiación de fósforo , carbono orgánico , y limitación de hierro reactivo en los sedimentos hipersalinos de Guerrero Negro , Baja California Sur , México. Ph.D. Dissertation, Universidad Autónoma de Baja California.
- Rickard D. (2012) *Sulfidic Sediments and Sedimentary Rocks*. Elsevier: Amsterdam, 801 p.
- Rickard D., Morse J. W. (2005). Acid volatile sulfide (AVS). *Mar. Chem.* **97**, 141-197.
- Riedinger N., Brunner B., Krastel S., Arnold G. L., Wehrmann L. M., Formolo M. J., Beck A., Bates S. M., Henkel S., Kasten S., Lyons T. W. (2017). Sulfur cycling in an iron oxide-dominated, dynamic marine depositional system: The Argentine continental margin. *Front. Mar. Sci.* **5**, 33. doi: 10.3389/feart.2017.00033.
- Sánchez A., Carriquiry J., Barrera J. and López-Ortiz B. E. (2009) Comparación de modelos de transporte de sedimento en la Bahía Todos Santos, Baja California, México. *B. Soc. Geol. Mex.* **61**, 13-24.
- Sawlowicz Z. (1993) Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geol. Rundsch.* **82**, 148-156. doi: 10.1007/BF00563277.
- Schauble E. A., Rossman G. R., Taylor H. P. (2001). Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2487-2497.
- Scheinost A. C. and Charlet L. (2008) Selenite reduction by mackinawite, magnetite and siderite: XAS characterization of nanosized redox products. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 1984-1989.
- Schiff K. C. (2000) Sediment Chemistry on the Mainland Shelf of the Southern California Bight. *Mar. Pollut. Bull.* **40**, 268-276.
- Schlesinger W. H., Klein E. M. and Vengosh A. (2017) Global biogeochemical cycle of vanadium. *P. Natl. Acad. Sci.* **114**, 11092-11100.
- Scholz F. (2018) Identifying oxygen minimum zone-type biogeochemical cycling in Earth history using inorganic geochemical proxies. *Earth-Sci. Rev.* **184**, 29-45.
- Scholz F., Hensen C., Noffke A., Rohde A., Liebetrau V. and Wallmann K. (2011) Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the Peru upwelling area - response to ENSO - related oxygen fluctuations in the water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 7257-7276.

- Scholz F., Severmann S., McManus J. and Hensen C. (2014) Beyond the Black Sea paradigm: the sedimentary fingerprint of an open-marine iron shuttle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **127**, 368-380.
- Scholz F., Löscher C. R., Fiskal A., Sommer S., Hensen C., Lomnitz U., Wuttig K., Göttlicher J., Kossel E., Steininger R. and Canfield D. E. (2016) Nitrate-dependent iron oxidation limits iron transport in anoxic ocean regions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **454**, 272–281.
- Scholz F., Siebert C., Dale A. W. and Frank M. (2017) Intense molybdenum accumulation in sediments underneath a nitrogenous water column and implications for the reconstruction of paleo-redox conditions based on molybdenum isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **213**, 400-417.
- Schunck H., Lavik G., Desai D. K., Grosskopf T., Kalvelage T., Loescher C. R., Paulmier A., Contreras S., Siegel H., Holtappels M., Rosenstiel P., Schilhabel M. B., Graco M., Schmitz R. A., Kuypers M. M. M. and LaRoche J. (2013) Giant hydrogen sulfide plume in the oxygen minimum zone off Peru supports chemolithoautotrophy. *PLoS ONE* **8**: 68661. doi:10.1371/journal.pone.0068661.
- Schweitzer G. K. and Pesterfield L. L. (2010) *The aqueous chemistry of the elements*. Oxford University Press, New York.
- Scott C., Slack J. F. and Kelley K. D. (2017) The hyper-enrichment of V and Zn in black shales of the Late Devonian-Early Mississippian Bakken Formation (USA). *Chem. Geol.* **452**, 24-33.
- Shaheen S. M., Alessi D. S., Tack F. M. G., Ok Y. S., Kim K. H., Gustafsson J. P., Sparks D. L. and Rinklebe J. (2019) Redox Chemistry of Vanadium in Soils and Sediments: Interactions with Colloidal Materials, Mobilization, Speciation, and Relevant Environmental Implications - A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **265**, 1-13.
- Shiller A. M. and Mao L. (1999) Dissolved vanadium on the Louisiana Shelf: effect of oxygen depletion. *Cont. Shelf Res.* **19**, 1007-1020.
- Silverberg N., Martínez A., Aguíñiga S., Carriquiry J. D., Romero N., Shumilin E. and Cota S. (2004) Contrasts in sedimentation flux below the southern California Current in late 1996 and during the El Niño event of 1997–1998. *Estuar. Coast. Shelf S.* **59**, 575-587.
- Smith S. V., Ibarra-Obando S. E., Díaz-Castañeda V., Aranda-Manteca F. J., Carriquiry J. D., Popp B. N. and Gonzalez-Yajimovich O. (2008) Sediment organic carbon in Todos Santos Bay, Baja California, Mexico. *Estuar. Coasts* **31**, 719-727.
- Smrzka D., Zwicker J., Bach W., Feng D., Himmler T., Chen D. and Peckmann J. (2019) The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: A review. *Facies* **65**, 1-47.
- Soliman M. F. and El Goresy A. (2012) Framboidal and idiomorphic pyrite in the upper Maastrichtian sedimentary rocks at Gabal Oweina, Nile Valley, Egypt:

- Formation processes, oxidation products and genetic implications to the origin of framboidal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **90**, 195-220.
- Stramma L., Johnson G. C., Sprintall J. and Mohrholz V. (2008) Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans. *Science* **320**, 655-658.
- Suits N. S. and Arthur M. A. (2000) Sulfur diagenesis and partitioning in Holocene Peru shelf and upper slope sediments. *Chem. Geol.* **163**, 219-234.
- Syvitski J. P. M. (1978). Sediment fluxes and rates of sedimentation, in: *Sedimentology. Encyclopedia of Earth Science*. Springer, Berlin, pp. 980-982. doi: 10.1007/3-540-31079-7_180
- Taillefert M., Beckler J. S., Cathalot C., Michalopoulos P., Corvaisier R., Kiriazis N. and Rabouille C. (2017) Early diagenesis in the sediments of the Congo deep-sea fan dominated by massive terrigenous deposits: Part II—Iron—sulfur coupling. *Deep-Sea Res. Pt. II* **142**, 151-166.
- Tang D., Shi X., Jiang G., Zhou X. and Shi Q. (2017) Ferruginous seawater facilitates the transformation of glauconite to chamosite: An example from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation of North China. *Am. Mineral.* **102**, 2317-2332.
- Telfeyan K., Johannesson K. H., Mohajerin T. J. and Palmore C. D (2015) Vanadium geochemistry along groundwater flow paths in contrasting aquifers of the United States: Carrizo Sand (Texas) and Oasis Valley (Nevada) aquifers. *Chem. Geol.* **410**, 63-78. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.05.024.
- Thamdrup B., Dalsgaard T. and Revsbech N.P., (2012) Widespread functional anoxia in the oxygen minimum zone of the Eastern South Pacific. *Deep-Sea Res. Pt. II* **65**, 36-45.
- Tribovillard N., Algeo T. J., Lyons T. and Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.
- Turekian K. K. and Wedepohl K. H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* **72**, 175-192.
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Diaz M. A. and Delgadillo-Hinojosa F. (2014) High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* **363**, 341-354.
- van Geen A., Zheng Y., Bernhard J. M., Cannariato K. G., Carriquiry J., Dean W. E., Eakins B. W., Ortiz J. D. and Pike J. (2003) On the preservation of laminated sediments along the western margin of North America. *Paleoceanography* **18**, 1098. doi:10.1029/2003PA000911
- Ventura G. T., Gall L., Siebert C., Prytulak J., Szatmari P., Hürlimann M., Halliday A. N. (2015). The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils. *Appl. Geochem.* **59**, 104-117.
- Vessey C. J. (2019). Impacts of mineral surface reactions on aqueous vanadate attenuation. Ph.D. Dissertation, University of Saskatchewan.

- Vessey C. J. and Lindsay M. B. J. (2020). Aqueous vanadate removal by iron(II)-bearing phases under anoxic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 4006-4015. doi: 10.1021/acs.est.9b06250.
- Wang D., Sañudo-Wilhelmy S. A. (2008). Development of an analytical protocol for the determination of V (IV) and V (V) in seawater: Application to coastal environments. *Appl. Geochem.* **112**, 72-80.
- Wang D. and Sañudo Wilhelmy S. A. (2009) Vanadium speciation and cycling in coastal waters. *Mar. Chem.* **117**, 52-58.
- Wang Y., Hendy I. L., Latimer J. C. and Bilardello D. (2019) Diagenesis and iron paleo-redox proxies: New perspectives from magnetic and iron speciation analyses in the Santa Barbara Basin. *Chem. Geol.* **519**, 95-109.
- Wanty R. B. and Goldhaber M. B. (1992) Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1471–1483.
- Ward C. H. and Tunell J. W. Jr. (2017) Habitats and biota of the Gulf of Mexico: an overview. In *Habitats and biota of the Gulf of México: before the deepwater horizon oil spill. volume 1: Water quality, sediments, sediments contaminants, oil and gas seeps, coastal habitats, offshore plankton and benthos, and shellfish* (ed. C. H. Ward). Springer open, New York. pp. 1-54.
- Warren J. K. (2006) *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, New York, 1041 p.
- Wehrli B. and Stumm W. (1989) Vanadyl in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 69–77.
- Wei W., Chen X., Ling H. F., Wu F., Dong L. H., Pan S., Jing Z., Huang F. (2023). Vanadium isotope evidence for widespread marine oxygenation from the late Ediacaran to early Cambrian. *Earth Planet. Sci. Lett.* **602**, 117942. doi: 10.1016/j.epsl.2022.117942.
- Whitney F. A., Freeland H. J. and Robert M. (2007) Persistently declining oxygen levels in the interior waters of the eastern subarctic Pacific. *Prog. Oceanogr.* **75**, 179-199.
- Wilhelm C. and Wild A. (1984). The variability of the photosynthetic unit in Chlorella. The effect of vanadium on photosynthesis productivity P-700 and cytochrome F in undiluted and homocontinuous cultures of Chlorella fusca. *J. Plant Physiol.* **115**, 115–124.
- Wortmann U. G. and Chernyavsky B. M. (2007) Effect of evaporite deposition on Early Cretaceous carbon and sulphur cycling. *Nature* **446**, 654-656.
- Wright M. T., Stollenwerk K. G. and Belitz K. (2014) Assessing the solubility controls on vanadium in groundwater, northeastern San Joaquin Valley, CA. *Appl. Geochem.* **48**, 41-52.

- Wu F., Owens J. D., Huang T., Sarafian A., Huang K. F., Sen I. S., Horner T. J., Bluszytanj J., Morton P. and Nielsen S. G. (2019) Vanadium isotope composition of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **244**, 403-415.
- Wu F., Owens J. D., Tang L., Dong Y., Huang F. (2019b). Vanadium isotopic fractionation during the formation of marine ferromanganese crusts and nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **265**, 371-385.
- Wu F., Owens J. D., Scholz F., Huang L., Li S., Riedinger N., Peterson L. C., German C. R. and Nielsen S. G. (2020) Sedimentary vanadium isotope signatures in low oxygen marine conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **284**, 134-155.
- Yücel M., Luther III G. W. and Moore W. S. (2010). Earthquake-induced turbidite deposition as a previously unrecognized sink for hydrogen sulfide in the Black Sea sediments. *Mar. Chem.* **121**, 176-186.
- Zhao J., Liang J., Long X., Li J., Xiang Q., Zhang J., Hao J. (2018) Genesis and evolution of framboidal pyrite and its implications for the ore-forming process of Carlin-style gold deposits, southwestern China. *Ore Geol. Rev.* **102**, 426-436. doi: 10.1016/j.oregeorev.2018.09.022.
- Zhou Y., Gong H. and Zhou F. (2022) Responses of horizontally expanding oceanic oxygen minimum zones to climate change based on observations. *Geophys. Res. Lett.* **49**, e2022GL097724. doi:10.1029/2022GL097724.
- Ziegler A. M, Eshel G., McAllister Rees P., Rothfus T. A., Rowley D. B. and Sunderlin D. (2003) Tracing the tropics across land and sea: Permian to present. *Lethaia* **36**, 227-254.

CAPÍTULO 4

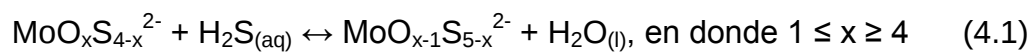
UTILIZACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA SENSIBLES PARA LA EVALUACIÓN DE CONDICIONES REDOX EN DIFERENTES AMBIENTES SEDIMENTARIOS MODERNOS

4.1. Introducción

Molibdeno (Mo) y vanadio (V) son elementos traza redox-sensibles que se encuentran como oxianiones ($\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ y $\text{H}_2\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4^-$, respectivamente) en aguas óxicas (Broecker y Peng, 1982; Breit y Wanty, 1991; Wanty y Goldhaber, 1992; Tribovillard et al., 2006). Ambos metales presentan concentraciones disueltas relativamente elevadas en el agua de mar con valores de 105 a 107 nM para Mo (Morris, 1975; Smrzka et al., 2019) y de 29.8 a 37.4 nM para V (Wang y Sañudo-Wilhelmy, 2009; Smrzka et al., 2019), en contraste con otros elementos que también juegan un papel importante como nutrientes esenciales como el Cu (0.5-5 nM; Bruland, 1980), Ni (2.1-11 nM; Bruland, 1980) y Zn (0.07-9 nM; Bruland, 1980). El V presenta una distribución característica de los elementos traza bioesenciales, con un mínimo superficial que se encuentra asociado principalmente a la productividad primaria (Collier, 1984), procesos metabólicos tales como la síntesis de clorofila (Wilhelm y Wild, 1984) y la fotosíntesis (Gilmore et al., 1985). En el caso del Mo, este elemento presenta una distribución conservativa producida por su elevada abundancia en relación con su requerimiento biológico (Collier, 1985). Sin embargo, se han reportado comportamientos no conservativos del Mo disuelto en zonas costeras asociados a procesos como florecimientos algales (Dellwig et al., 2007), productividad primaria (Wang et al., 2016) e interacciones sedimentarias como la remoción de Mo por oxihidróxidos de Mn (Goldberg et al., 2009; Kashiwabara et al., 2011).

La distribución del Mo y V se ve afectada por los cambios en las condiciones redox del sistema; por ejemplo, en ambientes óxicos los oxianiones de Mo y V son removidos de la columna de agua por adsorción a los oxihidróxidos de Fe y Mn (Wehrli y Stumm, 1989; Zheng et al., 2000; Tribovillard et al., 2006). Es importante mencionar que aunque existen otros procesos o fracciones minerales

que remueven y movilizan al Mo (e.g., materia orgánica; [Piper y Perkins 2004](#); [Smrzka et al., 2019](#)) y al V (e.g., reciclamiento biológico; [Collier, 1984](#); [Calvert y Pedersen, 1993](#)) en la columna de agua, la asociación con partículas de oxihidróxidos representa el principal proceso de remoción de estos dos elementos, así como la vía más efectiva para su transporte hacia los sedimentos ([Auger et al. 1999](#); [Zheng et al. 2000](#); [Smrzka et al., 2019](#)). Una vez en los sedimentos y bajo condiciones reductoras, el Mo y V asociados a las fases minerales óxicas son liberados hacia el agua intersticial cuando los óxidos son disueltos reductivamente ([Crusius et al., 1996](#), [Wright et al., 2014](#); [Shaheen et al., 2019](#)). Bajo condiciones reductoras, el estado de oxidación del Mo cambia de Mo^{VI} a Mo^{IV} , mientras que para el caso del V cambia de V^{V} a V^{IV} ([Emerson y Huested, 1991](#)). En el caso específico del molibdato, bajo condiciones anóxicas-sulfídicas se sulfidiza, produciendo una serie de tioaniones que conservan al Mo(VI) de acuerdo a la siguiente reacción ([Erickson y Helz, 2000](#)):



Sin embargo, si la concentración de H_2S alcanza niveles superiores a $\sim 11 \mu\text{M}$, entonces hay una conversión brusca a tetratiomolibdato (MoS_4^{2-}) ([Erickson y Helz, 2000](#)), la cual representa la especie disuelta de sulfuro de Mo más estable bajo condiciones anóxico-sulfídicas. Si la concentración de H_2S es mayor a $100 \mu\text{M}$, el MoS_4^{2-} puede ser secuestrado por materia orgánica (MO) y/o pirita ([Erickson y Helz, 2000](#); [Nameroff et al., 2002](#)), lo que disminuye su movilidad en estos entornos ([Tribovillard et al., 2006](#)), ya que la pirita representa el sumidero más importante de Mo ([Smrzka et al., 2019](#)). Por otro lado, el V que se encuentra disuelto en el agua intersticial bajo condiciones fuertemente reductoras, probablemente no se encuentre asociado a sulfuros ([Algeo y Maynard, 2004](#)), como es el caso del Mo, por lo que es posible que se difunda nuevamente hacia la frontera redox, en donde será removido por fases minerales como los oxihidróxidos de Fe y Mn ([Hastings et al., 1996](#); [Morford y Emerson, 1999](#); [Tribovillard et al., 2006](#)).

Debido a la sensibilidad redox presentada tanto por el Mo como por el V, estos dos elementos fueron utilizados de manera conjunta por [Lyons et al. \(2003, 2009\)](#), [Poulton y Canfield \(2011\)](#) y [Bennett y Canfield \(2020\)](#) como proxies de variaciones paleo-redox en ambientes marinos. Por ejemplo, tanto el Mo como el V son solubles bajo condiciones óxicas pero precipitan bajo condiciones anóxicas ([Wanty y Goldhaber, 1992](#); [Calvert y Pedersen, 1993](#), [Morford et al., 2005](#)), en donde se acumulan ([Brumsack, 1989](#); [Emerson y Huested, 1991](#)). En el caso del V, este elemento también se reduce y acumula, pero bajo condiciones en donde predomina la desnitrificación (i.e., zonas de mínimo de oxígeno; [Bennett y Canfield, 2020](#); [García-Orozco et al., 2022](#)), mientras que el Mo se enriquece en ambientes anóxicos-sulfídicos ([Erickson y Helz, 2000](#); [Smrzka et al., 2019](#)). Por otro lado, enriquecimientos de V sin enriquecimientos de Mo pueden indicar presencia de condiciones deposicionales en ausencia de H_2S (i.e., la transición entre suboxia y anoxia), mientras que sedimentos con enriquecimientos tanto de V como de Mo pueden reflejar condiciones euxínicas ([Algeo y Maynard, 2004](#); [Trivobillard et al., 2005](#)). En resumen, considerando los comportamientos diferenciales del Mo y V presentados bajo diferentes ambientes redox, estos elementos han sido utilizados de manera conjunta como proxies de las condiciones paleo-redox en ambientes sedimentarios antiguos (e.g., [Lyons et al., 2003, 2006](#); [Poulton y Canfield, 2011](#); [Hardisty et al., 2018](#)) y modernos ([Bennett y Canfield, 2020](#)). Si se considera que [Bennett y Canfield \(2020\)](#) enfocaron su estudio principalmente a ambientes sedimentarios de las zonas de mínimo oxígeno y a los que estuvieron bajo su influencia, este estudio representaría una aportación importante ya que incluye sedimentos modernos óxicos profundos e hipersalinos que no fueron considerados por [Bennett y Canfield \(2020\)](#). De esta manera, uno de los objetivos de este trabajo es entender mejor las relaciones entre V y Mo presentes en diferentes ambientes sedimentarios y con diferentes características redox.

4.2. Área de estudio

Los núcleos sedimentarios considerados en este estudio fueron recolectados en los siguientes ambientes sedimentarios: (1) zona de mínimo oxígeno (OMZ) que incluye a las cuencas San Lázaro (SL1 a SL5) y San Blas (SAB); (2) sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos, incluyendo las cuencas San Pedro (SPB), Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y el Cañón de la Bahía Todos Santos (METOX1); (3) ambientes óxicos, que incluyen a sedimentos profundos del Golfo de México (GoM; X1-3 a X7-38), Patton Escarpment (PE) y plataforma continental de Baja California (METOX2 y METOX3); (4) depósitos turbidíticos del Golfo de México (X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44 y X3-47); y (5) sedimentos y tapetes microbianos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (GNHS; F1 a F6). La descripción completa de cada uno de estos ambientes sedimentarios y los depósitos turbidíticos se encuentra en la [Sección 3.2](#) de este trabajo.

4.3. Materiales y métodos

4.3.1. Recolección y procesamiento de núcleos sedimentarios

Se recolectaron un total de 64 núcleos sedimentarios ($n = 1274$) en los distintos ambientes considerados en este estudio ([Figura 3.1](#); [Tabla 3.1](#)): seis en la OMZ ($n = 198$), tres en los sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos ($n = 117$), 43 en los sedimentos óxicos ($n = 773$), seis en depósitos turbidíticos del Golfo de México ($n = 76$) y seis en el GNHS ($n = 110$). La descripción completa de estos núcleos se encuentra en la [Sección 3.3](#) de este trabajo.

4.3.2. Calibración del equipo de fluorescencia de rayos-X (XRF) y análisis de elementos traza totales por XRF

Para los análisis de Mo, V y Al totales de las muestras recolectadas en los ambientes sedimentarios óxicos, Cuencas de la Frontera Continental de California (cuencas CCB), OMZ, turbiditas y plataforma continental de Baja California se utilizó un equipo portátil de fluorescencia de rayos-X (pXRF) marca Olympus Delta Premium. Este equipo consta de un tubo de rayos X con 4 W de potencia, un detector de deriva de silicio de alta resolución, ánodo de rodio y corriente máxima

de 200 μ A. Cuenta además con dos haces de rayos-X, los cuales se emiten de manera sucesiva para evitar la superposición de picos espectrales de elementos, ya que el detector es incapaz de separarlos (Kalnicky y Singhvi, 2001; Mejía-Piña et al., 2016). Las condiciones de operación del pXRF fueron las recomendadas por Mejía-Piña et al. (2016), quienes sugieren un tiempo de exposición de 180 s para cada haz de rayos-X para el caso de análisis multielementales.

Los materiales certificados de referencia (CRM) y las muestras de sedimentos fueron colocadas en contenedores marca Chemplex® (31.2 mm de diámetro y 21.3 mm de profundidad), los cuales fueron cubiertos en su parte basal con una película delgada de poliéster marca Mylar® de 3.6 μ m de espesor uniforme y 63.5 mm de diámetro, mientras que la parte superior se cubrió con parafilm. En total se utilizaron 29 CRMs para la calibración del pXRF, incluyendo mezclas de CRMs (PACS-2 y MS-Metals in soil, PACS-2 y Marine sediment SD-M-2/TM, PACS-2 y CRM 1566b-Oyster-Tissue), así como estándares internos.

4.3.3. Extracción de elementos traza totales por digestión total

En el caso especial del GNHS se realizó una extracción total de Al, V y Mo debido a sus bajas concentraciones en los sedimentos y tapetes microbianos de este sistema hipersalino, la cual se llevó a cabo de acuerdo al método reportado por Carignan y Tessier (1988). Este método consiste en la digestión ácida de aproximadamente 0.5 g peso seco de sedimento en vasos de precipitado de Teflón® de 150 mL de capacidad, cubiertos con un vidrio reloj del mismo material. Las muestras fueron puestas a reflujo durante 30 minutos en 15 mL de HNO₃ concentrado a una temperatura de 200 °C en una plancha de calentamiento y posteriormente fueron evaporadas a sequedad a una temperatura de 100 °C. La muestra se dejó reposar aproximadamente 30 min o hasta alcanzar la temperatura ambiente. Las muestras fueron puestas nuevamente a reflujo durante 30 minutos en 4.0 mL de HClO₄ concentrado a una temperatura de 200 °C en una plancha de calentamiento y posteriormente se dejó reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Enseguida se les agregó a las muestras 10 mL de HF concentrado y fueron puestas nuevamente en reflujo a 200 °C en una plancha de calentamiento

durante 30 min. Finalmente, las muestras fueron evaporadas a sequedad, enfriadas a temperatura ambiente y redisueltas en 15 mL de HCl al 5%. La solución final obtenida era transparente y sin residuos visibles. Las concentraciones de Al fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) a la flama utilizando un equipo marca Varian AA 240, mientras que las concentraciones de V y Mo fueron determinadas por EEA con un equipo marca Agilent 200 series AA equipado con un horno de grafito modelo GTA 120.

4.3.4. Determinación de carbono orgánico e inorgánico

Se determinaron las concentraciones de carbono inorgánico (C_i) y total (C_t) de sedimentos utilizando un coulómetro (UIC, Inc. Modelo CM150) equipado con módulos de acidificación y combustión. El carbono orgánico (C_{org}) se calculó entonces como la diferencia entre el carbono total y el inorgánico ($C_{org} = C_t - C_i$). Para el C_i , ~25 mg de muestra fueron tratadas en el módulo de acidificación añadiendo 5 mL de $HClO_4$ 2 N para obtener $CO_{2(g)}$. En el caso del C_t , se introdujeron ~20 mg de la muestra al módulo de combustión a una temperatura de 930 °C en un ambiente rico en oxígeno. El $CO_{2(g)}$ generado en ambos módulos es acarreado utilizando nitrógeno como gas transportador del coulómetro para su cuantificación en la celda de reacción dentro del analizador. Aunque el coulómetro de CO_2 no requiere ser calibrado, se obtuvieron porcentajes de recuperación de $100.1 \pm 1.9\%$ ($n = 12$) utilizando un estándar de $CaCO_3$ en polvo (Mallinckrodt® 4072), mientras que los blancos siempre estuvieron por debajo del límite de detección del método ($7.3 \times 10^{-4} \text{ mmol g}^{-1}$). Las determinaciones de C_i y C_t se llevaron a cabo para todas las muestras, excepto las recolectadas en el GoM, cuyas concentraciones de $CaCO_3$ fueron determinadas por medio de fluorescencia de rayos-X y utilizando las ecuaciones desarrolladas por [Garcia-Orozco et al. \(2020\)](#). Una descripción detallada de esta técnica novedosa se puede encontrar en la [Sección 3.3.5](#) de este trabajo.

4.3.5. Factores de enriquecimiento

Con el objetivo de establecer la existencia de posibles enriquecimientos de Mo y V en los sedimentos (los cuales pueden ser de origen natural o antropogénico), se calcularon sus factores de enriquecimiento (FE). En este estudio se utilizó al aluminio (Al) como agente normalizador de los elementos traza debido a su alta concentración y proporción constante en la corteza terrestre (Turekian y Wedepohl, 1961; Schropp et al., 1990; Summers et al., 1996), además de ser un elemento que se comporta de manera conservativa en los sedimentos (Kersten y Smedes, 2002). Adicionalmente, el Al no es afectado por aportes antropogénicos o diagenéticos, por lo que alteraciones en sus concentraciones producidas por estos procesos son mínimas (Schiff y Weisberg, 1999).

De esta manera, los valores de factores de enriquecimiento (FE) pueden calcularse de la siguiente manera:

$$FE = \frac{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{muestra}}{\left(\frac{Me}{Al}\right)_{bkg}}, \quad (4.2)$$

en donde $(Me/Al)_{muestra}$ representa las concentraciones del metal traza y Al medidos en la muestra de sedimento, mientras que $(Me/Al)_{bkg}$ representa estas mismas concentraciones, pero de los valores de fondo. Para este trabajo se utilizaron como valores de fondo las concentraciones promedio de la corteza terrestre reportadas por Turekian y Wedepohl (1961) y Li y Schoonmaker (2005). De esta manera, si el FE es >1 entonces el elemento se encuentra enriquecido en relación al promedio de la corteza terrestre y si el FE es <1 entonces el elemento se encuentra empobrecido. Sin embargo, siguiendo la convención de Huerta-Díaz et al. (2011), se considerará como enriquecido o empobrecido cualquier valor de FE que sea >2 o <0.5 , respectivamente, con la zona que se denominará de “normalidad” representada por los valores comprendidos entre 0.5 y 2.

4.3.6. Análisis estadísticos

La existencia de diferencias significativas entre los grupos de datos de cada zona se estableció a través de pruebas t de Student y análisis de rango intercuartil, utilizando los paquetes de cómputo Sigmaplot® y Minitab®,

respectivamente. Los cálculos de regresión lineal y parámetros asociados se realizaron con los programas Excel® y Sigmaplot®.

4.4. Resultados

En esta sección se comenzará describiendo las concentraciones totales de Al determinadas en cada uno de los ambientes o depósitos considerados en este estudio: OMZ, sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos, sedimentos óxicos, depósitos turbidíticos y GNHS. La principal razón de comenzar con este elemento es debido a su utilización como agente normalizador de V y Mo, los otros dos elementos que se estudiarán en este capítulo. Finalmente, se discutirán los factores de enriquecimiento de estos dos últimos elementos y sus implicaciones como proxies de condiciones paleo-redox en diferentes ambientes sedimentarios marinos.

4.4.1. Concentraciones totales de aluminio

Los sedimentos recolectados en la Cuenca San Lázaro mostraron una concentración promedio de Al de $(12.2 \pm 3.7) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 158$), con un intervalo de variación (Tabla 4.1a) de $(11.15 \pm 0.85) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL5) a $(15 \pm 11) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL1). Esta concentración promedio fue similar a la reportada por Brumsack (1989) de $(19.3 \pm 4.6) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ para la cuenca de Guaymas, la cual también se encuentra bajo la influencia de la OMZ del Pacífico Norte, aunque menor al de otras OMZs, como las localizadas en el margen de Chile $(33.1 \pm 1.5) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Böning et al., 2004). Sin embargo, el valor promedio obtenido para la Cuenca San Blas (SAB) de $(23.5 \pm 4.2) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ fue similar a la concentración reportada por Nameroff et al. (2002) para el margen occidental de México de $(21.7 \pm 4.2) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 4.1a). De manera general, los perfiles sedimentarios (Figura 4.2) de este ambiente se mantuvieron constantes conforme aumentaba la profundidad en el sedimento, con algunos máximos y mínimos ocasionales (e.g., Figura 4.2a, d, f), cómo se puede observar en base a los valores de sus desviaciones estándar relativas (DER) que van de 6.3% (SL3) a 73% (SL1).

Para el caso de los sedimentos recolectados bajo condiciones anóxicas/anóxicas-sulfídicas y óxicas, ambos ambientes sedimentarios presentaron concentraciones promedio de Al similares, con valores de $(21.6 \pm 2.3) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 117$) y $(21.7 \pm 4.3) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 807$), respectivamente (Tabla 4.1). Estos ambientes tuvieron intervalos de variación de $(19.67 \pm 0.92) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SCB) a $(23.6 \pm 2.3) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SPB) para los sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos y de $(21.6 \pm 4.4) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (GoM) a $(24.0 \pm 1.3) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (PE) para los ambientes óxicos. Las concentraciones de Al de estos dos últimos ambientes no presentaron variaciones importantes con la profundidad (Figura 4.3-4.4), mientras que los perfiles de los núcleos recolectados bajo condiciones anóxicas/anóxicas-sulfídicas mostraron mínimos superficiales (Figura 4.5). El valor promedio de Al de los ambientes óxicos fue similar a las concentraciones reportadas por Morford y Emerson (1999) para otros ambientes óxicos, con concentraciones promedio de $(23.9 \pm 4.9) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (margen de las costas de Senegal) y $(27.7 \pm 2.0) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (margen de las costas de Washington). Los perfiles de Al correspondientes a las turbiditas del GoM (Figura 4.6) exhibieron un comportamiento similar al observado en los sedimentos óxicos (Figura 4.3-4.4), aunque con un valor promedio menor de $(16.4 \pm 3.8) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 52$; Tabla 4.1).

Finalmente, el GNHS fue el ambiente con mayor variabilidad (Figura 4.1c) y menores concentraciones de Al, con un promedio de $(7.0 \pm 5.0) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 110$) y con un intervalo de variación de $(2.2 \pm 1.6) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F5S) a $(15.7 \pm 5.3) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F6S) (Tabla 4.1). La gran variabilidad en las concentraciones de Al de este ambiente se ven reflejadas en el comportamiento de sus perfiles sedimentarios (Figura 4.7), así como en sus elevados valores de DER (10% a 128%).

Tabla 4.1. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n) e intervalo de las concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y aluminio (Al_T) para cada uno de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio.

Estación	V_T ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Mo_T ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^{-2}$			Al_T ($\mu\text{mol g}^{-1}$) $\times 10^2$		
	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango
<i>Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte</i>									
SL1	1.34 ± 0.35	17	0.83-2.07	8.4 ± 2.8	17	4.88-16.4	15 ± 11	17	10.3-55.0
SL2	1.19 ± 0.26	26	0.61-1.81	7.3 ± 2.2	26	4.28-13.7	12.1 ± 1.9	26	5.97-15.9
SL3	1.71 ± 0.41	40	1.03-2.82	14.0 ± 5.9	40	6.07-29.4	11.29 ± 0.71	40	10.0-12.9
SL4	1.13 ± 0.21	40	0.63-1.65	5.9 ± 1.1	40	3.92-8.44	13.1 ± 1.3	40	9.76-16.8
SL5	1.41 ± 0.40	34	0.51-2.30	9.0 ± 3.1	35	5.12-19.7	11.15 ± 0.85	35	9.09-12.5
SAB	1.49 ± 0.35	40	0.45-2.21	10.9 ± 1.8	40	7.54-16.0	23.5 ± 4.2	40	10.3-40.2
Promedio	1.39 ± 0.39	197	0.45-2.82	9.5 ± 4.3	198	3.92-29.4	14.5 ± 5.9	198	5.97-55.0
<i>Sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos del Océano Pacífico Norte</i>									
METOX1	1.22 ± 0.23	20	0.82-1.63	6.6 ± 1.1	20	4.73-8.05	23.6 ± 1.1	20	22.0-25.6
SCB	4.39 ± 0.24	30	3.75-4.77	7.02 ± 0.97	30	5.27-9.14	19.67 ± 0.92	30	15.6-20.8
SCLB	7.79 ± 0.68	39	6.32-9.06	7.4 ± 6.4	39	3.89-46.1	20.4 ± 1.3	39	14.1-22.3
SPB	3.01 ± 0.33	28	2.30-3.70	7.2 ± 1.1	28	5.66-9.81	23.6 ± 2.3	28	15.7-25.9
Promedio	4.7 ± 2.5	117	0.82-9.06	7.1 ± 3.8	117	3.89-46.1	21.6 ± 2.3	117	14.1-25.9
<i>Sedimentos óxicos</i>									
GoM	1.34 ± 0.39	699	0.54-2.75	4.2 ± 2.7	683	<0.01-29	21.6 ± 4.4	738	1.44-45.6
PE	12.4 ± 1.5	21	9.10-14.6	10.8 ± 5.1	21	6.47-23.8	24.0 ± 1.3	21	21.6-25.9
METOX2	3.01 ± 0.25	25	2.61-3.39	5.3 ± 1.1	25	3.59-7.43	23.3 ± 1.1	25	20.1-24.6
METOX3	6.94 ± 0.60	24	4.97-7.62	5.4 ± 1.2	24	4.20-8.66	21.44 ± 0.70	23	20.0-22.8
Promedio	1.9 ± 2.1	769	0.54-14.6	4.5 ± 2.9	753	<0.01-29	21.7 ± 4.3	807	1.44-45.6
<i>Turbiditas del Golfo de México</i>									
X1-31	1.02 ± 0.23	10	0.66-1.41	4.3 ± 1.6	13	2.16-7.12	14.8 ± 1.4	13	11.9-16.7
X1-33	0.68 ± 0.13	08	0.50-0.84	2.3 ± 1.2	14	0.37-3.99	16.9 ± 7.5	14	12.7-40.4
X2-10	1.05 ± 0.48	04	0.53-1.67	3.69 ± 0.95	04	2.49-4.52	18.9 ± 1.7	04	16.6-20.5
X2-24	1.60 ± 0.41	07	1.18-2.62	1.2 ± 1.1	04	0.18-2.78	15.2 ± 1.9	07	11.5-16.9
X3-44	0.99 ± 0.24	06	0.54-1.27	3.90 ± 0.90	06	2.99-5.56	17.9 ± 1.4	06	15.9-20.1
X3-47	0.89 ± 0.19	11	0.58-1.10	2.9 ± 1.7	11	0.43-6.93	15.6 ± 1.3	12	15.1-18.5
Promedio	1.02 ± 0.38	46	0.50-2.26	3.1 ± 1.6	52	0.18-7.12	16.4 ± 3.8	52	11.5-40.4
<i>Sistema hipersalino de Guerrero Negro</i>									
F1	0.60 ± 0.11	17	0.31-0.74	3.9 ± 2.7	17	1.32-8.78	9.0 ± 3.9	17	1.17-18.7
F2	0.40 ± 0.23	17	0.23-1.22	3.0 ± 1.8	17	0.67-6.31	5.5 ± 3.7	17	2.37-14.1
F3	0.364 ± 0.079	23	0.24-0.60	9.0 ± 5.2	23	3.17-25.0	4.2 ± 1.3	23	2.44-6.43
F4M	0.49 ± 0.16	05	0.31-0.73	9.3 ± 5.8	05	4.07-17.9	8.88 ± 0.93	05	7.84-9.91
F4S	0.44 ± 0.23	13	0.13-0.79	3.2 ± 3.9	13	0.17-14.5	9.3 ± 2.1	13	6.71-13.7
F5M	0.25 ± 0.10	05	0.10-0.35	42 ± 30	05	6.71-78.3	4.8 ± 2.1	05	2.09-7.41
F5S	0.15 ± 0.10	12	0.06-0.44	7.2 ± 10	12	0.06-34.7	2.2 ± 1.6	12	0.67-5.58
F6M	0.38 ± 0.21	05	0.11-0.63	18 ± 17	05	0.01-36.5	2.8 ± 3.6	05	0.20-7.92
F6S	0.47 ± 0.11	13	0.21-0.65	1.9 ± 1.0	13	0.85-4.63	15.7 ± 5.3	13	0.49-20.7
Promedio	0.41 ± 0.19	110	0.06-1.22	8 ± 12	110	0.01-78.3	7.0 ± 5.0	110	0.20-20.7

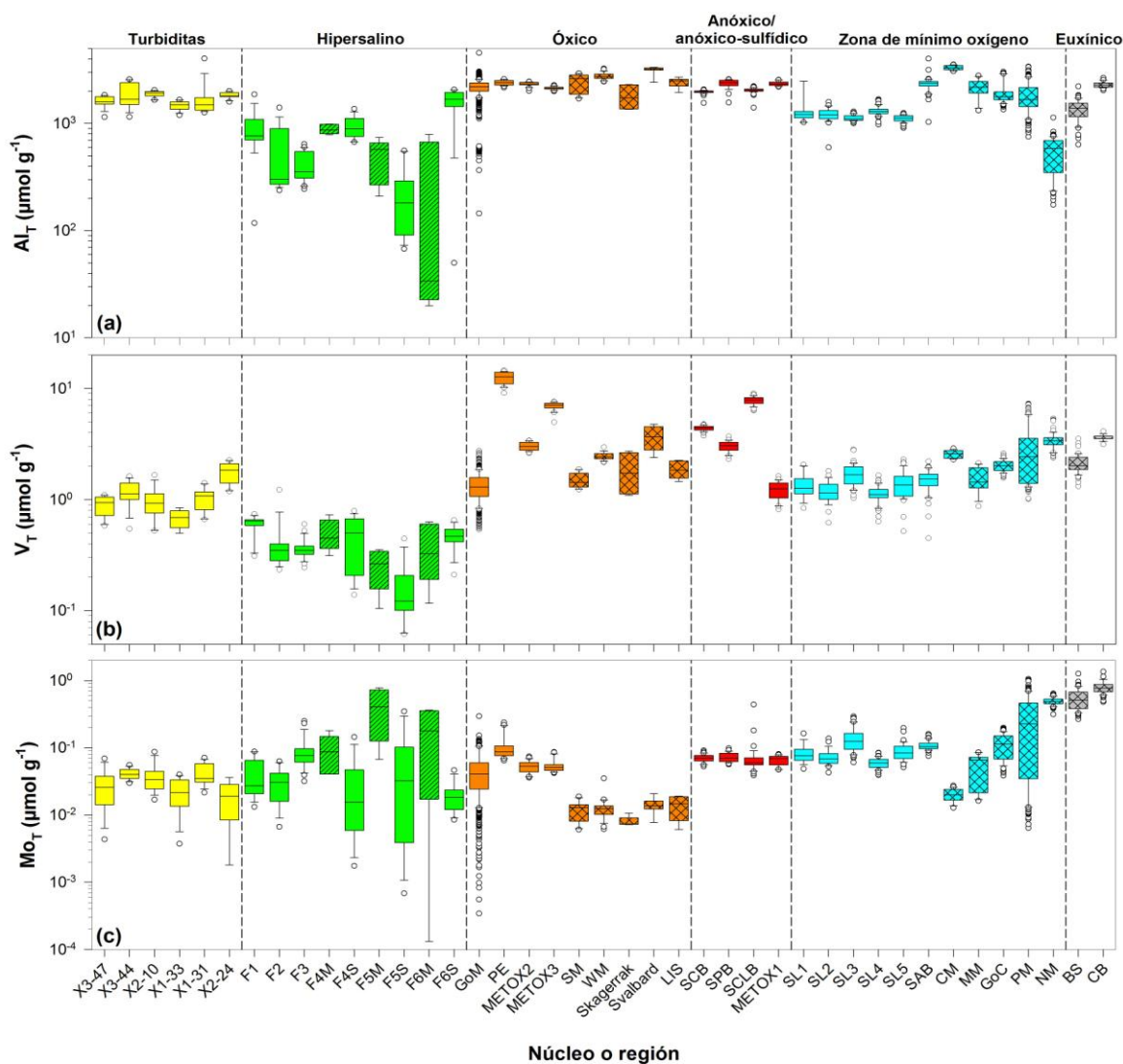


Figura 4.1. Figura de cajas y bigotes de las concentraciones totales de (a) aluminio (Al_T), (b) vanadio (V_T), y (c) molibdeno (Mo_T) agrupados por tipo de ambiente o depósito sedimentario: (1) turbiditas, (2) hipersalinos, (3) óxicos, (4) anóxicos/anóxico-sulfídicos, (5) zona de mínimo oxígeno (OMZ), y (6) euxínicos. Cajas no achuradas y achuradas del ambiente hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. Cajas no achuradas y doble achuradas de los ambientes de las zonas de mínimo oxígeno y euxínicas corresponden a valores de sedimentos de ambientes tomados de [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#), con excepción de SM (margen de Senegal), WM (margen de Washington), Skagerrak, Svalbard, LIS (Long Island Sound), CM (margen de Chile), MM (margen de México), GoC (Golfo de California), PM (margen de Perú), NM (margen de Namibia), BS (Mar Negro) y CB (cuenca Cariaco). Para descripción de los sitios anteriormente mencionados, ver [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Los círculos blancos representan los valores extremos (outliers).

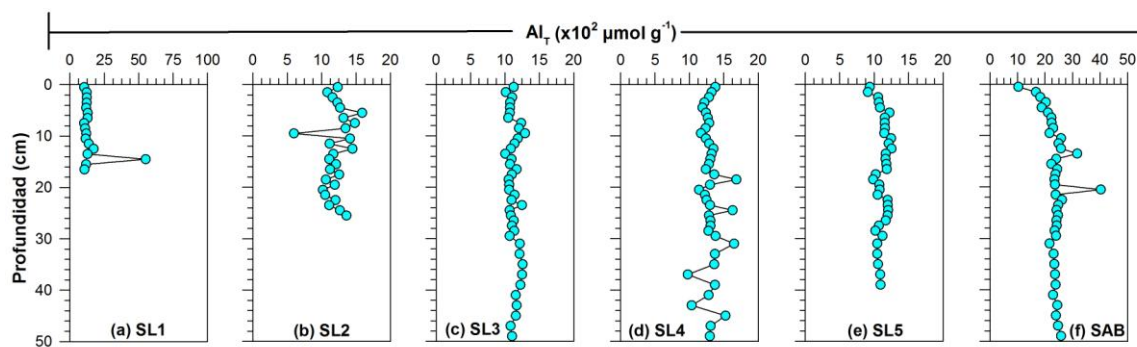


Figura 4.2. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en la zona de mínimo de oxígeno que incluye a las cuencas (a-e) San Lázaro (SL1 a SL5) y, (f) San Blas (SAB). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

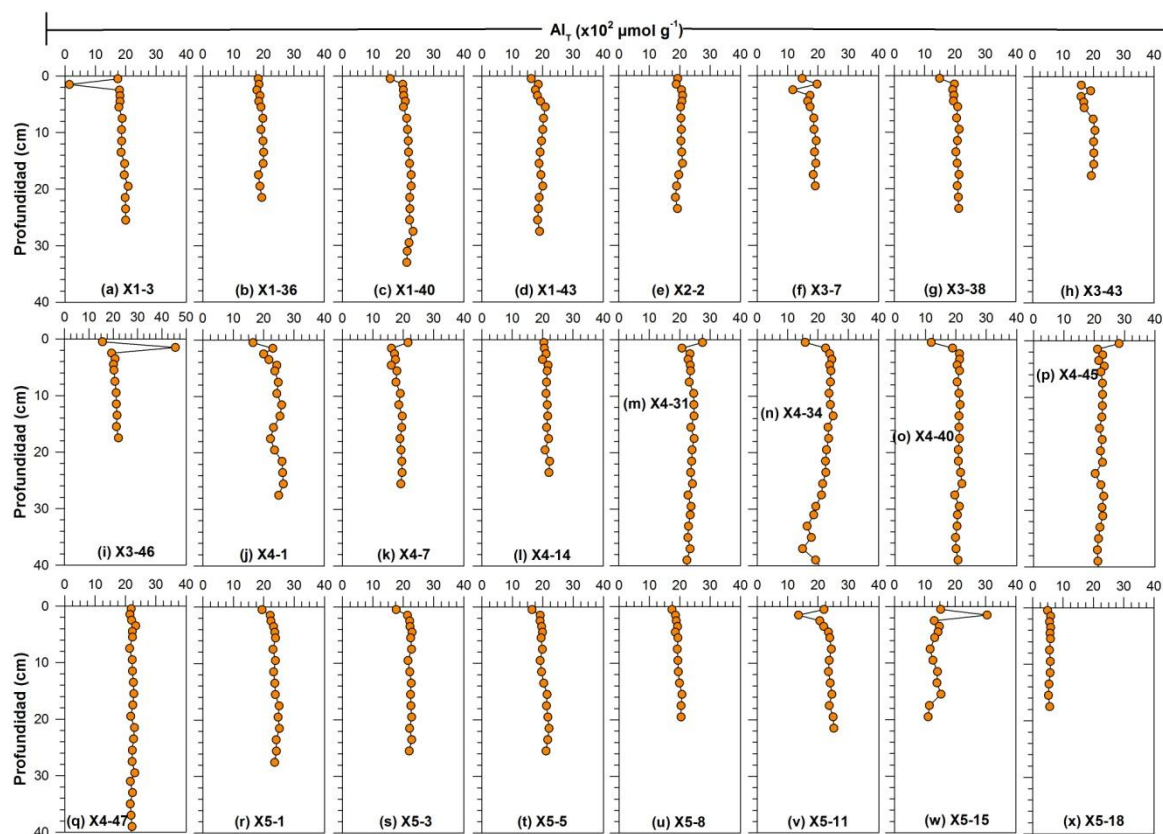


Figura 4.3. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos óxicos del Golfo de México (X1-3 a X5-18). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

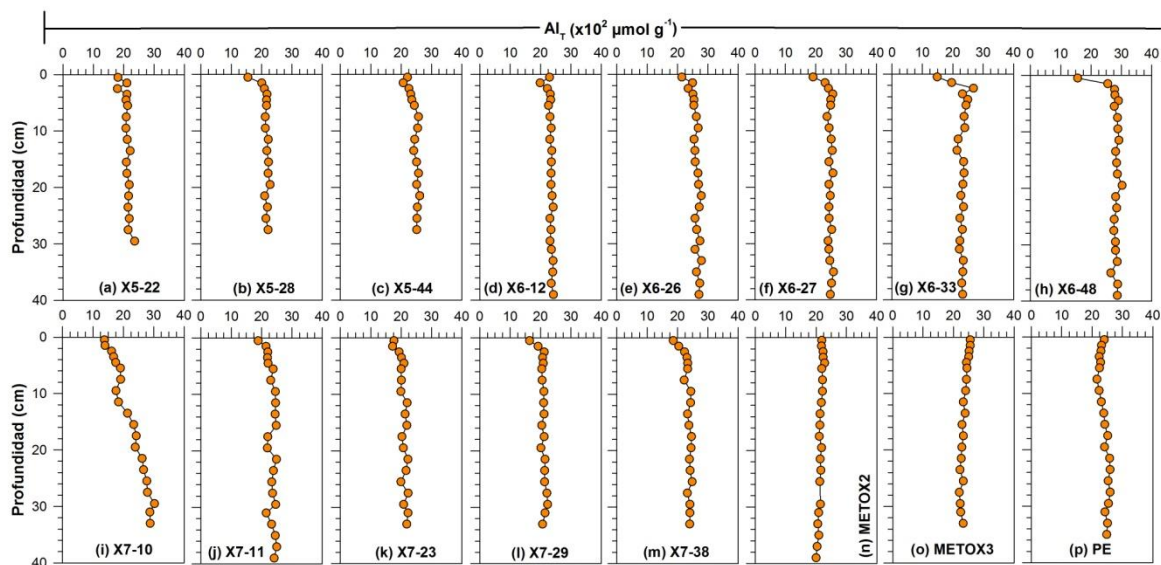


Figura 4.4. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos óxicos que comprenden a: (a-m) Golfo de México (X5-22 a X7-38), (n-o) plataforma continental de Baja California (METOX2-3) y, (p) Patton Escarpment (PE). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

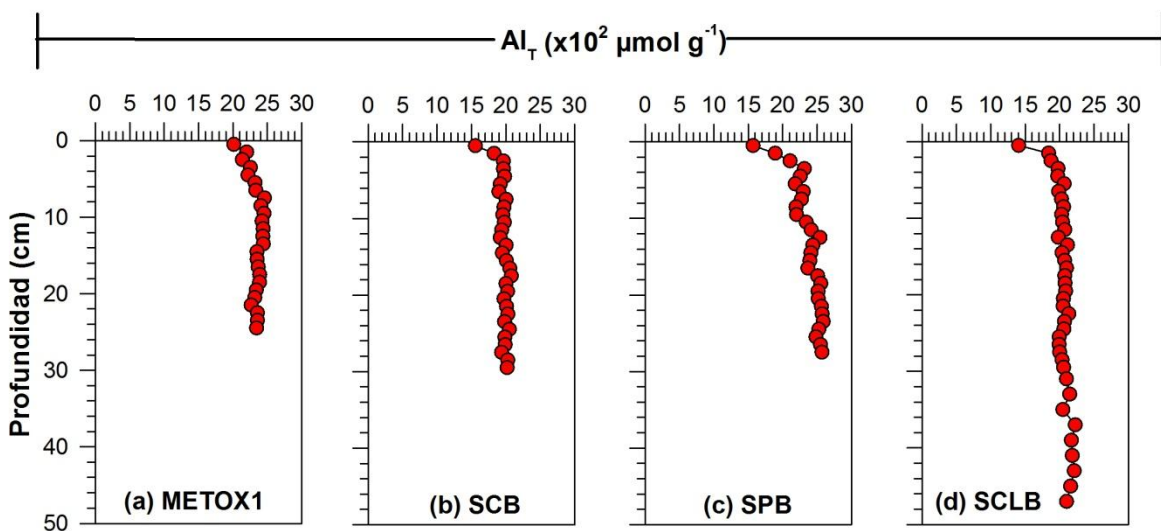


Figura 4.5. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos que incluyen (a) el cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1), y las cuencas de la Frontera Continental de California: (b) Santa Catalina (SCB), (c) San Pedro (SPB) y, (d) San Clemente (SCLB). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

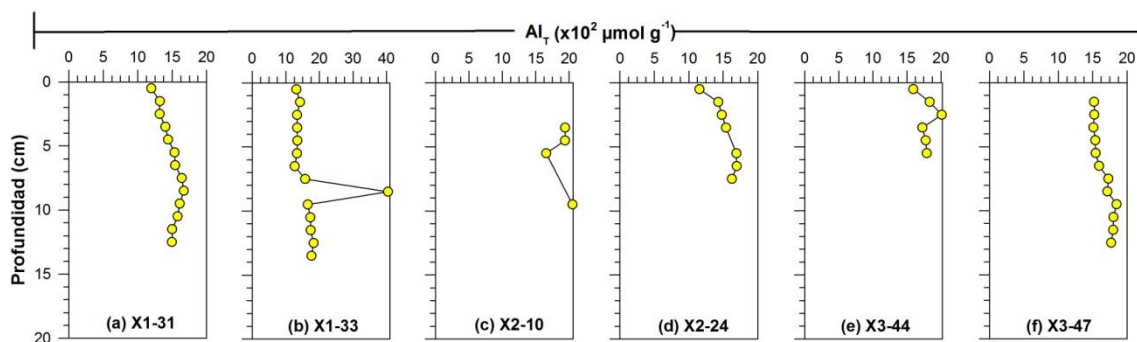


Figura 4.6. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para las turbiditas del Golfo de México. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

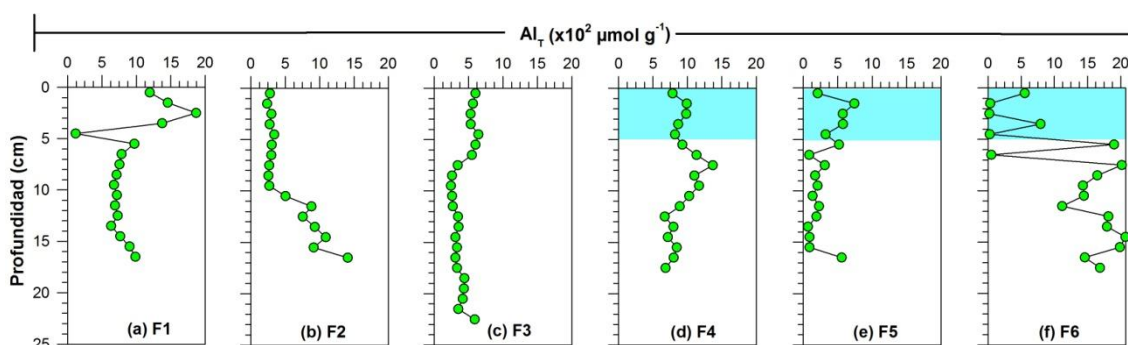


Figura 4.7. Concentraciones totales de aluminio (Al_T) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). La franja azul representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

4.4.2. Concentraciones totales de vanadio

Los perfiles sedimentarios de V en los núcleos recolectados en la OMZ de manera general no mostraron grandes variaciones con la profundidad del sedimento (e.g., [Figuras 4.8a - 4.8f](#)), ya que su concentración promedio de $1.39 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 197$; [Tabla 4.1](#)) presentó una desviación estándar relativa (DER) de 28% y un intervalo de variación de $1.13 \pm 0.21 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL4) a $1.71 \pm 0.41 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL3). Estos sedimentos presentaron mínimos y máximos subsuperficiales ocasionales producto posiblemente de variaciones en la zona de influencia de la OMZ (e.g., [Figura 4.8a, c, e](#)). El rango de concentraciones de V observado en este ambiente sedimentario es similar al reportado por [Brumsack \(1989\)](#) para la cuenca de Guaymas en el Golfo de California (1.6 a $2.6 \mu\text{mol g}^{-1}$) y por [Nameroff et al. \(2002\)](#) para el margen occidental de México (0.87 a $2.1 \mu\text{mol g}^{-1}$).

¹), ambas OMZs localizadas en el Pacífico Norte. Sin embargo, el intervalo de variación observado en nuestras muestras es generalmente menor al reportado para las OMZs localizadas en el Pacífico Sur, como es el caso del margen de Perú (2.4 a 7.3 $\mu\text{mol g}^{-1}$; [Scholz et al., 2011](#); [Böning et al., 2004](#)) y la localizada en el Atlántico Sur (margen de Namibia; 2.4 a 5.4 $\mu\text{mol g}^{-1}$; [Borchers et al., 2005](#)). El valor promedio de V para la OMZ ($1.39 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$) fue de los más elevados observados en este estudio, únicamente por debajo de los sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos y óxicos ($4.7 \pm 2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $1.9 \pm 2.1 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; [Tabla 4.1](#); [Figura 4.1b](#)). Estos resultados son congruentes con lo reportado en el [Capítulo 3](#) de este trabajo, en donde se demuestra que los valores elevados de V reactivos observados en estos ambientes sedimentarios son consecuencia de su incorporación a la mackinawita en ambientes reducidos (cuencas CCB, METOX1 y OMZ) y a oxihidróxidos de Fe y Mn en ambientes óxicos (GoM, PE, METOX2 y METOX3).

Las concentraciones de V ([Figura 4.1b](#)) para los núcleos localizados en las cuencas CCB y METOX1 generalmente no variaron mucho con respecto a la profundidad del sedimento (e.g., [Figura 4.9a-4.9d](#)). En algunos casos se presentó una disminución progresiva hacia las zonas más profundas del perfil (e.g., [Figura 4.9b, c, d](#)), la cual podría ser explicada por la remoción de V de la mackinawita conforme es gradualmente transformada a pirita (e.g., [Suits y Arthur, 2000](#); [Kraal et al., 2012](#)). Los sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos mostraron un intervalo de variación de $1.22 \pm 0.23 \mu\text{mol g}^{-1}$ (METOX1) a $7.79 \pm 0.68 \mu\text{mol g}^{-1}$ (SCLB), con un promedio general de $4.7 \pm 2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ([Tabla 4.1](#)). Este valor promedio fue el más elevado medido para todos los ambientes considerados en este estudio ([Figura 4.1b](#), [Tabla 4.1](#)), el cual es similar a los reportados para otros ambientes anóxicos/anóxicos-sulfídicos, como Cuenca Cariaco ($3.62 \pm 0.21 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Piper y Dean, 2002](#)) y Mar Negro ($3.1 \pm 1.8 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Ravizza et al., 1991](#)). Sin embargo, nuestro valor promedio es mayor al reportado para la Bahía de Florida ($1.14 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Caccia et al., 2003](#)), en donde los procesos de resuspensión producen sedimentos parcialmente anóxicos, con una capa superficial óxica y sedimento anóxico subyacente ([Zhang et al., 2004](#)).

Por otro lado, las concentraciones de V de los núcleos recolectados en los ambientes óxicos (METOX2, METOX3, PE y GoM; [Figura 4.10-4.16](#)) generalmente permanecieron constantes a medida que aumentaba la profundidad del sedimento. Este comportamiento ha sido observado anteriormente en el GoM con las fracciones reactivas de elementos como el Fe y el V ([Capítulos 2 y 3](#)), ya que en este tipo de ambientes sedimentarios óxicos profundos (>966 m) las bajas y poco reactivas concentraciones de materia orgánica producen aumentos importantes en la profundidad de penetración del oxígeno molecular en el agua intersticial de los sedimentos (e.g., [Fischer et al., 2009](#); [D'Hondt et al., 2015](#)). De esta manera, sería entonces razonable esperar que en ambientes óxicos el V se encuentre preferencialmente asociado a fracciones particuladas óxicas como los oxihidróxidos de Fe y Mn, tanto en la columna de agua como en el sedimento. El promedio general de la concentración de V en los ambientes óxicos fue $1.9 \pm 2.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 769$; [Tabla 4.1](#); [Figura 4.1b](#)) con un intervalo de variación de $1.34 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$ (GoM) a $12.4 \pm 1.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ (PE). El valor promedio de todos los ambientes óxicos es similar al reportado por [Morford y Emerson \(1999\)](#) para sedimentos de ambientes similares provenientes de los márgenes continentales de Senegal ($1.50 \pm 0.22 \mu\text{mol g}^{-1}$) y la costa del estado de Washington en USA ($2.45 \pm 0.19 \mu\text{mol g}^{-1}$). Para el caso de las turbiditas del GoM, estos depósitos sedimentarios presentaron un intervalo de variación de $0.68 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-33) a $1.60 \pm 0.41 \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-24) con un valor promedio de $1.02 \pm 0.38 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 46$; [Tabla 4.1](#); [Figura 4.1b](#)). Es interesante observar que este depósito sedimentario mostró un intervalo de concentraciones muy similar al del resto del GoM ([Figura 4.1b](#)), así como perfiles sedimentarios que generalmente no variaron mucho con respecto a la profundidad del sedimento (e.g., [Figuras 4.17a, b, f](#)).

El GNHS presentó el valor promedio de V ($0.41 \pm 0.19 \mu\text{mol g}^{-1}$; $n = 110$; [Tabla 4.1](#); [Figura 4.1b](#)) más bajo de todos los ambientes sedimentarios considerados en este estudio, con un intervalo de variación de $0.15 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F5S) a $0.60 \pm 0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F1). Los perfiles sedimentarios de este ambiente presentaron máximos subsuperficiales ([Figuras 4.18d, e, f](#)), lo cual es particularmente interesante ya que parecen estar asociados a la presencia de

tapetes microbianos. Además, el comportamiento mostrado en los perfiles de V es muy similar al observado en los perfiles de V_{HCl} (Figura 3.11d, e, f; Capítulo 3), lo cual sugiere que las fases minerales asociadas a esta fracción juegan un papel importante en relación a la fracción total.

Finalmente, los ambientes considerados en este estudio siguieron el siguiente orden de concentración promedio de V total: sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos ($4.7 \pm 2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$) > sedimentos óxicos ($1.9 \pm 2.1 \mu\text{mol g}^{-1}$) > OMZ ($1.39 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$) $\approx$ turbiditas ($1.02 \pm 0.38 \mu\text{mol g}^{-1}$) > GNHS ($0.41 \pm 0.19 \mu\text{mol g}^{-1}$).

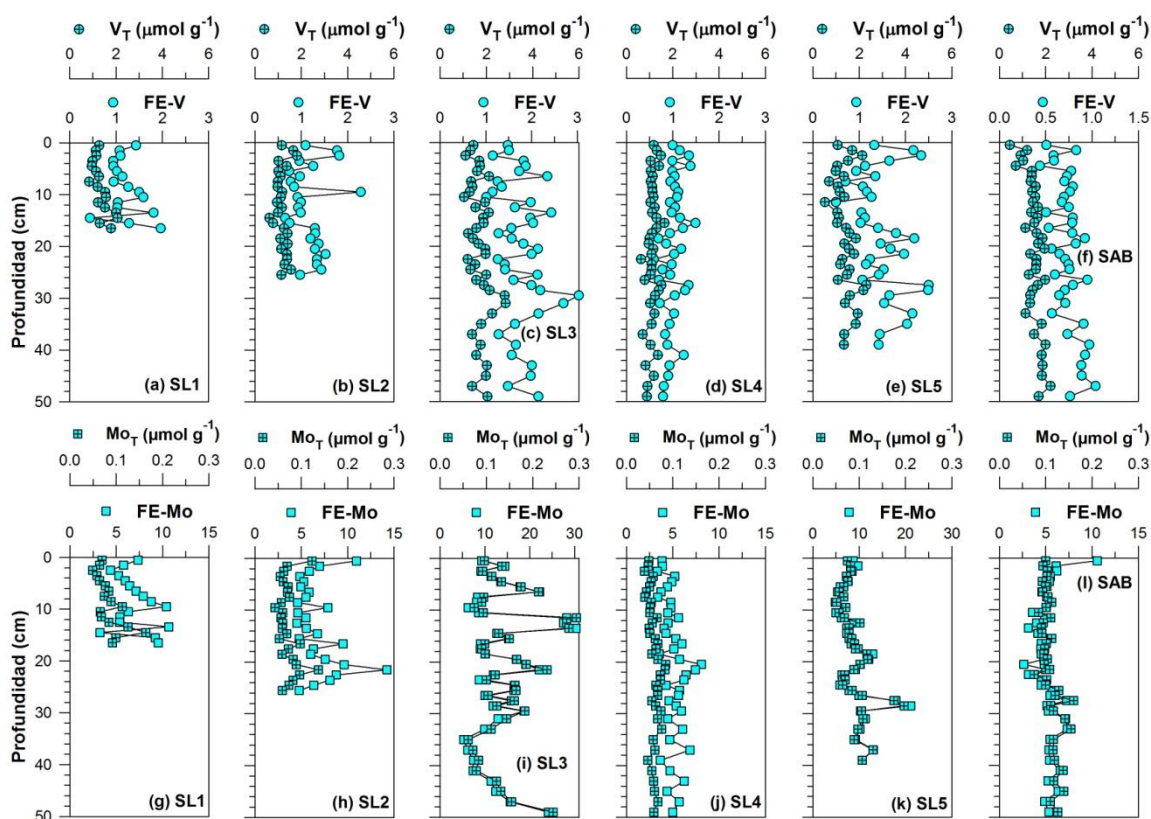


Figura 4.8. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en la zona de mínimo oxígeno: cuencas San Lázaro (SL1 a SL5) y San Blas (SAB). Abreviaturas de los núcleos como en la Tabla 3.1.

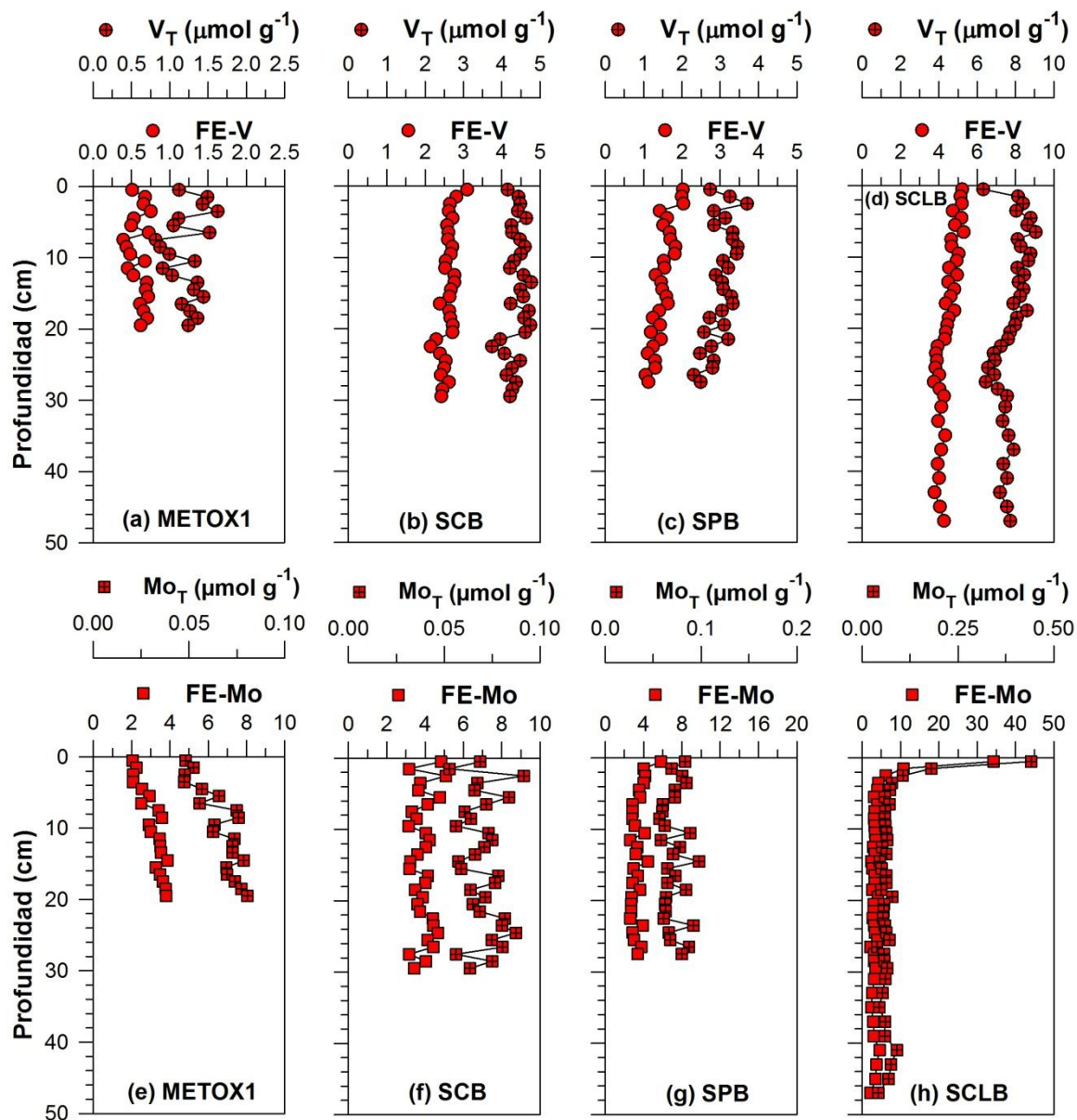


Figura 4.9. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en las cuencas Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB) y en el cañón de la Bahía de Todos Santos (METOX1). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

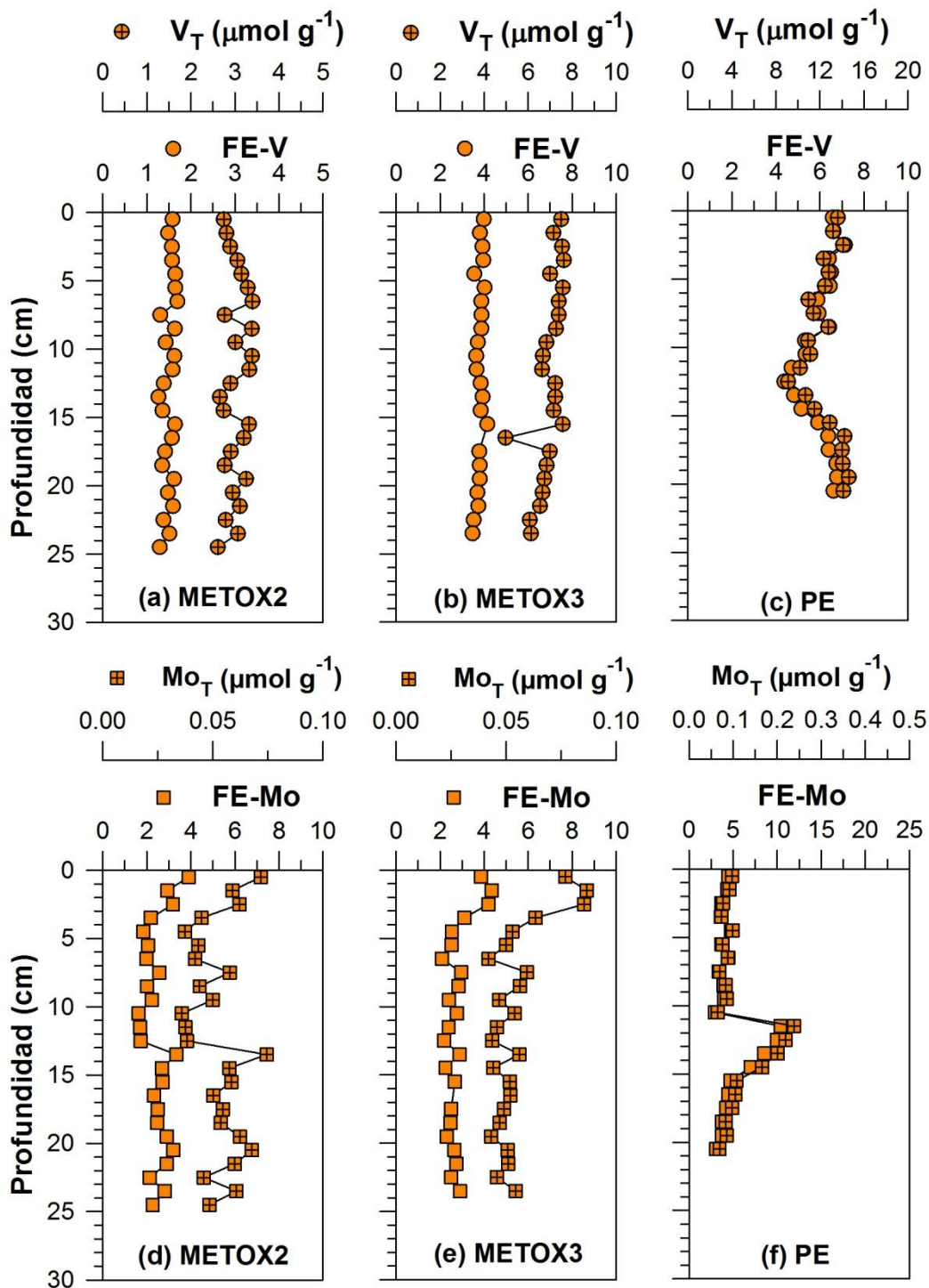


Figura 4.10. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos óxicos que comprenden a la plataforma continental de Baja California (METOX2, METOX3) y Patton Escarpment (PE). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

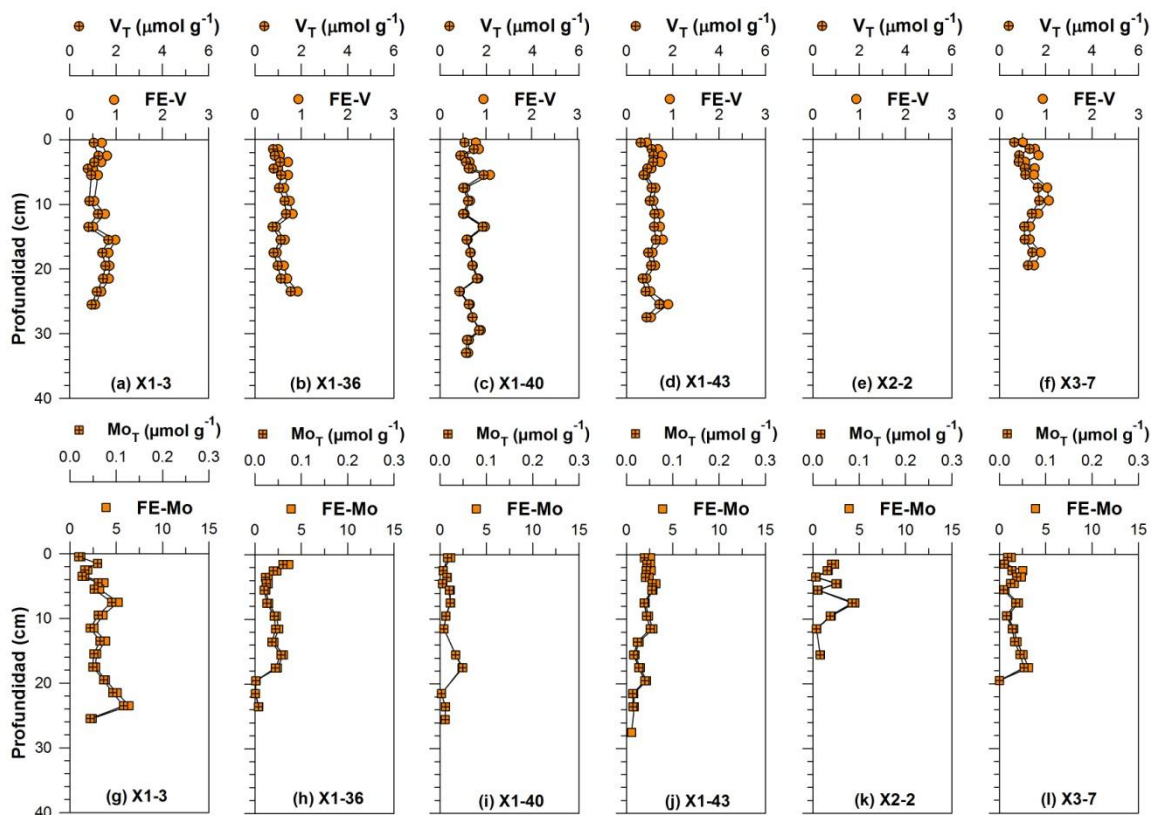


Figura 4.11. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X1-3 a X3-7). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

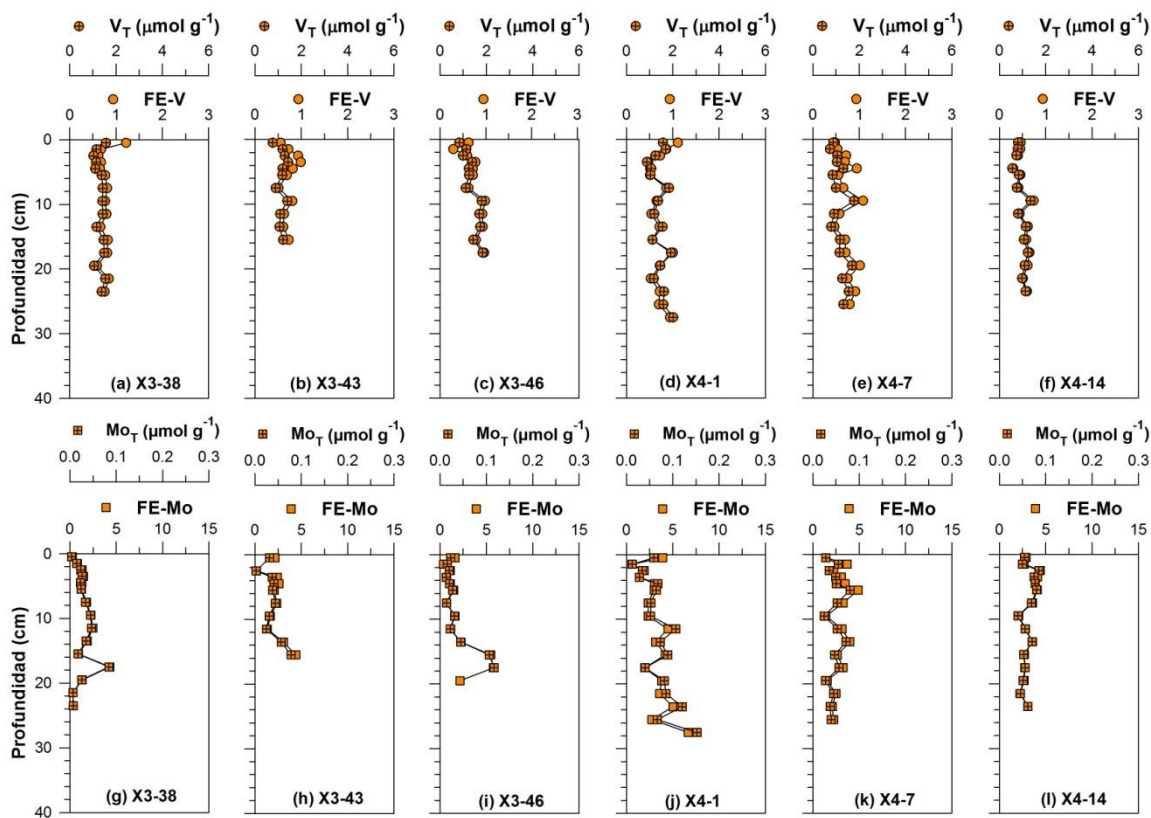


Figura 4.12. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X3-38 a X4-14). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

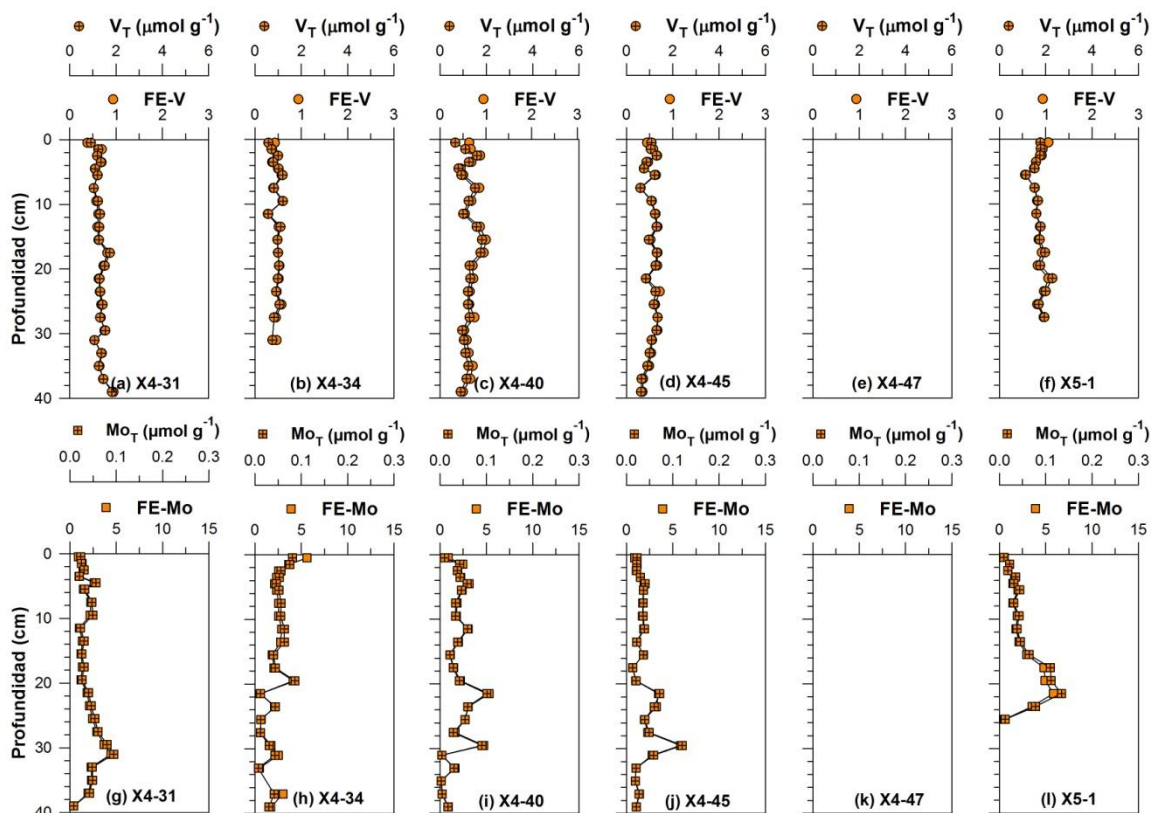


Figura 4.13. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X4-31 a X5-1). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

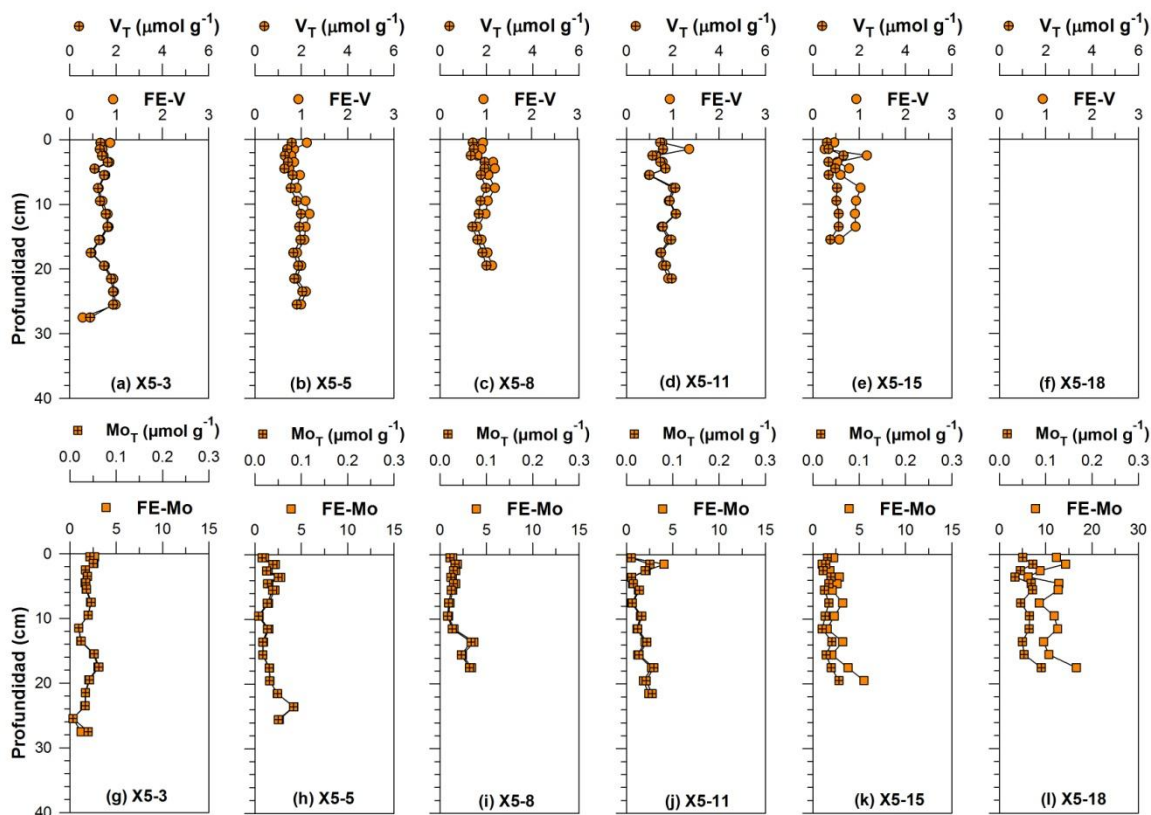


Figura 4.14. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los núcleos recolectados en sedimentos óxicos del Golfo de México (X5-3 a X5-18). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

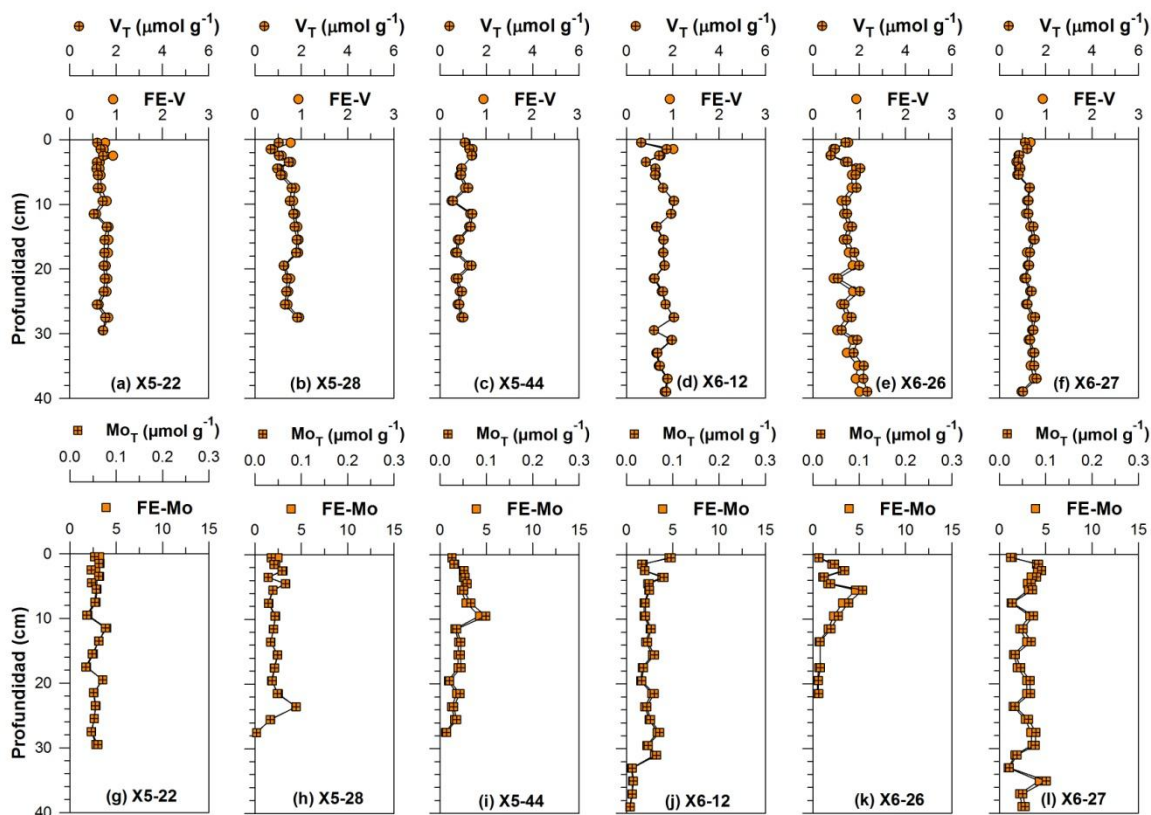


Figura 4.15. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X5-22 a X6-27). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

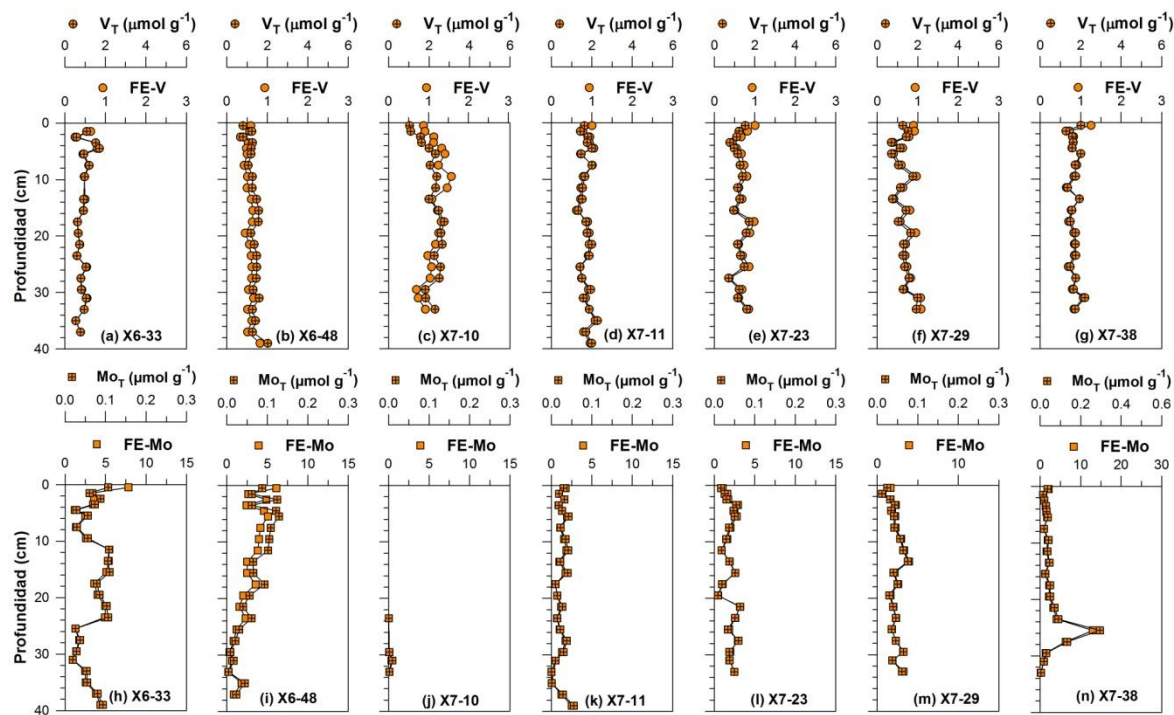


Figura 4.16. Concentraciones totales de vanadio (V_T), molibdeno (Mo_T) y sus respectivos factores de enriquecimiento (FE-V y FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos óxicos del Golfo de México (X6-33 a X7-38). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

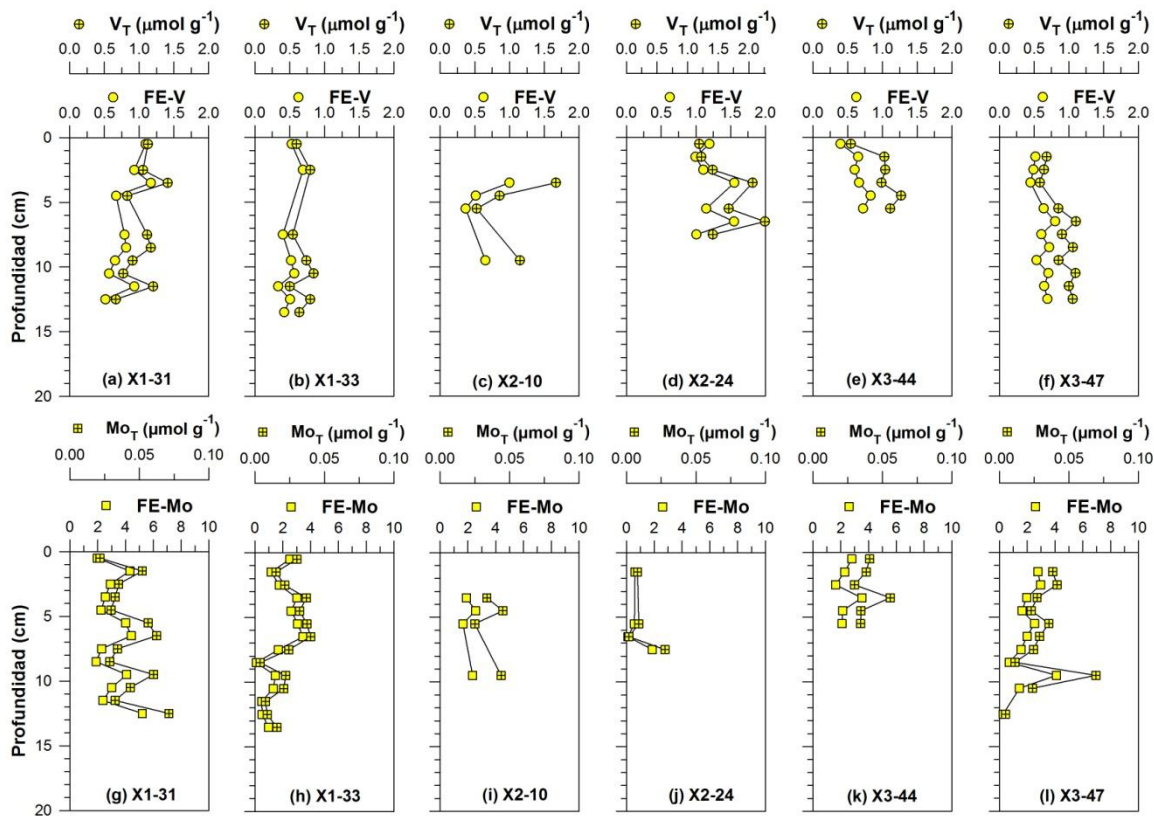


Figura 4.17. Concentraciones totales de V (V_T), Mo (Mo_T) y factores de enriquecimiento de V (FE-V) y Mo (FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para las turbiditas del Golfo de México. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

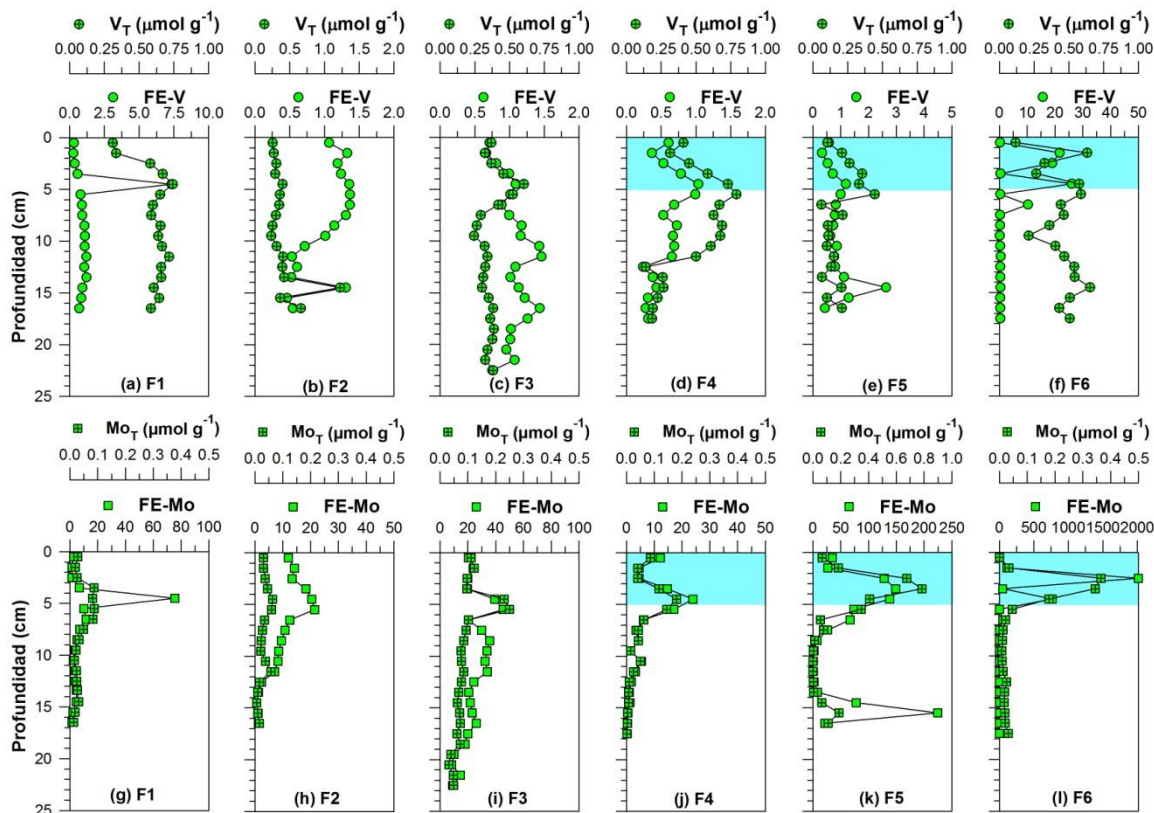


Figura 4.18. Concentraciones totales de V (V_T), Mo (Mo_T) y factores de enriquecimiento de V (FE-V) y Mo (FE-Mo) en función de la profundidad del sedimento para los sedimentos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (F1 a F6). La franja azul representa el grosor del tapete microbiano. Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#).

4.4.3. Factores de enriquecimiento de vanadio

Los sedimentos de la OMZ mostraron un valor promedio de FE-V de 1.23 ± 0.50 ($n = 197$; [Tabla 4.2](#)), el cual se encuentra dentro de la zona de normalidad definida anteriormente como $0.5 \leq \text{FE-V} \leq 2$. Este ambiente presentó concentraciones relativamente constantes conforme la profundidad del perfil aumentó ([Figura 4.8](#)). El único núcleo de la OMZ que en promedio presentó empobrecimiento fue SAB, con un valor de 0.73 ± 0.14 ($n = 40$), mientras que el valor máximo estuvo asociado al núcleo SL3 (1.77 ± 0.43). El valor promedio de FE-V obtenido en este estudio ([Figura 4.19a](#)) es similar al calculado para las OMZs del Golfo de California (1.71 ± 0.19 ; [Brumsack, 1989](#)) y del margen occidental de México (1.32 ± 0.24 ; [Nameroff et al., 2002](#)), así como para ambientes euxínicos como el Mar Negro (1.44 ± 0.36 ; [Lüschen, 2004](#)) y la Cuenca

de Cariaco (1.42 ± 0.16 ; Piper y Dean, 2002). Bennett y Canfield (2020) sugieren que los enriquecimientos de V en estos ambientes sedimentarios se encuentran asociados a flujos elevados de ciertas fases sólidas reactivas (e.g., oxihidróxidos de Fe). Sin embargo, como se menciona en el Capítulo 3, la fase sólida reactiva responsable del enriquecimiento de V es en realidad la mackinawita.

Por otro lado, los perfiles de los FE-V de las cuencas CCB y METOX1 (e.g., Figura 4.9) siguieron de manera general el mismo comportamiento que las concentraciones de vanadio total (V_T), disminuyendo ligeramente conforme la profundidad del sedimento aumentó. La única excepción fue el núcleo METOX1, el cual no presentó mucha variabilidad con respecto a la profundidad y siempre presentó valores de FE-V < 2 (Figura 4.9a). El ambiente sedimentario anóxico/anóxico-sulfídico tuvo un valor promedio de FE-V de 2.6 ± 1.5 ($n = 117$; Tabla 4.2), con un intervalo de variación de 0.60 ± 0.11 (METOX1) a 4.44 ± 0.46 (SCLB). Este último valor promedio fue el mayor obtenido para todo el ambiente sedimentario anóxico/anóxico-sulfídico considerado en este estudio y de los pocos que mostraron estar ligeramente enriquecidos en V (Figura 4.19a).

Como cabría esperar en base a la constancia en las concentraciones de Al, los perfiles del FE-V de los sedimentos óxicos siguieron esencialmente el mismo comportamiento que los de sus concentraciones totales, permaneciendo casi constantes con el aumento en la profundidad del sedimento (Figura 4.10-4.16). Este ambiente presentó un promedio general de FE-V de 1.0 ± 1.0 ($n = 768$; Tabla 4.2; Figura 4.19a), con la región profunda del GoM mostrando el menor valor promedio (0.71 ± 0.22 ; $n = 699$; Tabla 4.2; Figura 4.19) de este ambiente sedimentario. Este valor es similar al reportado para los sedimentos óxicos profundos (3700 m) del Mar de Japón (0.47 ± 0.29 ; Crusius et al., 1996), mientras que el resto de los núcleos correspondientes al ambiente óxico estuvieron en el intervalo 1.50 ± 0.13 (METOX2) a 6.02 ± 0.77 (PE). De manera general este ambiente mostró estar dentro la zona de normalidad definida en este trabajo, con enriquecimientos de V que variaron entre 0.5 y 2.0. Es interesante observar que METOX-2 y PE fueron de los pocos núcleos de entre todos los analizados que mostraron enriquecimientos (FE-V > 2.0), aunque sus perfiles sedimentarios

mostraron esencialmente el mismo comportamiento que el resto de los núcleos recolectados en los ambientes óxicos ([Figura 4.10](#)). Para el caso de los núcleos recolectados bajo la influencia de las turbiditas del GoM, sus perfiles sedimentarios fueron similares a los mostrados por los núcleos del ambiente óxico, con valores de FE-V que no variaron mucho con la profundidad del sedimento ([Figura 4.17](#)). El valor promedio de FE-V para las turbiditas (0.75 ± 0.27 ; $n = 68$; [Tabla 4.2](#); [Figura 4.19a](#)) fue similar al calculado para el resto del GoM (0.71 ± 0.22), con un intervalo de variación de 0.49 ± 0.11 (X1-33) a 1.14 ± 0.22 (X2-24) ([Tabla 4.2](#)). De manera similar a lo observado para el GoM, los depósitos turbidíticos no mostraron enriquecimientos de V ([Figura 4.19a](#)), sin embargo, se pudieron observar empobrecimientos en algunas secciones de los perfiles de estos núcleos.

Los perfiles de FE-V para el GNHS mostraron la presencia de máximos subsuperficiales, los cuales estuvieron asociados a la interfase tapete microbiano/sedimento (F4, F5 y F6; [Figuras 4.18](#)), mientras que el resto de los perfiles mostraron leves variaciones con respecto a la profundidad. Estos máximos también se pueden observar en los núcleos sedimentarios estudiados por [Valdivieso-Ojeda \(2009\)](#), tanto en los sedimentos recolectados en las fosas de evaporación del GNHS como en los de Laguna Figueroa. De manera general, los resultados obtenidos en este estudio mostraron un intervalo de variación de 0.53 ± 0.22 (F4S) a 13 ± 12 (F6), con un promedio general de 1.5 ± 3.7 ($n = 110$) ([Tabla 4.2](#); [Figura 4.19a](#)). Los valores de este ambiente generalmente no estuvieron ni enriquecidos ni empobrecidos, destacando únicamente el caso del núcleo F6, el cual presentó un amplio intervalo de variación de FE-V (0.17-26.0; [Figura 4.18f](#)).

Finalmente, los resultados obtenidos para los diferentes ambientes sedimentarios indican que el orden de los FE-V promedio sería el siguiente ([Tabla 4.2](#)): sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos (2.6 ± 1.5) > GNHS (1.5 ± 3.7) $\approx$ OMZ (1.23 ± 0.50) > sedimentos óxicos (1.0 ± 1.0) > turbiditas (0.75 ± 0.27).

Tabla 4.2. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n), intervalo de los factores de enriquecimiento de V (FE-V) y relaciones V/Al ($\mu\text{g g}^{-1}/\%$) para cada uno de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio.

Estación	FE-V			V/Al ($\mu\text{g g}^{-1}/\%$)		
	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango
<i>Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte</i>						
SL1	1.20 ± 0.36	17	0.43-1.96	19.6 ± 5.9	17	7.09-31.9
SL2	1.18 ± 0.37	26	0.64-2.28	19.2 ± 6.1	26	10.5-37.1
SL3	1.77 ± 0.43	40	1.01-3.03	28.7 ± 7.1	40	16.4-49.3
SL4	1.01 ± 0.20	40	0.59-1.49	16.4 ± 3.3	40	9.61-24.3
SL5	1.49 ± 0.49	34	0.49-2.50	24.3 ± 8.1	34	8.09-40.6
SAB	0.73 ± 0.14	40	0.43-1.03	11.9 ± 2.3	40	7.10-16.9
<i>Promedio</i>	1.23 ± 0.50	197	0.43-3.03	20.0 ± 8.2	197	7.09-49.3
<i>Sedimentos anóxicos y anóxico-sulfídicos del Océano Pacífico Norte</i>						
METOX1	0.60 ± 0.11	20	0.39-0.75	9.8 ± 1.8	20	6.41-12.2
SCB	2.59 ± 0.17	30	2.14-3.10	42.2 ± 2.9	30	38.8-50.4
SCLB	4.44 ± 0.46	39	3.74-5.29	72.2 ± 7.5	39	60.8-86.1
SPB	1.50 ± 0.27	28	1.05-2.04	24.4 ± 4.4	28	17.1-33.1
<i>Promedio</i>	2.6 ± 1.5	117	0.39-5.29	42 ± 24	117	6.41-86.1
<i>Sedimentos óxicos</i>						
GoM	0.71 ± 0.22	699	0.25-2.79	11.6 ± 3.6	699	4.10-45.3
PE	6.02 ± 0.77	21	4.39-7.13	98 ± 12	21	71.3-115
METOX2	1.50 ± 0.13	25	1.26-1.69	24.4 ± 2.1	25	20.6-27.5
METOX3	3.81 ± 0.16	23	3.46-4.14	67.9 ± 2.7	23	56.4-67.3
<i>Promedio</i>	1.0 ± 1.0	768	0.25-7.13	15 ± 16	768	4.10-115
<i>Turbiditas del Golfo de México</i>						
X1-31	0.81 ± 0.22	10	0.51-1.17	13.2 ± 3.5	10	8.37-18.9
X1-33	0.49 ± 0.11	08	0.33-0.69	8.0 ± 1.8	08	5.41-11.2
X2-10	0.59 ± 0.18	13	0.32-0.99	9.5 ± 2.9	13	5.28-16.2
X2-24	1.14 ± 0.22	13	0.91-1.55	18.5 ± 3.6	13	14.8-25.3
X3-44	0.73 ± 0.17	12	0.39-1.05	11.9 ± 2.8	12	6.48-17.0
X3-47	0.65 ± 0.15	12	0.45-1.00	10.5 ± 4.5	12	7.27-16.2
<i>Promedio</i>	0.75 ± 0.27	68	0.32-1.55	12.2 ± 4.5	68	5.28-25.3
<i>Sistema hipersalino de Guerrero Negro</i>						
F1	1.2 ± 1.6	17	0.26-7.33	19 ± 26	17	4.33-119
F2	1.00 ± 0.35	17	0.46-1.36	16.3 ± 5.7	17	7.49-22.2
F3	1.05 ± 0.21	23	0.66-1.45	17.2 ± 3.5	23	10.7-23.7
F4M	0.66 ± 0.25	05	0.37-1.03	10.8 ± 4.1	05	5.97-16.8
F4S	0.53 ± 0.22	13	0.24-0.99	8.6 ± 3.7	13	3.90-16.1
F5M	0.66 ± 0.32	05	0.32-1.19	10.8 ± 5.2	05	5.33-19.3
F5S	0.98 ± 0.56	12	0.43-2.63	16.1 ± 9.1	12	7.06-42.8
F6M	13 ± 12	05	0.24-26.0	218 ± 199	05	3.95-423
F6S	1.1 ± 2.8	13	0.17-10.3	18 ± 45	13	2.78-167
<i>Promedio</i>	1.5 ± 3.7	110	0.17-26.0	24 ± 60	110	2.78-423

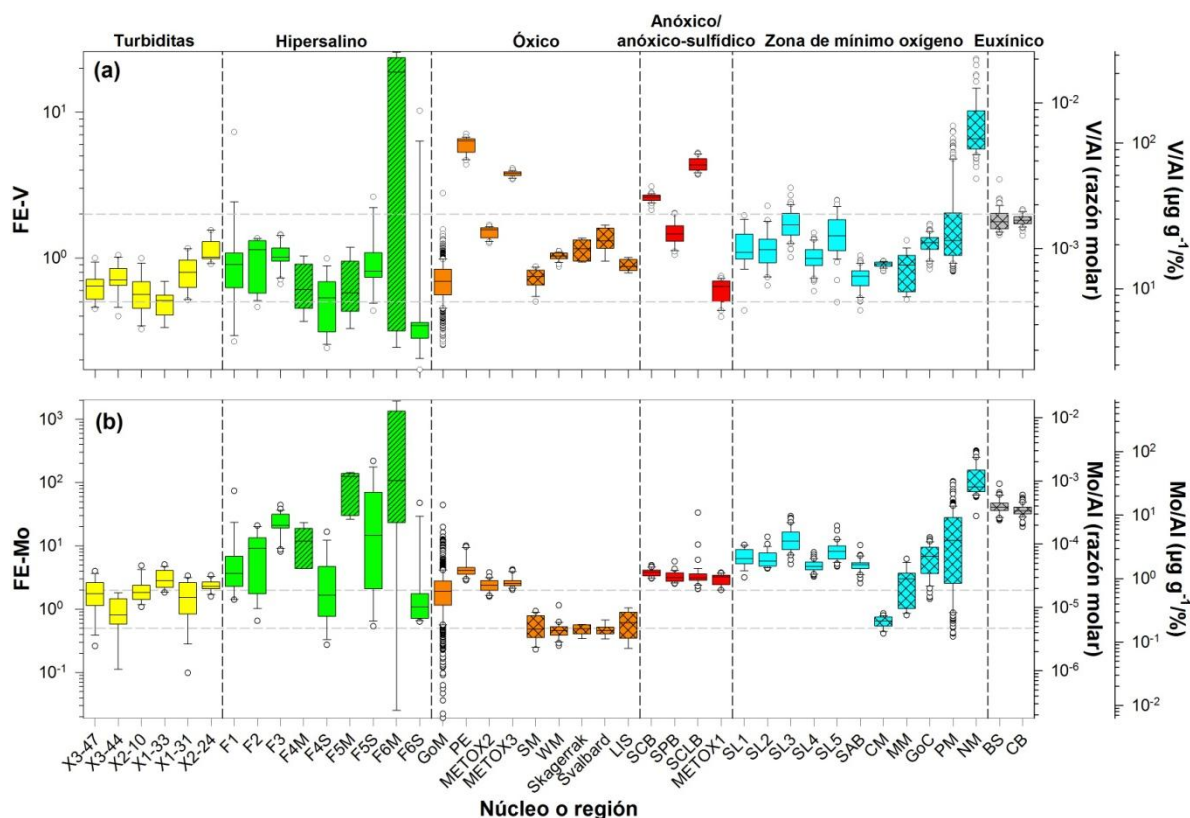


Figura 4.19. Figura de cajas y bigotes de (a) razones V/Al y factor de enriquecimiento de V (FE-V), y (b) razones Mo/Al y factor de enriquecimiento de Mo (FE-Mo). Los valores fueron agrupados en base a los siguientes tipos de ambientes o depósitos sedimentarios: (1) turbiditas, (2) hipersalinos, (3) óxicos, (4) anóxicos/anóxicos-sulfídicos, (5) zona de mínimo oxígeno, y (6) euxínicos. Cajas no achuradas y achuradas del ambiente hipersalino corresponden a valores de sedimentos (S) y tapetes microbianos (M), respectivamente. Cajas no achuradas y doble achuradas de los ambientes anóxicos/anóxicos-sulfídicos, zona de mínimo oxígeno y euxínicos corresponden a valores reportados por [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Abreviaturas de los núcleos como en la [Tabla 3.1](#), excepto SM (margen de Senegal), WM (margen de Washington), Skagerrak, Svalbard, LIS (Long Island Sound), CM (margen de Chile), MM (margen de México), GoC (Golfo de California), PM (margen de Perú), NM (margen de Namibia), BS (Mar Negro) y CB (Cuenca Cariaco). Para descripción de los sitios anteriormente mencionados, ver [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Los círculos blancos representan los valores anormales o extremos (outliers). Las líneas grises discontinuas representan los límites de la zona de “normalidad” ($0.5 \leq FE-Me \leq 2$) de los factores de enriquecimiento de metales traza (Me) propuesta por [Huerta-Díaz et al. \(2011\)](#). De esta manera, se considerará como enriquecido o empobrecido cualquier valor que sea >2 o <0.5 .

4.4.4. Concentraciones totales de molibdeno

El Mo en la OMZ presentó un intervalo de variación de $(5.9 \pm 1.1) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL4) a $(14.0 \pm 5.9) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (SL3), con una concentración promedio de $(9.5 \pm 4.3) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 198$) ([Tabla 4.1](#)). Este valor promedio fue el más elevado obtenido para todos los ambientes sedimentarios considerados en este

estudio (Tabla 4.1; Figura 4.1c). Además, es similar al valor de $(11.3 \pm 4.5) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ reportado para la OMZ localizada en el Golfo de California (Brumsack, 1989), pero menor a los de $(55 \pm 19) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ y $(80 \pm 18) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ reportados para los ambientes euxínicos del Mar Negro (Lüschen, 2004) y Cuenca Cariaco (Piper y Dean, 2002), respectivamente. La elevada concentración promedio encontrada en la OMZ fortalece la idea de que los ambientes reducidos, como la OMZ, son especialmente importantes en la remoción de Mo (e.g., Bennett y Canfield, 2020).

Los perfiles sedimentarios de Mo en la OMZ (Figura 4.8) muestran que de manera general los valores se mantienen constantes conforme la profundidad del sedimento aumenta, con algunas variaciones menores que fluctúan alrededor de un valor promedio. Este comportamiento es producto muy posiblemente de la ausencia de cambios en las condiciones reductoras a lo largo de todo el perfil (e.g., Figura 4.8h, j, l).

De manera similar a la OMZ, los núcleos recolectados bajo condiciones anóxicas/anóxicas-sulfídicas presentaron concentraciones elevadas de Mo, con un valor promedio de $(7.1 \pm 3.8) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 117$) y con un intervalo de variación de $(6.6 \pm 1.1) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (METOX1) a $(7.4 \pm 6.4) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (SCB) (Tabla 4.1). El valor promedio de este ambiente, además de ser similar a los valores encontrados en las OMZs (e.g., Tabla 4.1; Golfo de California; Brumsack, 1989), también es similar al reportado por Nameroff et al. (2002) para el margen subóxico occidental de México $(5.3 \pm 2.7) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$.

Los perfiles sedimentarios del ambiente anóxico/anóxico-sulfídico exhiben tres distintos comportamientos: (1) los valores se mantienen constantes conforme la profundidad del sedimento se incrementa (e.g., SCB, SPB; Figura 4.9f, g), (2) las concentraciones aumentan progresivamente conforme se incrementa la profundidad en el perfil (e.g., METOX1; Figura 4.3e), y (3) los valores disminuyen abruptamente en los primeros centímetros del perfil para posteriormente mantenerse constantes conforme aumenta la profundidad en el sedimento (e.g., SCLB; Figura 4.3h). En el primer caso, la ausencia de cambios muy posiblemente es el resultado de la presencia de condiciones reductoras a lo largo de toda la

columna sedimentaria considerada, como ya fue reportado por [McManus et al. \(2006\)](#). De esta manera, las condiciones reductoras encontradas en estos sedimentos promueven la formación relativamente constante de pirita a lo largo de todo el perfil y, por consiguiente, de Mo asociado a este mineral. A diferencia del comportamiento anterior, en el segundo caso es posible que las condiciones reductoras se incrementen con la profundidad, como lo sugiere la similitud entre los perfiles de Mo_T ([Figura 4.3e](#)) y Fe_{pyr} ([Figura 3.5](#); [Capítulo 3](#)). De esta manera, la formación de cantidades cada vez más importantes de pirita con el aumento en la profundidad produciría también una incorporación gradual de Mo a este mineral diagenético. El comportamiento (3) ya ha sido reportado anteriormente por [Siebert et al. \(2006\)](#) para la SCLB, quienes plantearon que el Mn reducido por procesos de diagénesis de la materia orgánica se difunde desde la zona anóxica-sulfídica profunda hacia la columna de agua óxica presente en la zona superficial del sedimento, en donde el Mn es re-precipitado como óxido de Mn. Es durante este proceso de re-precipitación que se produce un enriquecimiento de Mo asociado a estos óxidos.

Los sedimentos recolectados bajo condiciones óxicas (GoM, METOX2, METOX3 y PE) presentaron concentraciones promedio de $(4.5 \pm 2.9) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 753$) con un intervalo de variación de $(2.6 \pm 1.5) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (X3-7) a $(10.8 \pm 5.1) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (PE) ([Tabla 4.1](#)). Este rango de concentraciones para los sedimentos óxicos es mayor a los valores que [Bennet y Canfield \(2020\)](#) reportaron para sedimentos más someros que estos autores consideraron como óxicos (Skagerrak, Long Island Sound y Svalbard), con concentraciones de $(0.80 \pm 0.15) \times 10^{-2}$, $(1.37 \pm 0.54) \times 10^{-2}$ y $(1.41 \pm 0.38) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Sin embargo, una cantidad considerable de muestras principalmente del GoM coinciden con el rango de concentraciones reportadas para Skagerrak, Long Island Sound y Svalbard (e.g., [Figura 4.1c](#)). El valor promedio de $(3.1 \pm 1.6) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n = 52$) para Mo encontrado en los sedimentos óxicos es muy similar al obtenido para las turbiditas, las cuales presentaron un intervalo de variación de $(1.2 \pm 1.1) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (X2-24) a $(4.3 \pm 1.6) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (X1-31) ([Tabla 4.1](#)). De manera general, los sedimentos óxicos y las turbiditas fueron los ambientes que

presentaron las concentraciones más bajas de Mo de todos los ambientes considerados en este estudio ([Figura 4.1c](#)).

Como se explicó anteriormente para el caso del V, así como en los [Capítulos 2 y 3](#) para el caso de las fracciones reactivas de Fe y V, la elevada penetración del oxígeno molecular en el agua intersticial de los sedimentos produce que las concentraciones de Mo permanezcan generalmente constantes a medida que la profundidad en el sedimento aumenta, como se puede observar en las [Figuras 4.10-4.16](#). Esta constancia en los valores de molibdeno total (Mo_T) encontrada en ambientes sedimentarios profundos (>966 m) son producto de su incorporación en fases minerales óxicas (e.g., principalmente óxidos de manganeso), ya que las bajas concentraciones y poca reactividad de la materia orgánica presente en estos ambientes promueven aumentos en la profundidad de penetración del oxígeno molecular (p. ej., [Fischer et al., 2009](#); [D'Hondt et al., 2015](#)) y por lo tanto la prevalencia de condiciones óxicas. Esto se puede observar en la baja DER encontrada en el GoM (64%), PE (51%) y en los núcleos METOX1 y METOX2 (19% y 22%, respectivamente). La relativamente baja variabilidad observada para los sedimentos óxicos también puede ser observada para el caso de los sedimentos influenciados por eventos turbidíticos ([Figura 4.17](#)), ya que su DER fue de 52% (e.g., [Tabla 4.1](#)).

Los sedimentos recolectados en el GNHS presentaron un intervalo de variación de $(1.9 \pm 1.0) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (F6S) a $(42 \pm 30) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ (F5M), con una concentración promedio de $(8 \pm 12) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ ([Tabla 4.1](#)). Este intervalo de variación es similar al de $(0.66 \pm 0.23) \times 10^{-2}$ a $(29.2 \pm 7.1) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ reportado por [Valdivieso-Ojeda \(2009\)](#) para las mismas fosas de evaporación. Es interesante observar que el GNHS fue el ambiente que presentó la mayor variabilidad de Mo ([Figura 4.1c](#)), con valores de DER en el rango 52% (F6S) a 140% (F5S). Esta gran variabilidad se ve reflejada en los perfiles sedimentarios de este ambiente ([Figura 4.18](#)), en donde destacan máximos subsuperficiales, comúnmente observados entre los 3 y 7 cm de profundidad del sedimento en todos los núcleos ([Figura 4.18](#)). Para el caso de los núcleos F4, F5 y F6, estos máximos están asociados a la zona de los primeros 5 cm en donde se encuentran

los tapetes microbianos. Estos máximos ya han sido reportados anteriormente por [Valdivieso-Ojeda \(2009\)](#), principalmente para las fosas de evaporación 5 y 6, en donde las concentraciones Mo presentaban un máximo subsuperficial localizado a los 3.5 cm de profundidad. Sin embargo, para el caso de los núcleos F1, F2 y F3 no se descarta la presencia de comunidades microbianas en los sedimentos que pudieran producir estos máximos, aunque con menor intensidad, tema que se discutirá con mayor detalle en secciones posteriores.

Finalmente, se puede resumir el orden de abundancia de Mo_T en los ambientes sedimentarios de la siguiente manera (en $\mu\text{mol g}^{-1}$): OMZ ($[9.5 \pm 4.3] \times 10^{-2}$) > GNHS ($[7.5 \pm 11.8] \times 10^{-2}$) $\approx$ sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos ($[7.1 \pm 3.8] \times 10^{-2}$) > sedimentos óxicos ($[4.5 \pm 2.9] \times 10^{-2}$) $\approx$ turbiditas ($[3.1 \pm 1.6] \times 10^{-2}$).

4.4.5. Factores de enriquecimiento de molibdeno

Los factores de enriquecimiento de Mo (FE-Mo) en la OMZ presentaron un valor promedio de 7.9 ± 4.7 ($n = 198$) con un intervalo de variación de 5.1 ± 1.1 (SL4) a 13.8 ± 6.3 (SL3) ([Tabla 4.3](#)). Este valor promedio fue el más elevado de nuestros ambientes sedimentarios, únicamente por debajo de los núcleos localizados en el GNHS (45 ± 205 ; [Tabla 4.3](#)), el cual es un ambiente complejo considerando las condiciones de hipersalinidad y la presencia de tapetes microbianos, condiciones que serán explicadas en más detalle en las secciones posteriores. El valor promedio de la OMZ (7.9 ± 4.7) fue similar al reportado para la plataforma continental de Guaymas en el Golfo de California (7.0 ± 3.4 ; [Brumsack, 1989](#)), la cual también está localizada en la OMZ del Océano Pacífico Norte.

De manera similar a los núcleos recolectados en la OMZ, los sedimentos en los ambientes anóxicos/anóxicos-sulfídicos mostraron estar siempre enriquecidos, como se puede ver en su valor promedio de 3.8 ± 3.0 ($n = 117$; [Figura 4.19b](#)) y su intervalo de variación de 3.08 ± 0.62 (METOX1) a 4.3 ± 5.1 (SCLB) ([Tabla 4.3](#)). El valor promedio de FE-Mo encontrado en este ambiente es similar al de 6.6 ± 2.1 reportado por [Shimmield y Price \(1986\)](#) para sedimentos hemipelágicos subóxicos

cercanos a las costas de Baja California, México. Sin embargo, los FE-Mo de sedimentos bajo condiciones anóxicas/anóxicas-sulfídicas son mucho menores a los que se esperaría encontrar en cuencas euxínicas en donde las condiciones anóxicas-sulfídicas (y la producción de pirita) se presentan desde la columna de agua, como es el caso del Mar Negro (49 ± 33 ; Brumsack, 1989) y Cuenca Cariaco (38.1 ± 8.9 ; Piper y Dean, 2002) (Figura 4.19b). Los perfiles sedimentarios de FE-Mo del ambiente anóxico/anóxico-sulfídico mostraron comportamientos similares a los de sus concentraciones totales, descritas anteriormente en la Sección 4.4.3 de este capítulo, debido principalmente a la constancia en las concentraciones de Al en este ambiente sedimentario.

Los sedimentos recolectados bajo condiciones óxicas (GoM, METOX2, METOX3 y PE) y en depósitos turbidíticos presentaron factores de enriquecimiento similares con valores de FE-Mo promedio de 2.6 ± 2.7 ($n = 751$) y 2.1 ± 1.1 ($n = 73$), respectivamente (Tabla 4.3). Los ambientes óxicos presentaron un intervalo de variación de 2.48 ± 0.57 (METOX2) a 4.9 ± 2.2 (PE), mientras que los depósitos turbidíticos tuvieron valores en el intervalo 0.99 ± 0.56 (X2-24) a 3.2 ± 1.1 (X1-31) (Tabla 4.3). Los FE-Mo encontrados en los sedimentos profundos óxicos (GoM y PE) mostraron estar de ligeramente a bastante enriquecidos (2.5 ± 2.8 y 4.9 ± 2.2 , respectivamente; Tabla 4.3), además de ser muy similares a los valores reportados por Crusius et al. (1996) para sedimentos óxicos profundos del Mar de Japón (1.5 ± 2.5 ; 3700 m de profundidad del agua). Sin embargo, nuestro valor promedio es mayor al FE-Mo reportado para ambientes someros óxicos cercanos a la costa y con mayores aportes terrígenos, como sería el caso de los reportados por Morford y Emerson (1999) en los márgenes continentales de Senegal (0.56 ± 0.24) y el estado de Washington, USA (0.57 ± 0.48).

Los perfiles sedimentarios de los ambientes óxicos y depósitos turbidíticos generalmente siguen el mismo comportamiento que el de sus respectivas concentraciones totales (Figura 4.10-4.16 y Figura 4.17) como consecuencia de la constancia en sus valores de Al (Figuras 4.3-4.4 y 4.6). De esta manera, tanto los perfiles de FE-Mo del ambiente óxico como el de las turbiditas se mantienen relativamente constantes con el aumento de la profundidad del sedimento. Esto se

puede observar si consideramos que los sedimentos óxicos presentaron un intervalo de DER de 21% a 112%, mientras que las turbiditas tuvieron valores de 20% a 65%.

El valor promedio del factor de enriquecimiento de Mo (45 ± 205 ; $n = 110$; Tabla 4.3, Figura 4.19b) para los núcleos recolectados en el GNHS fue el mayor encontrado en este estudio. Asimismo, los valores de FE-Mo tuvieron el intervalo de variación más amplio de entre todos los otros ambientes estudiados (Tabla 4.3, Figura 4.19b), con valores de 3.6 ± 4.5 (F4S) a $(5.8 \pm 8.6) \times 10^2$ (F6M). Este amplio intervalo de variación también se ve reflejado en el comportamiento de los factores de enriquecimiento en función de la profundidad del sedimento (Figura 4.18), sobre todo en la porción de los núcleos influenciados por los tapetes microbianos (e.g., Figura 4.18j, k, l). Finalmente, los ambientes considerados en este estudio siguieron el siguiente orden de valores promedio de FE-Mo: GNHS (45 ± 205) > OMZ (7.9 ± 4.7) > sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos (3.8 ± 3.0) > sedimentos óxicos (2.6 ± 2.7) > turbiditas (2.1 ± 1.1).

Tabla 4.3. Promedios (± 1 desviación estándar), número de valores considerados (n), intervalo de los factores de enriquecimiento de Mo (FE-Mo) y relaciones Mo/Al ($\mu\text{g g}^{-1}/\%$) para cada uno de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio.

Estación	FE-Mo			Mo/Al ($\mu\text{g g}^{-1}/\%$)		
	Promedio	n	Rango	Promedio	n	Rango
<i>Zona de mínimo de oxígeno del Océano Pacífico Norte</i>						
SL1	7.0 ± 2.1	17	3.25-10.6	2.27 ± 0.69	17	1.05-3.46
SL2	6.7 ± 2.3	26	4.50-14.2	2.19 ± 0.75	26	1.46-4.63
SL3	13.8 ± 6.3	40	5.28-30.3	4.5 ± 2.1	40	1.71-9.85
SL4	5.1 ± 1.1	40	3.34-8.11	1.64 ± 0.35	40	1.09-2.63
SL5	9.0 ± 3.4	35	4.84-21.2	24.3 ± 8.1		8.09-40.6
SAB	5.3 ± 1.3	40	2.63-10.6	1.71 ± 0.43	40	0.85-3.43
<i>Promedio</i>	7.9 ± 4.7	198	2.63-30.3	2.6 ± 1.5	198	0.85-9.85
<i>Sedimentos anóxicos y anóxico-sulfídicos del Océano Pacífico Norte</i>						
METOX1	3.08 ± 0.62	20	2.06-3.86	0.99 ± 0.20	20	0.66-1.26
SCB	3.91 ± 0.54	30	3.13-5.09	1.27 ± 0.17	30	1.01-1.65
SCLB	4.3 ± 5.1	39	2.13-34.3	1.4 ± 1.6	39	1.38-11.1
SPB	3.39 ± 0.71	28	2.59-5.80	1.10 ± 0.23	28	0.84-1.88
<i>Promedio</i>	3.8 ± 3.0	117	2.06-34.3	1.22 ± 0.98	117	0.66-11.1
<i>Sedimentos óxicos</i>						
GoM	2.5 ± 2.8	682	0.020-45.4	0.80 ± 0.90	682	<0.01-15
PE	4.9 ± 2.2	21	2.92-10.4	1.59 ± 0.70	21	0.95-3.37
METOX2	2.48 ± 0.57	25	1.62-3.89	0.81 ± 0.19	25	0.52-1.27
METOX3	2.78 ± 0.59	23	2.07-4.34	0.90 ± 0.19	23	0.67-1.41
<i>Promedio</i>	2.6 ± 2.7	751	0.020-45.4	0.83 ± 0.88	751	<0.01-15
<i>Turbiditas del Golfo de México</i>						
X1-31	3.2 ± 1.1	13	1.88-5.21	1.03 ± 0.36	13	0.61-1.69
X1-33	1.7 ± 1.1	14	0.10-3.45	0.56 ± 0.34	14	0.03-1.12
X2-10	2.2 ± 1.0	13	1.11-5.00	0.71 ± 0.34	13	0.36-1.62
X2-24	0.99 ± 0.56	09	0.11-1.87	0.32 ± 0.18	09	0.04-0.61
X3-44	2.47 ± 0.49	12	1.62-3.52	0.80 ± 0.16	12	0.53-1.14
X3-47	1.9 ± 1.1	12	0.27-4.1	0.62 ± 0.34	12	0.08-1.33
<i>Promedio</i>	2.1 ± 1.1	73	0.10-5.21	0.69 ± 0.36	73	0.03-1.69
<i>Sistema hipersalino de Guerrero Negro</i>						
F1	8.7 ± 17.4	17	1.44-75.6	2.8 ± 5.7	17	0.47-24.6
F2	9.6 ± 6.8	17	0.66-21.4	3.1 ± 2.2	17	0.21-6.97
F3	23.9 ± 9.6	23	8.34-45.4	7.8 ± 3.1	23	2.71-14.8
F4M	12.0 ± 8.11	05	4.53-24.0	3.9 ± 2.3	05	1.47-7.80
F4S	3.6 ± 4.5	13	0.28-17.1	1.1 ± 1.5	13	0.09-5.55
F5M	95 ± 59	05	27.1-148	31 ± 19	05	8.81-48.3
F5S	42 ± 64	12	0.55-224	14 ± 20	12	0.18-73.1
F6M	$(5.8 \pm 8.6) \times 10^2$	05	$0.020-20 \times 10^2$	$(1.9 \pm 2.8) \times 10^2$	05	0.00-655
F6S	5 ± 13	13	0.64-48.7	1.6 ± 4.3	13	0.21-15.8
<i>Promedio</i>	45 ± 205	110	$0.020-20 \times 10^2$	15 ± 67	110	0.00-655

4.5. Discusión

En esta sección se discutirán los comportamientos de las concentraciones totales de V y Mo, las de sus concentraciones normalizadas con Al (V/Al y Mo/Al) y las de sus factores de enriquecimiento para cada uno de los ambientes considerados en este estudio. Adicionalmente, se evaluará la validez de utilizar estas concentraciones normalizadas como proxies de condiciones paleo-redox en diferentes ambientes sedimentarios marinos. Finalmente, se calculará y discutirá el tiempo de recambio de aguas profundas en cuencas marina restringidas utilizando la razón molibdeno:carbono orgánico total (Mo/TOC), aplicando este concepto a las cuencas Santa Catalina, San Clemente, San Pedro y San Lázaro.

4.5.1. Concentraciones totales, razones V/Al y factores de enriquecimiento de V

4.5.1.1. Concentraciones totales de V

Las concentraciones de V fueron muy diferentes en cada uno de los ambientes sedimentarios considerados en este estudio (Figura 4.1b, Tabla 4.1), con un intervalo de variación general de $0.15 \pm 0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$ (F5S) a $12.4 \pm 1.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ (PE). Algunos ambientes presentaron poca variabilidad en sus concentraciones (OMZ y, hasta cierto punto, GNHS y los depósitos de turbiditas), mientras que los ambientes con mayor variabilidad fueron los ambientes óxicos y anóxicos/anóxicos-sulfídicos. De manera general, las concentraciones de V de los diferentes ambientes no parecen ser producto únicamente del estado redox presente en sus respectivos sedimentos, ya que ambientes reducidos como la OMZ ($1.39 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$) presentaron concentraciones promedio muy similares a la de los ambientes óxicos ($1.9 \pm 2.1 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Figura 4.1b, Tabla 4.1). Las razones de estas diferencias se discutirán en la siguiente sección.

4.5.1.2. Razones molares V/Al

Las razones de las diferencias entre ambientes y su variabilidad se podrían atribuir principalmente a la abundancia de aluminosilicatos en los sedimentos (Figura 4.1a), ya que una vez que las concentraciones de V se normalizan con Al

(V/Al) utilizando a este elemento como proxy de las concentraciones de aluminosilicatos, las diferencias y variabilidad encontradas anteriormente desaparecen casi en su totalidad (e.g., [Figura 4.19a](#)). Dos ejemplos claros que demuestran que los aluminosilicatos están jugando un papel muy importante en la distribución de las concentraciones de V son los sedimentos del GNHS y los valores reportados por [Borchers et al. \(2005\)](#) para la OMZ de Namibia. En el primer caso, las bajas concentraciones de V ($0.41 \pm 0.19 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Tabla 4.1](#)) son compensadas por las concentraciones de Al que fueron las más bajas encontradas en este estudio ($[7.0 \pm 5.0] \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Tabla 4.1](#)). Los bajos valores de V y Al encontrados en el sedimento de este ambiente son producto de su dilución por carbono orgánico (C_{org} ; $5.3 \pm 4.7 \text{ mmol g}^{-1}$; [Reimer, 2011](#)) producto de la elevada productividad de este ambiente ([Reimer, 2011](#)) y de sus bajos aportes de aluminosilicatos, los cuales muy posiblemente son depositados principalmente por la vía eólica ([De Luna y Rosales-Hoz, 2004](#); [Valdivieso-Ojeda et al., 2021](#)).

En el caso de la OMZ de Namibia, este ambiente presenta concentraciones promedio de V ($3.41 \pm 0.63 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Borchers et al., 2005](#)) mayores que las de las regiones OMZ de este estudio ($1.39 \pm 0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Tabla 4.1](#)) ([Figura 4.1b](#)), pero también presenta bajas concentraciones de Al en sus sedimentos ($[2.3 \pm 2.9] \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$) producto de su dilución por sílice biogénico, lo que produce como consecuencia valores de V/Al muy elevados ($140 \pm 73 \mu\text{g g}^{-1}\%$; [Borchers et al., 2005](#)) ([Figura 4.19a](#)).

4.5.1.3. Factores de enriquecimiento de V

Los valores de FE-V calculados para los diferentes ambientes sedimentarios de este estudio y de otros ambientes sedimentarios reportados en la literatura (e.g., [Brumsack, 1989](#); [Morford y Emerson, 1999](#); [Nameroff et al., 2002](#); [Piper y Dean, 2002](#); [Lüschen, 2004](#); [Böning et al., 2005](#); [Borchers et al., 2005](#); [Böning et al., 2009](#); [Scholz et al., 2011](#); [Bennet y Canfield, 2020](#)), muestran que la gran mayoría de los FE-V se encuentran dentro de la zona de normalidad de enriquecimiento del V ($0.5 \leq \text{FE-V} \leq 2$; [Figura 4.19a](#)). Los únicos ambientes sedimentarios que mostraron enriquecimientos >2 ([Tabla 4.2](#)) fueron los núcleos

SCB (2.59 ± 0.17) y SCLB (4.44 ± 0.46) del ambiente anóxico/anóxico-sulfídico, PE (6.02 ± 0.77) y METOX-3 (3.81 ± 0.16) del ambiente óxico y la Fosa 6 (13 ± 12) del GNHS. Estos enriquecimientos podrían ser producto de la posible asociación del V con diferentes fases minerales, como pirita, mackinawita, materia orgánica, u oxihidróxidos de Fe y Mn. Sin embargo, los enriquecimientos de V asociado a pirita es muy posible que no sean importantes en ninguno de los cinco núcleos mencionados anteriormente, ya que como se demostró en el [Capítulo 3](#) este mineral representó un reservorio poco importante de V en todos los ambientes sedimentarios considerados (DTMP-V promedio: $5.9 \pm 8.9\%$). En el caso de la mackinawita, mineral que tiende a ser abundante en ambientes reducidos ([Lydersen et al., 2001](#); [Vessey, 2019](#); [Vessey y Lindsay, 2020](#); [Capítulo 3](#)), es posible que pudiera haber ocasionado los enriquecimientos observados en SCB, SCLB y en la Fosa 6 del GNHS ([Figura 4.19a](#)). Desafortunadamente, no existen valores reportados de AVS para SCB y SCLB, aunque se han reportado concentraciones elevadas de esta fracción para el caso específico del GNHS ($0.19 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $21 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Huerta-Díaz et al., 2011](#)). Otra posibilidad para el caso de los enriquecimientos de V encontrados en SCB, SCLB y PE es que sean producto de la presencia de concentraciones importantes de oxihidróxidos de Fe, mineral al que se encuentra generalmente asociado este elemento ([Auger et al. 1999](#); [Smrzka et al., 2019](#)). Esta posible relación se puede deducir de la [Tabla 3.3](#) ([Capítulo 3](#)), en donde las concentraciones de Fe HCl (Fe_{HCl} , la cual incluye a los oxihidróxidos de Fe) asociadas a los núcleos de SCB, SCLB y PE son elevadas ($224 \pm 39 \mu\text{mol g}^{-1}$, $141 \pm 28 \mu\text{mol g}^{-1}$, $154 \pm 30 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) comparadas con las de otros ambientes óxicos ($76 \pm 16 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $79 \pm 43 \mu\text{mol g}^{-1}$ para METOX2 y GoM, respectivamente; [Tabla 3.3](#)). Otra posibilidad podría ser la presencia de concentraciones abundantes de oxihidróxidos de Mn en PE, METOX-3 y SCLB, pero desafortunadamente no se cuenta con mediciones de estos oxihidróxidos o de su proxy que podría estar representado por el Mn_{HCl} . Sin embargo, para la cuenca SCLB su razón Mn/Al está entre $\sim 1 \times 10^{-8}$ y $\sim 50 \times 10^{-8}$, rango que es ~ 100 veces mayor a los valores reportados para SPB ([Siebert et al., 2006](#)). Este enriquecimiento puede ser explicado únicamente por la presencia de

abundantes oxihidróxidos de Mn, ya que este elemento no presenta mucha afinidad por los sulfuros (Boesen y Postma, 1988).

Para el caso especial del GNHS, el tapete microbiano de la Fosa 6 fue el que presentó un FE-V promedio bastante elevado, ~12 veces mayor (13 ± 12) que el encontrado en el sedimento subyacente ($\text{FE-V} = 1.1 \pm 2.8$), además de presentar una gran variabilidad en sus valores de enriquecimiento (0.24 a 26.0; Tabla 4.2). Se podría pensar que estos enriquecimientos son ocasionados por la presencia del tapete microbiano (Figura 4.18f), el cual debido a sus elevadas concentraciones de materia orgánica podría secuestrar cantidades importantes de V. Sin embargo, las concentraciones de carbono orgánico total (TOC) son similares en las fosas con ($1.98 \pm 0.85 \text{ mmol g}^{-1}$ a $12.0 \pm 4.9 \text{ mmol g}^{-1}$) y sin ($1.29 \pm 0.43 \text{ mmol g}^{-1}$ a $12.7 \pm 4.6 \text{ mmol g}^{-1}$) tapetes microbianos (Reimer, 2011), lo cual implica que la materia orgánica no es la responsable del enriquecimiento de V. Es más, las concentraciones de TOC generalmente son mayores en los sedimentos subyacentes de la Fosa 6 que en su tapete microbiano, además de que para el GNHS el coeficiente de correlación entre V y TOC fue bastante bajo ($r = 0.14$; $P < 0.001$; $n = 96$). Es conveniente mencionar que en el Capítulo 3 de este trabajo también se encontró que el TOC no jugaba un papel importante como sumidero del V reactivo. Las razones por las cuales únicamente el tapete microbiano del núcleo F6 muestra factores de enriquecimiento muy elevados son desconocidas, aunque no puede ser descartada la presencia de alguna fase sólida de V todavía no identificada que precipite como resultado de la elevada salinidad (120‰; Des Marais et al., 1992), como lo demostró Valdivieso-Ojeda et al. (2020) para el caso del Mo en el GNHS. Finalmente, es importante destacar que el resto de los núcleos recolectados en el sistema hipersalino, incluyendo la zona influenciada por los tapetes microbianos de las fosas 4 y 5, se encontraron dentro de la zona de normalidad para el FE-V. Estos resultados son congruentes con los obtenidos por Valdivieso-Ojeda (2009) para muestras recolectadas en la Fosa 5, en la cual obtuvo valores promedio de FE-V de 1.5 ± 0.3 .

4.5.2. Concentraciones totales, razones Mo/Al y factores de enriquecimiento de Mo

4.5.2.1. Concentraciones totales de Mo

Las mayores concentraciones de Mo observadas en este estudio y en otros sitios geográficos reportados en la literatura ([Figura 4.1c](#)) estuvieron asociadas a sedimentos de ambientes reducidos como los de la OMZ, anóxicos/anóxicos-sulfídicos y el GNHS, con valores de $(9.5 \pm 4.3) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, $(7.1 \pm 3.8) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ y $(8 \pm 12) \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente ([Tabla 4.1](#)). La presencia de estos elevados valores de Mo ya ha sido ampliamente reportada en la literatura ([Erickson y Helz, 2000](#); [Nameroff et al., 2002](#); [Tribovillard et al., 2006](#); [Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#); [Smrzka et al., 2019](#); [Valdivieso-Ojeda et al., 2020](#)) y son atribuidos principalmente a su asociación con la pirita diagenética ([Morse y Luther, 1999](#); [Adelson et al., 2001](#); [Tribovillard et al., 2006](#)) y posiblemente también con el TOC ([Tribovillard et al., 2006](#)). De hecho, las concentraciones de Fe pirítico en la OMZ y en los sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos ([Figura 3.4b](#), [Tabla 3.3](#)) son mucho mayores ($66 \pm 41 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $26 \pm 23 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) que, por ejemplo, las presentes en los ambientes óxicos ($1.9 \pm 1.4 \mu\text{mol g}^{-1}$). Sin embargo, en el caso específico del GNHS, en donde la formación de pirita está limitada por la disponibilidad de Fe reactivo ($4.6 \pm 4.3 \mu\text{mol g}^{-1} \mu\text{mol g}^{-1}$), los valores elevados de Mo se han adscrito a su posible coprecipitación con calcita o a la formación del mineral powelita ([Valdivieso-Ojeda et al., 2020](#)).

En el caso de los núcleos PE y SCLB, es posible que el Mo se encuentre asociado a óxidos de Mn ([Goldberg et al., 2009](#); [Kashiwabara et al., 2011](#)) y, en menor grado, a los oxihidróxidos de Fe ([Smrzka et al., 2019](#)), razón por la cual el Mo muestra concentraciones elevadas en estos núcleos ([Figura 3.4a](#)). Como se comentó anteriormente en este capítulo para el caso del V, se han reportado enriquecimientos de Mn y Mo en los sedimentos de SCLB ([Siebert et al., 2006](#)), lo que podría implicar que para esta cuenca los oxihidróxidos de Mn podrían jugar un papel importante en la presencia de concentraciones elevadas de Mo. Procesos similares de asociación del Mo con los oxihidróxidos de Mn y Fe podrían estarse presentando en el resto de las cuencas CCB (e.g., [McManus et al., 2006](#); [Poulson](#)

et al., 2006; Goldberg et al., 2012). La elevada concentración de Fe en la fracción HCl encontrada en las cuencas CCB (Figura 3.4a), podría servir como evidencia de esta asociación, ya que es en esta fracción geoquímica en la cual se disuelven los oxihidróxidos de Fe y Mn.

4.5.2.2. Razones molares Mo/Al

A diferencia del caso del V, el cual presentó razones molares de V/Al muy similares en la gran mayoría de los ambientes sedimentarios (Figura 4.19a), las razones Mo/Al se comportaron de manera diferente en cada ambiente (Figura 4.19b). Por ejemplo, los casos más notorios de estas diferencias son el GNHS ($15 \pm 67 \mu\text{g g}^{-1}/\%$), los sedimentos euxínicos obtenidos para el Mar Negro (BS; $17 \pm 4.5 \mu\text{g g}^{-1}/\%$) y la Cuenca Cariaco (CB; $12 \pm 2.9 \mu\text{g g}^{-1}/\%$) de acuerdo a los datos reportados por Lüschen (2004) y Piper y Dean (2002), respectivamente. El caso de los sedimentos de la OMZ para el margen de Namibia es especial, ya que el valor promedio ($41 \pm 25 \mu\text{g g}^{-1}/\%$) reportado por Borchers et al. (2005) es mucho más elevado que el medido en este estudio para los núcleos de la OMZ (promedio general de $2.6 \pm 1.5 \mu\text{g g}^{-1}/\%$), el cual sin embargo es mayor a los medidos en los otros ambientes sedimentarios, como las cuencas CCB ($1.22 \pm 0.98 \mu\text{g g}^{-1}/\%$) y los sedimentos óxicos ($0.83 \pm 0.88 \mu\text{g g}^{-1}/\%$). Las razones de las elevadas razones Mo/Al para el margen de Namibia son una consecuencia de la elevada producción de pirita que secuestra cantidades importantes de Mo y la fuerte dilución de los sedimentos por material biosilíceo (Borchers et al., 2005).

Las elevadas razones Mo/Al encontradas en los ambientes GNHS y OMZ ($15 \pm 67 \mu\text{g g}^{-1}/\%$ y $2.6 \pm 1.5 \mu\text{g g}^{-1}/\%$, respectivamente; Tabla 4.3), son resultado de la combinación de valores muy bajos de Al ($[7.0 \pm 5.0] \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $[14.5 \pm 5.9] \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) y concentraciones relativamente elevadas de Mo ($[8 \pm 12] \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$ y $[9.5 \pm 4.3] \times 10^{-2} \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Figura 4.1c). En el caso del GNHS, como se explicó anteriormente para el caso del V, los bajos valores de Al son producidos por la disolución de los aluminosilicatos por las elevadas concentraciones de materia orgánica (C_{org} ; $5.3 \pm 4.7 \text{ mmol g}^{-1}$; Reimer, 2011), mientras que los elevados valores de Mo se han adscrito a la posible

formación del mineral powelita o a su coprecipitación con calcita (Valdivieso-Ojeda et al., 2020). Finalmente, para el caso de la OMZ los valores elevados de Mo/Al ($2.6 \pm 1.5 \mu\text{g g}^{-1}/\%$; Tabla 4.3) se pueden adscribir a la presencia de elevadas concentraciones de pirita ($66 \pm 41 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3.3), mineral que secuestra preferencialmente al Mo (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Erickson y Helz, 2000; Nameroff et al., 2002).

4.5.2.3. Factores de enriquecimiento de Mo

Los elevados valores de Mo/Al obtenidos para algunos de los ambientes sedimentarios (e.g., GNHS y OMZ; Figura 4.19b) dieron como consecuencia elevados valores de factores de enriquecimiento. La gran mayoría de los ambientes considerados en este estudio presentaron enriquecimientos de Mo (FE-Mo), con excepción de algunos de los núcleos asociados a depósitos turbidíticos (X1-33, X2-24 y X3-47; Figura 4.19b). El valor promedio ligeramente menor de FE-Mo en las turbiditas en relación los ambientes óxicos (2.1 ± 1.1 y 2.6 ± 2.7 , respectivamente; Tabla 4.3) pudiera ser producto de procesos difusivos de Mn (Elderfield, 1977) en los depósitos turbidíticos. A diferencia del Fe(II), la cinética de precipitación del Mn(II) en agua de mar es más lenta (Postma, 1985; Katsoyiannis y Zouboulis, 2004; Severmann et al., 2004), lo que le permite emigrar hacia la interfase agua-sedimento y difundirse hacia la columna de agua más fácilmente (Elderfield, 1977; Richard et al., 2013), empobreciendo en el proceso al sedimento en Mn. Es muy posible que los depósitos turbidíticos provenientes del Escarpe de Campeche (CE) ya se encontraran empobrecidos en Mn antes de su transporte a los sedimentos profundos, como consecuencia de las condiciones reductoras presentes en el CE (García-Orozco et al., 2022). De esta manera, el empobrecimiento de Mn pudiera estar asociado a empobrecimientos de Mo, ya que en los sedimentos óxicos el Mo se encuentra asociado principalmente a los óxidos de Mn (Adelson et al., 2001; Goldberg et al., 2009; Kashiwabara et al., 2011). Sin embargo, el empobrecimiento de Mo podría haber sido parcialmente compensado por la incorporación de este elemento a la pirita en los sedimentos

anóxicos-sulfídicos del CE, mineral al cual se encuentra extensamente asociado (e.g., [Huerta-Díaz y Morse, 1992](#)).

Valores elevados de FE-Mo similares a los encontrados en los tapetes microbianos del GNHS (45 ± 205) ya fueron reportados con anterioridad (297 ± 135 ; [Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)). De acuerdo a estos autores, aproximadamente la mitad del enriquecimiento de Mo en el GNHS puede ser explicado por su asociación con óxidos de Mn, pirita, materia orgánica y posiblemente mackinawita. La otra mitad del enriquecimiento podría estar asociada a una fase mineral todavía no identificada, posiblemente en forma de powelita (CaMoO_4) o a una fracción muy refractaria de materia orgánica ([Valdivieso-Ojeda et al., 2020](#)). A pesar de que el GNHS presenta los valores más elevados de FE-Mo de todo este estudio, incluso mayores a cuencas euxínicas como es el caso de la Cuenca Cariaco (100 ± 59 ; [Lyons et al., 2003](#)), este sitio no representa un sumidero de Mo de gran importancia debido a su pequeña área geográfica (109 km^2 ; [Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)). El área cubierta por el GNHS solo representa una muy pequeña fracción en comparación con otros sitios, como es el caso del área cubierta por las OMZ ($33.48 \times 10^6 \text{ km}^2$; [Zhou et al., 2022](#)) a nivel global, y la de los sedimentos profundos del GoM ($0.75 \times 10^6 \text{ km}^2$; [García-Orozco et al., 2022](#)). Sin embargo, se estima que en el pasado geológico (hace aproximadamente 116 Ma) el área cubierta por cuencas de evaporación excedía los $\sim 10^6 \text{ km}^2$ ([Wortmann y Chernyavsky, 2007](#)), por lo que este tipo de ambientes sedimentarios pudieron haber representado sumideros importantes de Mo a nivel global durante este período geológico ([Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)).

Para el caso de la OMZ, este ambiente siempre presentó valores de FE-Mo >2 (promedio de 7.9 ± 4.7), como se puede ver en sus perfiles sedimentarios ([Figura 4.8](#)), en donde también se observaron máximos ocasionales en las secciones más profundas del sedimento (e.g., [Figura 4.8g, h, j](#)). Estos máximos podrían ser ocasionados por incrementos en las concentraciones de Fe_{pyr} , ya que coinciden con sus concentraciones máximas observadas para estos mismos núcleos ([Figuras 3.2g, h, j](#); [Capítulo 3](#)). De esta manera, se refuerza la idea de que los enriquecimientos de Mo son muy posiblemente consecuencia de su

incorporación preferencial a la pirita (e.g., [Huerta-Diaz y Morse, 1992](#); [Tribovillard et al., 2006](#)). A diferencia de la pequeña área cubierta por el GNHS, las OMZ representan cerca del 10% del área total cubierta por el océano global ($361 \times 10^6 \text{ km}^2$; [NOAA, 2023](#)) y se ha observado que estas zonas están en constante crecimiento como consecuencia del incremento en la temperatura superficial del mar ocasionado por el cambio climático ([Stramma et al., 2008](#); [Zhou et al., 2022](#)). Esta extensa área geográfica en conjunto con su elevado FE-Mo (7.9 ± 4.7 ; [Tabla 4.3](#)) hacen de los sedimentos de las OMZs importantes sumideros actuales y futuros de elementos traza como el Mo y el V.

Las implicaciones paleo-oceanográficas de los resultados encontrados en ambientes reducidos como las OMZs y cuencas CCB son especialmente relevantes en el contexto antiguo del océano. Se han reportado registros sedimentarios pertenecientes a diferentes tiempos geológicos (e.g., Toarciano, Aptiano y Albiano Temprano y, Cenomaniano-Turoniano) del Toarciano Temprano ([McArthur et al., 2008](#); [Jenkyns, 2010](#); [Algeo y Rowe, 2012](#)), en donde se evidencian eventos anóxicos oceánicos (EAO) a gran escala influenciados por cambios climáticos y paleoceanográficos ([Schlanger y Jenkyns, 1976](#); [Jenkyns, 2010](#)). Durante estos EAOs, una gran parte de la superficie del fondo marino se volvió anóxico, lo que produjo un incremento en las tasas de transferencia de metales traza desde la columna de agua hacia el sedimento marino, agotando significativamente estos elementos en el agua de mar ([Algeo y Rowe, 2012](#)). Según [Algeo \(2004\)](#), una expansión anóxica del fondo marino de diez veces (de 0.3% actual a un 3% estimado) induciría una disminución de la misma intensidad en las concentraciones de metales traza en el agua de mar ([Algeo, 2004](#)), esta estimación significa un incremento sustancial en el área cubierta por los sedimentos marinos anóxicos los cuales funcionan como el mayor sumidero de metales traza en el medio marino.

4.5.3. Utilidad de las razones V/Al vs. Mo/Al como proxies de condiciones paleo-redox

La consistencia en los valores de V/Al observada para la gran mayoría de los ambientes sedimentarios modernos considerados en este estudio, ponen en duda la utilización del V como indicador de condiciones paleo-redox en ambientes sedimentarios modernos. Los resultados obtenidos en este estudio contradicen a [Bennett y Canfield \(2020\)](#), quienes reportan que los ambientes OMZ representan zonas de enriquecimiento de V. En base a un análisis de valores de V/Al reportados por varios autores, [Bennett y Canfield \(2020\)](#) encontraron que las razones V/Al de las OMZs se encontraban por arriba de las de otros ambientes sedimentarios considerados en su trabajo (e.g., óxicos someros y euxínicos). Sin embargo, en la [Figura 4.19a](#) se puede observar que los valores de V/Al calculados para la OMZ (SL1 a SL5 y SAB) son similares a los calculados por [Bennett y Canfield \(2020\)](#) para otros ambientes sedimentarios (e.g., OMZs, márgenes de Chile, México, Perú y Golfo de California). De hecho, todos los valores de FE-V correspondientes a estos últimos ambientes sedimentarios muestran valores que se encuentran dentro de la zona de normalidad ($0.5 \leq \text{FE-V} \leq 2$) de los sedimentos (1.23 ± 0.50 , 0.905 ± 0.037 , 0.85 ± 0.24 , 2.0 ± 1.6 , 1.26 ± 0.19 , respectivamente).

La razón por la cual [Bennett y Canfield \(2020\)](#) encontraron que las zonas OMZ presentaban valores elevados de V/Al, es que en sus cálculos incluyeron al margen de Namibia, el cual presenta valores sumamente elevados de esta razón y, por consiguiente, valores muy elevados de FE-V (8.7 ± 4.5 ; [Borchers et al., 2005](#)). Como se mencionó anteriormente, los elevados valores de V/Al en el margen de Namibia son producto de dos factores: (1) bajos contenidos de Al (siete veces más bajos que el valor promedio de la corteza terrestre; [Borchers et al., 2005](#)) ocasionados por la dilución de los sedimentos producida por el Si de las frústulas de las abundantes diatomeas presentes en este ambiente sedimentario; y (2) elevadas concentraciones de V ($3.41 \pm 0.63 \mu\text{mol g}^{-1}$; [Borchers et al., 2005](#)) asociadas al aporte de materia orgánica producida por los intensos florecimientos en las aguas superficiales de esta zona de surgencias ([Chapman y Shannon, 1985](#)). De esta manera, las bajas concentraciones de Al y los elevados valores de

V dan como resultado elevadas razones V/Al y, por consiguiente, elevados factores de enriquecimiento de V. Es por esta razón que los altos enriquecimientos encontrados por [Bennett y Canfield \(2020\)](#) para todas las zonas OMZ perennes (aquellas bajo la influencia continua de la OMZ) combinadas (equivalente a un $FE-V > 2.8$, de acuerdo a la razón $V/Al > 46 \mu g g^{-1}/\%$ obtenida por [Bennett y Canfield, 2020](#)), estarían siendo producidos artificialmente por los valores anómalamente elevados del margen de Namibia ($140 \pm 73 \mu g g^{-1}/\%$; $FE-V = 8.7 \pm 4.5$; [Borchers et al., 2005](#)). Es más, estos últimos autores mencionan claramente que "los sedimentos de Namibia son únicos con respecto al contenido de oligoelementos". Esta característica también se refleja en los resultados obtenidos para Mo/Al para los cuales también se obtuvieron valores muy elevados ($41 \pm 25 \mu g g^{-1}/\%$; [Borchers et al., 2005](#); [Figura 4.19a](#)).

De esta manera, los resultados encontrados en el presente trabajo ponen en duda la funcionalidad de utilizar la razón V/Al como proxy de condiciones paleo-redox, como lo sugieren [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Estos resultados también implican que no es recomendable utilizar la razón V/Al en combinación con la de Mo/Al como proxy de condiciones paleo-redox en ambientes sedimentarios modernos. Sin embargo, es conveniente aclarar que los resultados obtenidos en este estudio no refutan la utilización del Mo como indicador de condiciones paleo-redox. Finalmente, sería interesante considerar el uso de concentraciones reactivas de V o la utilización de los contenidos de V en pirita sedimentaria como proxies de condiciones paleo-redox, posiblemente en combinación con los contenidos de otros elementos sensibles a cambios redox como U, Mo o Re.

4.5.4. Tiempo de recambio de aguas profundas

La existencia de una covariación entre las concentraciones de Mo y las de carbono orgánico total (TOC) en ambientes reducidos, y especialmente euxínicos, ha sido ampliamente reportada por diferentes autores (e.g., [Lyons et al., 2003](#); [Cruse y Lyons, 2004](#); [Algeo y Lyons, 2006](#); [Scott et al., 2008](#)). Esta relación es especialmente importante considerando que la materia orgánica funciona como banda transportadora de metales de transición (e.g., Mo) desde la columna de

agua hacia el sedimento (Tribovillard et al., 2006). Según Algeo y Lyons (2006), la cantidad de Mo presente en los sedimentos marinos reducidos ($Mo_{(s)}$) depende de la concentración de Mo en la columna de agua ($Mo_{(aq)}$) y de la concentración de TOC en los sedimentos de acuerdo a la siguiente relación:

$$Mo_{(s)} = TOC * Mo_{(aq)}; Mo_{(aq)} = Mo_{(s)}/TOC, \quad (4.3)$$

de esta manera, una cuenca sin restricciones y con una fuerte renovación de aguas presentará valores elevados de $Mo_{(aq)}$. Por el contrario, valores bajos de $Mo_{(aq)}$ indicarán cuencas fuertemente restringidas con una renovación limitada en aguas profundas.

Se ha reportado que durante eventos de renovación del agua de cuencas anóxicas-sulfídicas y euxínicas, la tasa de remoción de Mo generalmente excede la tasa de reabastecimiento de este elemento a través de las aguas oceánicas (Algeo y Lyons, 2006), por lo que la relación Mo/TOC puede ser utilizada para la medición indirecta del tiempo de recambio del agua. De esta manera se puede utilizar la ecuación desarrollada por Algeo y Lyons (2006) para calcular los tiempos de recambio de cuencas con circulación restringida:

$$\log_{10}(y) = - (5.0 \pm 1.6) - (2.45 \pm 0.55) * \log_{10}(x), \quad (4.4)$$

en donde y representa el tiempo de recambio del agua profunda (en años) y x representa la razón Mo/TOC (razón molar). Los cálculos realizados en el presente trabajo (Figura 4.20) sugieren que las cuencas Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y San Pedro (SPB) tienen valores promedio de recambio de aguas profundas de 84 ± 35 años, 34 ± 18 años y 46 ± 26 años, respectivamente, con la Cuenca San Lázaro presentando el mayor valor ($[1.6 \pm 1.2] \times 10^2$ años). Estos tiempos de renovación para las cuencas CCB y Cuenca San Lázaro son estimaciones razonables si consideramos que para otras cuencas con circulación restringida, como la Cuenca Cariaco, se han reportado valores en el rango de 52 a 100 años (Deuser, 1973; Richards, 1975; Algeo y Lyons, 2006; Algeo y Rowe,

2012). Sin embargo, nuestros valores calculados para las cuencas CCB y San Lázaro fueron mucho menores a los reportados para el Mar Negro (750 a 3950 años; [Algeo y Rowe, 2012](#); [Figura 4.20](#)). Esta gran diferencia posiblemente pudiera ser atribuida a la diferencia en el volumen del agua presente en el Mar Negro comparada con los de las cuencas CCB.

Los tiempos de renovación calculados para las cuencas CCB en este estudio son especialmente importantes por la zona geográfica en la que se localizan, la cual está caracterizada por una elevada población que se concentra principalmente en la zona costera. Esta elevada población necesariamente tiene un efecto antrópico en las cuencas CCB debido al gran volumen de sus descargas de desecho, así como por las aguas de escurrimiento producidas durante la temporada de lluvias. Destaca la ciudad de Los Ángeles con ~4.0 millones de habitantes en 2021 ([U.S. Census Bureau, 2021](#)) que genera más de 21×10^9 litros de agua residual por día ([Lyon y Stein, 2009](#)). Estas aguas de desecho reciben esencialmente tres fases de tratamiento; los primeros dos tratamientos reducen los sólidos en suspensión, así como el material orgánico biodegradable, mientras que el tercer tratamiento involucra tanto los sólidos residuales en suspensión y los nutrientes ([Tchobanoglous et al., 2003](#)), para ser descargadas finalmente en el océano. Aunque durante los últimos 33 años ha habido una reducción importante en las concentraciones de metales traza en las aguas de desecho descargadas al mar (~100 veces para Pb y ~400 veces para Cu y Cd; [Smail et al., 2012](#)), es indudable que el efecto antropogénico debe dejar su señal considerando el elevado volumen de estas descargas. El contenido de elementos en el material suspendido particulado parece ser principalmente de origen antropogénico, ya que sus factores de enriquecimiento estaban hasta 400% por encima de los de la corteza terrestre (e.g., Cu y Cd; [Smail et al., 2012](#)). De esta manera, los tiempos de renovación encontrados en este estudio sugieren que el registro sedimentario en las cuencas CCB representa cambios de relativamente corto plazo en la geoquímica del sistema. Es precisamente por esta razón que estas cuencas se han utilizado ampliamente para estudiar la historia de la contaminación por

metales traza (e.g., [Finney y Huh, 1989](#); [Shaw et al., 1990](#); [Schiff y Weisberg, 1999](#)).

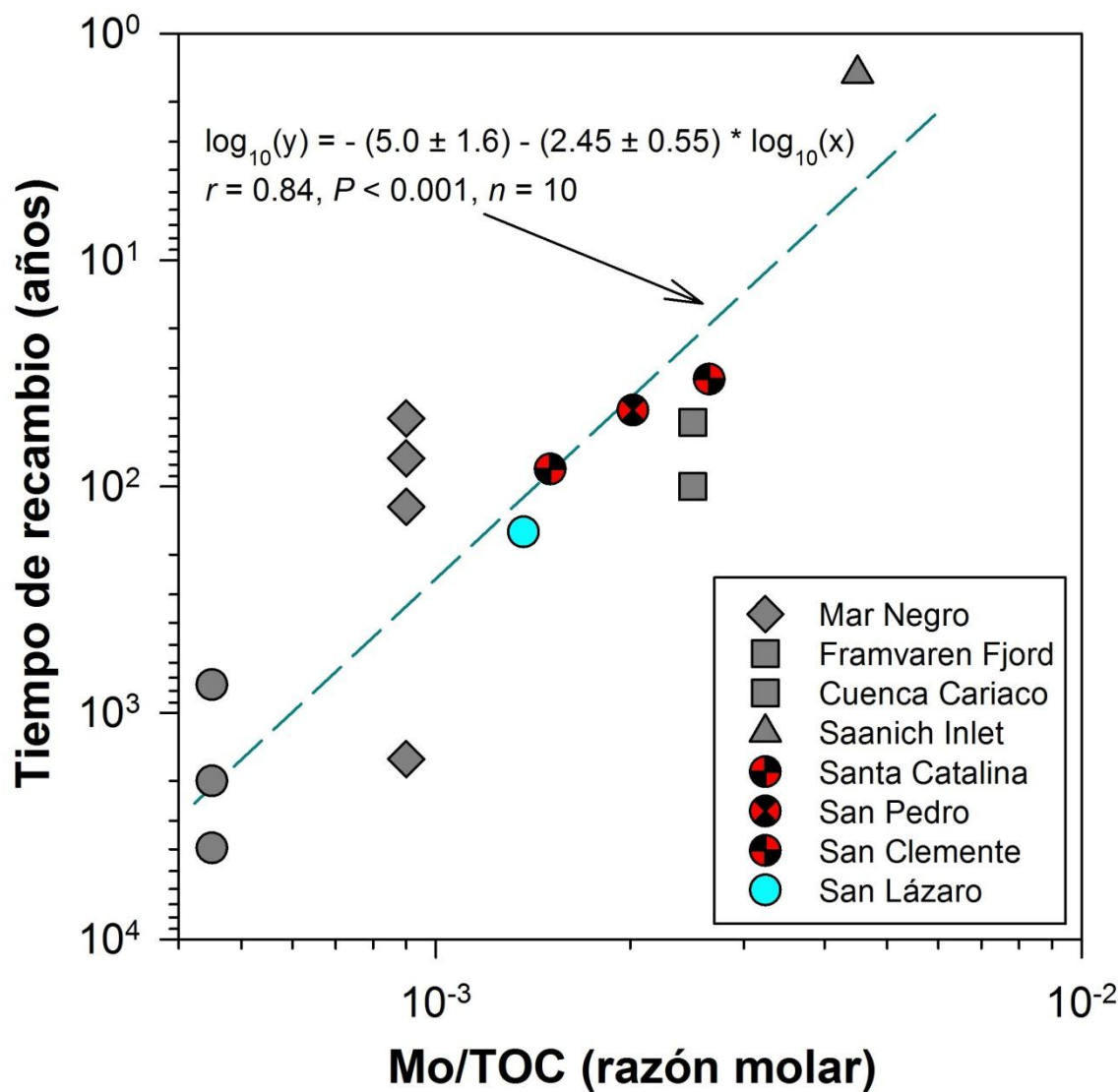


Figura 4.20. Razón molibdeno/carbono orgánico total (Mo/TOC) vs. tiempo de recambio para las muestras recolectadas en las cuencas Santa Catalina, San Clemente, San Pedro y San Lázaro. Los símbolos gris oscuro representan los valores reportados por [Algeo y Lyons \(2006\)](#). La línea discontinua representa la línea de mejor ajuste de los datos.

4.6. Conclusiones

Nuestros resultados indican que la razón V/Al no debería ser utilizada como proxy de condiciones redox en sedimentos marinos modernos, ya que estas razones son similares para la gran mayoría de los ambientes sedimentarios, lo que contradice los resultados obtenidos por [Bennett y Canfield \(2020\)](#). Los únicos ambientes que llegaron a presentar enriquecimientos de V (PE, METOX3, SCB y SCLB) fueron posiblemente producto de la asociación del V con fracciones minerales como los oxihidróxidos de Fe y Mn y, en menor grado, con la mackinawita.

Todos los ambientes considerados en este estudio (con excepción de tres núcleos turbidíticos) tuvieron enriquecimientos de Mo o estuvieron dentro de la zona denominada como “normal” ($0.5 \leq \text{FE-Mo} \leq 2.0$) de enriquecimiento de metales traza, producto principalmente de su asociación con pirita. Los mayores FE-Mo estuvieron asociados a ambientes reducidos como el GNHS, OMZ y anóxicos/anóxicos-sulfídicos. Si bien el GNHS fue el ambiente que presentó los mayores FE-Mo (45 ± 205) de todo este estudio, este ambiente no representa un sumidero importante de Mo debido a la pequeña área geográfica que representan los ambientes hipersalinos a nivel global. Sin embargo, es muy posible que su importancia fuera mayor en el pasado geológico. En el caso de la OMZ, sus sedimentos pueden representar zonas de enterramiento de Mo cada vez más importantes, ya que los efectos del cambio global están incrementando el área cubierta por estas zonas.

Finalmente, los tiempos de renovación del agua en las cuencas CCB (84 ± 35 años, 34 ± 18 años y 46 ± 26 años) calculados en este estudio indican que los sedimentos de estas cuencas reflejan cambios de corto plazo en su registro sedimentario, lo que permite estudiar la influencia antropogénica que la ciudad de Los Ángeles ha tenido sobre el ambiente marino.

4.7. Referencias

Adelson J. M., Helz G. R. y Miller C. V. (2001) Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 237-252.

- Algeo T. J. (2004) Can marine anoxic events draw down the trace element inventory of seawater?. *Geology* **32**, 1057-1060.
- Algeo T. J. y Lyons T. W. (2006) Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography* **21**, 12-32.
- Algeo T. J. y Maynard J. B. (2004) Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* **206**, 289- 318.
- Algeo T. J. y Rowe H. (2012) Paleooceanographic applications of trace-metal concentration data. *Chem. Geol.* **324**, 6-18.
- Auger Y., Bodineau L., Leclercq S. y Wartel M. (1999) Some aspects of vanadium and chromium chemistry in the English Channel. *Cont. Shelf Res.* **19**, 2003-2018.
- Bennett W. W. y Canfield D. E. (2020) Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: a review and analysis of data from modern sediments. *Earth-Sci. Rev.* **204**, 103175. doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103175.
- Boesen C. y Postma D. (1988) Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *Am. J. Sci.* **288**, 575-603.
- Böning P., Brumsack H. J., Böttcher M. E., Schnetger B., Kriete C., Kallmeyer J. y Borchers S.L. (2004) Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4429-4451.
- Böning P., Brumsack H. J., Schnetger B. y Grunwald, M. (2009) Trace element signatures of Chilean upwelling sediments at ~ 36 S. *Mar. Geol.* **259**, 112-121.
- Böning P., Cuypers S., Grunwald M., Schnetger B. y Brumsack H. J. (2005) Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36° S. *Mar. Geol.* **220**, 1-21.
- Borchers S. L., Schnetger B., Böning P. y Brumsack H. J. (2005) Geochemical signatures of the Namibian diatom belt: Perennial upwelling and intermittent anoxia. *Geochem. Geophys. Geosy.* **6**, 1525-2027. doi: 10.1029/2004GC000886
- Breit G. N. y Wanty R. B. (1991) Vanadium accumulation in carbonaceous rocks. A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem. Geol.* **91**, 83-97.
- Broecker W. S. y Peng T. H. (1982) *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, 700 p.
- Brumsack H. J. (1989) Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geol. Rundsch.* **78**, 851-882.
- Bruland K. W. (1980) Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth Planet Sci. Lett.* **47**, 176–198.

- Caccia V. G., Millero F. J. y Palanques A. (2003) The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **46**, 1420-1433.
- Calvert S. E. y Pedersen T. F. (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.* **113**, 67-88.
- Carignan R. y Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1179-1188.
- Chapman P. y Shannon L. V. (1985) The Benguela ecosystem. II: Chemistry and related processes. *Oceanogr. Mar. Biol.* **23**, 183-251.
- Collier R. W. (1984) Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature* **309**, 441-444.
- Collier R. W. (1985) Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean 1. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 1351-1354.
- Cruse A. M. y Lyons T. W. (2004) Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. *Chem. Geol.* **206**, 319-345.
- Crusius J., Calvert S., Pedersen T. y Sage, D. (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sc. Lett.* **145**, 65-78.
- De Luna C. J. y Rosales-Hoz L. (2004) Heavy metals in tissues of gray whales *Eschrichtius robustus*, and in sediments of Ojo de Liebre Lagoon in Mexico. *B. Environ. Contam. Tox.* **72**, 460-466.
- Dellwig O., Beck M., Lemke A., Lunau M., Kolditz K., Schnetger B. y Brumsack H. J. (2007) Non-conservative behaviour of molybdenum in coastal waters: Coupling geochemical, biological, and sedimentological processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2745-2761.
- Dellwig O., Böttcher M. E., Lipinski M. y Brumsack H. J. (2002) Trace metals in Holocene coastal peats and their relation to pyrite formation (NW Germany). *Chem. Geol.* **182**, 423-442.
- Des Marais D. J., D'Amelio E., Farmer J. D., Jorgensen B. B., Palmisano A. C. y Pierson B. K. (1992) Case study of a modern microbial mat-building community: the submerged cyanobacterial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. In: *The Proterozoic Biosphere: a multidisciplinary study* (ed. S. J. William). Cambridge University Press, New York. pp. 325-334.
- Deuser W. (1973) Cariaco Trench: Oxidation of organic matter and residence time of anoxic water. *Nature* **242**, 601-603.
- D'hondt S., Inagaki F., Zarikian C. A., Abrams L. J., Dubois N., Engelhardt T. y Ziebis W. (2015) Presence of oxygen and aerobic communities from sea floor to basement in deep-sea sediments. *Nat. Geosci.* **8**, 299-304.

- Elderfield H. (1977) The form of manganese and iron in marine sediments. In *Elsevier Oceanography Series*. 269-289. doi: 10.1016/S0422-9894(08)71023-7
- Emerson S. R. y Huested S. S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* **34**, 177-196.
- Erickson B. E. y Helz G. R. (2000) Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1149- 1158.
- Finney B. P. y Huh C. A. (1989) History of metal pollution in the Southern California Bight: an update. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 294-303.
- Fischer J. P., Ferdelman T. G., D'Hondt S., Røy H. y Wenzhöfer F. (2009) Oxygen penetration deep into the sediment of the South Pacific gyre. *Biogeosciences* **6**, 1467-1478.
- Fuenzalida R., Schneider W., Garcés-Vargas J., Bravo L. y Lange C. (2009) Vertical and horizontal extension of the oxygen minimum zone in the eastern South Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Pt. II* **56**, 1027-1038.
- Garcia-Orozco J., Huerta-Díaz M.A., Valdivieso-Ojeda J.A., Delgadillo-Hinojosa F., Mejía-Piña K.G. y Árcega-Cabrera F. (2020) A novel method to measure calcium carbonate with portable X-ray fluorescence instrumentation and its application to Gulf of Mexico surficial sediments. *Sediment. Geol.* **406**, 105724. doi: 10.1016/j.sedgeo.2020.105724.
- Garcia-Orozco J., Huerta-Díaz M.A., Mejía-Piña K.G., Delgadillo-Hinojosa F., Valdivieso-Ojeda J.A. y Árcega-Cabrera F. (2022) Pyrite and reactive iron fluxes in deep (> 966 m) sediments of the Gulf of Mexico. *Chem. Geol.* **612**, 121148. doi: 10.1016/j.chemgeo.2022.121148.
- Gilmore D. J., Kaaden R. y Gimmler H., (1985) Vanadate inhibition of ATPases of *Dunaliella parva* in vitro and in vivo. *J. Plant Physiol.* **118**, 111-126.
- Goldberg T., Archer C., Vance D. y Poulton S. W. (2009) Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr) oxides. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **73**, 6502-6516.
- Goldberg T., Archer C., Vance D., Thamdrup B., McAnena A. y Poulton S. W. (2012) Controls on Mo isotope fractionations in a Mn-rich anoxic marine sediment, Gullmar Fjord, Sweden. *Chem. Geol.* **296**, 73-82.
- Hardisty D. S., Lyons T. W., Riedinger N., Isson T. T., Owens J. D., Aller R. C., Rye D. M., Planavsky N. J., Reinhard C. T., Gill B. C., Masterson A. L., Asael D. y Johnston D. T. (2018) An evaluation of sedimentary molybdenum and iron as proxies for pore fluid paleoredox conditions. *Am. J. Sci.* **318**, 527-556.
- Hastings D. W., Emerson S. R. y Mix A. C. (1996) Vanadium in foraminiferal calcite as a tracer for changes in the areal extent of reducing sediments. *Paleoceanography* **11**, 665-678.

- Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X. L., Segovia-Zavala J. A., Hernandez-Ayon J., Galindo-Bect M. S. y Amaro-Franco E. (2011) Iron and trace metals in microbial mats and underlying sediments: results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. *Aquat. Geochem.* **17**, 603-628.
- Huerta-Diaz M. A. y Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Jenkyns H. C. (2010) Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochem. Geophys. Geosy.* **11**. doi: 10.1029/2009GC002788
- Kalnicky D. J. y Singhvi R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *J. Hazard. Mater.* **83**, 93-122.
- Kashiwabara T., Takahash, Y., Tanimizu, M. y Usui A. (2011) Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5762-5784.
- Katsoyiannis I. A. y Zouboulis A. I. (2004) Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. *Water Res.* **38**, 17-26.
- Kersten M. y Smedes F. (2002) Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Environ. Monitor.* **4**, 109-115.
- Kraal P., Slomp C. P., Reed D. C., Reichart G. J. y Poulton S. W. (2012) Sedimentary phosphorus and iron cycling in and below the oxygen minimum zone of the northern Arabian Sea. *Biogeosciences* **9**, 2603-2624.
- Li Y. H. y Schoonmaker J. E. (2005) *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 409 p.
- Lüschen H. (2004) Vergleichende anorganisch-geochemische Untersuchungen an phanerozoischen Corg -reichen Sedimenten: Ein Beitrag zur Charakterisierung ihrer Fazies. Tesis de Doctorado, University of Oldenburg.
- Lydersen C., Kovacs K. M. y Lydersen E. (2001) Rust-colored bearded (*Erignathus barbatus*) and ringed (*Phoca hispida*) seals from Svalbard, Norway. *J. Mammal.* **82**, 225-230.
- Lyon G. S. y Stein E. D. (2009) How effective has the Clean Water Act been at reducing pollutant mass emissions to the Southern California Bight over the past 35 years?. *Environ. Monit. Assess.* **154**, 413-426.
- Lyons T. W., Anbar A. D., Severmann S., Scott C. y Gill, B. C. (2009) Tracking euxinia in the ancient ocean: a multiproxy perspective and Proterozoic case study. *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.* **37**, 507-534.
- Lyons T. W., Werne J. P., Hollander D. J. y Murray R. W. (2003) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.* **195**, 131-157.

- McArthur J. M., Algeo T. J., Van de Schootbrugge B., Li Q. y Howarth R. J. (2008) Basinal restriction, black shales, Re-Os dating, and the Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event. *Paleoceanography* **23**. doi: 10.1029/2008PA001607
- McManus J., Berelson W. M., Severmann S., Poulson R. L., Hammond D. E., Klinkhammer G. P. y Holm C. (2006) Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: paleoproxy potential. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4643-4662.
- Mejía-Piña K. G., Huerta-Díaz M. A. y González-Yajimovich O. (2016) Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples. *Talanta* **161**, 359-367.
- Morford J. L., Emerson S. R., Breckel E. J. y Kim, S. H. (2005) Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5021-5032.
- Morford J. L. y Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1735-1750.
- Morris A. W. (1975) Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* **22**, 49-54.
- Morse J. W. y Luther III G. W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3373-3378.
- Nameroff T. J., Balistrieri L. S. y Murray J. W. (2002) Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochem. Cosmochim. Acta* **66**, 1139-1158.
- NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration (2023). Noaa.gov. Consultado el 10 de enero de 2023.
- Piper D. Z. y Dean W. E. (2002) *Trace-element deposition in the Cariaco Basin, Venezuela Shelf, under sulfate-reducing conditions: A history of the local hydrography and global climate, 20 ka to the present* (No. 1670). US Geological Survey. 41 p.
- Piper D. Z. y Perkins R. B. (2004) A modern vs. Permian black shale—the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chem. Geol.* **206**, 177-197.
- Postma D. (1985) Concentration of Mn and separation from Fe in sediments—I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe (II) at 10 C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1023-1033.
- Poulson R. L., Siebert C., McManus J. y Berelson W. M. (2006) Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. *Geology* **34**, 617-620.
- Poulton S. W., y Canfield D. E. (2011) Ferruginous conditions: a dominant feature of the ocean through Earth's history. *Elements* **7**, 107-112.

- Ravizza G., Turekian K. K. y Hay, B. J. (1991) The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3741-3752.
- Reimer J. J. (2011) Especiación de fósforo , carbono orgánico , y limitación de hierro reactivo en los sedimentos hipersalinos de Guerrero Negro, Baja California Sur, México. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Baja California.
- Richard D., Sundby B. y Mucci A. (2013) Kinetics of manganese adsorption, desorption, and oxidation in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **58**, 987-996.
- Richards F. A. (1975) The Cariaco Basin (Trench). *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* **13**, 11-67.
- Schiff K. C. y Weisberg S. B. (1999) Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* **48**, 161-176.
- Schlanger S. O. y Jenkyns H. C. (1976) Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. *Geol. Mijnbouw* **55**, 179-184.
- Schlesinger W. H., Klein E. M. y Vengosh A. (2017) Global biogeochemical cycle of vanadium. *P. Natl. Acad. Sci.* **114**, 11092-11100.
- Scholz F., Hensen C., Noffke A., Rohde A., Liebetrau V. y Wallmann K. (2011) Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the Peru upwelling area - response to ENSO - related oxygen fluctuations in the water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 7257-7276.
- Schropp S. J., Graham Lewis F., Windom H. L., Ryan J. D., Calder F. D. y Burney L. C. (1990) Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries* **13**, 227-235.
- Scott C., Lyons T. W., Bekker A., Shen Y. A., Poulton S. W., Chu X. L. y Anbar A. D. (2008) Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature* **452**, 456-459.
- Severmann S., Johnson C. M., Beard B. L., German C. R., Edmonds H. N., Chiba H. y Green D. R. H. (2004) The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the Rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36 14' N. *Earth Planet. Sc. Lett.* **225**, 63-76.
- Shaheen S. M., Alessi D. S., Tack F. M. G., Ok Y. S., Kim K. H., Gustafsson J. P., Sparks D. L. y Rinklebe J. (2019) Redox Chemistry of Vanadium in Soils and Sediments: Interactions with Colloidal Materials, Mobilization, Speciation, and Relevant Environmental Implications - A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **265**, 1-13.

- Shaw T. J., Gieskes J. M. y Jahnke R. A. (1990) Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1233-1246.
- Shimmiel G. B. y Price N. B. (1986) The behaviour of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis offshore Baja California, Mexico. *Mar. Chem.* **19**, 261-280.
- Siebert C., McManus J., Bice A., Poulson R. y Berelson W. M. (2006) Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. *Earth Planet. Sc. Lett.* **241**, 723-733.
- Smail E. A., Webb E. A., Franks R. P., Bruland K. W. y Sañudo-Wilhelmy S. A. (2012) Status of metal contamination in surface waters of the coastal ocean off Los Angeles, California since the implementation of the Clean Water Act. *Environ. Sci Technol.* **46**, 4304-4311.
- Smrzka D., Zwicker J., Bach W., Feng D., Himmler T., Chen D. y Peckmann J. (2019) The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: A review. *Facies* **65**, 1-47.
- Stramma L., Johnson G. C., Sprintall J. y Mohrholz V. (2008) Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans. *Science* **320**, 655-658.
- Suits N. S. y Arthur M. A. (2000) Sulfur diagenesis and partitioning in Holocene Peru shelf and upper slope sediments. *Chem. Geol.* **163**, 219-234.
- Summers J. K., Wade T. L., Engle V. D. y Malaeb Z. A. (1996) Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries* **19**, 581-594.
- Tchobanoglous G., Burton F.L. y Stensel H.D. (2003) *Meltcalf & Eddy, Inc.'s Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse, 4th Edition*. McGraw-Hill, Inc., New York. 1819 pp.
- Tribovillard N., Algeo T. J., Lyons T. y Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.
- Turekian K. K. y Wedepohl K. H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* **72**, 175-192.
- U.S. Census Bureau (2021) census.gov. Consultado el 10 de enero de 2023.
- Valdivieso-Ojeda J. A. (2009) Distribución de elementos traza selectos en tapetes microbianos y estromatolitos de diferentes ambientes y edades. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California.
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Diaz M. A. y Delgadillo-Hinojosa F. (2014) High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* **363**, 341-354.
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Diaz M. A. y Delgadillo-Hinojosa F. (2020) Non-conservative behavior of dissolved molybdenum in hypersaline waters of the

- Guerrero Negro saltern, Mexico. *Appl. Geochem.* **115**, 104565. doi: 10.1016/j.apgeochem.2020.104565
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Otero X. L., Arenas-Islas, D., y García-Orozco J. (2021) Sediment trace metal levels in the Ojo de Liebre Lagoonal Complex (Baja California, Mexico), a marine wildlife protected area. *Mar. Pollut. Bull.* **165**, 112097. doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112097
- Vessey C. J. (2019) Impacts of mineral surface reactions on aqueous vanadate attenuation. Ph.D. Dissertation, University of Saskatchewan.
- Vessey C. J. y Lindsay M. B. J. (2020) Aqueous vanadate removal by iron(II)-bearing phases under anoxic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 4006-4015. doi: 10.1021/acs.est.9b06250.
- Wang D. y Sañudo-Wilhelmy S. A. (2009) Vanadium speciation and cycling in coastal waters. *Mar. Chem.* **117**, 52-58.
- Wang D., Xia W., Lu S., Wang G., Liu Q., Moore W. S. y Arthur Chen C. T. (2016) The nonconservative property of dissolved molybdenum in the western Taiwan Strait: Relevance of submarine groundwater discharges and biological utilization. *Geochem. Geophys. Geosy.* **17**, 28-43.
- Wanty R. B. y Goldhaber M. B. (1992) Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1471–1483.
- Wehrli B. y Stumm W. (1989) Vanadyl in natural waters: adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 69–77.
- Wilhelm C. y Wild A. (1984). The variability of the photosynthetic unit in *Chlorella*. The effect of vanadium on photosynthesis productivity P-700 and cytochrome F in undiluted and homocontinuous cultures of *Chlorella fusca*. *J. Plant Physiol.* **115**, 115–124.
- Wortmann U. G. y Chernyavsky B. M. (2007) Effect of evaporite deposition on Early Cretaceous carbon and sulphur cycling. *Nature* **446**, 654-656.
- Wright M. T., Stollenwerk K. G. y Belitz K. (2014) Assessing the solubility controls on vanadium in groundwater, northeastern San Joaquin Valley, CA. *Appl. Geochem.* **48**, 41-52.
- Zhang J. Z., Fischer C. J. y Ortner P. B. (2004) Potential availability of sedimentary phosphorus to sediment resuspension in Florida Bay. *Global Biogeochem. Cy.* **18**. doi: 10.1029/2004GB002255.
- Zheng Y., Anderson R. F., Van Geen A. y Kuwabara J. (2000) Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 4165-4178.
- Zhou Y., Gong H. y Zhou F. (2022) Responses of horizontally expanding oceanic oxygen minimum zones to climate change based on observations. *Geophys. Res. Lett.* **49**, e2022GL097724. doi:10.1029/2022GL097724.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES

La distribución de las concentraciones de elementos traza en los ambientes marinos está influida en gran manera por las características redox de los sedimentos. El estado redox del sistema es una consecuencia de los procesos de diagénesis temprana, cuya fuerza motora es principalmente la materia orgánica presente en sedimentos marinos. Estos procesos han sido ampliamente estudiados ya que son de gran importancia en los ciclos biogeoquímicos globales del Fe y de otros oligoelementos como el V y el Mo. Los procesos diagenéticos que involucran la oxidación de la materia orgánica en los sedimentos, siguen un orden de reacción que está definido por su energía libre de Gibbs (Berner, 1970; Berner, 1981; Stumm y Morgan, 1981; Raiswell y Berner, 1985; Tribovillard et al., 2006). Estas reacciones comienzan con la utilización del oxígeno molecular (O_2), el cual oxida a la materia orgánica proveniente de la columna de agua. Posteriormente, cuando el oxígeno molecular ha sido agotado, otros aceptores de electrones como el NO_3^- , los oxihidróxidos de Fe y Mn y el SO_4^{2-} continúan oxidando a la materia orgánica. Cada uno de los procesos diagenéticos anteriormente mencionados dan lugar a la formación de tres zonas redox dentro del sedimento: zona óxica (O_2), zona anóxica (NO_3^- , oxihidróxidos de Fe y Mn) y zona anóxica-sulfídica (SO_4^{2-}). Estas zonas son especialmente importantes para elementos traza sensibles a cambios redox (e.g., Fe, V y Mo), ya que su distribución se verá afectada dependiendo de la zona del sedimento en la cual se encuentren. Aunque son abundantes los estudios de la fracción total de estos metales traza en ambientes marinos, es importante destacar que se han realizado muy pocos estudios sobre la fracción reactiva de Mo y ninguno de V en de los sedimentos, por lo que este trabajo representa un aporte importante para entender la biogeoquímica de estos elementos. Estos dos elementos son particularmente importantes ya que han sido extensamente aplicados para determinar las condiciones redox en sedimentos de diferentes ambientes sedimentarios (e.g., Bennet y Canfield, 2020).

De manera particular, parte de este trabajo representa el primer estudio exhaustivo de la biogeoquímica de los elementos traza (Me) Fe, V y Mo asociados a la pirita sedimentaria (Me_{pyr}) y a la fracción extraída con HCl (Me_{HCl}) en el Golfo de México, lo que complementa el estudio realizado por [Huerta-Díaz y Morse \(1992\)](#). Los estudios se realizaron en cinco ambientes sedimentarios contrastantes: (1) zona de mínimo oxígeno (OMZ) que incluye a cuencas San Lázaro (SL1 a SL5) y San Blas (SAB); (2) sedimentos anóxicos/anóxicos-sulfídicos, incluyendo las cuencas San Pedro (SPB), Santa Catalina (SCB), San Clemente (SCLB) y Cañón de la Bahía Todos Santos (METOX1); (3) ambientes óxicos, que incluyen a sedimentos profundos del Golfo de México (GoM; X1-3 a X7-38), Patton Escarpment (PE) y plataforma continental de Baja California (METOX2 y METOX3); (4) depósitos turbidíticos del Golfo de México (turbiditas; X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44 y X3-47); y (5) sedimentos y tapetes microbianos del Sistema Hipersalino de Guerrero Negro (GNHS; F1 a F6).

Los resultados obtenidos a partir del estudio de la geoquímica de las fracciones reactivas de Fe ($Fe_{reac} = Fe_{HCl} + Fe_{pyr}$) mostraron que para el caso de los sedimentos profundos del GoM (ambiente óxico), las concentraciones de Fe_{HCl} y Fe_{pyr} eran muy bajas en comparación con otros ambientes sedimentarios. Sin embargo, se observaron seis núcleos influenciados por eventos turbidíticos los cuales presentaron concentraciones bajas de Fe_{HCl} y relativamente altas de Fe_{pyr} . Este comportamiento completamente diferente al encontrado para el resto de las estaciones de la zona profunda del GoM (>1,000 m de profundidad del agua), fue explicado por la presencia de depósitos turbidíticos con condiciones redox muy distintas a las del GoM. Las turbiditas provenientes del Escarpe de Campeche muy posiblemente presentan las mismas condiciones encontradas en el Escarpe de Florida, en donde se han reportado concentraciones elevadas de H_2S producidas por la reducción termoquímica (no microbiana) de sulfato ([Commeau et al., 1987](#); [Paull et al., 1984](#)), lo que dio lugar a la formación de cantidades elevadas de Fe_{pyr} .

Estimaciones de los flujos sedimentarios en la región de profunda del Golfo de México, con una superficie estimada de $\sim 750,000 \text{ km}^2$ indican que en esta área

geográfica se entierran 0.25 ± 0.20 Tg de Fe_{HCl} , 0.0047 ± 0.0031 Tg de Fe_{pyr} y 0.26 ± 0.20 Tg de Fe_{reac} . Las mediciones llevadas a cabo en este trabajo permitieron establecer que el flujo de Fe_{pyr} a nivel global para sedimentos localizados por debajo de los 1,000 m de profundidad del agua contribuye con entre 0.14–0.20% y 2.5–3.4% al enterramiento de pirita. Para el caso de los flujos de masa producidos por las corrientes de turbidez que se originan en la Escarpe de Campeche, nuestros resultados sugieren que los sedimentos profundos del GoM reciben entre 0.0351–0.141 Tg de Fe_{pyr} y 0.0404–0.161 Tg de S_{pyr} , dependiendo del ancho de la corriente de turbidez. Aunque estas corrientes de turbidez pueden aportar cantidades importantes de Fe_{pyr} y S_{pyr} , también generan un déficit de Fe oxidado (esencialmente Fe_{HCl}) de 0.815 a 3.26 Tg. Estos aportes sedimentarios por eventos turbidíticos son de suma importancia cuando se comparan con la masa aportada por los procesos normales de sedimentación del GoM, ya que se estimó que una sola turbidita representa entre 7.4 y 30 años de depositación de Fe_{pyr} en los 750,000 km² de área cubierta por los sedimentos profundos del GoM. Para el caso del Fe_{HCl} , se necesitaría entre 173 a 691 años de sedimentación para cubrir el déficit generado por una turbidita

En el caso específico del V asociado a la fracción pirita (V_{pyr}), se estableció que sus concentraciones se mantenían relativamente constantes (7.2 ± 5.2 nmol g⁻¹) independientemente del estado redox del ambiente de depósito. Esta constancia en las concentraciones de V_{pyr} permitió calcular que el flujo de V_{pyr} a nivel global era de 4.2 ± 3.0 Gg y⁻¹, el cual representa un porcentaje cercano al 0.3% del flujo reportado de V_T a todos los sedimentos oceánicos ([Schlesinger et al., 2017](#)). Adicionalmente, la magnitud y constancia en las concentraciones de V_{pyr} implica que esta fracción geoquímica no representa un reservorio importante de V reactivo ($\text{V}_{\text{reac}} = \text{V}_{\text{HCl}} + \text{V}_{\text{pyr}}$). De esta manera, cualquier variabilidad del V_{reac} (y por ende en el DTMP-V) será producto únicamente del V_{HCl} . Esta última fracción se encuentra asociada principalmente a los oxihidróxidos de Fe/Mn en sedimentos óxicos ([García-Orozco et al., 2022](#)) y, de acuerdo al análisis realizado en este estudio, principalmente a la mackinawita en sedimentos anóxicos-sulfídicos. De hecho, los elevados valores de encontrados en ambientes sedimentarios como las

OMZs y las cuencas de la Frontera Continental de California son muy posiblemente el resultado de la incorporación del V a la mackinawita, especialmente considerando además que la pirita no es un reservorio importante de V. Es más, la concentración promedio de V_{HCl} en la OMZ $[(4.1 \pm 2.3) \times 10^2 \text{ nmol g}^{-1}]$ fue ~57 veces mayor que la correspondiente al V_{pyr} $(7.2 \pm 2.4 \text{ nmol g}^{-1})$.

Los flujos de V_{reac} calculados para los distintos ambientes sedimentarios considerados en este estudio muestran que el GNHS $(35 \pm 35 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1})$ representó el valor más elevado después de los obtenidos para la OMZ $(4.9 \pm 3.4 \text{ g m}^{-2} \text{ ky}^{-1})$. Sin embargo, debido a la pequeña área espacial del ambiente hipersalino (109 km^2) ; [Valdivieso-Ojeda et al., 2014](#)), su importancia a nivel global es muy reducida. Por otro lado, a pesar de la gran extensión geográfica del GoM, los flujos anuales de masa de V_{reac} $[(38 \pm 38) \times 10^{-4} \text{ Gg}]$ a esta región representan únicamente el 0.05% de los $0.72 \pm 0.57 \text{ Gg}$ de flujo global de V_T .

A diferencia de los resultados obtenidos para el V_{pyr} , en donde las concentraciones de esta fracción se mantuvieron constantes sin importar el ambiente sedimentario, la utilización del contenido de V en pirita sedimentaria puede ser una mejor alternativa para su utilización como proxy de condiciones paleo-redox. Sin embargo, se sugiere su utilización en combinación con algún otro elemento sensible a cambios redox, como sería el caso del Mo o U, así como estudios adicionales que determinen de una manera más clara su participación como proxie redox.

Los resultados obtenidos utilizando la fracción total de V normalizada con Al indica que esta razón no debería ser utilizada como proxy de condiciones redox, al menos en ambientes sedimentarios marinos modernos, ya que a pesar de que las concentraciones de V son distintas en cada ambiente sedimentario, una vez que son normalizadas con Al, estas diferencias desaparecen en la gran mayoría de los ambientes. Cabe mencionar que estos resultados contradicen los obtenidos por [Bennett y Canfield \(2020\)](#), en donde estos autores mencionan que existe un enriquecimiento de V asociado a las OMZ. Sin embargo, en este estudio se explica que los sedimentos correspondiente a la OMZ utilizada por [Bennett y Canfield \(2020\)](#) son únicos con respecto al contenido de oligoelementos ([Borchers](#)

[et al., 2005](#)) y no son representativas de este tipo de ambiente sedimentario. De hecho, los únicos ambientes sedimentarios que presentaron enriquecimientos de V fueron PE, METOX3, SCB y SCLB, los cuales parecen haber sido producidos principalmente por la asociación del V con los oxihidróxidos de Fe y Mn y, en menor grado, con la mackinawita.

Para el caso del Mo, la gran mayoría de los ambientes (con excepción de tres núcleos turbidíticos) presentaron enriquecimientos (FE-Mo) de Mo o estuvieron dentro de la zona denominada como “normal” ($0.5 \leq \text{FE-Mo} \leq 2.0$) y estuvieron asociados principalmente a su asociación con el mineral pirita. En este estudio se encontró que los mayores valores de FE-Mo estuvieron asociados a ambientes reducidos, con el GNHS presentando los valores de FE-Mo más elevados (45 ± 205) de todo este estudio. Sin embargo, debido a su pequeña área geográfica este ambiente no representa un sumidero importante de Mo a escala global. Cabe mencionar que a diferencia del GNHS, la OMZ representa zonas importantes de enterramiento de Mo, las cuales cada vez son más importantes, ya que además de su extensa área actual ($33.48 \times 10^6 \text{ km}^2$; [Zhou et al., 2022](#)), los efectos del cambio global están continuamente incrementando su área a nivel global ([Fuenzalida et al., 2009](#); [Zhou et al., 2022](#)). Los mayores FE-Mo estuvieron asociados a ambientes reducidos como el GNHS, OMZ ya los anóxicos/anóxicos-sulfídicos. Aunque el GNHS no representa un sumidero importante de Mo debido a su pequeña área geográfica, es posible que su importancia fuera mayor en el pasado geológico.

Finalmente, los resultados obtenidos en este estudio son relevantes para entender y cuantificar la importancia de los sedimentos marinos como sumideros finales de metales traza reactivos, así como para ampliar el conocimiento acerca de la geoquímica y la utilización de elementos redox-sensibles como el Mo y V en ambientes sedimentarios modernos. Se recomienda futuras investigaciones enfocadas en el impacto del cambio climático sobre el comportamiento de los ciclos biogeoquímicos de metales traza en el océano y como esta alteración afectaría a procesos químicos y biológicos en los cuales los oligoelementos intervienen. Además, la aplicación de los valores del contenido de metales traza

(e.g., V) en pirita en conjunto con proxies sedimentarios pre-existentes, como el Mo y U, brindarían una alternativa para la identificación de ambientes sedimentarios modernos y eventos paleoceanográficos.

5.1. Referencias

- Bennett W. W. y Canfield D. E. (2020) Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: a review and analysis of data from modern sediments. *Earth-Sci. Rev.* **204**, 103175. doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103175.
- Berner R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* **268**, 1-23.
- Berner R. A. (1981) A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Res.* **51**, 359-365.
- Borchers S. L., Schnetger B., Böning P. y Brumsack H. J. (2005) Geochemical signatures of the Namibian diatom belt: Perennial upwelling and intermittent anoxia. *Geochem. Geophys. Geosy.* **6**, 1525-2027. doi: 10.1029/2004GC000886
- Commeau R. F., Paull C. K., Commeau J. A. y Poppe L. J. (1987) Chemistry and mineralogy of pyrite-enriched sediments at a passive margin sulfide brine seep: abyssal Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**, 62-74.
- Fuenzalida R., Schneider W., Garcés-Vargas J., Bravo L. y Lange C. (2009) Vertical and horizontal extension of the oxygen minimum zone in the eastern South Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Pt. II* **56**, 1027-1038.
- Garcia-Orozco J., Huerta-Diaz M.A., Mejia-Piña K.G., Delgadillo-Hinojosa F., Valdivieso-Ojeda J.A. y Árcega-Cabrera F. (2022) Pyrite and reactive iron fluxes in deep (> 966 m) sediments of the Gulf of Mexico. *Chem. Geol.* **612**, 121148. doi: 10.1016/j.chemgeo.2022.121148.
- Huerta-Diaz M. A. y Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Paull C. K., Hecker B., Commeau R., Freeman-Lynde R. P., Neumann C., Corso, W. P., Golubic S., Hook J. E., Sikes E. and Curray J. (1984) Biological communities at the Florida Escarpment resemble hydrothermal vent taxa. *Science* **226**, 965-967.
- Raiswell R. y Berner R. A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* **285**, 710-724.
- Schlesinger W. H., Klein E. M. y Vengosh A. (2017) Global biogeochemical cycle of vanadium. *P. Natl. Acad. Sci.* **114**, 11092-11100.
- Stumm W., y Morgan J. J. (2012) *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, 1040 p.

- Tribovillard N., Algeo T. J., Lyons T. y Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.
- Valdivieso-Ojeda J. A., Huerta-Diaz M. A. y Delgadillo-Hinojosa F. (2014) High enrichment of molybdenum in hypersaline microbial mats of Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* **363**, 341-354.
- Zhou Y., Gong H. y Zhou F. (2022) Responses of horizontally expanding oceanic oxygen minimum zones to climate change based on observations. *Geophys. Res. Lett.* **49**, e2022GL097724. doi:10.1029/2022GL097724.