UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



Hierro reactivo en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México: influencia de procesos físicos y biogeoquímicos

ΤΕSIS

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

JONATHAN GARCÍA OROZCO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. ENERO 2019

Resumen

Se analizaron las concentraciones de Fe asociado a las fracciones definidas como HCI (Fe_{HCI}) y pirita (Fe_{pyr}) y se calcularon los grados de piritización (DOP) en 33 núcleos recolectados en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México (GoM). Las concentraciones promedio de Fe_{HCl} y Fe_{pvr} (*n*=565) fueron bajas (67±48 y 1.61±0.84 µmol g⁻¹, respectivamente), con valores en el intervalo 0.149 ± 0.025 a 153 ± 11 µmol g⁻¹ y 0.117 ± 0.088 a 3.17 ± 0.74 µmol g⁻¹, respectivamente. El valor promedio de DOP fue 12±28% (n=565), con un intervalo de variación de 0.24% a 94%. Seis estaciones, denominadas como anómalas (>3400 m), presentaron valores elevados de DOP (45±48%-94.2±5.5%) en comparación con el resto de las estaciones (1.85±0.89%-12±30%). Estas diferencias fueron claramente mostradas en sus perfiles promedio, en donde también se observa que existen transferencias activas entre las fracciones Fe_{HCI} y Fe_{pvr}, al menos durante los primeros 5 cm del sedimento. El amplio intervalo de DOP observado fue ocasionado por los seis núcleos anómalos, localizados cerca del Escarpe de Campeche (CE), que presentaron valores de DOP mucho mayores (>40%) que los del resto de las estaciones (0.053%<DOP<13.7%) y, en general, de otros sedimentos pelágicos. Estos resultados sugieren que las corrientes de turbidez, en este caso originadas en el CE, pueden modificar substancialmente las características biogeoquímicas de los sedimentos profundos del GoM. Análisis de los resultados obtenidos para Fe_{HCl}, Fe_{pyr} y DOP muestran que las bajas concentraciones de Fe_{HCI} fueron las que ocasionaron los elevados valores de la mayoría de las estaciones con DOP anómalos. En base a un análisis de rango intercuartil para este parámetro, se estableció que la línea base de DOP para sedimentos profundos del GoM tiene el valor de 22.9%. Valores por arriba de este límite podrían indicar modificaciones al ecosistema sedimentario del GoM, como en el caso del transporte de sedimentos producido por corrientes de turbidez, o la presencia de alguna contingencia ambiental. Análisis estadísticos para Fe_{HCI} y Fe_{pyr} mostraron que el primero se distribuye en dos áreas, una localizada al norte y la otra en la parte central del GoM, mientras que para Fe_{pvr} su distribución es al azar. Finalmente, se propone que la combinación de valores de DOP, Fe_{HCI} y Fe_{pvr} (y, tal vez, otros metales traza) podrían ser utilizados para identificar la presencia de turbiditas en sedimentos marinos pelágicos.

Hierro reactivo en sedimentos profundos (>1200 m) del Golfo de México: influencia de procesos físicos y biogeoquímicos

TESIS

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

JONATHAN GARCÍA OROZCO

Aprobada por:

miguel augel Hunte Reary

Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz Director de tesis

Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa Sinodal Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda Sinodal

Dra. Karla Gabriela Mejía Piña Sinodal

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. ENERO 2019

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, el Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz, por todo su apoyo, dedicación y tiempo invertido en la elaboración de esta tesis y en mi formación como su alumno. Con toda admiración y respeto, muchas gracias profesor.

A mis sinodales Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa, Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda y Dra. Karla Gabriela Mejía Piña, por sus comentarios, revisiones críticas y consejos, durante la elaboración de esta tesis y mi paso por el posgrado, muchas gracias.

A mis maestros del posgrado, por sus enseñanzas, consejos y tiempo.

A la tripulación del buque oceanográfico Justo Sierra por su ayuda en la recolección de las muestras, a Virginia Martínez, Gabriela Cervantes, Alexandro Orozco y Ramón Martínez por los análisis de las muestras.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero a través de las becas de posgrado y terminal otorgadas para la realización de mis estudios de maestría.

A mi familia, a mi dulce esposa Johana, a mis padres Elizabeth y Ruben, a mis hermanos David y Emanuel, a mi abuela Genoveva, gracias por su apoyo y amor.

A Dios, "Júntense en un lugar las aguas que están debajo de los cielos, y que aparezca lo seco. Y fue así. Y llamó Dios a lo seco tierra, y al conjunto de las aguas llamó mares. Y vio Dios que era bueno".

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	HIPÓTESIS	4
3.	OBJETIVO	5
4.	ÁREA DE ESTUDIO	6
5.	 METODOLOGÍA. 5.1. Limpieza del material. 5.2. Recolección y procesamiento de núcleos sedimentarios. 5.3. Procesamiento de muestras. 5.4. Extracción secuencial química de las fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita. 5.5. Determinación de las concentraciones totales de Al, Ca y Ti. 5.6. Cálculo de Ca diagenético. 5.7. Determinación de carbono orgánico e inorgánico. 5.8. Perfiles promedio. 5.9. Análisis estadísticos. 	8 8 11 12 13 14 15 16
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18 26 29 33 39 41 44
7	CONCLUSIONES	48
8	REFERENCIAS	49

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

- **Tabla 1a**. Localización geográfica de los núcleos sedimentarios recolectados con muestreador tipo caja (BC) o nucleador múltiple (MC) durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 a XIXIMI-5 (X1 a X5).
- **Tabla 1b**. Localización geográfica de las muestras sedimentarias pertenecientes a la Plataforma continental de Yucatán, recolectadas con draga durante los cruceros oceanográficos GOMEX-4 y GOMEX-5 (G4 y G5, respectivamente).
- Tabla 2. Promedios (±1 desviación estándar) y rangos de los valores asociados a las fracciones HCI (Fe_{HCI}) y pirita (Fe_{pyr}), así como a los grados de piritización (DOP), de los 33 núcleos considerados en este estudio y de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP).
- **Tabla 3a**. Concentraciones de carbono orgánico (C_{org}) e inorgánico (C_i) de las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de los 33 núcleos sedimentarios considerados en este estudio.
- **Tabla 3b**. Concentraciones de carbono orgánico (C_{org}) e inorgánico (C_i) de las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de las 27 muestras superficiales correspondientes a la Plataforma Continental de Yucatán.
- Tabla 4. Promedios (±1 desviación estándar) y rangos de las concentraciones de calcio diagenético (Ca_{diag}) y titanio total (Ti_{tot}) para los 33 núcleos sedimentarios y, de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP) considerados en este estudio.
- Figura 1. Localización de las 33 estaciones de muestreo recolectadas en los sedimentos profundos del Golfo de México, durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 a XIXIMI-5 (X1 a X5). Los círculos rojos representan las estaciones que presentaron valores anómalos de DOP. Los símbolos azules representan las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP; cortesía de la Dra. Flor Árcega Cabrera, CINVESTAV Mérida). La zona azul representa los sedimentos mayores a 1200 m de profundidad.

- Figura 2. Diagramas de cajas que muestran los valores promedio de (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP) para los sedimentos profundos del Golfo de México (cajas amarillas), en comparación con los reportados para este sitio (cajas naranjas) y otras zonas geográficas (cajas azules). Los puntos blancos representa el promedio de cada sitio geográfico. Datos de Offatts Bayou, Texas (OfB-GoM; Cooper y Morse, 1996), puertos de Ensenada y El Sauzal (EH-PO y SH-PO, respectivamente; Diaz de Alba et al., 2016), Puerto de Santa Rosalía (SR-GoC; Huerta-Diaz et al., 2014), bahías de Atchafalaya-Mississippi Delta, Baffin y Atchafalaya-organic rich, Green Canyon, Orca Basin (ABMD-GoM, BB-GoM, ORAB-GoM, GC-GoM y OrB-GoM, respectivamente; Huerta-Diaz y Morse, 1992), Effingham Inlet sitio óxico y anóxico, Mar Negro (EIO-OP, EIA-OP y BS, respectivamente; Hurtgen et al., 1999), Cuenca Cariaco (CB-CS; Lyons et al., 2003), cuencas Carmen y Pescadero (CB-GoC y PB-GoC; Mejia-Pina et al., 2016), Bahía Kau (KB-IO; Middelburg, 1991), costa del Pacífico de Baja California (BC-PO; Nava-Lopez y Huerta-Diaz, 2001), Delta del Danubio y sedimentos profundos del Mar Negro (DD-BS y DS-BS; Wijsman et al., 2001). La franja azul en (c) representa el intervalo de valores de DOP que se pueden considerar como normales para sedimentos profundos del Golfo de México, mientras que la línea horizontal continua representa su límite superior (22.9%).
- **Figura 3**. Perfiles de núcleos sedimentarios de los valores de (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), (c) grado de piritización (DOP) sin anomalías (DOP-WA) y (d) estaciones anómalas de DOP (DOP-Anomalías) para los sedimentos profundos del Golfo de México. Los símbolos representan el número de valores utilizados para obtener el promedio a cada profundidad en el perfil.
- **Figura 4**. Valores promedio de los 33 núcleos sedimentarios de la zona de estudio para (a) fracción HCI (Fe_{HCI}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP) en función de la profundidad del agua. La franja azul en (c) representa el intervalo de valores de DOP que se pueden considerar como normales para sedimentos profundos del Golfo de México, mientras que la línea horizontal continua representa su límite superior (22.9%). Los círculos rojos señalan las estaciones que presentaron valores anómalos de DOP. El significado de los símbolos es como en la Figura 1.
- **Figura 5**. Distribución espacial de los valores promedio de (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pvr}), y (c) grado de piritización (DOP). También

se muestran las distribuciones espaciales de los valores superficiales de (d) Fe_{HCl}, (e) Fe_{pyr}, y (f) DOP, los cuales incluyen a la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las 33 estaciones de muestreo.

- **Figura 6**. Distribución espacial del parámetro estadístico adimensional *Z* que se calculó utilizando los valores promedio de (a) fracción HCI (Fe_{HCI}) y (b) grado de piritización (DOP) para sedimentos del Golfo de México. Para explicación del parámetro *Z*, ver la sección correspondiente a los análisis estadísticos. Los círculos blancos representan la localización de las 33 estaciones de muestreo.
- Figura 7. Concentraciones superficiales de (a) carbono orgánico (C_{org}), (b) carbono inorgánico (C_i), y (c) Ti, así como los valores promedio (±1 desviación estándar) de (d) calcio diagenético (Ca_{diag}) y (e) Ti en función de la profundidad del agua para los sedimentos profundos del Golfo de México. Los círculos rojos representan las estaciones que presentaron valores anómalos de DOP. El significado de los símbolos es como en la Figura 1.
- Figura 8. Valores promedio de los 33 núcleos sedimentarios de la zona de estudio de (a) grado de piritización (DOP) vs. la fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) DOP vs. la fracción pirita (Fe_{pyr}), (c) DOP vs. la razón molar Fe_{pyr}/Fe_{HCl}, y (d) Fe_{pyr} vs. Fe_{HCl}. Los círculos rojos representan las estaciones que presentaron valores anómalos de DOP. El significado de los símbolos es como en la Figura 1.
- **Figura 9.** Perfiles de núcleos sedimentarios con valores anómalos (X2-10. X3- 44, X3-47, X1-31, X1-33, X2-24) y, como referencia, el núcleo X5-15 (sin valores anómalos) para calcio diagenético (Ca_{diag}), grado de piritización (DOP), fracción pirita (Fe_{pyr}) y fracción HCI (Fe_{HCI}). Para explicación de los diferentes grupos, ver texto.
- **Figura 10.** Distribución espacial de las concentraciones superficiales de (a) carbono orgánico (C_{org}) y (b) carbono inorgánico (C_i) en sedimentos del Golfo de México.
- **Figura 11.** Concentraciones superficiales de (a) calcio diagenético (Ca_{diag}) vs. carbono inorgánico (C_i), (b) Ca_{diag} vs. Ti (todas las profundidades consideradas), y (c) Ca_{diag} vs. Ti (valores promedio únicamente). Los círculos y símbolos rojos representan las estaciones y muestras en

donde se presentaron los valores anómalos de DOP. La línea azul continua representa la regresión lineal de cada juego de datos, con su respectivos coeficientes de correlación (r), significancias estadísticas (p), y número de muestras consideradas (n). El significado de los símbolos del panel (a) y (c) es como en la Figura 1.

1. INTRODUCCIÓN

La materia orgánica (MO), la cual juega un papel sumamente importante dentro de los procesos diagenéticos que se presentan en los sedimentos (e.g., Berner, 1970; Hoehler y Jørgensen, 2013), es generada por el fitoplancton en la zona fótica de la columna de agua. Posterior a su muerte, los organismos inician su descenso a las profundidades y, eventualmente, una porción muy pequeña (1%) a 10%; Kaplan et al., 1963; Berner, 1970; Tribovillard et al., 2006) es finalmente depositada en el fondo marino. Una vez enterrada en los sedimentos, la MO es oxidada por una serie de procesos biogeoquímicos cuyo orden de reacción está definido por la energía libre de cada uno de estos procesos (Froelich et al., 1979; Stumm y Morgan, 1981). En estos procesos diagenéticos, el primer aceptor de electrones es el oxígeno molecular, el cual se encuentra en la parte óxica del sedimento, mientras que el resto de las reacciones se presentan en su parte anóxica (Berner, 1981; Stumm y Morgan, 1981). En esta última parte del sedimento, aceptores de electrones como NO₃, oxihidróxidos de Fe y Mn, y SO₄²⁻ continúan la oxidación de la MO, generando como productos NH4⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ y H_2S , respectivamente. Estos procesos de óxido-reducción dan como resultado la producción de tres zonas distintivas dentro del sedimento: óxica, anóxica-no sulfídica y anóxica-sulfídica (Berner, 1981). Estas zonas son de gran importancia en el ciclo biogeoquímico global del hierro, debido a los procesos de precipitación/disolución de minerales de Fe. En la parte óxica del sedimento se precipitan los oxihidróxidos de Fe, los cuales representan reservorios importantes de este elemento (Berner, 1970), mientras que en la parte anóxica del sedimento estos minerales se disuelven reductivamente, liberando Fe²⁺ al agua intersticial. En la zona anóxica-sulfídica el H₂S producido por la reducción de sulfato reacciona con el Fe²⁺, dando lugar a la precipitación de monosulfuros de Fe y pirita. Es importante mencionar que no todas las fases minerales sedimentarias contribuyen a la incorporación/liberación de Fe. Por ejemplo, los aluminosilicatos no representan aportes importantes de este metal debido a la baja reactividad de esta fase mineral durante los procesos de diagénesis temprana, mientras que los carbonatos generalmente funcionan como diluyentes sedimentarios de metales traza (Berner, 1970; Raiswell y Berner, 1985).

Existen numerosos estudios sobre el comportamiento del Fe en sedimentos costeros de diferentes partes del mundo (e.g., Middelburg, 1991; Lyons et al., 2003; Hurtgen et al. 1999; Wijsman et al, 2001; Diaz de Alba et al., 2016), incluyendo al Golfo de México (GoM; Huerta-Diaz y Morse, 1992). Sin embargo, existen pocos trabajos realizados en sedimentos profundos (e.g., Wijsman et al, 2001) y prácticamente ninguno para los del GoM, particularmente en su fracción reactiva. Esta falta de estudios obedece principalmente a que la gran mayoría de los trabajos se enfocan a sedimentos costeros, en donde predominan los procesos de óxido-reducción (e.g., formación de oxihidróxidos de Fe, precipitación de pirita), mientras que en los ambientes sedimentarios pelágicos predominan los de precipitación/disolución, como sería el caso de los carbonatos y silicatos (Berner, 1970; Morse y Mackenzie, 1990). Adicionalmente, los procesos que llevan a la formación de pirita (Berner, 1970) son más importantes en las zonas costeras comparadas con las profundas, ya que en estas últimas la presencia de MO muy refractaria y escasa limita (pero no impide) la formación de sulfuros de hierro (Berner, 1970; Tribovillard et al., 2006; Hoehler y Jørgensen, 2013). Finalmente,

2

se ha establecido que la precipitación de pirita puede estar limitada principalmente por tres factores que dependen de la disponibilidad de (Berner, 1970): (1) MO reactiva, (2) minerales de hierro reactivos (e.g., ferrihidrita, lepidocrocita, goethita) y, (3) sulfato disuelto.

2. HIPÓTESIS

- Las concentraciones de pirita de los sedimentos profundos del Golfo de México serán significativamente menores a las de las estaciones más costeras, principalmente por la disponibilidad de la materia orgánica.
- Las concentraciones de pirita en los sedimentos profundos del Golfo de México representarán únicamente las de la pirita autigénica.
- Los grados de piritización en los sedimentos profundos del Golfo de México serán significativamente menores a los reportados para los sedimentos costeros de este mismo sitio, así como para otros sitios geográficos reportados.
- Los perfiles sedimentarios del Fe asociado a las fracciones operacionalmente definidas como HCI y pirita, permanecerán relativamente constantes conforme aumente la profundidad en el sedimento.

3. OBJETIVO

El objetivo principal de trabajo es estudiar el papel del Fe reactivo $(Fe_{HCI}+Fe_{pyr})$ en los procesos de formación de pirita para los sedimentos profundos del Golfo de México (>1200 m).

Los objetivos particulares son:

(1) Determinar la influencia de factores tales como la profundidad del agua, concentración de carbonatos, disponibilidad de Fe reactivo y procesos físicos en la formación y distribución de pirita.

(2) Establecer una línea base para el Fe asociado a las fracciones operacionalmente definidas como HCI y pirita, así como para los grados de piritización en los sedimentos profundos del Golfo de México.

(3) Determinar la distribución espacial de las fracciones operacionalmente definidas como HCl y pirita para los sedimentos profundos del Golfo de México.

 (4) Calcular las concentraciones de CaCO₃ diagenético y de los aportes terrígenos para los sedimentos profundos del Golfo de México

4. ÁREA DE ESTUDIO

El Golfo de México (Figura 1) es una cuenca oceánica semicerrada colindante con el Océano Atlántico, que abarca 12° de latitud (18-30° N) y 17° de longitud (81-98° W). Esta región incluye una superficie de más de 1.5x10⁶ km² y una profundidad máxima de ~3800 m (Sheinbaum et al., 1997). El GoM se encuentra rodeado por ~6,100 km de línea de costa, desde Cape Sable (Florida, USA), hasta Cabo Catoche (Quintana Roo, México), incluyendo también la costa de Cuba (desde San Antonio hasta La Habana). Además, el golfo se caracteriza por presentar plataformas continentales poco profundas (<180 m), que generalmente se extienden de 100 a 200 km de la costa, las cuales son estrechas en el oeste, moderadamente anchas en el norte y anchas en el este (Love et al., 2013). Una de las características geomorfológicas más importantes de nuestra zona de estudio es el Escarpe de Campeche. Esta plataforma carbonatada del Mesozoico (251 a 66 ma) presenta condiciones de erosión continua con estratos expuestos en su pendiente, lo que promueve una pérdida de material sedimentario hacia zonas pelágicas (Paull et al., 2014), manifestada principalmente a través de corrientes de turbidez (Lindsay et al., 1975). De esta manera, para los sedimentos profundos del GoM, la cara del Escarpe de Campeche es potencialmente la mayor fuente de aportes minerales (Paull et al., 2014).



Figura 1. Localización de las 33 estaciones de muestreo recolectadas en los sedimentos profundos del Golfo de México, durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 a XIXIMI-5 (X1 a X5). Los círculos rojos representan las estaciones que presentaron valores anómalos de DOP. Los símbolos azules representan las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP; cortesía de la Dra. Flor Árcega Cabrera, CINVESTAV Mérida). La zona azul representa los sedimentos mayores a 1200 m de profundidad.

Las zonas costeras alrededor del GoM presentan, en su mayoría, un clima subtropical con una temperatura promedio de 20-30 °C y una precipitación pluvial anual de 600-3000 mm (Ward, 2017). Esta elevada precipitación pluvial le permite al GoM recibir material disuelto y particulado (y metales traza asociados) de cuencas hidrográficas importantes, como el Río Mississippi y el sistema fluvial Grijalva-Usumacinta, los cuales 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 10 km³ Ma⁻¹ (Galloway et al., 2011). Finalmente, se ha establecido que el GoM está dominado por tres ambientes de depositación (Ward, 2017): (1) depósitos de carbonatos en los estados mexicanos de Campeche (al este de Laguna de Términos), Yucatán y Quintana Roo, así como 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 las costas de Tamaulipas, Veracruz y Tabasco, como resultado de sus aportes fluviales.

5. METODOLOGÍA

5.1. Limpieza del material

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 más con agua desionizada. Posteriormente, el material fue mantenido en una solución de HCl al 10% durante al menos 72 horas y enjuagado dos veces con agua desionizada (grado Milli-Q) para eliminar el excedente de ácido. Finalmente, el material fue secado en una estufa de convección a 50 °C. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o mejor.

5.2. Recolección y procesamiento de los núcleos sedimentarios

Los 33 núcleos sedimentarios utilizados en este estudio fueron recolectados a bordo del B/O Justo Sierra, durante cinco cruceros oceanográficos (XIXIMI-1 a XIXIMI-5) entre noviembre 2010 y junio 2016. Todos los núcleos de sedimentos fueron recolectados a profundidades de entre 1242 y 3801 m (Tabla 1a; Figura 1), utilizando nucleadores de tipo múltiple o de caja. Inmediatamente después de ser recolectados, los núcleos sedimentarios fueron seccionados a intervalos de 1 ó 2 cm con una espátula de plástico para evitar contaminación por metales. Una vez seccionadas, las muestras sedimentarias fueron conservadas en bolsas de plástico Ziploc[®] debidamente etiquetadas y congeladas a -4 °C, hasta el momento de su análisis en el Laboratorio de Biogeoquímica de Sedimentos en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Las muestras localizadas en la Plataforma Continental de Yucatán (Tabla 1b) fueron proporcionadas por la Dra. Flor Árcega Cabrera del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Unidad Mérida). En total se obtuvieron 27 muestras superficiales (<250 m de profundidad del agua) recolectadas entre noviembre 2015 y septiembre 2016 a bordo del B/O Riviera Maya, durante las campañas oceanográficas GOMEX-04 y GOMEX-05. Para la obtención de estas muestras, se utilizó un nucleador de caja o una draga Smith-McIntyre[®], dependiendo de las características del sedimento.

Tabla 1a. Localización geográfica de los núcleos sedimentarios recolectados con muestreador tipo caja (BC) o nucleador múltiple (MC) durante los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-5 (X1 a X5).

Código	Тіро	Longitud (W)	Latitud (N)	Fecha de recolección (d/m/yr)	Profundidad del agua (m)	Longitud núcleo (cm)
X1-3	BC	-95.02829	23.0210	16/11/10	3535	28
X1-31	BC	-90.00000	24.0060	13/11/10	3727	21
X1-33	BC	-91.01529	23.0183	17/11/10	3801	27
X1-36	BC	-92.92709	21.0165	20/11/10	2873	25
X1-40	BC	-95.01031	20.0217	21/11/10	2831	34
X1-43	BC	-93.03329	21.9718	18/11/10	3546	28
X2-2	MC	-96.71970	23.0185	03/07/11	1765	25
X2-10	MC	-93.74930	24.0062	09/07/11	3753	21
X2-24	MC	-87.03329	24.9532	06/07/11	3416	21
X3-7	MC	-94.00421	21.9969	07/03/13	3559	21
X3-38	MC	-95.08621	21.0125	09/03/13	3087	25
X3-43	MC	-93.49142	21.8715	08/03/13	2960	17
X3-44	MC	-92.98535	22.9977	04/03/13	3741	19
X3-46	MC	-96.01813	20.0293	10/03/13	1739	26
X3-47	MC	-92.01788	22.4889	03/03/13	3551	21
X4-1	BC	-95.53909	25.0089	28/08/15	2429	17
X4-7	BC	-90.01459	24.9604	31/08/15	3534	16
X4-14	BC	-92.31662	24.0044	05/09/15	3734	15
X4-31	BC	-96.52728	21.5076	07/09/15	1549	39
X4-34	MC	-93.50269	21.4842	12/09/15	3146	28
X4-40	MC	-95.99786	20.4849	13/09/15	1930	28
X4-45	MC	-95.60898	19.9870	16/09/15	2159	29
X4-47	MC	-94.01776	20.0004	15/09/15	1342	27
X5-1	BC	-95.54102	25.7410	15/06/16	1355	25
X5-3	BC	-94.01300	25.0500	15/06/16	3685	25
X5-5	BC	-92.01001	25.1240	17/06/16	3513	23
X5-8	BC	-89.05301	25.1240	18/06/16	3477	17
X5-11	BC	-95.94598	24.0580	14/06/16	2298	20
X5-15	BC	-91.02399	23.9770	20/06/16	3708	17
X5-18	BC	-86.72699	23.9770	19/06/16	1242	15
X5-22	BC	-94.55701	22.9880	22/06/16	3717	25
X5-28	BC	-95.06000	21.9840	24/06/16	3721	25
X5-44	MC	-92.51700	20.5360	11/06/16	2353	25

Tabla 1b. Localización geográfica de las muestras sedimentarias pertenecientes a la Plataforma continental de Yucatán, recolectadas con draga, durante los cruceros GOMEX-4 y GOMEX-5 (G4 y G5).

Código	Longitud (W)	Latitud (N)	Fecha de recolección (d/m/yr)	Profundidad del agua (m)	Longitud núcleo (cm)
G4-B6	-90.84	21.02	12/11/15	19.6	0-1
G4-C12	-91.39	21.48	17/11/15	43.2	0-1
G4-C15	-92.41	21.90	17/11/15	224	0-1
G4-E23	-90.73	22.12	18/11/15	48.5	0-1
G4-G31	-89.55	21.49	09/11/15	15.6	0-1
G4-G33	-89.78	22.39	18/11/15	50.5	0-1
G4-H38	-89.40	22.42	19/11/15	58.1	0-1
G4-J46	-88.72	21.72	06/11/15	18	0-1
G4-J48	-88.63	22.62	09/11/15	54.7	0-1
G4-L60	-87.51	23.72	08/11/15	230	0-1
G4-N70	-87.00	22.63	05/11/15	165	0-1
G4-071	-86.08	21.81	04/11/15	14	0-1
G4-P81	-86.49	22.02	03/11/15	195	0-1
G4-Q82	-86.73	21.30	02/11/15	19	0-1
G5-A2	-91.57	20.80	25/08/16	38	0-1
G5-B8	-91.93	21.19	07/09/16	52	0-1
G5-B9	-92.40	21.27	07/09/16	61.6	0-1
G5-D16	-90.33	21.30	26/08/16	21	0-1
G5-D20	-91.86	22.33	06/09/16	130	0-1
G5-F30	-90.51	22.74	06/09/16	130	0-1
G5-H40	-89.50	23.28	05/09/16	182	0-1
G5-J50	-88.53	23.84	04/09/16	210	0-1
G5-K54	-87.99	23.70	03/09/16	83	0-1
G5-L58	-87.81	22.63	03/09/16	51	0-1
G5-M63	-87.33	22.73	03/09/16	57	0-1
G5-N66	-87.46	21.70	28/08/16	20.9	0-1
G5-O71	-87.09	21.78	28/08/16	22	0-1

5.3. Procesamiento de muestras

El porcentaje de humedad de los sedimentos se calculó con base en la diferencia entre los pesos húmedos y secos de cada muestra. El peso seco se

obtuvo colocando la muestra húmeda en un contenedor de plástico y, posteriormente, en un horno de convección a 50 °C durante 42-72 horas. Una vez secas, las muestras fueron maceradas en un mortero de ágata hasta alcanzar una consistencia de polvo fino. El porcentaje de humedad de las muestras se utilizó para calcular el peso seco equivalente de muestra húmeda a utilizar para la determinación de la pirita sedimentaria.

5.4. Extracción secuencial química de las fracciones operacionalmente definidas como HCI y pirita

La extracción de Fe asociado a las fracciones operacionalmente definidas como HCI (Fe_{HCI}) y pirita (Fe_{pyr}), fue llevada a cabo utilizando el método desarrollado por Huerta-Díaz y Morse (1990). Brevemente, en este método se utilizan 2.5 g de peso seco equivalente de muestra, la cual es digerida bajo agitación constante con 20 mL de HCl 1 N durante 16 horas a temperatura ambiente (fracción HCl). Esta fracción incluye oxihidróxidos amorfos y cristalinos de Fe, minerales de carbonato y sulfuros de Fe volátiles en ácido. El residuo de la fracción anterior es sometido a dos digestiones consecutivas con 30 mL de HF 10 M durante 1 y 16 horas, respectivamente, para obtener la fracción de silicatos. Esta fracción es desechada ya que el Fe asociado a los silicatos es considerado como "no lábil" para efectos de los procesos de diagénesis temprana (Huerta-Diaz y Morse, 1992). El residuo resultante es posteriormente digerido durante 1 h con 10 mL de HNO₃ concentrado para obtener la fracción pirita (Fe_{pyr}).

Las concentraciones de Fe en las fracciones anteriormente descritas fueron determinadas con un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) por flama

marca Varian modelo 240 AA. Este equipo fue utilizado para analizar las muestras de los cruceros XIXIMI-1 a XIXIMI-4, mientras que para el caso específico del XIXIMI-5 se utilizó un EAA marca Agilent modelo 200 AA. Una vez obtenidas las concentraciones de Fe_{HCI} y Fe_{pyr}, se calcularon los grados de piritización (DOP) de acuerdo a la ecuación propuesta por Berner (1970):

$$DOP(\%) = \frac{Fe_{pyr}}{Fe_{pyr} + Fe_{HCl}} \times 100,$$
(1)

en donde la suma de Fe_{HCl} y Fe_{pyr} representa el hierro operacionalmente definido como reactivo (Fe_{react}). Es importante mencionar que no se utilizaron materiales de referencia certificados para estas extracciones, dado que todas las fracciones anteriormente descritas están operacionalmente definidas.

5.5. Determinación de las concentraciones totales de Al, Ca y Ti

Las determinaciones de las concentraciones totales de AI, Ca y Ti (Al_{tot}, Ca_{tot} y Ti_{tot}, respectivamente) se llevaron a cabo mediante la técnica de fluorescencia por rayos-X (XRF), utilizando un analizador manual DELTA modelo Premium-XRF con el software en modo geoquímico. La calibración y mediciones por XRF de las muestras recolectadas en los sedimentos profundos fueron realizadas de acuerdo a lo recomendado por Mejia-Piña et al. (2016), utilizando un total de 33 materiales certificados de referencia (CRM) e internos. Para el caso específico de los sedimentos superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán, los cuales contienen valores elevados de CaCO₃, se construyó la curva de calibración utilizando mezclas sólidas del CRM PACS-3 (National Research Council of Canada) y de un reactivo analítico de CaCO₃ en polvo (Mallinckrodt Lab Guard, lote 4072). Se realizaron un total de 11 diluciones sólidas utilizando

porcentajes en peso de carbonato de calcio y PACS-3, que abarcaron el intervalo 100% a 0% de $CaCO_3$, a intervalos sucesivos de 10%, hasta llegar a 100% de PACS-3.

Para el análisis por XRF, los estándares y muestras fueron colocados en un contenedor de plástico Chemplex[®], con su parte basal cubierta por una película plástica Mylar[®] (6.3 cm de diámetro, 3.6 µm de grosor constante). El grosor aproximado de muestra dentro del contenedor fue de ≥0.5 cm, utilizando un tiempo de exposición de 180 s. Las curvas de calibración para cada elemento se construyeron mediante el modelo de regresión lineal simple de Pearson. Estas curvas tuvieron siempre una significancia estadística de P>0.001, con coeficientes de correlación (R) en el intervalo de 0.965-0.971 para Al, 0.943-0.957 para Ca y 0.991-0.994 para Ti. Los límites de detección (LD) para cada uno de estos elementos se calcularon como tres veces el promedio de las desviaciones estándar de todas las mediciones con las que se construyó cada una de las curvas de calibración (Kalnicky y Singhvi, 2001). Los LDs obtenidos estuvieron en el intervalo (en μ mol g⁻¹) 8.8 a 9.4, 4.6 a 5.3 y 0.33 a 0.37 para Al, Ca y Ti, respectivamente. Para aquellas muestras de la Plataforma Continental de Yucatán, cuyas concentraciones de Al estuvieron por debajo del LD del XRF, se les realizaron digestiones totales de acuerdo al método reportado por Carignan y Tessier (1988). Una vez digeridas las muestras, el Altor fue analizado por medio de EAA, como se describe en la sección anterior.

5.6. Cálculo de Ca diagenético

Las concentraciones de Ca diagenético (Ca_{diag}) se calcularon utilizando la ecuación propuesta por Morford y Emerson (1999):

$$Ca_{diag} = \left(Ca_{tot} - \left(\frac{Ca_{tot}}{Al_{tot}}\right)_{crust} \times Al_{tot}\right),$$
(2)

en donde las concentraciones de Ca_{tot} y Al_{tot} representan las obtenidas mediante el análisis de XRF, mientras que (Ca_{tot}/Al_{tot})_{crust} representa la razón de los valores de fondo calcio:aluminio en la corteza terrestre, calculada con los valores reportados por Turekian y Wedepohl (1961) y Li y Schoonmaker (2005). Los valores de Ca_{diag} se utilizaron como una aproximación para calcular las concentraciones de CaCO₃ en todas las muestras consideradas en este estudio. Para establecer la validez de esta aproximación, se compararon los valores de Ca_{diag} con las concentraciones de carbono inorgánico medidas de acuerdo a como se describe en la siguiente sección. Los resultados de esta calibración se discutirán posteriormente.

5.7. Determinación de carbono orgánico e inorgánico

Se determinaron las concentraciones de carbono inorgánico (C_i) y total (C_t) de sedimentos utilizando un coulómetro de dióxido de carbono (UIC, Inc. Modelo CM150) equipado con módulos de acidificación y combustión. Estos análisis se llevaron a cabo únicamente en las muestras más superficiales de los 33 núcleos recolectados (generalmente el primer centímetro de profundidad), así como en las 27 muestras pertenecientes a la Plataforma Continental de Yucatán. Las concentraciones medidas de C_i fueron utilizadas para calibrar al Ca_{diag} (ver sección precedente). Debido a que no se contaba con suficiente muestra superficial, no se analizaron las estaciones X1-3 y X1-33. Para el C_i ~25 mg de muestra fueron tratadas en el módulo de acidificación, añadiendo 5 mL de HCIO₄ 2 N para obtener CO_{2(q)}. En el caso del C_t, se introdujeron ~20 mg de la muestra al módulo de

combustión a una temperatura de 930 °C y en un ambiente rico en oxígeno. El $CO_{2(g)}$ generado en ambos módulos es acarreado a la celda electroquímica del coulómetro para su cuantificación. El carbono orgánico (C_{org}) se calcula restando al C_t el C_i. Aunque el coulómetro de CO_2 no requiere ser calibrado, se utilizó un estándar de CaCO₃ en polvo (Mallinckrodt[®] 4072) con el que se obtuvieron porcentajes de recuperación de 97.6±2.8% (*n*=7) y 98.9±1.5% (*n*=7) para C_i y C_t, respectivamente. Los blancos siempre estuvieron por debajo del límite de detección del método (7.3x10⁻⁴ mmol g⁻¹).

5.8. Perfiles promedio

Con el objetivo de simplificar el análisis del comportamiento del Fe en sus diferentes formas en función de la profundidad del sedimento, se desarrollaron lo que de ahora en adelante denominaremos *perfiles promedio*. Estos perfiles se construyeron con los promedios de concentración de Fe para cada profundidad del sedimento que tuviera cuando menos cuatro valores disponibles para este cálculo. Esta estrategia se desarrolló debido al gran número de núcleos (*n*=33) recolectados en la región profunda del GoM.

5.9. Análisis estadísticos

La existencia de diferencias significativas entre grupos de datos se determinó a través de pruebas *t* de Student y análisis del rango intercuartil, utilizando los paquetes Sigmaplot[®] y Minitab[®], respectivamente. Los cálculos de regresión lineal y parámetros asociados se realizaron con los programas Excel[®] y Sigmaplot[®]. Además, con el objetivo de analizar la distribución espacial e identificar posibles agrupaciones de parámetros selectos, se utilizaron tres herramientas estadísticas: (1) *autocorrelación espacial incremental*, la cual es

utilizada para obtener la distancia óptima de las agrupaciones; (2) autocorrelación espacial (Global Moran's I) para determinar la significancia estadística de la distancia optima de las agrupaciones; y por último (3) análisis de puntos calientes ("hotspots"), para determinar las regiones en donde se presentan agrupaciones de núcleos con concentraciones significativamente diferentes a las que se encuentran al azar. Si el análisis de autocorrelación espacial incremental muestra valores máximos significativos (P≤0.05), entonces indica que existe una distancia óptima agrupaciones del parámetro y que los análisis subsecuentes de las (autocorrelación espacial y hotspots) pueden llevarse a cabo. En caso contrario, no es posible obtener la distribución Z. Estos valores son una representación de la desviación estándar, en donde si el valor Z cae dentro del intervalo -1.96 a +1.96, entonces el resultado podría deberse a procesos espaciales aleatorios. Si el valor de Z cae fuera de este intervalo, entonces sería poco probable que la distribución observada sea el resultado de un proceso espacial aleatorio. Finalmente, se utilizó el análisis de rango intercuartil (IQR) para analizar la diferencia estadística entre el cuartil superior (25% arriba de la mediana) e inferior (25% por debajo de la mediana) de un conjunto de datos y de esta manera identificar valores atípicos.

Para propósitos prácticos, los análisis estadísticos de distribución espacial se dividieron en dos grupos, el primero que incluye únicamente los valores promedio obtenidos de cada núcleo sedimentario recolectado en la zona profunda del GoM (PROM), y el segundo en el que se agruparon los valores más someros de los núcleos y las concentraciones superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SUP).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Fracción HCI

Los valores promedio de Fe_{HCI} (Tabla 2) para los 33 núcleos sedimentarios analizados en este trabajo estuvieron en el intervalo 0.149±0.025 µmol g⁻¹ (estación X1-31) a 153±11 µmol g⁻¹ (estación X5-5), con una concentración promedio general de 67±48 μ mol g⁻¹ (*n*=565). Esta concentración promedio es menor que las reportadas para otras regiones dentro del GoM (Figura 2a). Por ejemplo, la concentración de Fe_{HCI} reportada para los sedimentos depositados en Orca Basin (155±27 µmol g⁻¹; Huerta-Diaz y Morse, 1992) es 2.3 veces mayor que la obtenida para los sedimentos profundos del GoM. Sin embargo, nuestra zona de estudio presenta valores semejantes al valor promedio de la plataforma y pendiente del GoM (88±25 µmol g⁻¹; Huerta-Diaz y Morse, 1992). En contraste, la única región del golfo que mostró valores promedio significativamente menores a los reportados en este trabajo, es la laguna costera hipersalina de Baffin Bay (26±10 µmol g⁻¹; Huerta-Diaz v Morse, 1992), que es 2.6 veces menor que el promedio de los sedimentos profundos del GoM. Por otra parte, la concentración promedio del GoM es generalmente menor que la reportada para algunos ambientes sedimentarios selectos localizados fuera del golfo (Figura 2a). Por ejemplo, los sedimentos de los puertos de Ensenada y El Sauzal en el Pacífico mexicano (190±81 y 148±70 µmol g⁻¹, respectivamente; Diaz de Alba et al., 2016), las cuencas Pescadero y Carmen en el Golfo de California (119±23 y 80±16 µmol g⁻¹, respectivamente; Mejía-Piña, 2016), la Cuenca Cariaco en el Mar Caribe (109±17 µmol g⁻¹; Lyons et al., 2003) y la costa del Pacífico de Baja California (106±26 µmol g⁻¹; Nava-Lopez y Huerta-Diaz, 2001), tienen valores superiores a los de nuestra área de estudio. El único ambiente sedimentario con valores menores a los reportados en este trabajo son los del Puerto de Santa Rosalía en el Golfo de California ($0.016\pm0.007 \mu mol g^{-1}$; Huerta-Diaz et al., 2014), en donde los sedimentos están conformados por sulfuros de origen hidrotermal, lo que implica que casi todo el Fe_{HCl} fue transformado a pirita.

El perfil promedio de Fe_{HCI} muestra una ligera tendencia a disminuir conforme aumenta la profundidad del sedimento (Figura 3a). Esta tendencia se conserva a lo largo de la mayor parte del perfil, excepto por la presencia de algunos mínimos ocasionales a 6 (n=10) y 8 (n=13) cm de profundidad. Esta ligera disminución con la profundidad muy posiblemente es una consecuencia de la transformación gradual de Fe_{HCI} a pirita (Berner, 1971), como se discutirá posteriormente. Por otro lado, las concentraciones de Fe_{HCI} se mantienen relativamente constantes con la profundidad del agua (Figura 4a), excepto que las mayores y menores concentraciones se encuentran generalmente localizadas a profundidades >3400 m. Este comportamiento es diferente al esperado, ya que generalmente se supone que las concentraciones de Fe_{HCI} deberían conservarse relativamente constantes o aumentar ligeramente con la profundidad, ya que en sedimentos pelágicos los procesos de formación de pirita y de aporte de Fe_{HCI} no son importantes. Sin embargo, estos resultados sugieren que posiblemente hay otros procesos (e.g., corrientes de turbidez) que podrían influir en las concentraciones de Fe_{HCI} en sedimentos pelágicos.

Tabla 2. Promedios (±1 desviación estándar) y rangos de los valores asociados a las fracciones HCI (Fe_{HCI}) y pirita (Fe_{pyr}), así como a los grados de piritización (DOP) de los 33 núcleos considerados en este estudio y de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP).

Código	Fe _{нсi} (µmol g⁻¹)		Fe _{pyr} (µmol g⁻¹)		DOP (%)	
	Promedio	Rango	Promedio	Rango	Promedio	Rango
X1-3	26±17	1.0-64.3	1.19±0.39	0.071-1.63	12±16	0.11-51.6
X1-31	0.149±0.025	0.12-0.210	2.45±0.72	1.6-4.34	94.0±1.6	91-96.5
X1-33	0.20±0.17	0.12-0.767	2.9±1.4	1.2-5.51	91.6±8.0	69-98.0
X1-36	71±20	32-102	1.55±0.75	0.138-2.60	2.6±2.0	0.15-7.24
X1-40	100±15	79-143	1.54±0.20	1.26-1.92	1.53±0.22	1.1-1.91
X1-43	51±13	23-66.2	1.36±0.46	0.29-2.12	2.8±1.5	0.68-7.54
X2-2	43±19	0.079-58.4	1.35±0.44	0.25-1.98	14±29	1.6-96.2
X2-10	22±17	0.073-40.3	0.75±0.35	0.24-1.54	27±40	0.79-95.5
X2-24	61±82	0.065-195	1.9±1.3	0.70-5.56	52±48	0.72-98.5
X3-7	52.2±7.3	45-70.2	2.18±0.40	1.6-3.00	4.04±0.70	2.8-5.04
X3-38	57.9±7.3	45-66.6	1.63±0.21	1.2-2.16	2.77±0.41	2.2-3.46
X3-43	48.0±8.1	29-60.5	2.4±1.9	1.2-7.66	4.6±2.6	2.8-12.1
X3-44	18±23	0.10-49.9	2.38±0.60	1.6-3.39	54±46	3.2-97.1
X3-46	91±148	8.6-641	2.09±0.48	1.5-2.98	4.5±4.6	0.34-20.7
X3-47	0.30±0.75	0.075-2.78	3.17±0.74	1.8-4.27	93±16	39-98.2
X4-1	79.9±7.0	65-93.1	1.88±0.51	1.0-2.86	2.28±0.52	1.4-3.46
X4-7	70±12	41-103	1.32±0.31	0.89-2.09	1.86±0.39	1.3-2.86
X4-14	49±25	15-81.7	1.62±0.54	0.89-2.63	3.9±2.4	1.8-10.9
X4-31	53±12	34-80.6	0.117±0.088	0.026-0.510	0.24±0.22	0.053-1.09
X4-34	69±26	13-110	1.92±0.60	0.88-3.53	3.5±2.8	0.82-14.2
X4-40	45±14	17-72.7	1.59±0.32	1.1-2.38	3.8±1.9	1.8-11.6
X4-45	56±14	35-105	1.70±0.48	1.1-2.89	3.02±0.82	1.6-4.79
X4-47	82±12	53-101	2.11±0.35	1.5-2.66	2.56±0.57	1.7-4.10
X5-1	112±46	74-238	1.63±0.26	1.2-2.07	1.56±0.40	0.78-2.28
X5-3	112±20	92-185	1.53±0.37	0.59-1.94	1.38±0.40	0.56-2.04
X5-5	153±11	125-170	1.63±0.29	1.2-2.40	1.05±0.17	0.78-1.47
X5-8	52±38	6.1-129	1.56±0.33	1.2-2.36	5.3±5.8	1.4-20.2
X5-11	120±19	99-168	1.28±0.38	0.57-2.00	1.06±0.29	0.44-1.40
X5-15	131±22	92-176	1.33±0.30	0.90-1.76	1.03±0.25	0.71-1.51
X5-18	68±31	15-95.5	0.32±0.11	0.21-0.601	0.8±1.1	0.25-3.78
X5-22	66±42	19-144	1.47±0.35	0.56-1.94	2.9±1.9	1.3-7.95
X5-28	98±12	78-120	1.76±0.35	1.1-2.47	1.78±0.38	1.2-2.54
X5-44	123±25	53-151	1.51±0.49	0.81-2.54	1.25±0.42	0.60-1.95
SSYP	13.9±25.7	0.55-129.4	0.23±0.32	0.01-1.23	4.1±4.5	0.1-21.1
Todos	67±48	0.065-641	1.61±0.84	0.026-7.66	12±28	0.053-98.5



Figura 2. Diagramas de cajas que muestran los valores promedio de (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP) para los sedimentos profundos del Golfo de México (cajas amarillas), en comparación con los reportados para este sitio (cajas naranjas) y otras zonas geográficas (cajas azules). Los puntos blancos representa el promedio de cada sitio geográfico.

Datos de Offatts Bayou, Texas (OfB-GoM: Cooper y Morse, 1996), puertos de Ensenada y El Sauzal (EH-PO y SH-PO, respectivamente; Diaz de Alba et al., 2016), Puerto de Santa Rosalía (SR-GoC; Huerta-Diaz et al., 2014), bahías de Atchafalaya-Mississippi Delta, Baffin y Atchafalaya-organic rich, Green Canyon, Basin (ABMD-GoM, BB-GoM, ORAB-GoM, GC-GoM y OrB-GoM, Orca respectivamente; Huerta-Diaz y Morse, 1992), Effingham Inlet sitio óxico y anóxico, Mar Negro (EIO-OP, EIA-OP y BS, respectivamente; Hurtgen et al., 1999), Cuenca Cariaco (CB-CS; Lyons et al., 2003), cuencas Carmen y Pescadero (CB-GoC y PB-GoC; Mejia-Pina et al., 2016), Bahía Kau (KB-IO; Middelburg, 1991), costa del Pacífico de Baja California (BC-PO; Nava-Lopez y Huerta-Diaz, 2001), Delta del Danubio y sedimentos profundos del Mar Negro (DD-BS y DS-BS; Wijsman et al., 2001). La franja azul en (c) representa el intervalo de valores de DOP que se pueden considerar como normales para sedimentos profundos del Golfo de México, mientras que la línea horizontal continua representa su límite superior (22.9%).



Figura 3. Perfiles de núcleos sedimentarios de los valores de (a) fracción HCl (Fe_{HCl}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), (c) grado de piritización (DOP) sin anomalías (DOP-WA) y (d) estaciones anómalas de DOP (DOP-Anomalías) para los sedimentos profundos del Golfo de México. Los símbolos representan el número de valores utilizados para obtener el promedio a cada profundidad en el perfil.



Figura 4. Valores promedio de los 33 núcleos sedimentarios de la zona de estudio para (a) fracción HCI (Fe_{HCI}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP) en función de la profundidad del agua. La franja azul en (c) representa el intervalo de valores de DOP que se pueden considerar como normales para sedimentos profundos del Golfo de México, mientras que la línea horizontal continua representa su límite superior (22.9%). Los círculos rojos señalan las estaciones que presentaron valores anómalos de DOP. El significado de los símbolos es como en la Figura 1.

La distribución espacial de los valores PROM de Fe_{HCI}, como se observa en la Figura 5a, muestra de manera general la presencia de tres zonas: (1) una localizada al norte de nuestra área de estudio, con valores elevados (>100 µmol g ¹); (2) otra en la parte sur con concentraciones intermedias (60 a 100 μ mol g⁻¹); v (3) la tercera ubicada cerca del Escarpe de Campeche con valores bajos de Fe_{HCI} (<30 μ mol g⁻¹). Las zonas (1) y (2) posiblemente representan zonas influenciadas por diferencias en aportes terrígenos, mientras que la zona (3) representaría la influenciada por sedimentos carbonatados de la Plataforma Continental de Yucatán, los cuales podrían diluir al Fe_{HCI} (Berner; 1966, 1970; Raiswell y Berner, 1985). De hecho, la distribución de los valores SUP de Fe_{HCI} (Figura 5d) apoyan esta suposición, ya que se puede observar que las concentraciones más bajas de esta fracción se encuentran generalmente en la Plataforma Continental de Yucatán. Aplicación del análisis de autocorrelación espacial incremental a las concentraciones de las estaciones PROM muestra que, efectivamente, las concentraciones de Fe_{HCI} están agrupadas de manera estadísticamente significativa ($P \le 0.05$). Este agrupamiento, de acuerdo al análisis de hotspots, mostró la existencia de dos regiones (Figura 6a), una que incluye las estaciones con valores Z elevados, generalmente localizados en la zona norte, y otra comprendida por las estaciones localizadas en la zona central de nuestra área de estudio, con bajos valores de Z. Estas dos agrupaciones corresponden aproximadamente a las zonas (1) y (3) mencionadas anteriormente, mientras que la zona (2) representaría a la zona de transición mostrada en la Figura 6a. Para el caso de las estaciones SUP, el análisis de autocorrelación espacial incremental no



mostró un máximo significativo, por lo que los análisis estadísticos posteriores no pudieron llevarse a cabo.

Figura 5. Distribución espacial de los valores promedio de (a) fracción HCI (Fe_{HCI}), (b) fracción pirita (Fe_{pyr}), y (c) grado de piritización (DOP). También se muestran las distribuciones espaciales de los valores superficiales de (d) Fe_{HCI} , (e) Fe_{pyr} , y (f) DOP, los cuales incluyen a la Plataforma Continental de Yucatán. Los círculos blancos representan la localización de las 33 estaciones de muestreo.



Figura 6. Distribución espacial del parámetro estadístico adimensional *Z* que se calculó utilizando los valores promedio de (a) fracción HCI (Fe_{HCI}) y (b) grado de piritización (DOP) para sedimentos del Golfo de México. Para explicación del parámetro *Z*, ver la sección correspondiente a los análisis estadísticos. Los círculos blancos representan la localización de las 33 estaciones de muestreo.

6.2. Fracción pirita

La concentración promedio de Fe_{pyr} para los 33 núcleos analizados (Tabla 2) en los sedimentos profundos del GoM es de 1.61±0.84 µmol g⁻¹, con un intervalo de valores que oscila entre 0.117±0.088 y 3.17±0.74 µmol g⁻¹ (núcleos X4-31 y X3-47, respectivamente). La concentración promedio general es menor que la de otros ambientes sedimentarios dentro del GoM (Figura 2b). Por ejemplo, los sedimentos depositados en Green Canyon, cuya concentración promedio de Fe_{pyr} es de las más elevadas para la región (74±42 µmol g⁻¹; Huerta-Diaz y Morse, 1992) es 46 veces mayor que el promedio general de nuestros sedimentos profundos. Es importante mencionar que los altos valores observados en Green Canyon son una consecuencia de la presencia de derrames naturales de hidrocarburos, los cuales representan aportes importantes de MO lábil que pueden promover la reducción de sulfato y, como consecuencia la formación de pirita (Huerta-Diaz y Morse, 1992). Por otra parte, la concentración promedio más

cercana a las obtenidas en los sedimentos profundos del GoM, fue la reportada para Offatts Bayou (3.8±2.7 µmol g⁻¹; Cooper y Morse, 1996) caracterizada por ser una cuenca estacionalmente anóxica. La concentración promedio de Fe_{pyr} en el GoM es, de manera general, menor que la reportada para algunos ambientes sedimentarios localizados fuera del golfo (Figura 2b). Por ejemplo, las concentraciones promedio de Fe_{pyr} en la Cuenca Cariaco (175±25 µmol g⁻¹; Lyons et al., 2003) y en la costa del Pacífico de Baja California (7.6±4.9 µmol g⁻¹; Nava-Lopez y Huerta-Diaz, 2001), son 109 y cinco veces mayores, respectivamente, que la concentración de pirita presente en los sedimentos profundos del GoM. Finalmente, es importante observar (Figura 2b) que las concentraciones promedio de nuestra área de estudio son sumamente bajas (1.61±0.84 µmol g⁻¹), tal y como se esperaría de sedimentos profundos con bajas concentraciones de MO reactiva.

Como se puede observar en la Figura 3b, las concentraciones del perfil promedio de Fe_{pyr} se mantienen prácticamente constantes con la profundidad del sedimento, excepto a los 6 y 8 cm (*n*=10 y *n*=13, respectivamente), en donde se presentan valores máximos, los cuales coinciden con los mínimos observados en el perfil promedio de Fe_{HCI} (Figura 3a). Adicionalmente, en los primeros cuatro centímetros del perfil se observa un aumento gradual en las concentraciones (de $1.6\pm1.4 \mu$ mol g⁻¹ a $1.86\pm0.91 \mu$ mol g⁻¹), lo que representa la tendencia inversa a la observada en el perfil promedio de Fe_{HCI}. Este comportamiento sugiere que, en general, se presenta una transferencia de Fe de la fracción HCI a la pirítica en los primeros 5 cm de profundidad de los sedimentos profundos del GoM (Figuras 3a,

b).

Las concentraciones promedio de Fe_{pyr} muestran una ligera disminución conforme la profundidad del agua aumenta (Figura 4b). Este comportamiento es el esperado, ya que la producción de pirita en sedimentos pelágicos generalmente se encuentra limitada por la disponibilidad de materia orgánica lábil (Berner, 1970; Tribovillard et al., 2006; Hoehler y Jørgensen, 2013), la cual tiende a disminuir con el aumento en la profundidad del agua. Sin embargo, a partir de ~3,400 m la tendencia del Fe_{pyr} a disminuir desaparece, observándose concentraciones promedio más elevadas (2.45±0.71 a 3.17±0.73 µmol g⁻¹) a las que se esperaría encontrar a profundidades menores. Las razones de este comportamiento se verán más claramente en la sección en la que se discuten los grados de piritización.

La distribución espacial de las estaciones PROM para Fe_{pyr} a lo largo de la zona geográfica cubierta por este estudio (Figura 5b) muestra que el área que representa a las concentraciones más elevadas (>2 µmol g⁻¹) se encuentra localizada cerca del Escarpe de Campeche. Esta área coincide con la observada para los valores más bajos de Fe_{HCI} (Figura 5a), sugiriendo que en este lugar existe una transferencia activa de hierro de la fracción HCI a la pirítica. Para el caso de las estaciones SUP, generalmente los valores más bajos de Fe_{pyr} se encuentran en la Plataforma Continental de Yucatán (Figura 5e), resultado esperado si se considera que estos sedimentos se encuentran diluidos por los carbonatos presentes en esta plataforma. Finalmente, es importante mencionar que tanto para los valores de Fe_{pyr} PROM como para los SUP no se obtuvieron valores máximos significativos con el análisis de *autocorrelación espacial incremental*, lo que implica que, estadísticamente, su distribución espacial es

aleatoria, por lo que los subsecuentes análisis Global Moran's I y hotspots no pudieron ser aplicados. Estos resultados sugieren que, de manera general, cualquier variación en las concentraciones de DOP (como se verá en la siguiente sección) serán producidas casi exclusivamente por cambios en las concentraciones de Fe_{HCI}.

6.3. Grados de piritización

El promedio general de los valores de grados de piritización (DOP) obtenidos en los 33 núcleos recolectados en los sedimentos profundos del GoM (Tabla 2) es de 12±28% (n=565), con un intervalo de 0.24±0.22% (X4-31) a 94±1.6% (X1-31). Sin embargo, un análisis de los valores promedio de DOP por núcleo (Tabla 2) en función de la profundidad del agua (Figura 4c), mostró que algunos de estos núcleos presentaban valores mucho más elevados que los observados en el resto de las estaciones. Para evaluar la posible existencia de estaciones con valores promedio significativamente diferentes al resto de los núcleos, se utilizaron dos herramientas estadísticas: (1) análisis de rango intercuartil (IQR) para discriminar los valores atípicos; y (2) establecimiento de una línea base (LB) de DOP, representada por el promedio general + tres desviaciones estándar (3.1%+19.8%=22.9%). Este promedio se calculó utilizando únicamente aquellos valores promedio de DOP que no fueron establecidos como atípicos por el análisis de IQR (*n*=27). De esta manera, de aquí en adelante todos los valores de DOP>22.9% serán denominados como anomalías o, alternativamente, como atípicos. Los valores del resto de los núcleos serán denominados como "normales". Es importante mencionar que no se consideró una línea base negativa (i.e., 3.1%-19.8%=-16.7%), ya que desde el punto de vista geoquímico, este

concepto no tendría significado. De esta manera, únicamente consideraremos los valores de DOP entre 0%-22.9% como representativos de los sedimentos profundos del GoM.

El resultado del IQR mostró la existencia de seis estaciones (X1-31, X1-33, X2-10, X2-24, X3-44, X3-47) con valores promedio de DOP anómalamente elevados (DOP>27%), todas ellas localizadas en sedimentos recolectados por debajo de los 3400 m de profundidad del agua. Estos resultados coinciden con los obtenidos con la LB, ya que solamente las seis estaciones anteriormente mencionadas presentan valores promedio de DOP>22.9%. De hecho, el valor promedio más elevado de estas estaciones es casi cuatro veces mayor que el límite superior de la línea base (Figura 4c). La presencia de estas anomalías con valores de DOP tan elevados (27%-94%) en sedimentos pelágicos localizados a profundidades >3400 m es diferente a lo que se esperaría encontrar en sedimentos marinos normales. En este tipo de sedimentos, conforme aumenta la profundidad del agua los valores de DOP tienden a disminuir, ya que la cantidad y calidad de la MO que llega al fondo marino, así como las tasas de reducción de sulfato, decrecen conforme la profundidad del agua aumenta (Canfield, 1991; Burdige, 2006).

Una vez obtenidos los valores promedios de DOP en los sedimentos profundos del GoM, se puede observar que los resultados identificados como anómalos son generalmente mayores a los reportados para otras zonas del GoM (Huerta-Diaz y Morse, 1992; Cooper y Morse, 1996), como por ejemplo Offatts Bayou, Cuenca Orca, plataforma continental y pendiente del GoM (10±12%) y el sistema Bahía Atchafalaya-Delta del Mississippi (9.9±4.8%). En contraste los

valores promedio de nuestros núcleos normales pueden considerarse bajos con respecto a los reportados para otras zonas del GoM (Figura 2c), como Bahía Baffin, Green Canyon y los sedimentos ricos en MO de la Bahía de Atchafalaya (63±13%, 42±22% v 31±20%, respectivamente; Huerta-Diaz v Morse, 1992). Sin embargo, el valor promedio de nuestros núcleos normales (3.2±3.0%) es similar al de la Cuenca Orca (4.8±3.0%, Huerta-Diaz y Morse, 1992) y mayor a la de Offatts Bayou (0.07±0.11%; Cooper y Morse, 1996). Además, nuestro valor promedio de DOP es casi siempre más bajo (Figura 2c) que los reportados para otras zonas del mundo, que van desde 7.1±4.9% (costa del Pacífico de Baja California; Nava-Lopez y Huerta-Diaz, 2001) hasta 99.960±0.020% (Santa Rosalía, Baja California; Huerta-Diaz et al., 2014). Para el caso de las anomalías, el promedio de DOP es mayor que los reportados para otros ambientes fuera del GoM, como es el caso de la cuenca euxínica de Cariaco (27.7±1.7%, Lyons et al., 2003), y las cuencas subóxicas de Pescadero (27.9±7.6%) y Carmen (38±11%) en el Golfo de California (Meija-Piña et al., 2016), los sedimentos anóxicos de Effingham Inlet en British Columbia (37±9, Hurtgen et al., 1999) y los sedimentos de la parte euxínica del Mar Negro (70.0±7.5, Wijsman et al., 2001).

El perfil promedio de DOP (Figura 3c) para los sedimentos profundos normales del GoM es, de manera general, poco variable con un intervalo de $1.85\pm0.89\%$ (n=18) a $12\pm30\%$ (n=10), presentando dos máximos a los 22 ($9\pm21\%$; n=18) y 24 ($12\pm30\%$; n=10) cm de profundidad. En contraste, el perfil promedio de las estaciones anómalas (Figura 3d) presenta un intervalo de valores mayores que los obtenidos para las estaciones normales, ya que abarca de $45\pm48\%$ (n=6) a $94.2\pm5.5\%$ (n=6), contrario a lo que se esperaría encontrar en sedimentos

profundos (e.g., Canfield, 1991; Burdige, 2006), como ya se mencionó anteriormente.

Por otro lado, la distribución espacial promedio de DOP (Figura 5c) para el GoM muestra generalmente los mayores valores (>90%) en la parte sureste de nuestra zona de estudio (23 °N, 91 °W) en concordancia con la presencia de los valores anómalos previamente identificados con el análisis IQR. Para el resto del GoM se observa, de manera general, la presencia de valores menores al 20% (Figura 5f), incluyendo los obtenidos para la Plataforma Continental de Yucatán (todos <10%). Sin embargo, se pueden observar valores superficiales por arriba del 90% en las estaciones identificadas como anomalías, tanto en sus valores superficiales como en sus promedios para todo el núcleo. Estos DOPs pueden ser explicados por la influencia de corrientes de turbidez, lo que se explicará en las siguientes dos secciones.

Finalmente, el análisis de *autocorrelación espacial incremental* indicó (P=0.10) que los valores PROM de DOP se encontraban agrupados. Este agrupamiento, de acuerdo al análisis de hotspots, da como resultado la presencia de dos zonas (Figura 6b), las cuales son similares a las identificadas para Fe_{HCl}, sugiriendo que es este parámetro (en lugar del Fe_{pyr}) el que determina los valores anómalos de DOP. La primer zona, que presenta los valores elevados de Z, se encuentra localizada en la parte central del GoM y corresponde a la que presenta los altos valores anómalos de DOP. La segunda zona, que representa el resto de las estaciones profundas, es en donde los valores de Z (-2 a 2) sugieren que el DOP se encuentra distribuido aleatoriamente. Este análisis estadístico muestra

claramente la influencia del Escarpe de Campeche en la distribución del DOP y, posiblemente, también del Fe_{HCI}.

6.4. Factores que influyen en los valores de DOP

Existen diversos factores que pueden influir en los valores de DOP de los sedimentos: concentraciones de pirita (Fe_{pyr}), disponibilidad de Fe reactivo (Fe_{pyr}+Fe_{HCl}), presencia de MO lábil y dilución de los sedimentos por carbonatos. Para el oligotrófico GoM (Muller-Karger et al., 1991) se esperaría que los sedimentos profundos tuvieran bajas concentraciones de Fe_{pvr} y C_{ora}, lo que debería dar como resultado bajos valores de DOP. Los sedimentos profundos del GoM (>1200 m), efectivamente, mostraron tener bajas concentraciones de Fe_{pvr} (0.026-7.66 µmol g⁻¹; Tabla 2; Figura 4b) y, como se verá más adelante, también de C_{ora} (0.13-1.7 mmol g⁻¹; Tabla 3a; Figura 7a). Lo que nuestros datos indican es que las bajas concentraciones de Fe_{HCI} y, en mucho menor grado las correspondientes concentraciones de Fe_{pyr}, son las que determinaron los elevados valores de las estaciones con DOPs anómalos (Figura 4a, b). Las influencias relativas del Fe_{HCI} y Fe_{pyr} sobre el DOP se pueden apreciar más claramente en la Figura 8, en donde se graficaron los valores de DOP en función de las concentraciones de Fe_{HCI} y Fe_{pvr}. Las Figuras 8a y d muestran como los valores de DOP anómalos generalmente corresponden a valores bajos de Fe_{HCI} y a valores relativamente elevados de Fe_{pvr}. Por otra parte, en la Figura 8b se puede observar que las concentraciones de Fe_{pvr} para los DOPs anómalos no se distinguen de los valores del resto de las estaciones, mientras que la Figura 8c muestra que las razones Fe_{pvr}/Fe_{HCl} más elevadas corresponden, generalmente, a las anomalías de DOP.

Código	Profundidad del agua (m)	Profundidad de la muestra (cm)	C _{org} (mmol g ⁻¹)	C _i (mmol g⁻¹)
X5-18	1242	0.5	0.49	7.4
X4-47	1342	0.5	0.70	2.2
X5-1	1355	0.5	1.17	2.5
X4-31	1549	0.5	0.82	2.9
X3-46	1739	0.5	0.74	2.7
X2-2	1765	0.5	0.74	2.4
X4-40	1930	0.5	0.67	2.6
X4-45	2159	0.5	0.75	2.7
X5-11	2298	0.5	0.57	1.9
X5-44	2353	0.5	1.69	2.5
X4-1	2429	0.5	0.37	2.1
X1-40	2831	0.5	0.81	1.9
X1-36	2873	0.5	1.05	2.6
X3-43	2960	0.5	0.46	3.2
X3-38	3087	0.5	0.62	3.2
X4-34	3146	0.5	0.74	2.9
X2-24	3416	0.5	0.42	6.2
X5-8	3477	0.5	0.73	4.0
X5-5	3513	0.5	0.66	4.3
X4-7	3534	0.5	0.25	4.8
X1-3	3535	1.5	0.35	3.5
X1-43	3546	0.5	0.76	3.1
X3-47	3551	1.5	0.67	3.9
X3-7	3559	0.5	0.81	2.6
X5-3	3685	0.5	0.60	2.1
X5-15	3708	0.5	0.13	4.9
X5-22	3717	0.5	0.57	4.2
X5-28	3721	0.5	1.09	2.5
X1-E31	3727	0.5	0.56	5.4
X4-14	3734	0.5	0.35	4.0
X3-44	3741	0.5	0.58	3.7
X2-10	3753	0.5	0.66	4.1
X1-33	3801	2.5	0.56	4.9
Promedio			0.67±0.29	3.4±1.3
nanyu			0.13-1.7	1.9-7.4

Tabla 3a. Concentraciones de carbono orgánico (C_{org}) e inorgánico (C_i) de las muestras más cercanas a la interfase agua-sedimento de los 33 núcleos sedimentarios considerados en este estudio.



Figura 7. Concentraciones superficiales de (a) carbono orgánico (C_{org}), (b) carbono inorgánico (C_i), y (c) Ti, así como los valores promedio (±1 desviación estándar) de (d) calcio diagenético (Ca_{diag}) y (e) Ti en función de la profundidad del agua para los sedimentos profundos del Golfo de México. Los círculos rojos representan las estaciones que presentaron valores anómalos de DOP. El significado de los símbolos es como en la Figura 1.

Una vez establecido que es el Fe_{HCI} y, en menor grado el Fe_{pyr}, los que determinan los valores anómalos de DOP, se establecerán los posibles factores que pueden determinar las magnitudes de las concentraciones de Fe_{pyr} y Fe_{HCI}. De esta manera y para propósitos de este estudio, se dividirán las estaciones con anomalías de DOP en tres grupos: (1) las estaciones que forman el transecto compuesto por X2-10, X3-44 y X3-47, las cuales se caracterizan por presentar disminuciones de DOP conforme se incrementa la profundidad, (2) las estaciones localizadas en el escarpe de la plataforma continental de Yucatán (X1-31, X1-33, X3-47) y (3) la estación que muestra características intermedias entre el grupo 1 y los sedimentos que no muestran anomalías (X2-24).



Figura 8. Valores promedio de los 33 núcleos sedimentarios de la zona de estudio de (a) grado de piritización (DOP) vs. la fracción HCI (Fe_{HCI}), (b) DOP vs. la fracción pirita (Fe_{pyr}), (c) DOP vs. la razón molar Fe_{pyr}/Fe_{HCI} , y (d) Fe_{pyr} vs. Fe_{HCI} . Los círculos rojos representan las estaciones que presentaron valores anómalos de DOP. El significado de los símbolos es como en la Figura 1.

Para el caso particular del grupo (1), sus valores podrían ser explicados por el transporte de sedimentos ocasionado por corrientes de turbidez, como se discutirá posteriormente. El grupo (2) está caracterizado (Tabla 2; Figura 4) por los valores promedio más elevados de DOP (91.6±8.0 a 94.0±1.6%) y Fe_{pyr} $(2.45\pm0.72 \text{ a } 3.17\pm0.74 \text{ }\mu\text{mol g}^{-1})$ y concentraciones bajas de Fe_{HCI} $(0.149\pm0.025 \text{ a }$ $0.30\pm0.75 \mu$ mol g⁻¹). Estas características muy probablemente son el resultado de la dilución por carbonato de calcio de los sedimentos, lo que produce una disminución de los valores de Fe_{HCI} y, por consiguiente, la presencia de condiciones de limitación en la formación de pirita por falta de Fe reactivo (Berner, 1970). La dilución por CaCO₃ generalmente está asociada a la presencia de valores elevados de DOP, como los observados en este grupo de anomalías (Figura 4c). Finalmente, el grupo (3) está conformado únicamente por la estación X2-24, ya que presenta características distintivas de las mostradas por los otros dos grupos. Por ejemplo, presenta valores intermedios de DOP (52±48%) y Fe_{pyr} (1.9±1.3 µmol g⁻¹), pero su valor de Fe_{HCI} promedio es el más elevado y variable (61±82 µmol g⁻¹) entre las estaciones anómalas. Adicionalmente, presenta los valores superficiales más elevados de C_i (6.2 mmol g⁻¹) y más bajos de C_{ora} (0.42 mmol g⁻¹) con respecto a las otras estaciones anómalas (Figura 7; Tabla 2; Tabla 3a). El comportamiento diferencial de esta estación puede ser explicado si se analizan sus perfiles de Fe_{pvr}, Fe_{HCI} y DOP (Figura 9), ya que se observa una gran diferencia entre los primeros 10 cm de profundidad y el resto del núcleo sedimentario (10 a 20 cm). Por ejemplo, la porción superior del núcleo presenta valores promedio bajos de Fe_{HCl} (1.3±3.3 µmol g⁻¹) y altos de Fe_{pyr} (2.3±1.6 µmol g^{-1}) en relación a la parte inferior (156±39 y 1.3±0.2 µmol g^{-1} , respectivamente), lo que produce valores generalmente elevados de DOP en la porción superior del núcleo (0-10 cm: 90-98%) y bajos en su porción inferior (10-20 cm: 0.71-1.0%). Este comportamiento diferencial indica que posiblemente los primeros 10 cm del sedimento se encuentran influenciados por una corriente de turbidez, con valores similares de DOP a los obtenidos para las estaciones localizadas en el Escarpe de Campeche (X1-31, X1-33, X3-47; 92-97%). Por otro lado, los restantes 10 cm representan sedimentos con características que normalmente cabría esperar encontrar en la zona profunda del GoM, con valores bajos de DOP (<1%).



Figura 9. Perfiles de núcleos sedimentarios con valores anómalos (X2-10. X3-44, X3-47, X1-31, X1-33, X2-24) y, como referencia, el núcleo X5-15 (sin valores anómalos) para calcio diagenético (Ca_{diag}), grado de piritización (DOP), fracción pirita (Fe_{pyr}) y fracción HCI (Fe_{HCI}). Para explicación de los diferentes grupos, ver texto.

6.5. Geoquímica de turbiditas

El transporte de sedimentos ocasionado por corrientes de turbidez ha sido previamente reportado para el GoM por Davies (1968), Ostermeier (1995) y Yarbuh y Contreras (2015), en donde el primer autor demuestra que los principales flujos de sedimento provenientes de la plataforma continental de Yucatán hacia la planicie abisal del GoM, se originan en los sedimentos carbonatados de esta plataforma (Lindsay et al., 1975; Ostermeier, 1995). De acuerdo a Davies (1968), estas corrientes de turbidez se detectaron a por lo menos ~560 km del escarpe, distancia que es comparable con la comprendida entre la estación anómala X2-10 y el Escarpe de Campeche (~300 km). De hecho, la ubicación de otras estaciones anómalas (X3-47, X3-44, X2-10) coinciden perfectamente con las zonas bajo la influencia de flujos turbidíticos descritas por Davies (1968) para el Escarpe de Campeche. Además, de acuerdo a Davies (1968) y Ostermeier (1995), la permeabilidad y porosidad presente en los sedimentos carbonatados, como los localizados en la plataforma continental de Yucatán, favorecen los deslizamientos turbidíticos.

De esta manera, se esperaría que las estaciones anómalas tuvieran valores similares de Fe_{pyr}, Fe_{HCI} y DOP a las localizadas en el Escarpe de Campeche (Figura 4; Tabla 1), ya que este transporte preserva las condiciones geoquímicas del sedimento original. Esta preservación puede durar alrededor de 2 a 15 ka, hasta que la difusión del oxígeno molecular comienza a oxidar el C_{org} disponible en la turbidita (Buckley y Cranston, 1988), cambiando en el proceso el estado redox del sedimento. Esto es efectivamente lo que se observa en la Figura 9, en donde se muestra la influencia que los flujos turbidíticos tuvieron sobre los sedimentos de las estaciones anómalas en los valores de DOP, Fe_{HCl} y Fe_{pyr}. Por ejemplo, para el grupo (1), representado por X3-47, X3-44 y X2-10 (Figura 9), se observa una disminución de la influencia de la turbidita conforme aumenta la profundidad del agua. Lo anterior indica la existencia de transporte de sedimentos de la plataforma de Yucatán hacia la planicie abisal del GoM, lo que concuerda con las mayores zonas de influencia de turbiditas reportadas por Davies (1968). Para el caso de las estaciones del grupo 2 (X1-31 y X1-33), localizadas en el escarpe, prácticamente todo el perfil se encuentra influenciado por la turbidita (Figura 9d y 9e), posiblemente debido a su cercanía a la plataforma continental de Yucatán. Es interesante observar que los perfiles sedimentarios de las estaciones X2-10 y X2-24 (Figura 9a y 9f) sugieren la presencia de dos eventos turbidíticos: para el núcleo X2-10 el primer evento se observa entre los 12 y 16 cm, mientras que el segundo se encuentra entre los 4-6 cm de profundidad del sedimento. En el caso de la estación X2-24, la primera depositación está localizada entre los centímetros 6-10 y la más reciente entre los 0-4 cm de profundidad del perfil.

Los sedimentos turbidíticos generalmente provienen de zonas someras, caracterizadas por alta producción biológica, por lo que estos sedimentos pueden presentar condiciones anóxicas y contenidos relativamente elevados de C_{org} (Buckley y Cranston, 1988). Estas características son las que se observan en los sedimentos turbidíticos de nuestra zona de estudio (Tabla 3a), los cuales presentan concentraciones elevadas de C_{org} (e.g., 0.67 mmol g⁻¹; X3-47), en contraste con las de los sedimentos pelágicos (e.g., 0.13 mmol g⁻¹; X5-15). De esta manera, la depositación de sedimentos turbidíticos sobre los pelágicos representaría un aporte neto de MO lábil (Colley et al., 1984). Posterior a esta

depositación, el oxígeno presente en las aguas cercanas a la interfase aguasedimento se difunde lentamente a través del sedimento turbidítico, oxidando su MO (Buckley y Cranston, 1988). Este frente de oxidación puede generar zonas de reacciones diagenéticas bien definidas, afectando a las condiciones redox locales y, por lo tanto, al ciclo biogeoquímico del Fe (Chaillou et al., 2008; Colley et al., 1984) en los sedimentos pelágicos del GoM. De esta manera, conforme avanza el frente de oxidación a través del sedimento recién transportado, también existe una depositación de sedimentos pelágicos sobre la capa superficial del sedimento turbidítico (Buckley y Cranston, 1988) que preserva las concentraciones de Fe_{pyr} y Fe_{HCI}. Los elevados valores de DOP (generalmente >90%; Figura 9) y bajos valores de Fe_{HCI} (generalmente <1 μ mol g⁻¹; Figura 9) observados en la zona de influencia de la turbidita muestran que nuestros sedimentos aún no han sido oxidados de manera importante por este frente. Esta preservación de las señales de las turbiditas en los sedimentos anómalos del GoM es congruente con los largos periodos de oxidación (2 a 15 ka; >10 ka) reportados para sedimentos turbidíticos en zonas profundas del Atlántico (Buckley y Cranston, 1988; Cowie et al., 1995). Nuestros resultados sugieren que la combinación de elevados valores de DOP, bajas concentraciones de Fe_{HCl} y, en mucho menor grado, altos valores de Fe_{pvr}, pueden ser utilizados exitosamente para identificar sedimentos pelágicos influenciados por corrientes de turbidez.

6.6. Carbono orgánico

Las concentraciones superficiales de carbono orgánico (C_{org}) para el GoM no muestran cambios importantes ni una tendencia aparente en función de la profundidad del agua (Figura 7a). Es más, las estaciones denominadas como anómalas no muestran un comportamiento distinto a las demás estaciones. La concentración promedio de C_{ora} fue de 0.67 \pm 0.29 mmol g⁻¹ (*n*=33; Tabla 3a), con un intervalo de concentraciones que va de 0.13 a 1.7 mmol g⁻¹ para las estaciones X5-15 y X5-44, respectivamente. Para el caso de las estaciones superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán, se obtuvo una concentración promedio de 0.56±0.60 mmol g^{-1} (*n*=27; Tabla 3b), la cual no es significativamente diferente (P=0.05) a la determinada para las estaciones profundas del GoM. Por otro lado, la distribución espacial de Corg SUP (Figura 10a) muestra, de manera general, las mayores concentraciones en la parte sur de nuestra área de estudio, particularmente en su zona central. Es interesante mencionar que esta región geográfica coincide con la denominada provincia de Campeche reportada por Miron et al. (2017), definida a través del análisis de la dinámica lagrangiana de la superficie del océano del GoM. Los resultados de Miron et al. (2017) sugieren que esta provincia representa un depocentro del golfo, lo cual podría implicar que el C_{org} presenta una tendencia general a depositarse preferencialmente en la zona sur de nuestra área de estudio.



Figura 10. Distribución espacial de las concentraciones superficiales de (a) carbono orgánico (C_{org}) y (b) carbono inorgánico (C_i) en sedimentos del Golfo de México.

Table 2b	$C_{\text{respective}}$
l'adia 3d.	Concentraciones de carbono organico (C_{org}) e inorganico (C_i)
de las mu	estras más cercanas a la interfase agua-sedimento de las 27
muestras s	superficiales correspondientes a la Plataforma Continental de
Yucatán.	

Código	Profundidad del agua (m)	Profundidad de la muestra (cm)	C _{org} (mmol g ⁻¹)	C _i (mmol g⁻¹)
G4-B6	19.6	0-1	0.56	9.37
G4-C12	43.2	0-1	0.13	9.53
G4-C15	224	0-1	0.82	6.69
G4-E23	48.5	0-1	0.47	9.41
G4-G31	15.6	0-1	0.64	9.28
G4-G33	50.5	0-1	0.16	9.66
G4-H38	58.1	0-1	0.75	9.01
G4-J46	18	0-1	0.43	9.34
G4-J48	54.7	0-1	0.06	9.56
G4-L60	230	0-1	0.31	9.22
G4-N70	165	0-1	0.07	9.54
G4-071	14	0-1	0.37	9.30
G4-P81	195	0-1	0.33	9.31
G4-Q82	19	0-1	0.26	9.45
G5-A2	38	0-1	0.25	9.28
G5-B8	52	0-1	0.62	8.81
G5-B9	61.6	0-1	0.54	8.79
G5-D16	21	0-1	0.72	9.07
G5-D20	130	0-1	1.04	9.19
G5-F30	130	0-1	0.47	9.21
G5-H40	182	0-1	0.60	8.87
G5-J50	210	0-1	0.16	9.39
G5-K54	83	0-1	0.20	9.30
G5-L58	51	0-1	0.44	9.17
G5-M63	57	0-1	3.34	9.44
G5-N66	20.9	U-1	0.83	9.05
G5-071	22	0-1	0.43	9.46
Promedio			0.56±0.60	9.17±0.54
Rango			0.06-3.34	6.7-9.7

6.7 Carbono inorgánico, calcio diagenético y titanio

El carbono inorgánico (C_i) superficial presentó una concentración promedio de 3.4±1.3 mmol g⁻¹, un coeficiente de variación (CV) de 38%, y un intervalo de 1.9 (X1-40) a 7.4 (X5-18) mmol g⁻¹. De manera similar al DOP, el C_i superficial presenta de manera general las concentraciones más elevadas a partir de los 3400 m de profundidad (Figura 7b). Sin embargo, este comportamiento podría estar influenciado por procesos que afectan únicamente a las porciones superiores sedimento, por lo que se decidió calcular sus concentraciones del subsuperficiales. Para lograr este objetivo se utilizó al calcio diagenético (Ca_{diag}), calculado con base a la ecuación (2), como una aproximación razonable del C_i. Para alcanzar este objetivo, se correlacionaron las concentraciones superficiales de C_i (medidas por coulometría) con las de Ca_{diac} (calculadas en base al Ca_{tot} medido por XRF). Aplicación de un análisis de regresión lineal simple (Figura 11a) a estos dos parámetros produjo la ecuación $y=(0.926\pm0.043)x-(0.22\pm0.16)$ (r=0.97; P<0.001; n=30) la cual, mostró una pendiente muy cercana a la unidad y con un error asociado muy pequeño (4.6%), además de un intercepto en el eje de las ordenadas relativamente cercano al origen (-0.22±0.16; Figura 11a). Cabe aclarar que los valores de Ca_{diag} deberían ser ligeramente menores a los de C_i, ya que el análisis por coulometría incluye a otros carbonatos no relacionados con el Ca (e.g., magnesio, estroncio, manganeso, hierro; Goldberg y Arrhenius, 1958; Aller y Rude, 1988; Morse, 2003). Este comportamiento es, efectivamente, el que sugiere el valor negativo del intercepto. Los valores promedio de Ca_{diag} para la región profunda del GoM estuvieron en el intervalo 1.42±0.15 (X4-47) a 7.63±0.10 mmol g^{-1} (X5-18), con una concentración promedio de 2.6±1.1 mmol g^{-1} (*n*=563;

incluyendo estaciones anómalas; Tabla 4a). Este último valor es significativamente inferior (P<0.001; t Student) al promedio obtenido para los valores superficiales de C_i (3.4±1.3 mmol g⁻¹; Tabla 3a).



Figura 11. Concentraciones superficiales de (a) calcio diagenético (Ca_{diag}) vs. carbono inorgánico (C_i), (b) Ca_{diag} vs. Ti (todas las profundidades consideradas), y (c) Ca_{diag} vs. Ti (valores promedio únicamente). Los círculos y símbolos rojos representan las estaciones y muestras en donde se presentaron los valores anómalos de DOP. La línea azul continua representa la regresión lineal de cada juego de datos, con su respectivos coeficientes de correlación (*r*), significancias estadísticas (*p*), y número de muestras consideradas (*n*). El significado de los símbolos del panel (a) y (c) es como en la Figura 1.

Para el caso del Ti, el intervalo de concentraciones está entre 12 µmol g⁻¹ (X5-18) y 75.9 µmol g⁻¹ (X1-40), mientras que su concentración promedio es de 54.3±9.2 µmol g⁻¹ (*n*=563; Tabla 4). Los resultados obtenidos para Ca_{diag} y Ti proporcionan pruebas adicionales acerca de la influencia que las turbiditas tienen sobre las estaciones anómalas. Por ejemplo, el Ca_{diag} de las zonas influenciadas por las turbiditas tienden a ser mayores que las presentes en la estación de referencia (X5-15; Figura 9g). Adicionalmente, la presencia de turbiditas es la responsable de la elevada variabilidad en las concentraciones de Ca_{diag} exhibida por el perfil de la estación X2-24, como se puede apreciar en las Figuras 7d y 10f.

Por otro lado, el hecho de que la razón Ca_{diao}/Ti (pendiente de la Figura 11c) de los valores promedio de todas las estaciones sea constante, así como los valores de Ti relativamente menores de las estaciones anómalas (Figura 7c), apoya nuestra hipótesis de que el origen de las turbiditas es el Escarpe de Campeche (Ingram et al., 2010). De otra manera, las estaciones anómalas podrían mostrar razones Ca_{diao}/Ti diferentes o valores menores de Ti a las del resto de las estaciones. Finalmente, se puede observar en la Figura 7d que las concentraciones promedio de Ca_{diag} muestran una ligera tendencia a aumentar conforme se incrementa la profundidad del agua. Este comportamiento muy posiblemente es ocasionado por la disminución de los aportes terrígenos, los cuales actúan diluyendo a los carbonatos biogénicos (Ingram et al., 2010), como lo sugieren las Figuras 11b (R=-0.93, P<0.001, n=563) y 11c (R=-0.98, P<0.001, n=33), en donde las concentraciones promedio de Ti (uno de los mejores proxies de aportes terrígenos; Appelbaum y Bouma, 1972; Wei et al., 2003; Hennekam y de Lange, 2012; Celis-Hernandez et al., 2018) muestran un comportamiento inverso al del Ca_{diag}.

Tabla 4. Promedios (±1 desviación estándar) y rangos de las concentraciones de calcio diagenético (Ca_{diag}) y titanio (Ti) para los 33 núcleos sedimentarios considerados en este estudio y de las muestras superficiales de la Plataforma Continental de Yucatán (SSYP).

Código	Ca _{dia} (mmol	^g -1)	Ti (µmol g⁻¹)		
	Promedio	Rango	Promedio	Rango	
X1-3	2.83±0.23	2.5-3.39	51.3±1.4	49-53.7	
X1-31	4.17±0.11	4.0-4.42	38.8±2.0	35-41.6	
X1-33	3.94±0.65	2.8-4.93	41.8±6.0	32-50.0	
X1-36	2.42±0.26	2.1-2.98	54.1±1.5	50-56.0	
X1-40	1.52±0.14	1.1-1.69	63.8±3.6	57-75.9	
X1-43	2.56±0.12	2.4-2.83	52.9±1.6	48-55.3	
X2-2	1.70±0.13	1.5-1.92	61.2±1.1	58-62.8	
X2-10	2.74±0.37	2.2-3.51	54.9±3.2	47-59.5	
X2-24	2.7±1.8	0.0-5.17	53±10	33-67.4	
X3-7	2.49±0.22	2.0-2.76	54.5±3.3	48-60.3	
X3-38	2.195±0.069	2.0-2.33	54.9±2.5	47-57.9	
X3-43	2.499±0.054	2.4-2.61	54.2±2.4	48-56.4	
X3-44	2.79±0.17	2.5-3.08	54.5±3.3	47-57.9	
X3-46	1.83±0.20	1.2-2.23	60.9±4.1	49-65.6	
X3-47	3.29±0.41	2.8-3.91	47.7±4.9	40-53.3	
X4-1	1.58±0.24	0.98-2.68	61.5±3.9	52-68.2	
X4-7	3.45±0.34	3.0-4.36	49.5±2.7	43-53.3	
X4-14	3.21±0.25	2.9-3.59	52.3±2.0	48-54.7	
X4-31	2.06±0.23	1.7-2.50	60.3±2.4	52-63.9	
X4-34	2.69±0.51	2.2-3.91	55.5±4.8	43-62.4	
X4-40	2.19±0.16	1.8-2.55	56.4±4.5	34-59.1	
X4-47	1.42±0.15	1.1-1.76	64.1±1.7	59-68.4	
X5-1	1.73±0.15	1.5-2.11	59.7±2.1	55-63.7	
X5-3	2.56±0.67	2.1-5.11	53.9±4.4	38-56.7	
X5-5	2.86±0.39	2.3-3.89	55.4±2.6	50-59.2	
X5-8	3.09±0.26	2.6-3.69	52.8±1.6	49-55.6	
X5-11	1.76±0.17	1.5-2.08	59.0±1.9	56-62.3	
X5-15	4.79±0.48	3.9-5.83	38.5±3.8	29-41.7	
X5-18	7.63±0.10	7.1-7.72	14.5±1.2	12-16.0	
X5-22	3.10±0.31	2.5-3.91	52.6±2.6	47-58.8	
X5-28	2.75±0.10	2.5-2.93	53.5±2.7	44-55.9	
X5-44	2.18±0.14	1.9-2.41	61.9 ± 2.8	54-64.9	
SSYP	8.54±0.52	6.1-9.07	5.46±4.5	2.5-26.5	
Todos	2.6±1.1	0.0-7.72	54.3±9.2	12-75.9	

7. CONCLUSIONES

Se establecieron los valores de las líneas bases para Fe_{HCl} (207 µmol g⁻¹), Fe_{pvr} (3.9 µmol g⁻¹) y DOP (22.9%) en la región profunda (>1,200 m) del GoM, a través del análisis de los primeros valores reportados para estas tres variables. Como era de esperarse, los sedimentos profundos generalmente mostraron bajos valores de DOP (<20%). Sin embargo, la alteración de estos sedimentos por procesos de corrientes de turbidez incrementaron los valores de DOP hasta 27%-94% para el caso de las denominadas estaciones anómalas. Estas seis estaciones estuvieron caracterizadas por bajas concentraciones de Fe_{HCI} y, hasta cierto punto, relativamente elevadas concentraciones de Fe_{pyr}. De ocurrir un transporte de masa ocasionado por las corrientes de turbidez, nuestros datos sugieren que este transporte proviene del Escarpe de Campeche, influenciando de manera directa la biogeoquímica del Fe y, posiblemente de otros elementos traza. Nuestros resultados ponen de manifiesto la importancia que pueden tener estas corrientes en el transporte de Fe (e.g., Fe_{HCI}, Fe_{pvr}) y carbono orgánico hacia amplias zonas del GoM, así como su influencia en la geoquímica de los sedimentos profundos del golfo. Se propone entonces utilizar la combinación de valores de DOP, Fe_{HCI} y Fe_{pvr} para identificar la presencia de turbiditas en sedimentos marinos profundos. Análisis estadísticos sugirieron que las concentraciones de pirita se encuentran distribuidas aleatoriamente en los sedimentos profundos del GoM, mientras que los de Fe_{HCI} y DOP se agruparon en una zona localizada en la parte central del GoM (presencia de valores anómalamente altos de DOP), y otra representada por el resto de las estaciones profundas. La distribución espacial de Corg SUP, que coincide con la denominada provincia de Campeche reportada por Miron et al. (2017), sugiere que esta provincia representa un depocentro para el GoM, lo cual podría implicar que el C_{org} tiende a depositarse preferencialmente en la zona sur de nuestra área de estudio. Finalmente, se utilizaron los valores de Ca y Ti, analizados con un pXRF, para calcular las concentraciones de CaCO₃ diagenético (Ca_{diag}) y los aportes terrígenos, respectivamente.

8. REFERENCIAS

- Aller, R.C., Rude, P.D. (1988) Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 751-765.
- Applebaum, B.S., Bouma, A.H. (1972) Geology of Upper Continental Slope in Alaminos Canyon Region. *AAPG Bulletin* **56(9)**, 1895-1896.
- Berner, R.A. (1966) Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments. *Am. J. Sci.* **264**, 1-36.
- 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.
- Burdige, D.J. (2006) Geochemistry of Marine Sediments. *Princeton University Press*, p. 609.
- Buckley, D.E., Cranston, R.E. (1988) Early diagenesis in deep sea turbidites: The imprint of paleo-oxidation zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2925-2939.
- Celis-Hernandez, O., Rosales-Hoz, L., Cundy, A.B., Carranza-Edwards, A., Croudace, I.W., Hernandez-Hernandez, H. (2018) Historical trace element

accumulation in marine sediments from the Tamaulipas shelf, Gulf of Mexico: An assessment of natural vs anthropogenic inputs. *Sci. Total. Environ.* **622**, 325-336.

- Canfield, D.E. (1991) Sulfate reduction in deep-sea sediments. *Am. J. Sci.* **291**, 177-188.
- Carignan, R., Tessier, A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1179-1188.
- Chaillou, G., Schäfer, J., Blanc, G., Anschutz, P. (2008) Mobility of Mo, U, As, and Sb within modern turbidites. *Mar. Geol.* **254**, 171-179.
- Colley, S., Thomson, J., Wilson, T.R.S., Higgs, N.C. (1984) Post-depositional migration of elements during diagenesis in brown clay and turbidite sequences in the North East Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1223-1235.
- Cooper, D.C., Morse, J.W. (1996) The chemistry of Offatts Bayou, Texas: A seasonally highly sulfidic basin. *Estuaries* **19**, 595-611.
- 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.
- Davies, D.K. (1968) Carbonate turbidites, Gulf of Mexico. *J. Sediment. Res.* **38**, 1100-1109.
- Diaz-de-Alba, M., Huerta-Diaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Hare, L., Galindo-Riaño, M.D., y Siqueiros-Valencia, A. (2016) Trace metals partitioning among different sedimentary mineral phases and the deposit-feeding polychaete *Armandia brevis. Sci. Total. Environ.* **543**, 248-266.

- 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.
- Galloway, W.E., Whiteaker, T.L., 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.
- Goldberg, E.D., Arrhenius, G.O.S. (1958) Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13(2-3)**, 153-212.
- Hennekam, R., de Lange, G. (2012) X-ray fluorescence core scanning of wet marine sediments: methods to improve quality and reproducibility of high-resolution paleoenvironmental records. *Limnol. Oceanogr. Meth.* **10(12)**, 991-1003.
- Hoehler, T.M., Jørgensen, B.B. (2013) Microbial life under extreme energy limitation. *Nat. Rev. Microbiol.* **11**, 83-94.
- 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.
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681–2702.
- 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. Explorat.* 145, 51–63.

- 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 H 2 S in iron sulfide transformations; examples from Effingham Inlet, Orca Basin, and the Black Sea. *Am. J. Sci.* 299, 556-588.
- Ingram, W.C., Meyers, S.R., Brunner, C.A., Martens, C.S. (2010) Late Pleistocene–Holocene sedimentation surrounding an active seafloor gashydrate and cold-seep field on the Northern Gulf of Mexico Slope. *Mar. Geol.* 278(1-4), 43-53.
- Kalnicky, D.J., Singhvi, R. (2001) Field portable XRF analysis of environmental samples. *J. Hazard. Mater.* **83**, 93-122.
- 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.
- Koziorowska, K., Kuliński, K., Pempkowiak, J. (2017) Distribution and origin of inorganic and organic carbon in the sediments of Kongsfjorden, Northwest Spitsbergen, European Arctic. *Cont. Shelf Res.* **150**, 27-35.
- Kumpf, H., Steidinger, K., Shermann, K. (1999) The Gulf of Mexico Large Marine Ecosystem. Asessment. Sustainability and Management. Blackwell Science, New York, p. 705.
- Li, Y.H., Schoonmaker, J.E. (2005) Chemical composition and mineralogy of marine sediments, in: Mackenzie, F.T. (Ed.), Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks, first edition. Treatise on Geochemistry, vol. 7, Holland, H.D., Turekian, K.K., Executive Directors, Elsevier-Pergamon, Oxford, p. 1-35.

- 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.
- Love, M., Baldera, A., Yeung, C., Robbins, C. (2013) The Gulf of Mexico Ecosystem: A Coastal and Marine Atlas. Ocean Conservancy, Gulf Restoration Center. p. 232.
- Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W. (2003) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/AI and Mo/AI ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.* **195**, 131–157.
- Mejía-Piña, K.G., Huerta-Diaz, M.A., 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.
- Middelburg, J.J. (1991) Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 815-828.
- Miron, P., Beron-Vera, F.J., Olascoaga, M.J., Sheinbaum, J., Pérez-Brunius, P., Froyland, G. (2017) Lagrangian dynamical geography of the Gulf of Mexico. *Sci. Rep.* 7, 7021-7038.
- Morford, J.L., Emerson, S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1735-1750.
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T. (1990) Geochemistry of sedimentary carbonates. Elsevier, p. 706.
- Morse, J.W. (2003) Formation and diagenesis of carbonate sediments. Treatise on geochemistry **7**, p. 407.
- 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.

- Nava-López, C., Huerta-Diaz, M.A. (2001) Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Rev. Cienc. Mar.* 27, 289–309.
- Ostermeier, R.M. (1995) Deepwater Gulf of Mexico turbidites-compaction effects on porosity and permeability. *SPE Formation Eval.* **10**, 79-85.
- 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.
- Raiswell, R., Berner, R.A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* 285, 710-724.
- Sheinbaum, J., Zavala, J., Candela, J. (1997) Modelación numérica del Golfo de México y Mar Caribe. En: Lavín, M., Unión Geofísica Mexicana, Eds.
 Contribuciones a la Oceanografía Física en México, Monografía 3.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1981) Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley & Sons, New York, 780 pp.
- Sturges, W., Lugo-Fernandez, A. (2005) Circulation in the Gulf of Mexico: Observations and Models. Am. Geophys. Union, Washington, DC, p. 345.
- 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.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* **72**, 175–192.

- Ward, C.H. (2017) Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill: Volume 1: Water Quality, Sediments, Sediment Contaminants, Oil and Gas Seeps, Coastal Habitats, Offshore Plankton and Benthos, and Shellfish. Springer. p. 917.
- Wei, G., Liu, Y., Li, X., Chen, M., Wei, W. (2003) High-resolution elemental recordsfrom the South China Sea and their paleoproductivity implications.*Paleoceanography* **18(2)**, 1-12.
- Wijsman, J.W., Middelburg, J.J., Herman, P.M., Böttcher, M.E., Heip, C.H. (2001) Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. *Mar. Chem.* **74**, 261-278.
- Yarbuh, 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.