

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ciencias Marinas
Instituto de Investigaciones Oceanológicas



**BIOGEOQUÍMICA DE METALES TRAZA EN
SEDIMENTOS FRENTE A LA COSTA NOROCCIDENTAL
DE BAJA CALIFORNIA, MÉXICO.**

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Oceanografía Costera
presenta:

Ma. del Carmen Nava López

Ensenada, B.C.

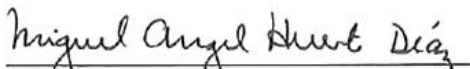
septiembre de 2002

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ciencias Marinas
Instituto de Investigaciones Oceanológicas

**BIOGEOQUIMICA DE METALES TRAZA EN SEDIMENTOS
FRENTE A LA COSTA NOROCCIDENTAL DE BAJA CALIFORNIA,
MEXICO.**

Tesis que para obtener el grado de Doctor en
Ciencias en Oceanografía Costera presenta:

Ma. del Carmen Nava López


Dr. Miguel Angel Huerta Díaz
Director


Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Sinodal


Dr. José Vinicio Macías Zamora
Sinodal


Dr. Walter Daessle Heuser
Sinodal


Dr. Manuel López Mariscal
Sinodal

Ensenada, B.C.

septiembre de 2002

Dedicatoria

Este trabajo pretendió tener presente en cada una de sus etapas: la perfección del David, la genialidad de Miguel Angel y la conciencia social de Siqueiros... ejemplos que ayudaron para centrar el objetivo del trabajo dentro del contexto universal, trabajar hasta llegar al último rincón de la verdad y tener conciencia de nuestra situación actual...

A Aura y Claudia... mis amores... mi continuidad

A David... por todo... por regresar los colores a mi vida...

A Carmelita... apoyo incansable... mi caballo de batalla
y a la memoria de Enrique, "el Maestro"... *"arts long a vita brevis"*...

A la memoria de Lance... amigo...

A Fernandón y Nayeli
Al Señor. Pisis y Olga

A Lucy y Steve, Jeff y April, Lynne y Tim.

A los enanos: Eratzin, Celeste, Yuyani, Nicole y Angela.

AGRADECIMIENTOS

Desde lo más profundo de mí ser: a Dios

a Aura y Claudia por ser hermosísimas... a David gracias... a Enrique y Carmenlita mis papás, por su apoyo de principio a fin...

Gracias a la Facultad de Ciencias Marinas y a la Universidad Autónoma de Baja California por abrigarme durante tantos años: desde mi carrera profesional, maestría y doctorado; estaré siempre agradecida.

A Miguel Ángel Huerta Díaz por aceptarme en su proyecto de investigación, por sus cursos, su paciencia y su apoyo durante mi doctorado y su amistad...

Gracias a Lucy Lares, Walter Daéssle Vinicio Macías y Manuel López, por su interés en mi formación, en mi trabajo y por sus comentarios y propuestas al mismo que aportaron tanto...

Al Dr. Roberto Millán Núñez director de la Facultad de Ciencias Marinas y al Dr. Ramón Cajal por su apoyo.

También agradezco al Dr. Alberto Zirino por haber formado parte de mi comité y por sus sugerencias y comentarios al inicio de este trabajo.

A Arturo Siqueiros y Elsa Gil no tengo con que palabras agradecer su apoyo en el laboratorio... y en la vida diaria... gracias

A Amaro siempre amable, a Xosé Luis Otero... gracias... también por el apoyo en el análisis de carbono en los sedimentos. y a Víctor Hugo... gracias amigos.

A Lorena Ríos, Alfredo Chee, Bernardo Flores, Sergio Larios, Román Lizarraga, Nancy y René por su incondicional apoyo y amistad.

A: Lucía Carreón, Dulce Partida, Alma Montante, Antonio Sánchez, Albino Muñoz Barboza, Rafael Blanco, Héctor Lazcano por su colaboración a bordo de los cruceros oceanográficos Metox 1, 2 y 3 para la recolección de las muestras de este estudio. A la tripulación del buque Oceanográfico Francisco Ulloa y del B.O. Alejandro de Humboldt, gracias.

A Mike Sturm por fechar los sedimentos. A Ramón Luna y a Juan Carlos Ramírez... gracias.

A todos los que posiblemente no lleguen en este momento a mi memoria pido disculpas y les estoy muy agradecida....

RESUMEN

Los estudios de metales traza que hasta la fecha se han reportado en los sedimentos frente a las costas de Baja California, se han limitado a la determinación de concentraciones totales o a la distribución de metales traza en sedimentos superficiales. Durante los procesos de sedimentación (enterramiento), los elementos traza presentes en los óxidos de Fe y Mn eventualmente se incorporarán en diferentes grados a la piritita, para de esta manera convertirse en un reservorio importante de metales traza desde el punto de vista de sus ciclos biogeoquímicos. Con el fin de evaluar la geoquímica del Fe y su efecto sobre la distribución de metales traza en los primeros 15 a 30 cm de sedimento frente a la costa noroccidental de Baja California, se seleccionaron nueve estaciones de colecta desde frente a las costas de la ciudad de Tijuana hasta frente a las de San Quintín, Baja California, a profundidades que abarcaron desde los 500 hasta los 1,954 m. Las estaciones seleccionadas describieron tres transectos: dos perpendiculares a la línea de costa (A y B) en posición E-W, y uno paralelo (C) en posición N-S. Los metales de este estudio se agruparon, de acuerdo a su comportamiento esperado, en: (a) metales traza diagenéticamente importantes debido principalmente a su abundancia y movilidad diagenética (Fe y Mn); (b) metales traza de interés geoquímico principalmente por su asociación con el Fe y el Mn (Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn); y (c) metales traza cuyas concentraciones en el medio marino poseen una posible influencia antropogénica (Ag, Hg y Pb). Los sedimentos presentaron un ambiente subóxico no-sulfídico (Berner, 1981), con la zona redox alrededor de los 5 cm de profundidad del sedimento, determinada a partir del cambio de coloración de los sedimentos (café a verde) y a la reducción en la concentración de los oxihidróxidos de Mn. El 99% de las muestras analizadas están compuestas por lodos limosos ($<62.5 \mu\text{m}$), habiendo determinado para uno de los núcleos una tasa de sedimentación de $0.12 \pm 0.01 \text{ cm año}^{-1}$ similar a las tasas reportadas para la región. La casi nula disminución en las concentraciones de sulfato disuelto, la disminución gradual poco pronunciada de C orgánico, la producción de piritita con la profundidad, los valores de la razón Fe reactivo/Fe total <0.38 y los grados de piritización generalmente $<45\%$, indican que el área estudiada posee las características de un sedimento marino normal, en su mayor parte subóxico. La razón molar global de Fe/Al para el área de estudio presentó básicamente el mismo valor que el promedio reportado para sedimentos arcillosos de la corteza terrestre. Los metales del grupo (c) y el Cd, presentaron razones molares Me/Al más elevadas que las reportadas para sedimentos arcillosos de la corteza terrestre, encontrándose sus mayores concentraciones esencialmente en la fracción del metal que participa en las reacciones autigénicas (Ag = 98%, Hg = 93%, Pb = 70%, Cd = 95%). En el caso de los tres primeros, posiblemente debido a influencias antropogénicas, y por los fenómenos de surgencias en el caso del Cd. Los valores de las fracciones reactivas de los metales traza representaron una buena aproximación a las concentraciones de sus respectivas

concentraciones autigénicas. El análisis comparativo realizado entre las razones de los metales reactivos Pb/Ag de los sedimentos y las del agua sobreyacente de las costas de California y Baja California, sugiere que estos dos parámetros podrían ser utilizados en conjunto como trazadores de influencia antropogénica en sedimentos costeros. Los máximos superficiales de óxidos de Fe amorfo y cristalino, así como de Fe-HCl y Mn-HCl, fueron observados también en la mayoría de los metales de la fracción HCl. Todos los metales traza en la fracción HCl presentaron una correlación positiva significativa ($p < 0.001$) con el Mn-HCl, mientras que en la fracción pirita los metales presentaron el mismo tipo y grado de correlación con el Fe pirítico. Estas correlaciones significativas indican la existencia de una posible influencia directa de los oxihidróxidos de Mn sobre los metales traza en las fases oxidadas y ponen de manifiesto la influencia del Fe como reservorio de metales traza en los procesos de diagénesis temprana en los sedimentos. El orden de abundancia elemental en la fracción pirita del sedimento, fue similar al de la fracción HCl, sugiriendo una transferencia de las fases oxidadas a las reducidas ($p < 0.01$), la cual aparentemente también está en función de los productos de solubilidad de los sulfuros metálicos con respecto a los grados de piritización de sus respectivos metales traza (DTMP) ($p < 0.05$). Los sedimentos presentaron valores de grado de piritización (DOP) globales de $15 \pm 9\%$, que pueden elevarse a $41 \pm 15\%$ si se consideran a los oxihidróxidos de Fe amorfos como las principales fuentes de hierro para la formación de pirita autigénica. Los DTMP estuvieron en el intervalo de 7 ± 2 a $50 \pm 11\%$ para el Mn y el Cu, respectivamente. No obstante, únicamente la Ag, el Hg y el Ni mostraron tendencias a aumentar gradualmente con la profundidad, de manera similar al comportamiento exhibido por el DOP. El cálculo de los grados de reactividad proporcionaron indicaciones acerca del grado de participación de un metal traza determinado en las reacciones autigénicas. En general, la mayoría de los metales en la fracción reactiva presentaron tendencias a disminuir su concentración en dirección norte-sur sobre la isobata de los 1,300 m de profundidad, con excepción de los metales Zn, Ag, Co y Pb; y en dirección oeste-este, presentándose las concentraciones más bajas en los núcleos más cercanos a la costa.

CONTENIDO

	página
Lista de Tablas	I
Lista de Figuras	IV
I. INTRODUCCIÓN	1
Biogeoquímica de metales traza	1
Estudios realizados en sedimentos de la región	7
HIPÓTESIS DE TRABAJO	10
JUSTIFICACIÓN	10
OBJETIVOS	11
2 METODOLOGÍA	12
ÁREA DE ESTUDIO	12
Estaciones de colecta	14
Control de calidad	16
Porcentaje de humedad	17
Sulfuros volátiles en ácido (FeS amorfo, mackinawita y greigita)	17
Extracción secuencial química de metales traza	18
Oxihidróxidos de Fe amorfos	18
Oxihidróxidos de Fe cristalinos	19
Digestión total	19
Determinación de las concentraciones de metales traza	21
Cálculo del grado de reactividad (DOR)	21
Sulfato disuelto en el agua intersticial	23
Carbono y Azufre	23
Porcentaje de grano fino (<62.5 µm)	24
Fechado de los sedimentos	24
3 RESULTADOS	26
Generalidades	26
Sulfato en el agua intersticial de los sedimentos	27
Porcentaje de grano fino (<62.5 µm)	27
Carbono	27
Metales traza diagenéticamente importantes (Fe y Mn)	32
Hierro	32
Manganeso	43
Metales traza de interés geoquímico (Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn)	48
Cadmio	48

Cobalto	52
Cromo	56
Cobre	60
Níquel	64
Zinc	64
Metales de posible influencia antropogénica (Ag, Hg y Pb)	70
Plata	70
Mercurio	74
Plomo	78
Orden de abundancia elemental	82
Grados de piritización (DOP)	82
Grados de piritización de metales traza (DTMP)	82
Grados de reactividad (DOR)	98
Grados de reactividad de metales traza (DTMR)	98
4. DISCUSIONES	103
Caracterización de las condiciones geoquímicas generales del sedimento	103
Diagénesis de los sedimentos	108
Diagénesis de Fe y Mn	108
Geoquímica de metales traza	117
Pirita autigénica como reservorio de metales traza	127
Grados de piritización de los sedimentos y su relación con los grados de reactividad	134
Tendencias N-S, E-W	145
Relación entre la actividad industrial de SC-NBC y los sedimentos	151
5. CONCLUSIONES	153
BIBLIOGRAFÍA	

LISTA DE TABLAS

Tabla	página
2.1. Datos generales de los núcleos de sedimento colectados para este estudio	15
2.2. Porcentajes de recuperación del estándar certificado Beaufort Chemistry Standard Sediment (BCSS-1; National Research Council of Canada). La concentración calculada corresponde a la determinada en este estudio	20
2.3. Límite de detección inferior para cada elemento y para cada uno de los análisis realizados en este trabajo. Todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco	22
3.1. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de porcentaje de grano fino <62.5 μm . El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. También se muestran los valores promedio superficiales para cada uno de los transectos, así como el valor de todos los núcleos combinados para un transecto determinado. Para la explicación de los transectos, ver texto.	29
3.2. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de concentración de carbono total, orgánico y carbonatos. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	30
3.3. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de concentración de Fe total, reactivo, razón molar Fe total/Al total y porcentaje de grado de reactividad (DOR). El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	33
3.4. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de concentración de óxidos de Fe amorfos y cristalinos. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	37
3.5. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de concentración de Fe-HCl, pirítico, sulfuros volátiles en ácido (AVS) y grado de piritización (DOP). El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	40
3.6. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Mn en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DMnP) y su porcentaje de grado de reactividad (DMnR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	44

3.7. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Cd en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DCdP) y su porcentaje de grado de reactividad (DCdR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	49
3.8. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Co en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DCoP) y su porcentaje de grado de reactividad (DCoR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	53
3.9. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Cr en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DCrP) y su porcentaje de grado de reactividad (DCrR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	57
3.10. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Cu en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DCuP) y su porcentaje de grado de reactividad (DCuR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	61
3.11. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Ni en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DNiP) y su porcentaje de grado de reactividad (DNiR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	65
3.12. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Zn en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DZnP) y su porcentaje de grado de reactividad (DZnR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	68

3.13. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Ag en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DAgP) y su porcentaje de grado de reactividad (DAgR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	72
3.14. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Hg en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DHgP) y su porcentaje de grado de reactividad (DHgR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	76
3.15. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Pb en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DPbP) y su porcentaje de grado de reactividad (DPbR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por n y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.	80
4.1. Matriz de coeficientes de correlación (valores de r) de la concentración total de los metales traza en todos los núcleos.	115
4.2. Matriz de coeficientes de correlación (valores de r) de los metales traza en la fracción HCl de todos los núcleos.	116
4.3. Matriz de coeficientes de correlación (valores de r) de la los metales traza en la fracción pirita de todos los núcleos.	118
4.4. Concentración de metal autigénico y su porcentaje en relación a su concentración total respectiva.	120

LISTA DE FIGURAS

Figura	página
2.1. Localización del área de estudio con la ubicación de las estaciones de colecta de los núcleos (círculos negros). La cifra mostrada cerca de cada una de las estaciones representa la distancia del lugar de muestreo a la costa, en kilómetros.	13
3.1. Distribución de (a) sulfato (SO_4^{2-}) en el agua intersticial (mM) y (b) grano fino $<62.5 \mu\text{m}$ (%) en función de la profundidad del sedimento en cada uno de los núcleos colectados.	28
3.2. Concentraciones (sobre la base de peso seco) de carbono total, carbono orgánico y carbono asociado a carbonatos (carbonatos) en función de la profundidad del sedimento. La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	31
3.3. Concentraciones de Fe total (sobre la base de peso seco) y valores de Fe normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Fe/Al (285×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	35
3.4. Tamaño de grano $<62.5 \mu\text{m}$ en función de las concentraciones totales de (a) Al y (b) Fe. Las regresiones lineales que se muestran (líneas continuas), así como sus niveles de confianza al 95% (líneas discontinuas), se refieren al núcleo 202, el único para el cual se pudo obtener dicha relación. Como se puede apreciar en la gráfica (a), la constancia en los porcentajes de tamaño de grano $<62.5 \mu\text{m}$ y su cercanía al 100% no permitieron utilizar regresiones lineales en el resto de los núcleos, razón por la cual no se incluyeron en la gráfica (b).	36
3.5. Concentraciones de óxidos de Fe amorfos y cristalinos (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	39
3.6. Concentraciones de sulfuros volátiles en ácido (AVS) y Fe en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se encuentran por debajo del límite de detección. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	41
3.7. Concentraciones de Mn total (sobre la base de peso seco) y valores de Mn normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Mn/Al (5.22×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	45

Figura	página
3.8. Concentraciones de Mn en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	47
3.9. Concentraciones de Cd total (sobre la base de peso seco) y valores de Cd normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Cd/Al (0.9×10^{-6}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	50
3.10. Concentraciones de Cd en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se enontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	51
3.11. Concentraciones de Co total (sobre la base de peso seco) y valores de Co normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Co/Al (0.11×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	54
3.12. Concentraciones de Co en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se enontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	55
3.13. Concentraciones de Cr total (sobre la base de peso seco) y valores de Cr normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Cr/Al (0.58×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	58
3.14. Concentraciones de Cr en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se enontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	59
3.15. Concentraciones de Cu total (sobre la base de peso seco) y valores de Cu normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Cu/Al (0.24×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	62
3.16. Concentraciones de Cu en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	63

- 3.17. Concentraciones de Ni total (sobre la base de peso seco) y valores de Ni normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Ni/Al (0.39×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto. 66
- 3.18. Concentraciones de Ni en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto. 67
- 3.19. Concentraciones de Zn total (sobre la base de peso seco) y valores de Zn normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Zn/Al (0.49×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto. 69
- 3.20. Concentraciones de Zn en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto. 71
- 3.21. Concentraciones de Ag total (sobre la base de peso seco) y valores de Ag normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Ag/Al (0.22×10^{-6}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto. 73
- 3.22. Concentraciones de Ag en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto. 75
- 3.23. Concentraciones de Hg total (sobre la base de peso seco) y valores de Hg normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Hg/Al (0.05×10^{-6}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se encontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto. 77
- 3.24. Concentraciones de Hg en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se encontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto. 79

Figura	página
3.25. Concentraciones de Pb total (sobre la base de peso seco) y valores de Pb normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Pb/Al (33×10^{-6}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	81
3.26. Concentraciones de Pb en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se enontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.	83
3.27. Concentraciones promedio globales considerando a todas las muestras analizadas (200 muestras), arregladas en orden decreciente para cada uno de los metales estudiados, en las fracciones total, HCl y pirita. Nótese la escala logarítmica en el eje de las ordenadas.	84
3.28. Grados de piritización (DOP) calculados con diferentes extractantes (HCl, oxalato y ditionito) en función de la profundidad del sedimento.	85
3.29. Grados de piritización (DOP) promedio obtenidos con diferentes extractantes (HCl = DOP-HCl, oxalato = DOP-oxam y ditionito = DOP-dit), para cada uno de los núcleos estudiados, arreglados en orden creciente de abundancia del DOP-HCl.	86
3.30. Grados de piritización de metales traza (DTMP) promedio globales (considerando a todas las muestras analizadas) para cada uno de los metales estudiados. En el caso de las concentraciones de la fracción pirita que estuvieron por debajo de su límite de detección respectivo, se consideró a su DTMP como 100%.	87
3.31. Grados de piritización del Mn (DMnP) en función de la profundidad del sedimento.	89
3.32. Grados de piritización del Cd (DCdP) en función de la profundidad del sedimento.	90
3.33. Grados de piritización del Co (DCoP) en función de la profundidad del sedimento.	91
3.34. Grados de piritización del Cr (DCrP) en función de la profundidad del sedimento.	93
3.35. Grados de piritización del Cu (DCuP) en función de la profundidad del sedimento.	94
3.36. Grados de piritización del Ni (DNiP) en función de la profundidad del sedimento.	95
3.37. Grados de piritización del Zn (DZnP) en función de la profundidad del sedimento.	96
3.38. Grados de piritización del Ag (DAgP) en función de la profundidad del sedimento.	97

Figura	página
3.39. Grados de piritización del Hg (DHgP) en función de la profundidad del sedimento.	99
3.40. Grados de piritización del Pb (DPbP) en función de la profundidad del sedimento.	100
4.1. Razones molares de Fe altamente reactivo con respecto al Fe total (FeHR/Fe-tot) en función de sus respectivos DOP para cada una de las muestras de los sedimentos estudiados. Los sedimentos marinos normales presentan una razón (FeHR/Fe-tot) < 0.38 (Raiswell y Canfield, 1998) y un DOP < 45% (Raiswell <i>et al.</i> , 1988).	105
4.2. Razones molares promedio metal-total/Al-total (Me/Al) medidas en este estudio en función de los valores reportados para (a) sedimentos arcillosos de la corteza terrestre (Turekian y Wedepohl, 1961), y (b) sedimentos influenciados antropogénicamente de las costas del sur de California (Bertine y Goldberg, 1977; excepto Hg, reportado por Carreón-Martínez <i>et al.</i> , 2002). Las líneas continuas representan la razón ideal 1:1, mientras que las líneas discontinuas y punteadas representan el análisis de regresión lineal y su intervalo de confianza del 95%, respectivamente. Las barras de error representan una desviación estándar.	106
4.3. Grado de piritización (DOP) de todos los valores de los núcleos: (a) calculado con las concentraciones de Fe extraído con oxalato de amonio (DOP-oxam) y calculado con las concentraciones de Fe extraído con ditionito de sodio (DOP-dit) en función de sus valores respectivos de DOP-HCl (calculado con las concentraciones de Fe extraído con HCl); y (b) DOP-oxam en función de DOP-dit. Las líneas continuas representan la razón ideal 1:1.	112
4.4. (a) Concentraciones de metales autigénicos (Me-aut) en función de sus correspondientes concentraciones de metales reactivos (Me-FR). (b) Razón molar Me-aut/Me-FR arreglada de acuerdo a los grupos mencionados en el texto. La línea discontinua representa la razón ideal 1:1.	122
4.5A. Ag, Pb y Cd ($\mu\text{mol g}^{-1}$) en función del Fe (% peso seco). La línea es la que mejor se ajusta a los valores de Fe de un área no contaminada y las líneas discontinuas representan el intervalo de predicción al 99 % de confianza. Los sitios que se encuentran dentro del intervalo de predicción se consideran no contaminados mientras que los que caen fuera del intervalo de predicción son considerados antropogénicamente enriquecidos.	124
4.5B. Razones molares promedios Pb-FR/Ag-FR ordenadas por transectos. Las áreas achuradas en los transectos C y B corresponden a los rangos de valores de aguas de surgencias del NE del Océano Pacífico (Flegal <i>et al.</i> , 1989) y de aguas sobreyacentes al transecto B (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992), respectivamente. El símbolo blanco corresponde a las aguas cercanas a Punta Bandera (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992). Las barras de error representan una desviación estándar.	126
4.6. Concentraciones promedio de metales traza en la fracción HCl graficadas en función de las concentraciones promedio de metales traza en la fracción piritita de (a) este estudio y (b) de sedimentos del Golfo de México (datos tomados de Huerta-Díaz y Morse, 1992). El análisis de regresión lineal logaritmo-logaritmo y su intervalo de confianza del 95% están representados por las líneas continua y punteada, respectivamente. Las barras de error representan una desviación estándar.	129

Figura		página
4.7.	Promedios globales del grado de piritización de los metales traza (DTMP%) graficados contra los productos de solubilidad de sus sulfuros metálicos (pK_{sp}). Los K_{sp} fueron tomados de Emerson <i>et al.</i> (1983), Morse <i>et al.</i> (1987) y Di Toro <i>et al.</i> (1990). Los sulfuros metálicos considerados fueron alabandita (MnS), sulfuro de Fe amorfo (FeS_{am}), milerita (NiS), wurtzita (ZnS), greenoquita (CdS), galena (PbS), α -CoS, calcocita (Cu_2S) y cinabrio (HgS). El análisis de regresión lineal y su intervalo de confianza del 95% están representados por las líneas continua y punteada, respectivamente. Las barras de error representan una desviación estándar. El HgS (símbolo blanco) no se consideró para el cálculo de la regresión lineal.	133
4.8.	(a) Grados de piritización del Mn (DMnP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Mn (DMnR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.	135
4.9.	(a) Grados de piritización del Cd (DCdP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Cd (DCdR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	136
4.10.	(a) Grados de piritización del Co (DCoP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Co (DCoR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	137
4.11.	(a) Grados de piritización del Cr (DCrP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Cr (DCrR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	138
4.12.	(a) Grados de piritización del Cu (DCuP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Cu (DCuR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	139
4.13.	(a) Grados de piritización del Ni (DNiP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Ni (DNiR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	140
4.14.	(a) Grados de piritización del Zn (DZnP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Zn (DZnR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	141
4.15.	(a) Grados de piritización de la Ag (DAgP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad de la Ag (DAgR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	142

Figura	página
4.16. (a) Grados de piritización del Hg (DHgP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Hg (DHgR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	143
4.17. (a) Grados de piritización del Pb (DPbP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Pb (DPbR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo. La correspondencia de símbolos se puede ver en la Figura 4.8.	144
4.18. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Cd y Co para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.	146
4.19. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Cr y Cu para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.	147
4.20. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Ni y Zn para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.	148
4.21. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Ag y Hg para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.	149
4.22. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Pb para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.	150

1. INTRODUCCION

Biogeoquímica de metales traza

La biogeoquímica marina estudia el intercambio de materia y energía entre la atmósfera, el océano y la corteza terrestre (Libes, 1992). Estas tres fases interactúan directamente en las zonas costeras y dan lugar a procesos biogeoquímicos. Es también en la zona costera en donde tienen lugar las vertientes tierra a mar, ya sean naturales o creadas por el hombre las cuales constituyen una de las más importantes interacciones corteza-océano, transportando partículas que eventualmente llegan a depositarse en el fondo marino (Cox, 1995).

Los sedimentos marinos típicos están constituidos principalmente por arcillas, compuestos orgánicos, oxihidróxidos de Fe y Mn, carbonatos y sulfuros metálicos. Las arcillas son los productos más comunes del intemperismo químico de las rocas, así como de las reacciones que suceden *in situ* (autigénicas) en el agua de mar. Por su composición y arreglo cristalino, las arcillas no participan químicamente en los cambios que se efectúan en los sedimentos inmediatamente después de su depositación (procesos de diagénesis temprana); no obstante, poseen una carga neta negativa que les permite adsorber las partículas que se encuentren en el medio, actuando de esta manera como transportadores, principalmente de iones metálicos y compuestos orgánicos. Los principales factores que determinan los cambios en los sedimentos después de su depositación son la concentración y la labilidad de la materia orgánica, la cual utiliza el oxígeno que se encuentra disuelto en el agua intersticial de los sedimentos para oxidarse (Libes, 1992).

Una vez que el oxígeno llega a concentraciones menores a 10^{-6} M (ambiente subóxico; Berner, 1981a), generalmente después de los primeros cinco centímetros de profundidad del sedimento (Reimers *et al.*, 1986), otros aceptores de electrones presentes también en los sedimentos, como nitratos y nitritos, son subsecuentemente utilizados en su oxidación (Froelich *et al.*, 1979; Straub *et al.*, 2001), manteniendo una secuencia en su utilización de acuerdo con la cantidad de energía libre asociada que las bacterias puedan obtener de ellos (Berner, 1981b; Canfield *et al.*, 1993a; Brune *et al.*, 2000). Con este tipo de procesos las bacterias logran que los sedimentos se conviertan en ambientes subóxicos y/o anóxicos y es entonces cuando los oxihidróxidos de Fe y Mn se disuelven reductivamente de Fe(III) y Mn(IV) a Fe(II) y Mn(II), respectivamente (Thomson *et al.*, 2001; Zee *et al.*, 2001). Una vez disueltos, estos elementos se encuentran libres para difundirse en todas direcciones dentro del sedimento. La porción que emigra hacia los sedimentos superficiales puede reprecipitar en caso de encontrar condiciones óxicas (Widerlund e Ingri, 1996; Neumann *et al.*, 1997; Huettel *et al.*, 1998), o incorporarse a los oxihidróxidos que se encuentren presentes (*e.g.*, óxidos de Mn; Zee *et al.*, 2001). Mediante este proceso de disolución-precipitación, los metales traza que se encontraban asociados con las fases oxidadas (*e.g.*, oxihidróxidos de Fe y Mn) al disolverse reductivamente serán liberados al medio, emigrando hacia la superficie y coprecipitando y enriqueciendo los oxihidróxidos de Fe y Mn que se encuentren en estas capas (Raiswell y Plant, 1980; Berner, 1984; Huerta-Díaz y

Morse, 1992; Brown *et al.*, 2000; Manceau *et al.*, 2000). De esta manera, estas fases minerales pueden actuar como reservorios de metales traza.

Los oxihidróxidos de Fe y Mn se encuentran en los sedimentos formando cubiertas sobre las superficies minerales y/o sobre las partículas finas (Chao y Theobald, 1976) y son capaces de asociarse con los metales traza presentes en el medio, ya sea por uno o varios de los siguientes mecanismos:

- (a) coprecipitación. Por ejemplo, Cd, Co y Ni coprecipitan con goetita (Zachara *et al.*, 2001), el Ni puede coprecipitar ya sea con los oxihidróxidos de Mn y/o Fe (Manceau *et al.*, 2000).
- (b) adsorción. Por ejemplo, Cd sobre los oxihidróxidos de Fe
- (c) formación de complejos superficiales. Por ejemplo, Cu y Zn pueden formar complejos ternarios con los oxihidróxidos de Fe y el sulfato presente en el agua intersticial (Swedlung y Webster, 2001), el Pb se asocia a la goetita y al sulfato (Elzinga *et al.*, 2001)
- (d) intercambio iónico. Por ejemplo, Ni y Co con MnO_2 (Shaw, 1990) y,
- (e) penetración de la red cristalina. Por ejemplo, Cr sustituyendo al Fe en la goetita (Manceau *et al.*, 2000).

En el proceso de disolución reductiva de los oxihidróxidos, la porción de Fe y Mn disueltos que emigra hacia los sedimentos profundos eventualmente alcanza la zona de reducción de sulfato y de formación de H_2S (ambiente anóxico sulfídico: $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-6} \text{ M}$; Berner, 1981a), el cual titula al Fe(II) disuelto, producto de la reducción de los oxihidróxidos, dando como resultado la formación de monosulfuros de Fe, también llamados sulfuros volátiles en ácido (denominados AVS por sus siglas en inglés), constituidos fundamentalmente por FeS amorfo, mackinawita y greigita (Morse y Cornwell, 1987; Allen *et al.*, 1993). Los monosulfuros de Fe son metaestables, por lo que gradualmente comienzan a transformarse en pirita (Berner, 1981b; Luther, 1991; Morse y Wang, 1997; Böttcher y Lepland, 2000; Butler y Rickard, 2000), la cual es considerada como el mineral más abundante y estable en medios ambientes sedimentarios anóxicos (Morse *et al.*, 1987). No obstante, se ha encontrado que la pirita formada en procesos de diagénesis temprana puede sufrir una disolución oxidativa, posiblemente por oxihidróxidos de Fe que se encuentren presentes (Bottrell *et al.*, 2000) generándose procesos de precipitación-disolución en la misma porción de la columna de sedimentos.

Generalmente se acepta que la fracción del hierro presente en los sedimentos que se encuentra formando parte de las arcillas (hierro residual), no participará en los procesos autigénicos de los sedimentos. El Fe que se encuentra en el exterior de las arcillas, el denominado Fe reactivo, es el determinante en la formación de pirita autigénica (Canfield, 1989; Leventhal, 1990; Raiswell *et al.*, 1994). El Fe reactivo se puede definir como la fracción de Fe en los sedimentos marinos que reacciona rápida y efectivamente con el azufre (producto de la reducción disimilatoria del sulfato) para formar los sulfuros de Fe y eventualmente pirita (Canfield, 1989). El Fe reactivo incluye óxidos y oxihidróxidos de hierro amorfo (e.g., ferrihidrita y lepidocrocita), que son los primeros en formarse (Morse y Casey, 1988), posiblemente algunos óxidos de Fe cristalino (e.g., magnetita), e inclusive los AVS que se forman a partir de estos óxidos y oxihidróxidos (Canfield, 1989). La diferencia entre el Fe

reactivo y los oxihidróxidos de Fe inherentes al material madre (e.g., goetita, hematita y Fe en silicatos) puede ser determinada por medio de extracciones químicas (McKeague y Day, 1966), en donde la concentración del extractante (e.g., HCl 1N), el pH, la temperatura y el tiempo en el proceso de extracción juegan un papel determinante y pueden dar lugar a sub o sobre estimaciones de las concentraciones de éstos (Chao y Zhou, 1983). Existen controversias con respecto a los métodos para la determinación de las concentraciones de los oxihidróxidos (reactivos y preformados) en el sedimento marino (Morse y Cornwell, 1987), ya que también el tipo de sedimento (e.g., porcentaje de grano fino, concentración de materia orgánica lábil, porcentaje de carbonatos, etc.) son factores que pueden afectar la disolución de los minerales de hierro en los sedimentos (Chao y Theodbold, 1976; Morse *et al.*, 1987; Huerta-Díaz y Morse, 1990). Aunque se ha estudiado que una digestión con HCl 1N es capaz de extraer la mayor parte del hierro reactivo (e.g., Huerta-Díaz y Morse, 1990), también se ha encontrado que las extracciones con ditionito de sodio pueden ser equivalentes a la digestión con HCl (Leventhal y Taylor, 1990; Raiswell *et al.*, 1994).

Por otro lado, estudios hechos por Canfield (1989) indican que la formación de pirita se realiza preferencialmente a expensas de la transformación de Fe amorfo (ferrihidrita y lepidocrocita) en FeS_2 (Morse y Casey, 1988), lo cual sugiere que esencialmente este tipo de hierro pudiera ser equivalente al Fe reactivo. Como una medida de la extensión de la transformación del Fe reactivo en pirita sedimentaria se desarrolló el término grado de piritización (DOP por sus siglas en inglés; Berner, 1970). Los grados de piritización son importantes como indicadores de la reactividad del Fe hacia el sulfuro sedimentario, para establecer si el sedimento se encuentra limitado por la disponibilidad de Fe reactivo, y para determinar hasta qué punto la cantidad de Fe reactivo ha sido transferido al reservorio pirítico. Considerando que la pirita es estable bajo condiciones reductoras, los valores de DOP representan una medida del grado de preservación del hierro reactivo en sedimentos subóxicos y anóxicos. La reactividad del hierro, a su vez, puede ejercer un control importante sobre los niveles de sulfuro disuelto en el agua intersticial de los sedimentos, el cual se encuentra relacionado con los ciclos biogeoquímicos del C, O_2 y N, entre otros. Aunque los oxihidróxidos de Fe y Mn son fases minerales importantes en la acumulación de metales pesados en la parte óxica de los sedimentos, en la parte anóxica de los sedimentos las fases azufradas de Fe como los AVS, pero sobre todo la pirita pueden representar reservorios importantes para la preservación y enriquecimiento de elementos traza.

Durante su proceso de formación, los FeS coprecipitan y/o adsorben a los metales traza que se encuentran presentes a su alrededor (Huerta-Díaz *et al.*, 1993; Morse y Arakaki, 1993). Sin embargo, esta coprecipitación presenta restricciones tanto del tipo geométrico (debido al radio iónico de los metales), como restricciones que dependen del tipo de enlaces que se den entre el metal y los monosulfuros (los enlaces en FeS son covalentes; Morse y Arakaki, 1993; Morse, 1994; Morse y Luther, 1999), ocasionando que los metales coprecipiten con los AVS de diferentes formas. Por ejemplo, el Co puede sustituir isomórficamente al Fe en los AVS (Jacobs, 1984); los metales Zn y Cu, que principalmente se encuentran asociados a la materia orgánica en la parte óxica del sedimento,

cambian a fases azufradas al encontrar la frontera redox (Morse *et al.*, 1988); Cd y Zn pueden ser inmovilizados como sulfuros por intercambio catiónico con Fe(II), y/o adsorbidos a las superficies de los sustratos monosulfurados de Fe (Huerta-Díaz y Morse, 1990), aunque se ha encontrado que el Cd preferentemente precipita como CdS con enlaces altamente iónicos (Rosenthal *et al.*, 1995). Por su parte, el Mn y el Cu también pueden llegar a formar fases minerales azufradas discretas (Morse *et al.*, 1987) o bien coprecipitar con los FeS. Específicamente, la mackinawita ($\text{Fe}_{0.99}\text{S}$), que es considerado un monosulfuro de Fe deficiente en Fe(II), puede acomodar Cr, Ni, Co o Cu en sus espacios vacantes (Morse, 1994); los elementos Pb y Cd pueden dar lugar a un intercambio iónico en la superficie de mackinawita formando $(\text{Pb,Fe})\text{S}$ y $(\text{Cd,Fe})\text{S}$, proporcionando mayor insolubilidad a este mineral (Coles *et al.*, 2000). La mackinawita al oxidarse puede dar lugar a la formación de greigita (Fe_3S_4) y durante este proceso puede coprecipitar Ni y Cu (Morse *et al.*, 1987). Estas fases minerales, presentes en sedimentos marinos subóxicos, son fases metaestables (termodinámicamente inestables) que, al alcanzar mediante la sedimentación y el enterramiento un ambiente anóxico sulfídico ($[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-6} \text{ M}$; Berner, 1981a), eventualmente se transforman en pirita (Berner, 1981a,b).

Los metales traza que se adsorbieron y/o coprecipitaron con los AVS al reducirse son liberados al medio circundante y durante los procesos de formación de la pirita pueden ser incorporados a esta fase mineral por medio de procesos de coprecipitación o adsorción, aunque también pueden formar fases minerales discretas (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Morse, 1994; Huerta-Díaz *et al.*, 1998; Morse y Luther, 1999; Brown *et al.*, 2000). De esta manera, la pirita puede actuar como un sumidero de metales traza, factor importante si se considera, como se mencionó anteriormente, que este mineral es termodinámicamente estable bajo condiciones reductoras anóxicas (Huerta-Díaz y Morse, 1992), que son las que generalmente se encuentran presentes en la columna sedimentaria después de aproximadamente los primeros cinco centímetros de profundidad (Reimers *et al.*, 1986). Entre los metales traza que preferentemente se incorporan a la pirita, se encuentran aquellos que tienen cinéticas de reacción más lentas para formar sus fases azufradas discretas que las que intervienen en la formación de la pirita (Morse y Luther, 1999), como por ejemplo el Co y el Ni (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Lo anterior a diferencia de los metales que poseen cinéticas de reacción más rápidas que la del Fe en estado reducido y que dan lugar a la formación de sus propias fases minerales azufradas (MetalS), antes de que se llegue a formar la pirita autigénica, como podría ser el caso del Cd y el Mn (Morse y Luther, 1999). Por su parte, el Cr forma sulfuros inestables en ambientes anóxicos y posee una alta cinética de reacción, catalizada por los óxidos de Mn, hacia la formación de hidróxidos insolubles (Nico *et al.*, 2000). Los metales Pb y Zn no se asocian a la pirita autigénica ya que preferentemente forman complejos solubles con las especies reducidas de azufre (Emerson *et al.*, 1983), o forman sus fases azufradas discretas debido a que poseen (al igual que el Cd y Mn) cinéticas de reacción mayores que las de Fe^{+2} (Morse y Luther, 1999). El Cu reducido, en presencia del H_2S , es capaz de formar complejos fuertes con iones bisulfuro y polisulfuro (Luther, 1991), como lo han indicado análisis directos de cristales y framboides de pirita autigénica, en los cuales se han encontrado concentraciones importantes de Cu (Jacobs, 1984). Finalmente, los

elementos Ag y Hg presentan una gran afinidad por la pirita autigénica, independientemente del ambiente sedimentario que se trate (anóxico-sulfídico o anóxico-no sulfídico; Huerta-Díaz y Morse, 1992).

Se puede decir que la contribución diagenética de los metales traza a los sedimentos consiste en su redistribución en las diferentes fases minerales como resultado de los procesos de óxido-reducción que se llevan a cabo en ellos. El conocimiento de esta redistribución en las principales fracciones geoquímicas de los sedimentos marinos es importante ya que esta asociación determinará si los metales van a ser preservados en los sedimentos, o reciclados de nuevo a través de su incorporación a la columna de agua. El reciclaje de metales pesados está en función de la "labilidad" o "reactividad" de la fase mineral a la cual se encuentran asociados, por lo que la cuantificación de las masas elementales asociadas a las fracciones más "lábil" o "reactivas" del sedimento puede servir para calcular las cantidades reales de metales pesados que pueden ser potencialmente redistribuidos o preservados dentro de un ecosistema dado. Así como se utiliza el DOP para evaluar la cantidad de Fe reactivo que se ha transformado a Fe pirítico, Huerta-Díaz y Morse (1990) introdujeron el concepto de grado de piritización de metal traza (por sus siglas en inglés, DTMP), para calcular la cantidad de metal (metal reactivo) asociado al Fe reactivo que se ha incorporado a la fase mineral autigénica pirita.

La fracción reactiva de un sedimento se podría definir como aquella porción de los sedimentos que participa en la disolución o formación de nuevos minerales, o que posee el potencial de incorporarse a los organismos marinos vivos. En este trabajo se calculó el grado de reactividad (DOR, por sus siglas en inglés, en analogía con el término DOP), el cual representa la fracción del Fe total presente en los sedimentos que participa en las reacciones de diagénesis temprana. De igual forma, en este trabajo se introduce el término grado de reactividad de metal traza (DTMR, por sus siglas en inglés), el cual calcula la fracción de un metal traza determinado que participa en los procesos de diagénesis temprana, con respecto a su concentración total en los sedimentos. El DOR representa la cantidad total del Fe presente en los sedimentos que llegará eventualmente a formar el reservorio de la fase mineral pirita mediante los procesos de diagénesis temprana, mientras se mantengan las condiciones de sedimentación y enterramiento de los sedimentos. El DOP representa la fracción de DOR que ya se ha transformado en pirita. A mayor profundidad, menor será el grado de reactividad del Fe o de los metales traza presentes, ya que estos se irán transfiriendo de las fases minerales de los oxihidróxidos a las fases minerales de los sulfuros. Las fases azufradas, al mantenerse en condiciones ambientales anóxicas (con la profundidad del sedimento), se transformarán finalmente en pirita, preservándose y dejando de participar en los procesos de diagénesis temprana.

La interacción que un metal dado pueda tener por una fase mineral en particular está relacionada también con sus características fisicoquímicas. Así, por ejemplo, los metales traza se pueden agrupar de acuerdo a la deformabilidad de su nube electrónica en clases A, B y C. Esta característica es importante ya que proporciona comportamientos específicos a cada clase,

determinando el grado en el que se involucran los iones metálicos en el ciclo redox y el grado de precipitación metal-sulfuro en ambientes sulfídicos (Jacobs *et al.*, 1985).

Iones metálicos clase A, también llamados de esfera dura, poseen una configuración electrónica de gas inerte y tienden a formar uniones electrostáticas fuertes con ligandos que tienen baja polarización. Este grupo incluye al Al^{3+} , el cual cumple con las características necesarias para utilizarse como normalizador (Shiff y Weisberg, 1999), debido a que su mayor concentración se encuentra formando parte de la matriz cristalina de las arcillas por lo que no participa en los procesos de diagénesis temprana. En el presente estudio la concentración de este elemento en los sedimentos fue determinada para utilizarse como herramienta (normalizador) en los análisis de los metales traza totales en los sedimentos.

Iones metálicos clase B, denominados también de esfera suave, poseen una nube electrónica muy deformable y alta polarización. Tienden a formar uniones covalentes que son también polarizables, formando complejos con ligandos que contienen N, P o S, como átomos donadores (por ejemplo: amoníaco, fosfato y sulfuros) preferentemente que con el oxígeno. Como característica importante para el presente estudio, forman complejos solubles estables con ligandos de bisulfuro polarizable, polisulfuros y sulfuros, así como sulfuros (minerales) más insolubles que los que forman con donadores que contienen oxígeno. En este grupo podemos incluir los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} (Snoeyink y Jenkins, 1990).

Iones metálicos clase C, conocidos también como metales de transición, poseen una configuración intermedia entre los anteriores. En esta clase están incluidos el Co^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} y Ni^{2+} . Estos iones tienen una fuerte tendencia a formar complejos con una gran variedad de ligandos; no obstante, en general no forman complejos con el azufre de manera tan significativa como los metales pertenecientes a la clase B (Snoeyink y Jenkins, 1990). Los metales traza Co^{2+} , Ni^{2+} e inclusive el Zn^{2+} (de la clase B) no participan en las reacciones redox en los sedimentos debido a que se encuentran principalmente en su estado de oxidación $2+$. En la región óxica forman complejos solubles con la materia orgánica disuelta y coprecipitan con Fe y Mn como óxidos amorfos, mientras que en la zona anóxica precipitan como sulfuros de baja solubilidad (Libes, 1992).

Por otro lado, existen algunos conceptos de tipo práctico que pueden ayudar a predecir la distribución de algunos elementos en diversas fases minerales. Como por ejemplo, en la clasificación geoquímica de los elementos de Goldshmidt (Faure, 1998), los metales traza se encuentran distribuidos en la naturaleza en tres tipos diferentes de líquidos inmiscibles y una fase gaseosa: siderófilos (afines al Fe), chalcófilos (afines al S), litófilos (afines a los silicatos) y atmófilos (afines a la fase gaseosa). Bajo este contexto, se puede agrupar al Fe, Co, Ni y, en menor grado, al Cu y Pb, como parte de los siderófilos; al Cu, Zn, Ag, Cd, Pb, Hg y, en menor grado, al Cr y Fe, entre los minerales de azufre (calcopiritas); y por último, al Mn y, en menor grado, al Fe, entre los litófilos (Faure, 1998). No obstante, tanto los litofílicos como los calcopiríticos se encuentran como óxidos en la superficie de la corteza terrestre, en contacto con oxígeno (Cox, 1995).

Estudios realizados en sedimentos de la región:

El área de estudio que comprende este trabajo forma parte de la denominada región fronteriza del Sur de California-Norte de Baja California (SC-NBC). En esta zona se han realizado diversos estudios de metales traza, principalmente relacionados con descargas de desechos (Huh *et al.*, 1992; Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992), aportes por surgencias (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991), aportes por depositación eólica (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1994), concentraciones de metales traza en aguas superficiales (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991; 1992; 1994), concentraciones totales en núcleos sedimentarios (Huh *et al.*, 1992; principalmente en el Sur de California) y en sedimentos superficiales de la plataforma continental frente a las costas de Tijuana (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994; Villaescusa-Celaya, 1996; Villaescusa-Celaya *et al.*, 2000). Estos estudios han proporcionado información importante con respecto a la biogeoquímica de los metales traza, así como su origen antropogénico en las costas de la región SC-NBC (Chow *et al.*, 1973; Bruland *et al.*, 1974; Bertine y Goldberg, 1977; Huh *et al.*, 1992; Morford y Emerson, 1999; Schiff, 2000). SCCWRP (1986) corroboró los niveles naturales de metales traza en sedimentos superficiales del Sur de California, que se habían estudiado con anterioridad por la misma institución, encontrando las siguientes concentraciones (en nmol g⁻¹; metal entre paréntesis): 0.27 (Ag), 1.5 (Cd), 0.48x10³ (Cr), 0.15x10³ (Cu), 0.20x10³ (Ni), 22 (Pb) y 0.67x10³ (Zn).

Villaescusa-Celaya y colaboradores (1997) estudiaron las concentraciones de metales traza en diferentes fases operacionalmente definidas de sedimentos superficiales en la región SC-NBC y encontraron que la matriz de sedimento (granos finos < 63 µm), los oxihidróxidos de Fe y Mn y la materia orgánica, en este orden, constituyen las principales fases que acumulan metales pesados en el sedimento en la zona. De acuerdo a Villaescusa-Celaya (1996), los metales pesados más enriquecidos con respecto a valores reportados para sedimentos no contaminados de la región, frente a la descarga de Punta Bandera fueron el Cr (>3,000%), el Zn (>350%) y el Cu (>150%). Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1992), después de hacer un balance de masas con respecto a la plata y aprovechando que este metal puede ser utilizado como trazador de aguas residuales (Stephenson y Leonard, 1994) concluyeron que el exceso de Ag en las aguas de la Corriente de California presentes a lo largo de la región del sur de California y norte de Baja California provenía de las descargas de Point Loma.

La gran mayoría de los estudios que se han hecho en la zona al sur de la frontera (NBC) sobre metales traza se han enfocado a la evaluación del impacto antropogénico que se ha generado por la población e industria presentes en estas costas. Estos estudios sugieren que los metales traza constituyen uno de los principales contaminantes a las aguas costeras de la región fronteriza del SC-NBC (Nishikawa-Kinomura *et al.*, 1988) los cuales se introducen a la región por vía atmosférica (Hodge *et al.*, 1978), por las aguas de la cuenca hidrológica del Río Tijuana (Pullen y Allen, 2000; Wheatcroft y Borgeld, 2000) y por los desechos urbanos e industriales generados en esta región,

generalmente vertidos directamente hacia la costa por medio de las descargas de las plantas de tratamiento (SCCWRP, 1999). Estas descargas son llevadas al mar, ya sea a través de emisores submarinos (e.g., Point Loma en San Diego), o vertidas a cielo abierto sobre la línea costera (e.g., Punta Bandera en Tijuana). En 1992, la planta de tratamiento ubicada en Point Loma en San Diego descargaba al mar un promedio de 257×10^9 litros año⁻¹ de aguas de desecho, con una carga de 17,870 toneladas métricas año⁻¹ de sólidos suspendidos (SCCWRP, 1995). Específicamente, en el período comprendido de 1978 a 1992 (SCCWRP, 1999) se vertieron al mar a través de la planta de tratamiento de Point Loma las siguientes cantidades (en toneladas métricas año⁻¹; metal entre paréntesis): 25 (Ag), 17 (Cd), 65 (Cr), 238 (Cu), 99 (Ni), 157 (Pb) y 456 (Zn) (Tomado de Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997).

En lo que respecta al lado mexicano, de las 635 empresas registradas en 1992 en Baja California, 510 emitieron contaminantes al medio ambiente (Instituto Nacional de Ecología); y de las 170 industrias que operaban en la Ciudad Industrial Otay Nueva Tijuana, el 10% utilizó compuestos metálicos en sus procesos, generando residuos que se estuvieron vertiendo a los sistemas de alcantarillado municipal desde 1975 (Padrón de 1993 de la Cámara Nacional de la Industria de Transformación; Temores-Peña, 1995). Reportes obtenidos de la planta de tratamiento de agua de Punta Bandera (México) indican que en 1989 se descargaban, en promedio, aproximadamente de 47×10^9 litros año⁻¹ de agua de desecho, con una concentración aproximada de 6,000 toneladas métricas año⁻¹ de sólidos suspendidos, los cuales incluían las siguientes cantidades (en toneladas métricas año⁻¹; CESPT, tomado de Villaescusa-Celaya, 1996) de metales traza (en paréntesis): 0.8 (Ag), 0.1 (Cd), 7.0 (Cr), 8.5 (Cu), 1.8 (Ni), 6.6 (Pb) y 13.6 (Zn).

Segovia-Zavala y Galindo-Bect (1984) encontraron que las concentraciones de Cr y Cu en aguas residuales provenientes de la Ciudad de Tijuana podían alcanzar valores de 6×10^{-3} mmol L⁻¹ cada uno, mientras que en el Río Tijuana se encontraron valores de 5 y 10×10^{-3} mmol L⁻¹, respectivamente (Alvarez, 1983). Las mayores concentraciones de metales traza en los sedimentos de la costas de SC-NBC se encuentran alrededor de la isobata de los 60 m de profundidad, el Estuario Tijuana y en las cercanías de la descarga de Punta Bandera (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994).

Los metales pesados aportados a las costas de la región SC-NBC, ya sea asociados a las descargas de desecho, a vertientes naturales, o inclusive depositados sobre las aguas costeras por medio de transporte eólico, serán transportados de acuerdo a las corrientes imperantes, la más importante de las cuales es el Sistema de la Corriente de California (SCC). Los estudios que se han realizado a lo largo de las costas de Baja California y California se han concretado a la determinación de concentraciones totales de metales traza ya sea en agua o en sedimentos de la región SC-NBC (Chow *et al.*, 1973; Bruland *et al.*, 1974; Bertine y Goldberg, 1977; Huh *et al.*, 1992; Morford y Emerson, 1999; Schiff, 2000). Sin embargo, son pocos los trabajos que han estudiado la distribución de metales en alguna de las diferentes fases minerales de los sedimentos. Un mejor conocimiento de esta distribución es importante ya que los metales pueden poseer diferentes grados de reactividad y labilidad hacia su incorporación, formación o disolución de nuevos minerales, o hacia su incorporación

a la cadena trófica, dependiendo de la fase mineral a la cual se encuentren asociados. Únicamente Villaescusa-Celaya *et al.* (1997, 2000) han publicado estudios en la zona costera del Norte de Baja California (NBC) relacionados con la distribución de metales traza en diferentes fases minerales, aunque únicamente en aquellas que se encuentran en la parte óxica (superficial) del sedimento (e.g., oxihidróxidos).

Un mejor conocimiento de la distribución de los metales traza presentes en diferentes fases minerales de los sedimentos marinos cercanos a las costas de Baja California, establecerá las bases biogeoquímicas para reconocer los principales reservorios de metales traza en estos sedimentos. Para el presente estudio se seleccionaron los metales traza: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn, y al Al como elemento normalizador (Shiff y Weisberg, 1999). El criterio para escogerlos se basó en los estudios generales de metales traza en los sedimentos (Berner, 1981b; Canfield, 1989; Luther, 1991; Huerta-Díaz y Morse, 1990, 1992; Morse y Wang, 1997; Böttcher y Lepland, 2000; Butler y Rickard, 2000) y en estudios llevados a cabo en la región anteriormente (Chow *et al.*, 1973; Bruland *et al.*, 1974; Bertine y Goldberg, 1977; Huh *et al.*, 1992; Morford y Emerson, 1999; Schiff, 2000; Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997 y 2000). Estos metales se agruparon de acuerdo al análisis comparativo de sus comportamientos en los sedimentos, basado en las siguientes consideraciones:

- a) Metales traza diagenéticamente importantes debido principalmente a su abundancia y movilidad diagenética: Fe y Mn (Berner, 1970, 1981b; Chao y Theobald, 1976; Morse *et al.*, 1987; Canfield, 1989; Luther, 1991; Schiff y Weisberg, 1999; Böttcher y Lepland, 2000; Butler y Rickard, 2000; Schippers y Jorgensen, 2001; Zee *et al.*, 2001).
- b) Metales traza de interés geoquímico principalmente por su asociación con el Fe y el Mn: Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn (Huerta-Díaz y Morse, 1990, 1992; Morse y Arakaki, 1993; Sañudo-Wilhelmy y Flegal; 1996; Morse y Wang, 1997; Morford y Emerson, 1999)
- c) Metales traza cuyas concentraciones en el medio marino poseen una posible influencia antropogénica: Ag, Hg y Pb (Chow *et al.*, 1973; Bruland *et al.*, 1974; Bertine y Goldberg, 1977; Nishikawa-Kinomura *et al.*, 1988; Sañudo-Wilhelmy y Flegal; 1991, 1992, 1994, 1996; Huh *et al.*, 1992; Stephenson y Leonard, 1994; Morford y Emerson, 1999; Schiff, 2000; Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997 y 2000).

Existen diversos métodos para determinar las concentraciones de metales traza en las diferentes fases minerales de los sedimentos (Morse *et al.*, 1987). En el presente estudio se utilizó el método de extracciones secuenciales de Huerta-Díaz y Morse (1990), haciendo énfasis en las fracciones operacionalmente definidas como fracción HCl (la cual incluye carbonatos, oxihidróxidos de Fe y Mn y monosulfuros de Fe principalmente), la fracción pirita (que incluye el mineral FeS_2 principalmente) y la fracción reactiva representada por la suma de las fracciones HCl y pirita.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

- Las reacciones geoquímicas en las cuales participan los metales traza durante los procesos de diagénesis temprana se llevan a cabo fundamentalmente con aquellos metales que se encuentran asociados a la fracción reactiva.
- Considerando que esta fracción en general está constituida por fases minerales tanto oxidadas como reducidas, se espera que con la sedimentación (y por lo tanto el enterramiento), eventualmente las fases oxidadas se irán transformando en fases reducidas.
- Al estudiar la diagénesis del Fe se espera encontrar evidencia de la transferencia de las fases oxidadas (Fe amorfos y cristalinos) a las reducidas (AVS y pirita) en los sedimentos.
- Como resultado de estos procesos, los elementos traza presentes en los óxidos de Fe y Mn (fases oxidadas) se incorporarán a la pirita y a los AVS (fases reducidas) por medio de procesos de coprecipitación o adsorción, quedando gradualmente enriquecidos y preservados en los sedimentos, para de esta manera convertirse en un reservorio importante de metales traza.
- La importancia de este reservorio radica en que los metales traza y el Fe que se incorporen a las fases reducidas dejarán de participar en los procesos diagenéticos, teniendo implicaciones desde el punto de vista de los ciclos biogeoquímicos de estos metales ya que quedarán enterrados en los sedimentos frente a las costas de la región NBC.

JUSTIFICACIÓN

Hasta el momento los estudios que se han realizado en el área sólo han mostrado las concentraciones totales de los metales en los sedimentos, o se han concretado a la distribución de metales traza en fases geoquímicas de sedimentos superficiales. El presente trabajo sin embargo estudia la distribución de metales traza en diversas fracciones operacionales en núcleos de sedimento, las cuales pueden ser consideradas como reactivas hacia la disolución o formación de nuevos minerales, o hacia su potencial incorporación a organismos marinos. Asimismo se estudia en detalle la geoquímica del Fe en sus diferentes fases que, como el elemento reactivo más abundante en los sedimentos, es el que controla la química de los demás metales traza. Esta información, permitirá plantear los posibles procesos diagenéticos que controlan la distribución vertical y horizontal de los metales en los sedimentos de la costa noroccidental de Baja California, lo cual a su vez podría ayudar a determinar si estos sedimentos están actuando como fuentes o sumideros de metales traza.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la biogeoquímica del Fe y metales traza asociados en sedimentos localizados frente a la costa noroccidental de la Península de Baja California (NBC):

Los objetivos particulares son:

- (1) Determinar la distribución de las principales fracciones de Fe para evaluar su movilidad diagenética en los sedimentos de la región NBC.
- (2) Determinar la asociación de metales traza con el hierro en las fracciones operacionalmente definidas de HCl y pirita en estos sedimentos para evaluar la importancia relativa de las diferentes fracciones operacionales geoquímicas como reservorios de metales traza.
- (3) Estudiar la dinámica de los metales traza en los sedimentos para conocer su movilidad potencial en el medio ambiente sedimentario de la región.
- (4) Explicar el comportamiento biogeoquímico de los metales traza de la región costera NBC en base a los datos adquiridos en este estudio, en combinación con la información disponible de estudios realizados en la columna de agua (principalmente Pb y Ag) y en los sedimentos del SC-NBC.
- (5) Establecer la existencia o ausencia de un gradiente norte-sur y/o este-oeste en las concentraciones de metales traza (fracción reactiva) en sedimentos a lo largo de la región costera NBC.
- (6) Relacionar el incremento de la actividad industrial en la región SC-NBC con la concentración de metales traza en los sedimentos.
- (7) Establecer bases de datos de referencia de metales traza frente a la costa de la región NBC. Se espera que estas bases de datos puedan ser utilizadas para determinar si es necesario realizar acciones de prevención tanto a nivel local como internacional.

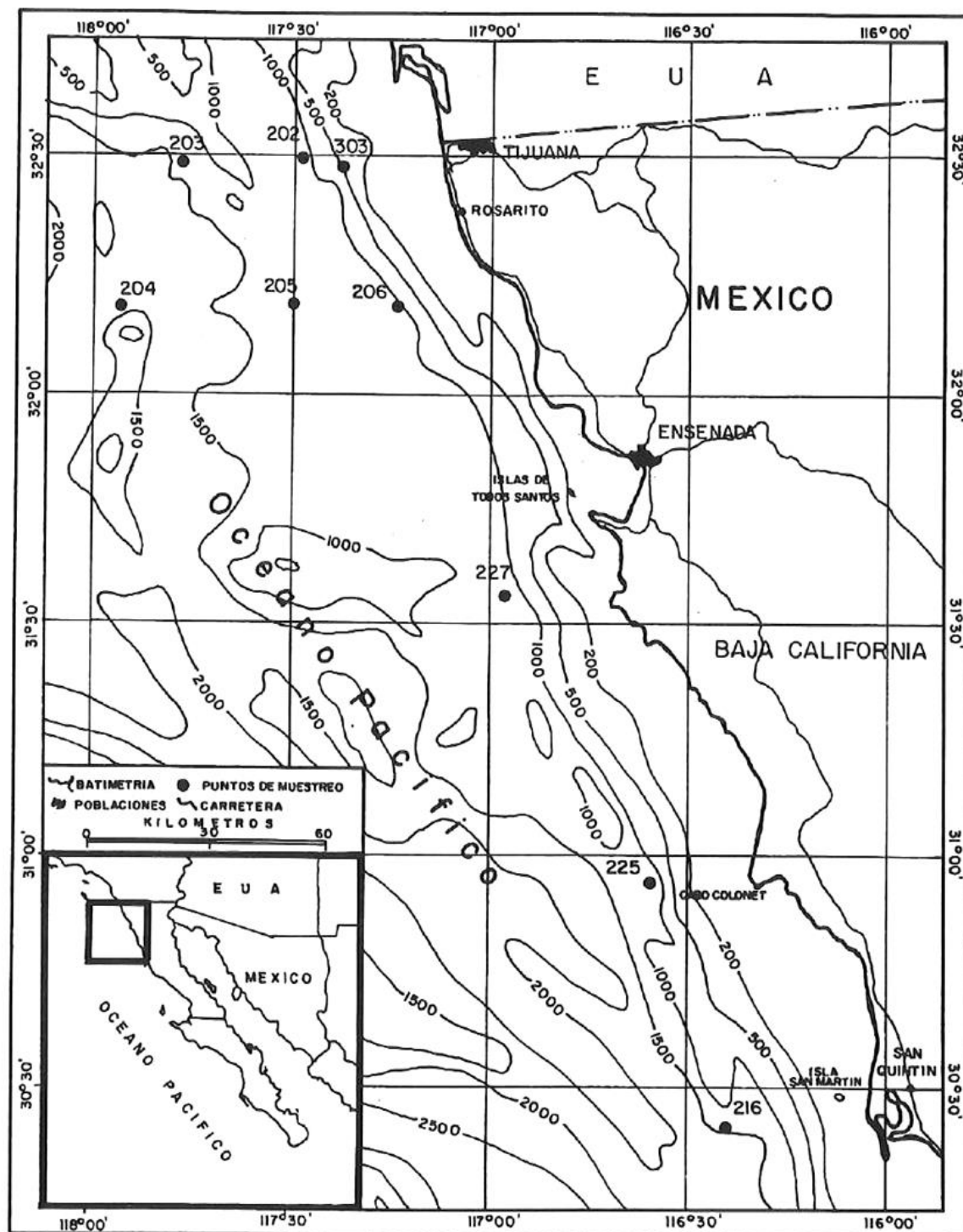
2. METODOLOGÍA

ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra situada frente a la costa noroccidental de la península de Baja California (Figura 2.1). Básicamente, esta área conforma el límite sur de la Cuenca del Sur de California (CSC), la cual representa una importante fuente económica, ecológica y recreacional para los cerca de 15 millones de personas que habitan las comunidades costeras desde Punta Concepción en EUA hasta Punta Colonet en México (Schiff, 2000). El clima de la región presenta temperaturas moderadas con inviernos cortos y húmedos, y veranos secos y largos. La temperatura anual media del aire varía entre 15 y 17°C, con vientos que van normalmente en dirección W-E a una velocidad promedio de 10 km h⁻¹, con excepción de los vientos secos y fuertes con dirección opuesta a la normal (tierra-mar) denominados vientos de Santa Ana, que se presentan clásicamente al final del verano (Dailey *et al.*, 1993). La precipitación anual media de la región del Sur de California-Norte de Baja California (SC-NBC) es de aproximadamente 25.4 cm a⁻¹, siendo la cuenca hidrográfica del río Tijuana la más importante, drenando una descarga de sedimento hacia las costas de 1x10⁶ toneladas métricas año⁻¹ aproximadamente, sin poder precisar su cantidad debido a que no se cuentan con datos suficientes para su cálculo (Dailey *et al.*, 1993) y por las obras de represas construidas en la ciudad de Tijuana en los últimos 30 años (CESPT). La temperatura promedio del agua costera varía entre los 14.5 °C en invierno a los 19 °C en verano (Dailey *et al.*, 1993).

La CSC posee una plataforma angosta típica de los márgenes del Océano Pacífico (25 km), no obstante la región SC-NBC posee un margen continental ancho (300 km), con 23 depresiones identificadas, de las cuales 16 se encuentran entre la frontera de EUA y México, y una serie de cañones submarinos que influyen el transporte de los sedimentos en la zona costera (Emery, 1960). El área de estudio se encuentra localizada en un régimen oceanográfico que influye la distribución de las aguas costeras y por lo tanto la distribución de todo lo que es vertido en esta zona (Sañudo Wilhelmy y Flegal, 1991). El ciclo y destino de los compuestos químicos son determinados por la interacción compleja de procesos biológicos, físicos y químicos. The Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP) ha estudiado los impactos antropogénicos a las costas de California desde 1970 y de acuerdo con la velocidad de deposición (<1 m d⁻¹) de partículas con tamaños entre 0.5 y 1.2 µm, se ha calculado que, por ejemplo, el 90% de las partículas que se vierten en Point Loma en San Diego (California, EUA) son transportadas fuera del área antes de llegar al sedimento (Eganhouse y Venkatesan, 1993).

Estudios realizados sobre las condiciones físicas de la CSC han demostrado que esta se encuentra bajo la influencia del Sistema de la Corriente de California (SCC), la cual presenta una velocidad de 10-15 cms⁻¹, velocidad relativamente baja pero con una amplitud de aproximadamente 300 km, que hace que transporte un volumen variable de agua anual del orden de 1x10⁷ m³s⁻¹ (Dailey *et al.*, 1993). El SCC tiene un flujo inestable con dirección predominante hacia el ecuador (Sverdrup *et*



al., 1942) y presenta una corriente superficial también orientada hacia el sur. La circulación superficial costera se encuentra moderada por corrientes estacionales (Nishikawa-Kinomura *et al.*, 1988) influenciadas por la componente del esfuerzo del viento paralelo a la costa, el cual tiene una dirección predominante hacia el Ecuador (Gómez-Valdez, 1983). Por otra parte el viento, en conjunto con los mecanismos de advección y convección, originan procesos de surgencias, manifestando en la superficie aguas provenientes del fondo, las cuales tienen características hidrológicas diferentes al agua superficial y aportan mayor cantidad de nutrientes en la zona en donde se presentan. En Baja California este proceso ocurre con mayor intensidad en la temporada de primavera y verano (Torres-Moye y Acosta Ruiz, 1986). Un evento global que afecta de manera determinante la región es el fenómeno de El Niño, ya que este fenómeno hace que la Corriente de California se debilite dando como resultado un movimiento de agua anómalo hacia el norte (Dailey *et al.*, 1993). Sin embargo, la dirección de las corrientes imperantes sugiere que el área de estudio se encuentra influida por la industria y la población de las ciudades de San Diego (en EUA), Tijuana, Rosarito y Ensenada, así como por la actividad agrícola del Valle de San Quintín (estado de Baja California, México). La población estimada de San Diego y Tijuana (incluyendo Rosarito) en 1995 fue de 2,690,255 y 1,035,415 habitantes, respectivamente (Gangster, 1996).

El área de estudio limita al norte con la línea imaginaria fronteriza entre México y los Estados Unidos de Norte América y al sur hasta el punto geográfico con coordenadas 30° 24.90' latitud norte y 116° 24.20' longitud oeste, frente a la Bahía San Quintín; abarcando un área de aproximadamente 7,250 km² (área dentro de las líneas imaginarias trazadas entre los núcleos Mtx-303, 203, 204 y 216; Figura 2.1).

Estaciones de colecta

Se seleccionaron nueve estaciones de colecta utilizando un tipo de muestreo sistemático (Snedecor y Cochran, 1979). En cada estación se tomó un núcleo de sedimento y estos fueron denominados como: Mtx-202, Mtx-203, Mtx-204, Mtx-205, Mtx-206, Mtx-216, Mtx-225, Mtx-227 y Mtx-303. Las estaciones describen tres transectos (Figura 2.1): dos perpendiculares a la línea de costa (A y B) y uno paralelo (C). Los primeros dos transectos, orientados en dirección oeste-este, constan de tres estaciones aproximadamente equidistantes, con una profundidad promedio de $1,373 \pm 202$ m, siendo el núcleo Mtx-204 el que se colectó a mayor profundidad y el Mtx-303 el más somero (Tabla 2.1). El tercer transecto se encuentra orientado en dirección norte-sur, sobre la isobata de los 1,500 m aproximadamente (Figura 2.1). Cabe mencionar que para propósitos prácticos y para facilitar la presentación y discusión de los resultados, se formó otro transecto y se le denominó transecto largo N → S. El criterio para integrarlo fue seleccionar núcleos localizados cerca de la isobata de 1,500 m y que estuvieran también cerca de la costa. Por lo tanto los núcleos quedaron divididos en los siguientes transectos:

Tabla 2.1. Datos generales de los núcleos de sedimento colectados para este estudio.

Transecto (dirección)		Clave del núcleo	Distancia a la costa (km)	Coordenadas geográficas		Profundidad del agua (m)	Longitud del núcleo (cm)
				Latitud (N)	Longitud (W)		
A	E	Mtx-303	24	32° 28.80' N	117° 22.28' W	500	15
	↓	Mtx-202	33	32° 29.50' N	117° 28.30' W	1,257	25
	W	Mtx-203	62	32° 29.00' N	117° 47.00' W	1,509	19
B	E	Mtx-206	31	32° 11.00' N	117° 14.00' W	1,400	24
	↓	Mtx-205	56	32° 11.00' N	117° 30.00' W	1,425	19
	W	Mtx-204	97	32° 10.59' N	117° 56.10' W	1,954	23
C	N	Mtx-227	27	31° 34.00' N	116° 58.00' W	1,380	22
	↓	Mtx-225	33	30° 57.00' N	116° 36.00' W	1,363	31
	S	Mtx-216	38	30° 24.90' N	116° 24.20' W	1,567	22
Promedio:			44			1,373	22
Desviación estándar:			22			202	4

Transecto A: Mtx-203, Mtx-202 y Mtx-303

Transecto B: Mtx-204, Mtx-205 y Mtx-206

Transecto C: Mtx-227, Mtx-225 y Mtx-216

Transecto largo N → S: Mtx-202, Mtx-206, Mtx-227, Mtx-225 y Mtx-216,

Nótese que el transecto largo consta del transecto C y de algunas de las estaciones incluidas en los transectos A y B. La longitud promedio de los núcleos fue de 23 ± 4 cm, siendo el núcleo Mtx-303 el de menor longitud (15 cm) y el Mtx-225 el más largo (31 cm). Todos los núcleos fueron colectados a bordo del Buque Oceanográfico Francisco de Ulloa, como parte de los cruceros oceanográficos METOX-2 y METOX-3 (Diciembre 1996 y Enero 1998, respectivamente). El sedimento se colectó con un muestreador de caja de acero inoxidable (40×40 cm² de área de muestreo y 60 cm de altura). Los núcleos se tomaron, generalmente por duplicado, del centro del muestreador, evitando el contacto con las paredes metálicas de la caja, utilizando tubos de policarbonato de 7.2 cm de diámetro interior y 60 cm de longitud. Inmediatamente después de su colecta, los nueve núcleos (longitud promedio de 22 ± 4 cm) fueron seccionados cada centímetro con una espátula de plástico y cada sección transferida a tubos de polipropileno para centrífuga de 50 mL de capacidad, los cuales fueron almacenados a -20°C hasta su posterior análisis en el laboratorio. En el caso particular del núcleo Mtx-202, se utilizó su replicado (longitud de 28 cm) para la determinación de los sulfuros volátiles en ácido (AVS, por sus siglas en inglés), para su fechado radiométrico con ²¹⁰Pb, y para determinar la densidad de estas muestras de sedimento.

Control de calidad

Todo el material utilizado en los análisis y en la colecta de las muestras de sedimento se encontraba en condiciones de ultra limpieza, siendo previamente lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada, y dejado durante 24 h en una solución de HCl al 5%. Posteriormente el material era enjuagado tres veces con agua grado Milli-Q y dejado semicerrado para su secado a temperatura ambiente. En todos los análisis se llevaron a cabo blancos de prueba y se analizaron estándares certificados (en caso de encontrarse disponibles) para determinar el porcentaje de recuperación de las extracciones. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o superior. Los límites de detección fueron calculados como tres veces la desviación estándar del estándar menos concentrado (Bruland *et al.*, 1979). Las muestras fueron analizadas en grupos, los cuales consistían de: blancos de prueba, blanco con una cantidad conocida del elemento que se estaba midiendo y sedimento de referencia. Estos eran medidos cada diez muestras de sedimento y controlaban la calidad de ese grupo.

Porcentaje de humedad

A cada muestra se le calculó el porcentaje de humedad tomando el valor del peso húmedo del sedimento (peso total) y el valor del peso después de haber secado el sedimento a una temperatura $< 80^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante (peso seco); la razón peso seco/peso total expresada en porcentaje constituye el porcentaje de sólidos del sedimento total. La diferencia entre este porcentaje y el 100% constituye el porcentaje de humedad. Un vez seco, el sedimento se maceró con un mortero de porcelana y el macerado se almacenó para su posterior utilización en los análisis en los que se requería de sedimento seco (óxidos de Fe amorfos y cristalinos, digestión total y carbón y azufre).

Sulfuros volátiles en ácido (FeS amorfo, mackinawita y greigita)

Para la determinación de AVS (Cornwell y Morse, 1987) se utilizaron de 3 a 5 g de sedimento fresco y húmedo, los cuales eran colocados inmediatamente después de ser pesados en un tubo de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad (tubo de reacción), el cual era tapado y purgado con nitrógeno durante media hora. La tapa del tubo consistía de un tapón de hule con tres orificios, cada uno provisto de tubos de vidrio unidos a mangueras de plástico Tygon para impedir la difusión de gases. A través del primer orificio fluía el nitrógeno hacia el tubo de reacción, mientras que el segundo orificio se utilizaba para introducir 20 mL de HCl 1N desaereado, el cual era inyectado a la muestra por medio de una jeringa de plástico de 50 mL de capacidad. El H_2S producido por la descomposición de los AVS salía a través del tercer orificio y era conducido por la corriente de nitrógeno a través de la manguera hacia un matraz volumétrico de vidrio de 100 mL de capacidad. Este matraz contenía 64 mL de una solución al 5% de acetato de zinc en acetato de sodio al 1.25%, la cual actuaba como trampa para el H_2S al precipitarlo como ZnS . La digestión de la muestra se realizó durante aproximadamente dos horas, durante las cuales la reacción se mantuvo en ambiente inerte. Una vez finalizada la digestión, el precipitado era disuelto con 8 mL del reactivo de Cline (1969) el cual produce la formación del azul de metileno, cuya concentración es directamente proporcional a la concentración del H_2S . Posteriormente el volumen era aforado a 100 mL y, después de dejarlo reposar durante media hora, la concentración del H_2S era determinada colorimétricamente con un espectrofotómetro UV-VIS marca Spectronic modelo Genesys 2, utilizando una longitud de onda de 670 nm. La curva de calibración se elaboró utilizando estándares preparados con $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. El límite de detección del método es de $3 \text{ nmol-AVS g}^{-1}$ de sedimento seco. La concentración final de AVS sobre la base de peso seco se calculó a partir del porcentaje de humedad del sedimento, determinado con anterioridad.

Extracción secuencial química de metales traza

Para obtener las fracciones operacionalmente definidas de ácido clorhídrico, silicatos y pirita se realizó una extracción secuencial de los sedimentos la cual, brevemente, consiste en la digestión de 2.5 g de sedimento seco durante 16 h con 20 mL de HCl 1N (fracción HCl, incluye carbonatos, óxidos de Fe y Mn, y monosulfuros de hierro), seguido de la eliminación de los aluminosilicatos (principalmente arcillas) con dos extracciones sucesivas (de 1 y 16 horas, respectivamente) con 30 mL de HF 10M (fracción silicatos) y, finalmente, la disolución del residuo resultante (fracción pirita) con 10 mL de HNO₃ concentrado durante una hora. Después de cada extracción las muestras se centrifugaron a 4,900 rpm por 30 minutos y las muestras de la fracción HCl y pirita se almacenaron a temperatura ambiente para su posterior análisis de metales traza.

Los resultados para Fe de las fracciones HCl y pirita (Fe-HCl y Fe-pir, respectivamente) fueron combinados para calcular el grado de piritización (DOP, por sus siglas en inglés) de los sedimentos. Este término, como ya se había mencionado, fue introducido por Berner (1970), y es utilizado para evaluar la cantidad de Fe que se encuentra presente como pirita en relación al llamado "hierro reactivo" (Fe-FR = Fe-pir + Fe-HCl). El DOP es calculado usando la siguiente ecuación:

$$DOP = \left(\frac{Fe - pir}{Fe - pir + Fe - HCl} \right) \times 100. \quad (2.1)$$

Como se mencionó anteriormente, este concepto fue posteriormente extendido a otros metales (Me) por Huerta-Díaz y Morse (1990), quienes introdujeron el concepto de grado piritización de metal traza (DTMP, por sus siglas en inglés), el cual se calcula de la manera siguiente:

$$DTMP = \left(\frac{Me - pir}{Me - pir + Me - HCl} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

en donde Me-pirita y Me-HCl representan las concentraciones de cada metal en las fracciones pirita y HCl, respectivamente.

Oxihidróxidos de Fe amorfos

Para la obtención de los oxihidróxidos de Fe amorfos (Fe-am), se utilizó el reactivo de Tamm con el volumen, pH y tiempo indicados por McKeague y Day (1966) para extraer la mayor parte de los Fe-am sin afectar a otros oxihidróxidos presentes en los sedimentos (Chao y Theobald, 1976). Para esta extracción se utilizaron 0.1 g de sedimento seco, los cuales se colocaron en un tubo de centrifuga de 50 mL al cual se le agregaron 25 mL de oxalato de amonio 0.2 M en ácido oxálico 0.1 M a pH 2 (ajustado con HCl concentrado). La digestión se realizó con agitación continua a temperatura

ambiente y en la oscuridad por 4 horas. Una vez hecha la digestión, se centrifugó a 4,900 rpm por 30 minutos, se separó el sobrenadante y la concentración de Fe (Fe-oxam) se midió por medio de absorción atómica. Debido a que durante el secado previo de los sedimentos los AVS son oxidados y transformados a óxidos de Fe amorfo (Canfield, 1989), la concentración real de Fe-am se calcula sustrayendo a la concentración de Fe-oxam la concentración a Fe-AVS.

Oxihidróxidos de Fe cristalinos

La concentración de oxihidróxidos de Fe cristalinos (Fe-cr) se calculó a partir de la extracción de oxihidróxidos de Fe totales (Fe-dit) siguiendo el método de Lord (1982). Brevemente, este método consiste en agregar 10 mL de una solución de citrato de sodio 0.265 M en bicarbonato de sodio 0.111 M a 0.25 g de sedimento seco, el cual es digerido en un baño termorregulado a 75°C en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad. En el transcurso de esta digestión se agregaron 0.25 g de ditionito de sodio un total de tres veces a intervalos de 10 min. Finalmente el digerido era centrifugado a 4,900 rpm durante 30 minutos y el sobrenadante separado para su posterior análisis de Fe por absorción atómica. Considerando que esta digestión extrae tanto los óxidos de Fe amorfos como los cristalinos, la concentración de Fe-cr se calcula sustrayendo la concentración de Fe-oxam al Fe-dit.

Digestión total

La digestión total, efectuada de acuerdo al método de digestión total de sedimentos de Carignan y Tessier (1988), fue realizada en una campana de extracción libre de metales traza por medio de la digestión de 0.5 g (peso seco) de sedimento en vasos de Teflón de 150 mL de capacidad, cubiertos con un vidrio de reloj del mismo material. Las muestras fueron puestas a reflujo durante 30 minutos en 15 mL de ácido nítrico concentrado a 150°C utilizando planchas de calentamiento, para posteriormente ser evaporadas a sequedad. La muestra se dejó reposar hasta que alcanzó la temperatura ambiente, después de lo cual se le agregaron 4 mL de ácido perclórico. La solución fue de nuevo puesta a reflujo a 150°C durante 30 minutos, después de lo cual fueron agregados 10 mL de ácido fluorhídrico concentrado. La muestra fue de nuevo evaporada a sequedad, redisolta con ácido clorhídrico al 5 % y aforada a un volumen final de 50 mL con este mismo reactivo. La solución final obtenida fue siempre transparente y sin residuos visibles. El estándar de referencia Beaufort Chemistry Standard Sediment (BCSS-1; National Research Council of Canada) fue utilizado para calcular los porcentajes de recuperación de metales traza. Estos porcentajes estuvieron entre 84 ± 2 y 112 ± 12 %, para el Cr y la Ag, respectivamente (Tabla 2.2). Para el caso particular de la plata y el mercurio en el núcleo Mtx-202, las concentraciones totales (Ag-tot y Hg-tot respectivamente) reportadas en este trabajo se obtuvieron de la suma de sus respectivas fracciones HCl y pirita. Estas

Tabla 2.2. Porcentajes de recuperación del estándar certificado Beaufort Chemistry Standard Sediment (BCSS-1; National Research Council of Canada). La concentración calculada corresponde a la determinada en este estudio.

Elemento	Concentración calculada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	n	Concentración certificada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Porcentaje de recuperación (%)
Ag	0.11 ± 0.01	4	0.10 ± 0.04	112 ± 12
Al	$(6.6 \pm 1.1) \times 10^4$	3	$(6.3 \pm 2.2) \times 10^4$	105 ± 2
Cd	0.21 ± 0.03	2	0.25 ± 0.04	85 ± 13
Co	11.2 ± 0.2	3	11.4 ± 2.1	98 ± 1
Cr	104 ± 2	2	123 ± 14	84 ± 2
Cu	19.6 ± 0.6	3	18.5 ± 2.7	106 ± 3
Fe	$(3.2) \times 10^4 \pm 40$	3	$(3.3 \pm 0.1) \times 10^4$	97.0 ± 0.1
Hg	0.19 ± 0.01	2	0.171	110 ± 5
Mn	218 ± 7	3	229 ± 15	95 ± 3
Ni	53.9 ± 0.1	3	55.3 ± 3.6	97.5 ± 0.2
Pb	22.9 ± 1.7	3	22.7 ± 3.4	101 ± 8
Zn	110 ± 4	3	119 ± 12	92 ± 3

Los valores de Ag y Hg no están certificados sin embargo son los que recomienda NRCC.

Concentraciones se consideran casi-totales, de acuerdo a la convención sugerida por Rivera-Duarte y Flegal (1997), ya que para su extracción no se utilizó HF. Sin embargo, es conveniente señalar que las concentraciones cuasi-totales son muy cercanas a las totales, ya que en general se acepta que la contribución a la concentración de Ag total proveniente de la fracción de aluminosilicatos es despreciable (Daskalakis *et al.*, 1997; Rivera-Duarte y Flegal, 1997). Adicionalmente, los porcentajes de recuperación utilizando las concentraciones cuasi-totales obtenidas del estándar certificado BCSS-1 fueron cercanas al 100% (Tabla 2.2). Con base en lo anterior y para propósitos de claridad y simplificación, en adelante las concentraciones cuasi-totales de Ag y Hg se denominarán totales.

Determinación de las concentraciones de metales traza

Aunque en general se considera a los metales traza como aquellos que se encuentran de manera natural en concentraciones menores al 0.1%, y a los metales pesados como aquellos cuya densidad relativa es $> 5 \text{ g cm}^{-3}$, en el presente trabajo y para fines prácticos, se seguirá la convención de Tessier *et al.* (1979) y se denominarán metales traza a todos los metales aquí estudiados, independientemente de la magnitud de su concentración.

Las concentraciones de metales traza (Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) en cada una de las diferentes digestiones, fueron medidas con un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) marca Thermo Jarrell Ash modelo Smith Hieftje 12 con corrección de fondo, o con un espectrofotómetro de AA marca Varian modelo SpectrAA 220 Fast Sequential. Todos aquellos metales cuyas concentraciones se encontraron por debajo del límite de detección de AA a la flama, fueron determinados en un horno de grafito marca Thermo Jarrell Ash modelo Furnace Atomizer 188 o con un espectrofotómetro de AA marca Varian modelo SpectrAA 880. El mercurio fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica por la técnica de vapor frío utilizando el aditamento Instrumentation Laboratory modelo AVA-440 en Thermo Jarrell Ash y la adaptación para vapor frío en Varian 220. Los límites de detección para las digestiones totales y para las fracciones HCl y pirita se muestran en la Tabla 2.3.

Se realizó una pseudoreplicación para determinar la precisión analítica. Con base en el análisis por triplicado de muestras de sedimento seleccionadas aleatoriamente, para todos los elementos analizados en este estudio la precisión de los métodos en todos los metales fue de $\pm 5 \%$, excepto el Cd en la fracción pirita cuya precisión fue de $\pm 8 \%$ y por Hg en la digestión total y en las fracciones HCl y pirita, cuyas precisiones fueron de $\pm 10 \%$.

Cálculo del grado de reactividad (DOR)

En este trabajo se calculó el grado de reactividad de los sedimentos (DOR) utilizando los datos de las concentraciones totales de Fe (Fe-tot), determinados en la digestión total de los sedimentos (Carignan y Tessier, 1988), y los datos de las concentraciones de Fe de la fracción

En este trabajo se calculó el grado de reactividad de los sedimentos (DOR) utilizando los datos de las concentraciones totales de Fe (Fe-tot), determinados en la digestión total de los sedimentos (Carignan y Tessier, 1988), y los datos de las concentraciones de Fe de la fracción

Tabla 2.3. Límite de detección inferior para cada elemento y para cada uno de los análisis realizados en este trabajo. Todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco.

Elemento	unidades	Metales totales	Fracción HCl	Fracción pirita
Ag	nmol g ⁻¹	0.43	0.45	0.01
Cd	nmol g ⁻¹	0.19	0.73	0.59
Co	μmol g ⁻¹	0.024	0.006	0.006
Cr	μmol g ⁻¹	0.101	0.006	0.006
Cu	μmol g ⁻¹	0.016	0.007	0.002
Fe	μmol g ⁻¹	0.06	0.01	0.01
Hg	nmol g ⁻¹	0.115	0.012	0.008
Mn	μmol g ⁻¹	0.04	0.01	0.01
Ni	μmol g ⁻¹	0.05	0.01	0.01
Pb	nmol g ⁻¹	24.0	1.2	1.2
Zn	μmol g ⁻¹	0.012	0.002	0.001
Fe (en óxidos amorfos)	μmol g ⁻¹	0.50	-----	-----
Fe (en óxidos cristalinos)	μmol g ⁻¹	0.01	-----	-----

reactiva ($\text{Fe-FR} = \text{Fe-HCl} + \text{Fe-pir}$) obtenidas de las extracciones secuenciales con HCl y HNO_3 descritas anteriormente (Huerta-Díaz y Morse, 1990). El DOR se calcula de la siguiente manera:

$$\text{DOR} = \frac{\text{Fe} - \text{FR}}{\text{Fe} - \text{tot}} \times 100 \quad (2.3)$$

De manera análoga al DOR, para calcular el grado de reactividad de cada metal traza en el sedimento se utilizaron los datos de concentración total de cada metal estudiado (Me-tot) y de la concentración de su respectivo metal reactivo ($\text{Me-FR} = \text{Me-HCl} + \text{Me-pir}$), determinados con los métodos anteriormente descritos de digestión total (Carignan y Tessier, 1988) y de extracción secuencial (Huerta-Díaz y Morse, 1990), respectivamente. El cálculo del grado de reactividad de los metales traza (DTMR) en los sedimentos se hizo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{DTMR} = \frac{\text{Me} - \text{FR}}{\text{Me} - \text{tot}} \times 100 \quad (2.4)$$

Sulfato disuelto en el agua intersticial

El agua intersticial se obtuvo centrifugando los sedimentos a 4,900 rpm durante 30 min. Una vez centrifugados, el agua fue succionada con una jeringa de plástico y filtrada a través de una membrana de 25 mm de diámetro de esteres mixtos de celulosa (Membra-Fil) y 0.45 μm de tamaño nominal de poro. Las concentraciones de sulfato en el agua intersticial fueron medidas utilizando el método gravimétrico de Howarth (1978), el cual consiste en la precipitación del sulfato disuelto en el agua intersticial como BaSO_4 . El precipitado es subsecuentemente separado por filtración y pesado para, a partir del peso del precipitado, calcular la concentración del sulfato disuelto. El porcentaje de recuperación, calculado utilizando agua de Copenhague de salinidad conocida, una razón sulfato:cloruro de 0.1400, y una densidad del agua de mar de 1,024 g L^{-1} , fue de $110 \pm 5 \%$ ($n = 3$). Todos los valores de sulfato disuelto medidos en este estudio estuvieron por arriba del límite de detección de este método, el cual fue calculado en 4.5 mM.

Carbono y azufre

Todas las muestras fueron analizadas por medio de un analizador elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre para sólidos marca LECO modelo CHNS-932. Este instrumento aplica alta temperatura de combustión (1000 $^{\circ}\text{C}$) en una muestra de sedimento (2 mg). Los productos de esta combustión CO_2 , H_2O , N_2 y SO_x , son llevados a través de un tubo de oxidación por medio de un flujo de helio y transportados a una cámara en donde, al irradiarse energía infrarroja a través de estos gases, se produce un espectro de absorción característico, por medio del cual se pueden identificar y

cuantificar cada uno de los gases. Para la determinación del carbono total (C-total) y azufre total (S-total) se analizó directamente el sedimento sin tratamiento alguno, mientras que para la determinación de carbono orgánico (C-org) se utilizó sedimento al cual se le habían eliminado previamente los carbonatos mediante una digestión en reflujo con HCl 6N por 1 h (Huerta Diaz y Morse, 1992). Una vez eliminados los carbonatos y el sedimento secado a peso constante, las muestras fueron analizadas con el analizador elemental descrito anteriormente. La concentración del carbono asociado a carbonatos se calculó sustrayendo los valores del C-org a los del C-total. El límite de detección fue de 0.1 mmol g^{-1} para el C y de 0.06 mmol g^{-1} para el S, calculados como tres veces la desviación estándar del promedio de 10 mediciones de la concentración más baja del estándar de referencia utilizado, en este caso: Leco Std. (502-062) Lot # 1008 (tierra) con concentraciones certificadas de C = 0.95 %, S = 0.037, H = 1.09 %, N = 0.036 %.

Porcentaje de grano fino (<62.5 μm)

El porcentaje de grano fino (<62.5 μm) o limos y arcillas (lodos) en el sedimento se determinó utilizando aproximadamente un gramo de sedimento húmedo al cual se le agregaba 10 mL de una solución de hexametáfosfato de sodio $3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ y se dejaba a temperatura ambiente durante 24 h. Una vez hecho lo anterior, la muestra de sedimento se filtraba por medio de un tamiz con luz de malla de 1 mm^2 para separar las partículas > 1000 μm (arenas). Una vez tamizado el sedimento, la distribución del tamaño de grano fino se determinó por medio de un analizador láser de distribución de tamaño de partículas marca Horiba modelo LA-910 con intervalo de 0.02-1000 micras. El análisis se basa en el promedio del cruce del área seccional de las partículas, utilizando el índice de refracción del cuarzo en el agua. El aparato cuenta con un baño ultrasónico el cual se utilizó en cada muestra por espacio de 30 segundos para asegurar la disgregación de las partículas. La eficiencia analítica del equipo se determinó por medio del análisis de material de referencia para tamizado (NIST 8010D) y de el análisis de esferas de 0.9 μm de poliestireno (NIST 1690).

Fechado de los sedimentos

Los análisis de ^{210}Pb se realizaron únicamente en el núcleo Mtx-202, el cual fue seleccionado al azar (Figura 2.1). Los análisis de radioisótopos o radionucleidos pueden ser utilizados para establecer las tasas de deposición de los sedimentos (Libes, 1992). Los radioisótopos como el ^{210}Pb son átomos inestables que espontáneamente sufren una transformación nuclear a una tasa fija para lograr una mayor estabilidad. Después de un tiempo determinado dependiendo del radionucléido, se alcanza en el medio un equilibrio secular (Dickin, 1995). Cuando un radioisotopo decae se dice que forma un hijo, el ^{210}Pb es el hijo del ^{226}Ra , sin embargo no todo el ^{210}Pb que esta presente en los sedimentos es generado por el decaimiento del ^{226}Ra presente en la razón litogénica, sino que también llega a los sedimentos secuestrado de la columna de agua por medio de las partículas sedimentarias

o incorporado al material biogénico (Broecker y Peng, 1982). El lapso de tiempo que ha pasado desde que las partículas se depositaron hasta su actual enterramiento se puede calcular por medio de la actividad del radionucléido hijo que no está soportado por el decaimiento del padre, es decir, el que se encuentra en exceso en los sedimentos. Asumiendo que la tasa de deposición y que el aporte del ^{210}Pb en exceso no han variado con el tiempo, la tasa de sedimentación (s) en los sedimentos del núcleo Metox 202 se calculó con la siguiente fórmula:

$$s = \frac{-\lambda}{m} \quad (2.5)$$

en donde λ es la constante de decaimiento del ^{210}Pb (con una vida media de 22.3 años), m es la pendiente de los valores de decaimiento del ^{210}Pb en exceso en función de la profundidad del sedimento.

Los análisis fueron llevados a cabo en el Instituto Suizo de Recursos Acuáticos y Control de la Contaminación (EAWAG), situado en Dübendorf, Suiza. Las muestras secas de sedimento se colocaron en ampollas de centelleo para ser analizadas en un espectroscopio gamma de alta resolución, utilizando el nivel de energía de decaimiento de 46.5 keV con detectores de Ge de alta pureza. La intensidad de las actividades del ^{210}Pb permitieron determinar las tasas de sedimentación de los primeros siete centímetros de sedimento. No obstante la limitación anterior, se consideró razonable utilizar esta misma tasa de sedimentación a todo lo largo del núcleo para la descripción de su cronología.

3. RESULTADOS

Generalidades

Con el objetivo de hacer más fácil la comparación entre los diferentes núcleos analizados, todas las profundidades en las gráficas se uniformizaron a 31 cm, que es la longitud que corresponde al núcleo de sedimento Mtx-225, el más largo de los nueve núcleos colectados para este estudio. Para facilitar la detección de posibles tendencias geográficas, se decidió ordenar las gráficas de los núcleos con una orientación W-E (transectos A y B) y N-S (transecto C) en cada figura. Como se mencionó en la sección de Introducción, los metales traza analizados en este trabajo se agruparon de la siguiente manera:

- a) Diagenéticamente importantes: Fe y Mn
- b) De interés geoquímico: Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn
- c) De posible influencia antropogénica: Ag, Hg y Pb

El criterio para agruparlos, si bien aparenta ser arbitrario, en realidad se basó en estudios anteriores realizados con estos metales en la región fronteriza del Sur de California-Norte de Baja California (SC-NBC), así como en el análisis comparativo de los comportamientos de sus concentraciones en las diferentes fases operacionales de HCl y pirita. Sin embargo, cabe aclarar que cada metal presentó características de distribución particulares y que algunos de los metales del grupo (b) mostraron comportamientos que sugieren una posible influencia antropogénica, indicando que algunos de estos metales muy posiblemente podrían estar representados en más de un grupo en particular.

La tasa de sedimentación (0.12 ± 0.01 cm año⁻¹) del único núcleo fechado (Mtx-202) es relativamente alta (un orden de magnitud) si se compara con los reportados por otros autores para esta misma zona (e.g.: San Diego Trough con 1.3×10^{-2} cm año⁻¹; Emery, 1960). Sin embargo otros autores han encontrado tasas de sedimentación similares a la obtenida en este estudio en sedimentos provenientes de profundidades semejantes, con valores de 0.12 (Carpenter *et al.*, 1985) y 0.18 cm año⁻¹ (Partida, 2000), obtenidos en la costa oeste de EUA y en esta región, respectivamente. Cabe mencionar, que Partida (2000) utilizó a los bifenilos policlorados (BPC) como trazadores de sedimentación en un núcleo colectado en el crucero oceanográfico METOX-3, a una profundidad del agua semejante (1,440 m), pero a aproximadamente 72 km de distancia (31° 50.53' N; 117° 24.68' W) de la estación de muestreo del núcleo Mtx-202. La similitud en estas dos tasas de sedimentación, obtenidas con dos métodos independientes, provee de sustento adicional al valor obtenido en este trabajo, sugiriendo que, en general, los sedimentos fechados en este estudio se encuentran dentro de los valores promedio de las tasas de depositación de la región.

Sulfato en el agua intersticial de los sedimentos

Los niveles de sulfato disuelto en el agua intersticial no mostraron señales de agotamiento (valor mínimo de 23.6 mM) en ninguno de los núcleos analizados, como se puede apreciar en la Figura 3.1a, en donde se muestran los perfiles combinados de todos los núcleos (promedio total de todos los núcleos de 29 ± 0.9 mM). Estas concentraciones de sulfato en el agua intersticial, que son prácticamente iguales a las encontradas en el agua de mar (28.9 mM; Libes, 1992), así como la ausencia de olor a ácido sulfhídrico durante el seccionado de los sedimentos, sugieren la presencia de condiciones anóxicas no sulfídicas en estos ambientes sedimentarios.

Porcentaje de grano fino (<62.5 μ m)

La abundancia de limos y arcillas (sedimento <62.5 μ m) en todos los sedimentos estudiados fue constante y cercana al 100 %, tanto a lo largo de los núcleos como entre ellos. Esto se puede apreciar en la Figura 3.1a, en donde se muestran los perfiles combinados de todos los núcleos. Este estrecho intervalo de valores de abundancia de lodos abarcó de 96 ± 1.3 % (Mtx-203, n = 19) a 100 % (Mtx-206, n = 24), con el valor mínimo de 92.8 % detectado en el núcleo Mtx-203 (Tabla 3.1). La constancia en los porcentajes de grano fino (promedio total de todos los núcleos de 99 ± 1.4 %) indica que los procesos de sedimentación han sido similares en la región durante por lo menos los últimos ca. 100 años.

Carbono

Las concentraciones promedio de carbono total (C-tot), mostradas en la Tabla 3.2, estuvieron en el intervalo de 4.0 ± 0.8 mmol g⁻¹ (Mtx-206, n = 22) a 2.2 ± 0.1 mmol g⁻¹ (Mtx-303, n = 15), con el valor más alto detectado en Mtx-206 (7.5 mmol g⁻¹) y el más bajo en Mtx-303 (2.1 mmol g⁻¹). En general no se observaron tendencias en la concentración del C-tot con la profundidad (Figura 3.2; línea punteada). No obstante, la mayoría de los núcleos presentaron máximos subsuperficiales de C-tot a diferentes profundidades de la columna de sedimento, mientras que los valores mínimos se encontraron en el fondo de la mayoría de los núcleos. Cabe hacer notar que las mayores concentraciones se encontraron en el núcleo Mtx-206 (Figura 3.2 y Tabla 3.2) especialmente en el máximo subsuperficial localizado a los 7 cm de profundidad (7.5 mmol g⁻¹).

En cuanto a las concentraciones de carbono orgánico (C-org), sus valores promedio (Tabla 3.2) abarcaron de 2.5 ± 0.3 mmol g⁻¹ (Mtx-202, n = 25) a 1.4 ± 0.1 mmol g⁻¹ (Mtx-204, n = 23), encontrándose el valor máximo en Mtx-206 (4.1 mmol g⁻¹) y el mínimo en Mtx 204 (1.2 mmol g⁻¹). El C-org en general mostró una tendencia gradual a disminuir con la profundidad de los sedimentos en la mayoría de los núcleos (Figura 3.2), posiblemente debido a los procesos naturales de oxidación de la

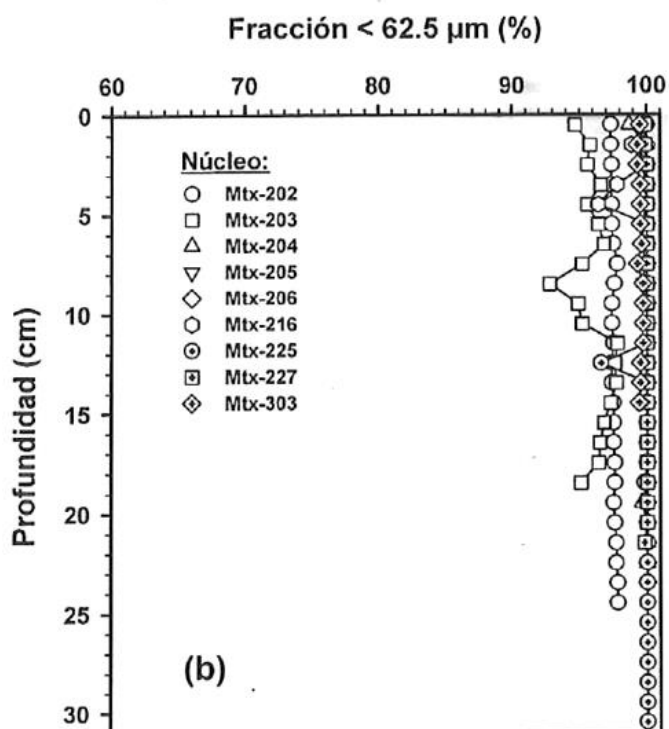
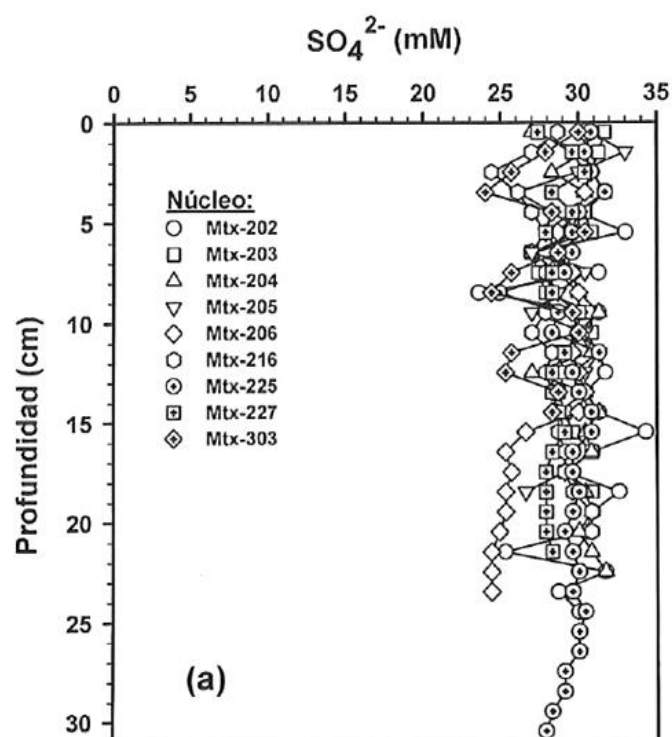


Figura 3.1. Distribución de (a) sulfato (SO_4^{2-}) en el agua intersticial (mM) y (b) grano fino <62.5 μm (%) en función de la profundidad del sedimento en cada uno de los núcleos colectados.

Tabla 3.1. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de porcentaje de grano fino <62.5 µm. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. También se muestran los valores promedio superficiales para cada uno de los transectos, así como el valor de todos los núcleos combinados para un transecto determinado. Para la explicación de los transectos, ver texto.

combinados para un transecto determinado. Para la explicación de los transectos, ver texto.									
Porcentaje de grano fino <62.5 µm									
Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Porcentaje promedio por núcleo:	96.0	97.5	99.5	99.9	99.9	100.0	100.0	99.9	99.7
Desviación estándar	1.3	0.2	0.1	0.3	0.1	0.0	0.1	0.6	0.9
Valor máximo	97.8	97.8	99.7	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Valor mínimo	92.8	97.3	99.3	98.7	99.5	100.0	99.8	96.6	96.4
n	19	8	15	23	19	24	22	31	22
Promedio por transecto:									
Valor superficial (primer cm)	97.3 ± 2.4			99.5 ± 0.7			100.0 ± 0.1		
Valor de todos los núcleos combinados	97.7 ± 1.7			99.9 ± 0.1			99.8 ± 0.1		

Tabla 3.2. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de concentración de carbono total, orgánico y carbonatos. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	Concentración de carbono (mmol g ⁻¹)								
	A			B			C		
	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Carbono total									
Valor promedio	3.9	3.6	2.2	3.2	3.1	4.0	3.2	3.0	2.8
Desviación estándar	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.8	0.1	0.1	0.2
Valor máximo	4.3	4.0	2.3	3.7	3.6	7.5	3.5	3.3	3.0
Valor mínimo	3.7	3.3	2.1	2.9	2.7	3.5	3.0	2.8	2.3
Carbono orgánico									
Valor promedio	1.6	2.5	1.5	1.4	1.5	2.1	2.1	2.2	1.7
Desviación estándar	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.5	0.4	0.2	0.2
Valor máximo	1.8	3.1	1.6	1.6	1.9	4.1	3.4	2.6	2.1
Valor mínimo	1.5	2.2	1.4	1.2	1.3	1.6	1.6	2.0	1.2
Carbonatos									
Valor promedio	2.3	1.0	0.8	1.8	1.6	1.9	1.1	0.8	1.1
Desviación estándar	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1
Valor máximo	2.8	1.2	0.8	2.4	2.2	3.4	1.5	1.0	1.3
Valor mínimo	2.1	0.8	0.6	1.4	1.1	1.5	<0.1	0.6	0.9
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

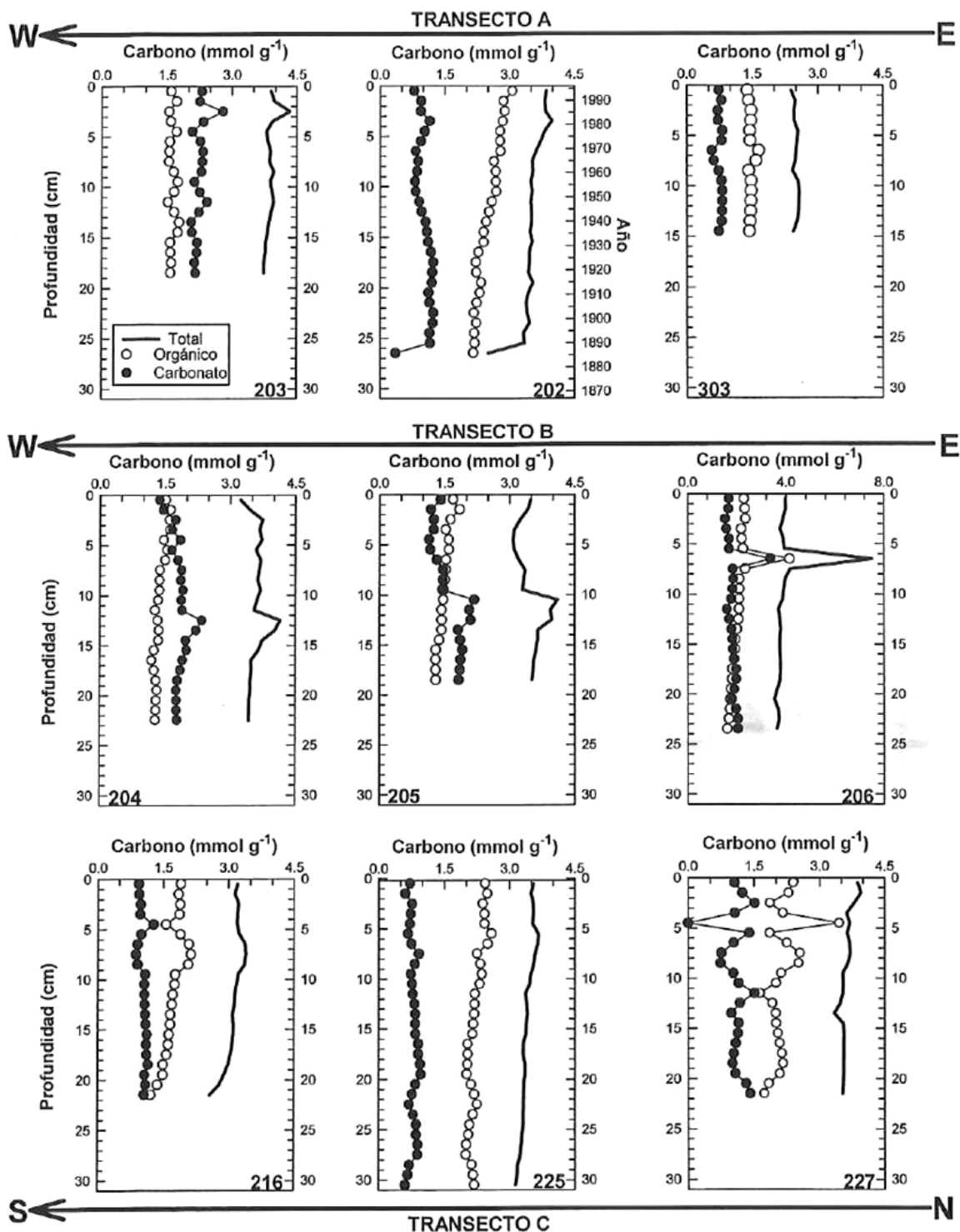


Figura 3.2. Concentraciones (sobre la base de peso seco) de carbono total, carbono orgánico y carbono asociado a carbonatos (carbonatos) en función de la profundidad del sedimento. La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

materia orgánica. Para esta zona se ha calculado que aproximadamente el 8 % del carbono total que llega a los sedimentos se escapa en forma de carbono orgánico disuelto hacia la columna de agua (Holcombe *et al.*, 2001). Los únicos núcleos cuyas concentraciones de C-org permanecieron relativamente constantes con la profundidad fueron Mtx-203 y 303. Sin embargo, se pudo observar que los núcleos más cercanos a la costa (Mtx-303, 206, 227, 225 y 216) presentaron valores máximos de C-org alrededor del centímetro 6 de profundidad en el sedimento, característica que fue más notoria en los núcleos Mtx-206 y 227 (Figura 3.2), con este último núcleo presentando la mayor variabilidad a lo largo de todo el núcleo.

En el caso del carbono asociado a los carbonatos (calculado como la diferencia C-tot – C-org), sus concentraciones promedio (Tabla 3.2) estuvieron en el intervalo de $2.3 \pm 0.2 \text{ mmol g}^{-1}$ (Mtx-203, n = 19) a $0.8 \pm 0.1 \text{ mmol g}^{-1}$ (Mtx-303, n = 15 y Mtx-225, n = 31), con el valor máximo detectado en Mtx-206 (3.4 mmol g^{-1}) y el mínimo en Mtx-227 ($<0.1 \text{ mmol g}^{-1}$). De manera general se observó que en la mayoría de los núcleos la concentración superficial de carbonatos fue menor que la medida en el fondo de cada núcleo, es decir, se presentó la tendencia general de los carbonatos a incrementar su concentración con la profundidad (Figura 3.2).

Metales traza diagenéticamente importantes (Fe y Mn)

Hierro

Para iniciar la descripción de los resultados de metales traza, se presentarán primero los resultados para el Fe el cual, debido a su abundancia y actividad diagenética en los sedimentos, es el elemento que generalmente controla la distribución de los otros elementos traza en estos medios ambientes. Posteriormente se presentarán los resultados correspondientes a los otros metales traza.

Los valores promedio de las concentraciones de Fe total (Fe-tot) en los núcleos (Tabla 3.3) abarcaron desde $767 \pm 21 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, n = 23) hasta $433 \pm 63 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-216, n = 22), encontrándose el valor máximo en Mtx-203 ($843 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$) y el mínimo en Mtx-216 ($254 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$). En cuanto a tendencias generales se refiere, se observó que las concentraciones de Fe-tot tendieron a disminuir en la dirección N-S (isobata de los 1,500 m), como se puede observar en los valores promedio mostrados en la Tabla 3.3. También se observó que los valores promedio de los núcleos costeros (Mtx-303, 206, 227, 225 y 216) presentaron concentraciones menores que los de los núcleos más alejados de la costa (Mtx-202, 203, 205 y 204; Tabla 3.3). En la mayor parte de los núcleos el valor superficial de la concentración de Fe-tot fue mayor que los valores en los subsiguientes centímetros, posiblemente debido a la conocida movilidad diagenética de este elemento, ya que los procesos de oxido-reducción presentes en los sedimentos tienden a enriquecer con oxihidróxidos de Fe y Mn la capa oxidada cercana a la interfase sedimento-agua (Libes, 1992). Los únicos núcleos que

Tabla 3.3. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de concentración de Fe total, reactivo, razón molar Fe total/Al total y porcentaje de grado de reactividad (DOR). El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

	Transecto: A			B			C		
	Dirección: W	→	E	W	→	E	N	→	S
	Núcleo: 203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Fe total (μmolg^{-1})									
Valor promedio	762	723	573	767	734	705	720	680	433
Desviación estándar	50	36	22	21	33	26	27	23	63
Valor máximo	843	775	616	817	796	757	768	714	541
Valor mínimo	675	639	550	719	668	660	670	624	254
Fe reactivo (μmolg^{-1})									
Valor promedio	146	114	136	184	161	154	174	152	160
Desviación estándar	19	24	13	40	21	13	15	18	22
Valor máximo	201	159	157	268	210	178	207	195	201
Valor mínimo	125	87	109	127	121	136	154	120	113
Fe/Al $\times 10^3$ (razón molar)									
Valor promedio	334	271	253	326	286	313	332	299	236
Desviación estándar	23	21	13	28	24	18	20	16	29
Valor máximo	373	316	282	372	337	344	373	340	295
Valor mínimo	293	233	238	267	243	272	299	275	177
DOR (%)									
Valor promedio	19	16	24	24	22	22	24	22	38
Desviación estándar	2	3	2	5	3	2	2	3	7
Valor máximo	25	23	26	35	30	25	28	28	65
Valor mínimo	16	12	20	17	16	19	21	18	29
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

presentaron comportamientos diferentes fueron Mtx-203, el cual mostró una tendencia a disminuir gradualmente con la profundidad, y Mtx-216 que presentó la tendencia opuesta (Figura 3.3). Por último, en los núcleos Mtx-202, 205 y 227 se observaron perfiles cóncavos en donde los valores menores se presentaron en la superficie y en la parte más profunda de los núcleos (Figura 3.3).

Con el propósito de evaluar la influencia de posibles variaciones en las tasas de deposición sedimentaria en la zona de estudio, se normalizaron las concentraciones del Fe-tot con Al-tot (Fe/Al), para tratar de compensar tanto el efecto mineralógico como la variabilidad granular de los metales traza en los sedimentos (Loring, 1991). Siguiendo el ejemplo de Schiff y Weisberg (1999), también se utilizó al Fe como agente normalizador para los otros metales traza, sin embargo los resultados fueron similares a los obtenidos con el Al. No obstante, se seleccionó a este último como normalizador de todos los demás elementos debido a que se encontró que mostraba una mejor correlación con el tamaño de grano ($r^2 = 0.198$ y $r^2 = 0.667$ para Fe y Al, respectivamente; Figura 3.4), indicando una mejor aproximación a este parámetro y, por asociación, a las concentraciones de arcillas presentes en estos sedimentos, lo cual lo hace ser un buen trazador conservativo de las fases naturales de metales traza en estos sedimentos. Asimismo, como Schiff y Weisberg (1999) mencionan, existe una posible limitación al utilizar el Fe como elemento de referencia, debido a su gran movilidad diagenética. Adicionalmente, el Al cumple con los requisitos planteados para un buen elemento normalizador, ya que generalmente covaría en proporción a las concentraciones de ocurrencia natural de los metales a normalizar, no es afectado por aportes antropogénicos, y es estable a influencias del ambiente sedimentario tales como reacciones redox, procesos de adsorción-desadsorción, y otros procesos diagenéticos que pueden alterar las concentraciones en los sedimentos (Schiff y Weisberg, 1999). El Al ha sido utilizado anteriormente como agente normalizador de concentraciones de metales en diversos tipos de sedimentos, incluyendo zonas vecinas al área de estudio (sur de California y Baja California; Chow *et al.*, 1973; Huh *et al.*, 1992). Los valores de Fe-tot normalizados con Al (Figura 3.3) sugieren que los cambios observados con la profundidad del sedimento para el Fe no fueron ocasionados por variaciones en las razones de aporte del material sedimentario, sino que posiblemente se tratan de cambios producidos por procesos biogeoquímicos. También se puede observar (línea punteada en la Figura 3.3) que el valor de Fe/Al (razón molar) de 0.29 obtenido por Turekian y Wedepohl (1961) para la corteza terrestre, es prácticamente igual al valor promedio de 0.030 ± 0.04 ($n = 200$; Tabla 3.3) obtenido en este estudio, lo cual sugiere que, al menos para el Fe, los valores promedio reportados aquí no difieren mucho de los valores promedio de la corteza terrestre. Las principales diferencias entre los perfiles del Fe-tot y el Fe normalizado se observaron generalmente en los primeros centímetros de los núcleos, aunque también se observaron comportamientos opuestos entre los 10 y 15 cm, principalmente en los núcleos 203, 204 y 206 (Figura 3.3). Los valores promedio de concentración de Fe amorfo (Fe-am), mostrados en la Tabla 3.4, variaron desde $46 \pm 13 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-203, $n = 19$) hasta $19 \pm 4 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-225, $n = 31$), presentando la máxima concentración el núcleo Mtx-206 ($88 \mu\text{mol g}^{-1}$) y la mínima el Mtx-225 ($14 \mu\text{mol g}^{-1}$). En todos los casos, las concentraciones de los oxihidróxidos de Fe-am disminuyeron

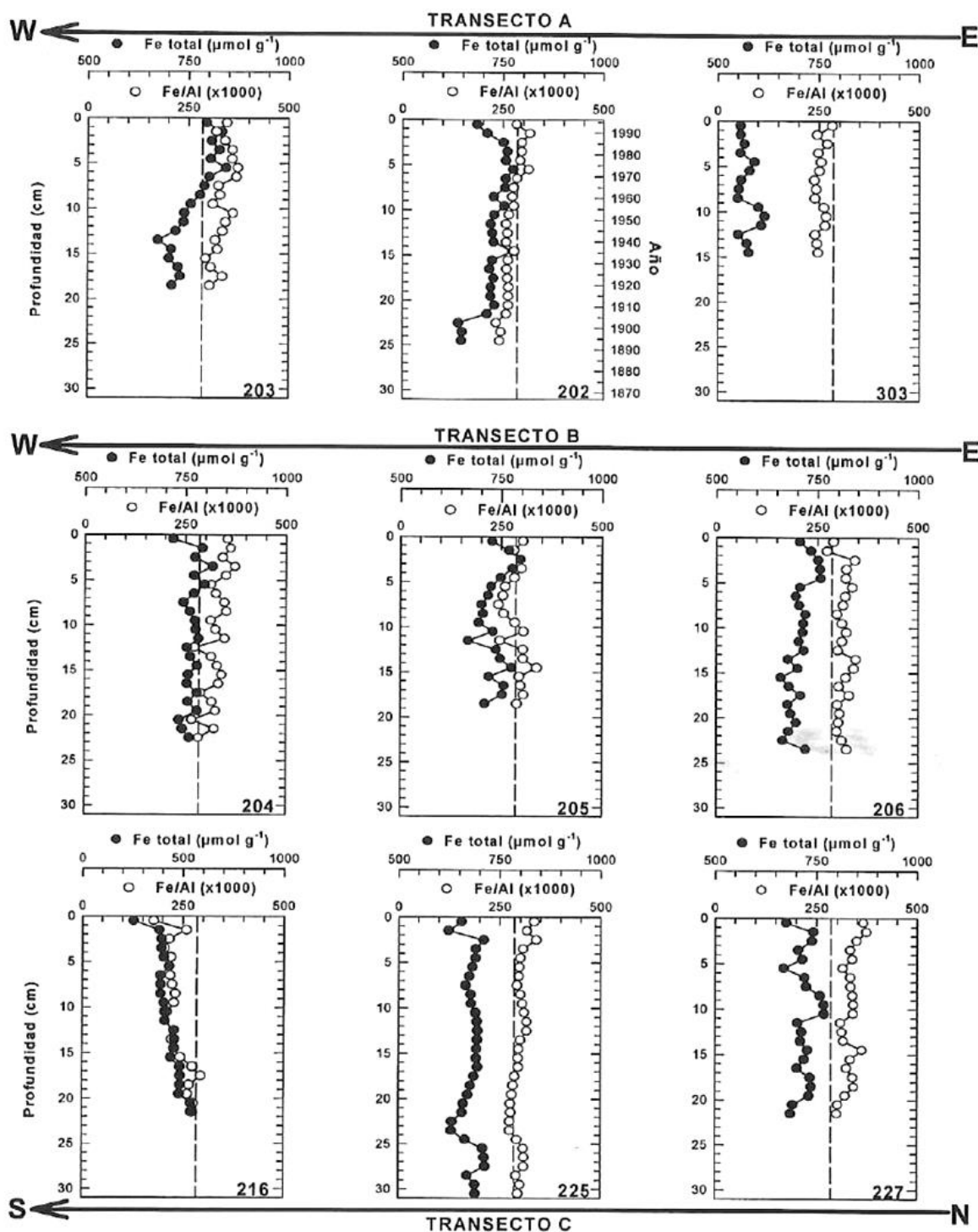


Figura 3.3. Concentraciones de Fe total (sobre la base de peso seco) y valores de Fe normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Fe/Al (285×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo del 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

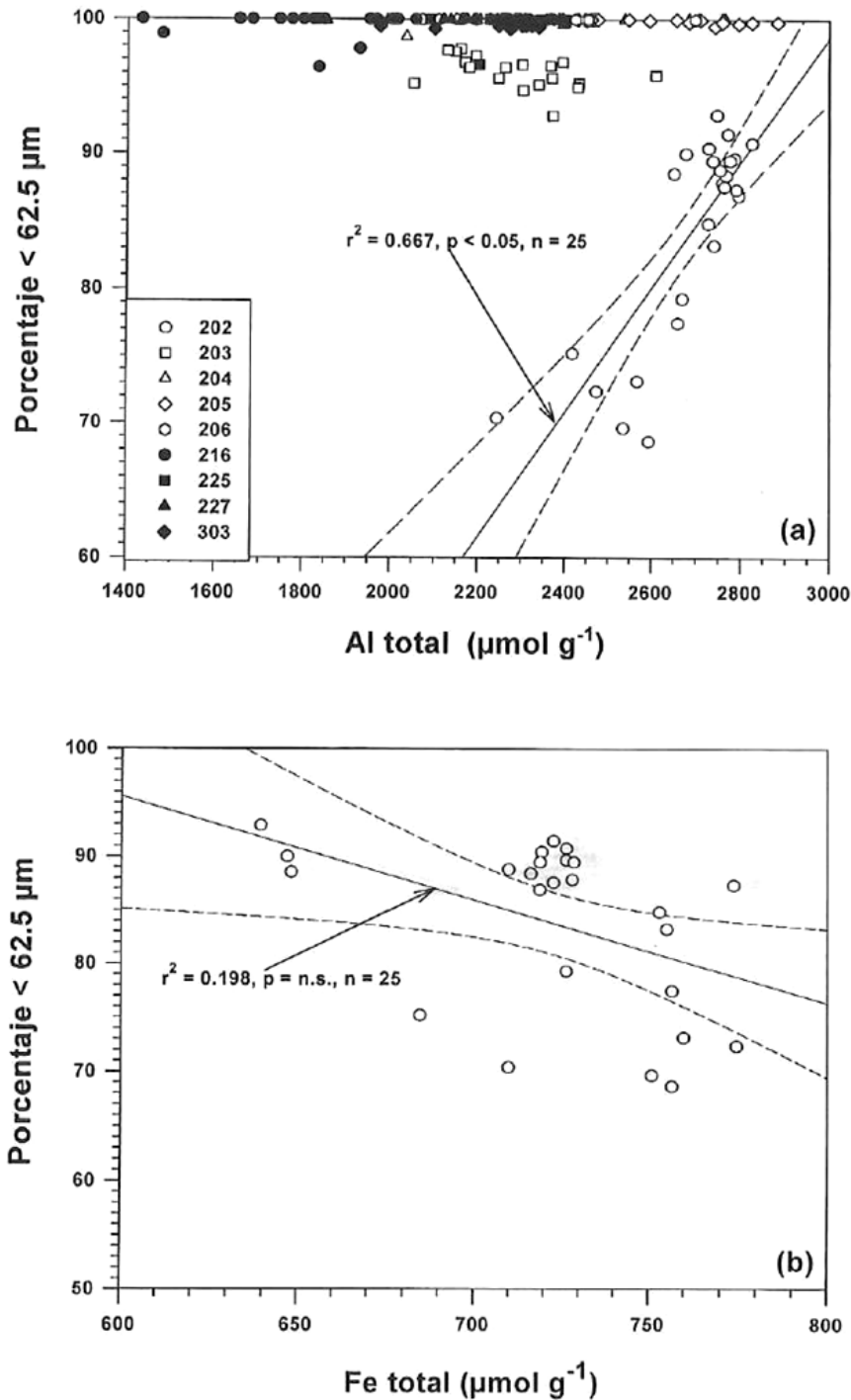


Figura 3.4. Tamaño de grano <62.5 μm en función de las concentraciones totales de (a) Al y (b) Fe. Las regresiones lineales que se muestran (líneas continuas), así como sus niveles de confianza al 95% (líneas discontinuas), se refieren al núcleo 202, el único para el cual se pudo obtener dicha relación. Como se puede apreciar en la gráfica (a), la constancia en los porcentajes de tamaño de grano <62.5 μm y su cercanía al 100% no permitieron utilizar regresiones lineales en el resto de los núcleos, razón por la cual no se incluyeron en la gráfica (b).

Tabla 3.4. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de concentración de óxidos de Fe amorfos y cristalinos. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Oxidos de Fe amorfos (μmolg^{-1})									
Valor promedio	46	28	24	37	40	46	26	19	28
Desviación estándar	13	14	8	12	17	13	11	4	5
Valor máximo	76	74	44	63	80	88	57	38	40
Valor mínimo	31	17	17	27	23	36	17	14	19
Oxidos de Fe cristalinos (μmolg^{-1})									
Valor promedio	44	39	26	16	23	15	70	54	24
Desviación estándar	19	41	4	9	14	19	24	21	12
Valor máximo	94	141	34	38	64	91	108	116	40
Valor mínimo	24	0	21	4	11	0	45	29	8
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

gradualmente con la profundidad (Figura 3.5) Los valores máximos siempre se observaron en los primeros centímetros de profundidad, cerca de la superficie de los núcleos, en la mayoría de los casos con valores que decrecieron prácticamente de manera lineal hasta los 5 cm de profundidad, después de los cuales los valores disminuyeron más lentamente o se conservaron aproximadamente constantes hasta la parte final del núcleo.

El transecto B presentó valores de Fe-am hasta tres veces más altos que los valores de Fe-cr, mientras que el transecto C mostró lo contrario, con los valores menores de Fe-am que los de Fe-cr en dos de sus núcleos (Tabla 3.4; Mtx-227 y 225). Este comportamiento podría estar indicando procesos diagenéticos con cinéticas de reacción diferentes: mientras que el transecto C sugiere mayor lentitud en los procesos, dando lugar a la formación de fases cristalinas de oxihidróxidos de Fe, en el transecto B la alta concentración de Fe-am (en relación con los Fe-cr), sugiere que los Fe-am se generan relativamente más rápido, y que pasan a disolverse reductivamente antes de empezar a formar fases cristalinas. Las concentraciones promedio de Fe-cr comprendieron valores que abarcaron desde $70 \pm 24 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-227, $n = 22$) hasta $15 \pm 19 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-206, $n = 24$), con valores máximos de $141 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202) y, debido a que en algunas porciones de los núcleos Mtx-202 y 206 se tienen valores de Fe-am mayores que los valores de Fe-total, en el cálculo de Fe-cr se obtienen valores menores a cero, sugiriendo ausencia o concentraciones muy bajas de fases de Fe-cr (Tabla 3.4). Los perfiles para este oxihidróxido (Figura 3.5) muestran que, en general, las mayores concentraciones se encuentran en el primer centímetro de sedimento, cerca de la interfase sedimento-agua, y que tienden a disminuir gradualmente con la profundidad, nivelándose hasta alcanzar eventualmente valores constantes hacia el final del núcleo. Las únicas excepciones fueron los núcleos Mtx-203, 202, 216, 225 y 227 que mostraron máximos subsuperficiales en las concentraciones de Fe-cr, generalmente localizados dentro de los primeros centímetros del sedimento, excepto Mtx-225, que presentó dos máximos subsuperficiales en la parte media del núcleo.

Los valores promedio de las concentraciones de sulfuros volátiles en ácido (Fe-AVS) fueron bastante bajas, ya que estuvieron en el intervalo de $45 \pm 92 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$) a $1.1 \pm 0.1 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-206, $n = 24$), con valores máximos y mínimos (463 nmol g^{-1} y $<3 \text{ nmol g}^{-1}$, respectivamente) localizados también en estos dos núcleos (Tabla 3.5). Los núcleos Mtx-202, 203, 205 y 206 presentaron varios valores por debajo del límite de detección del método (Tabla 2.3) excepto el último núcleo en el cual todos sus valores estuvieron por debajo del límite de detección (Tabla 3.5). En general, las concentraciones de AVS se mantuvieron relativamente constantes a lo largo de los núcleos, sugiriendo que no hay formación de AVS con la profundidad, o que se encuentra en equilibrio dinámico con respecto a la formación de pirita. Obsérvese que la escala de AVS en Mtx-202 es un orden de magnitud mayor que las otras escalas y que además fue el único núcleo en el cual la concentración de AVS se incrementó con la profundidad, si bien únicamente en la última porción del núcleo (Figura 3.6).

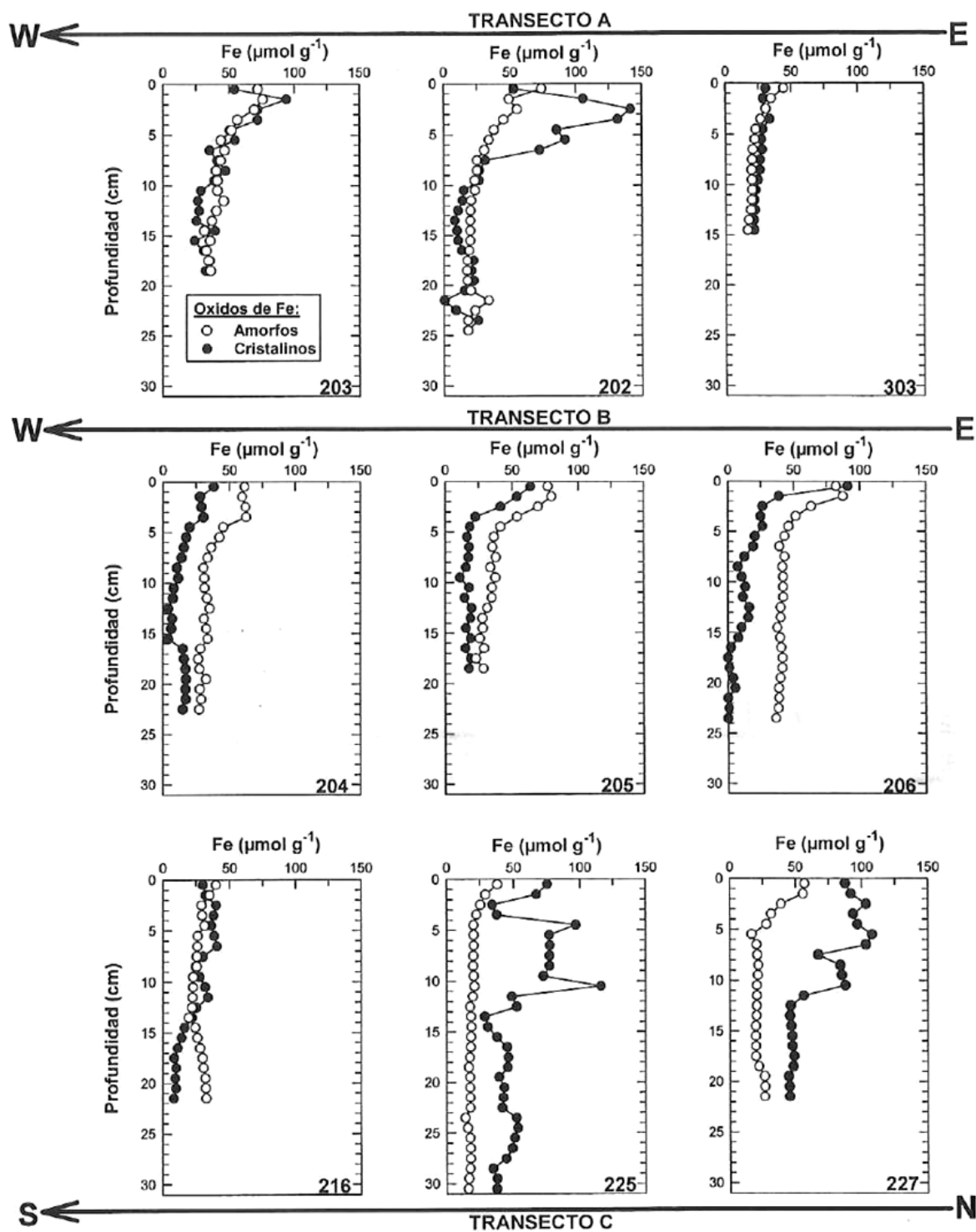


Figura 3.5. Concentraciones de óxidos de Fe amorfos y cristalinos (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Tabla 3.5. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximo y mínimo de concentración de Fe-HCl, pirítico, sulfuros volátiles en ácido (AVS) y grado de piritización (DOP). El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Fracción HCl (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	125	106	107	126	132	125	157	132	144
Desviación estándar	12	26	11	12	15	17	15	14	19
Valor máximo	152	156	127	159	156	156	193	166	179
Valor mínimo	112	79	88	99	102	101	135	106	102
Promedio de los transectos									
Sedimento superficial (1er cm)	140 ± 22			133 ± 30			137 ± 10		
Primeros 15 cm de sedimento	116 ± 9			131 ± 7			140 ± 16		
Todo el transecto	113 ± 11			128 ± 4			144 ± 13		
Fracción pirita (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	20	7	29	58	30	29	17	21	16
Desviación estándar	9	5	5	39	15	11	6	8	4
Valor máximo	48	18	37	144	69	60	29	37	22
Valor mínimo	10	3	21	12	16	15	10	11	7
Promedio de los transectos									
Sedimento superficial (1er cm)	26 ± 22			42 ± 40			18 ± 1		
Primeros 15 cm de sedimento	18 ± 13			43 ± 28			16 ± 2		
Todo el transecto	19 ± 11			39 ± 17			18 ± 2		
AVS (nmolg ⁻¹)									
Valor promedio	3.7	45	12.0	5.7	5.0	1.1	10.0	12.9	11.4
Desviación estándar	0.5	92	1.7	0.7	0.6	0.1	1.2	3.6	0.9
Valor máximo	4.7	463	14.1	7.6	6.5	1.4	13.6	30.5	14.0
Valor mínimo	2.9	1	7.3	4.9	3.5	1.0	8.6	10.6	10.4
DOP (%)									
Valor promedio	14	7.2	21	29	18	19	10	13	10
Desviación estándar	4	5	3	15	7	7	3	4	2
Valor máximo	24	19	28	54	33	36	15	24	14
Valor mínimo	7	2	17	9	9	10	6	8	5
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

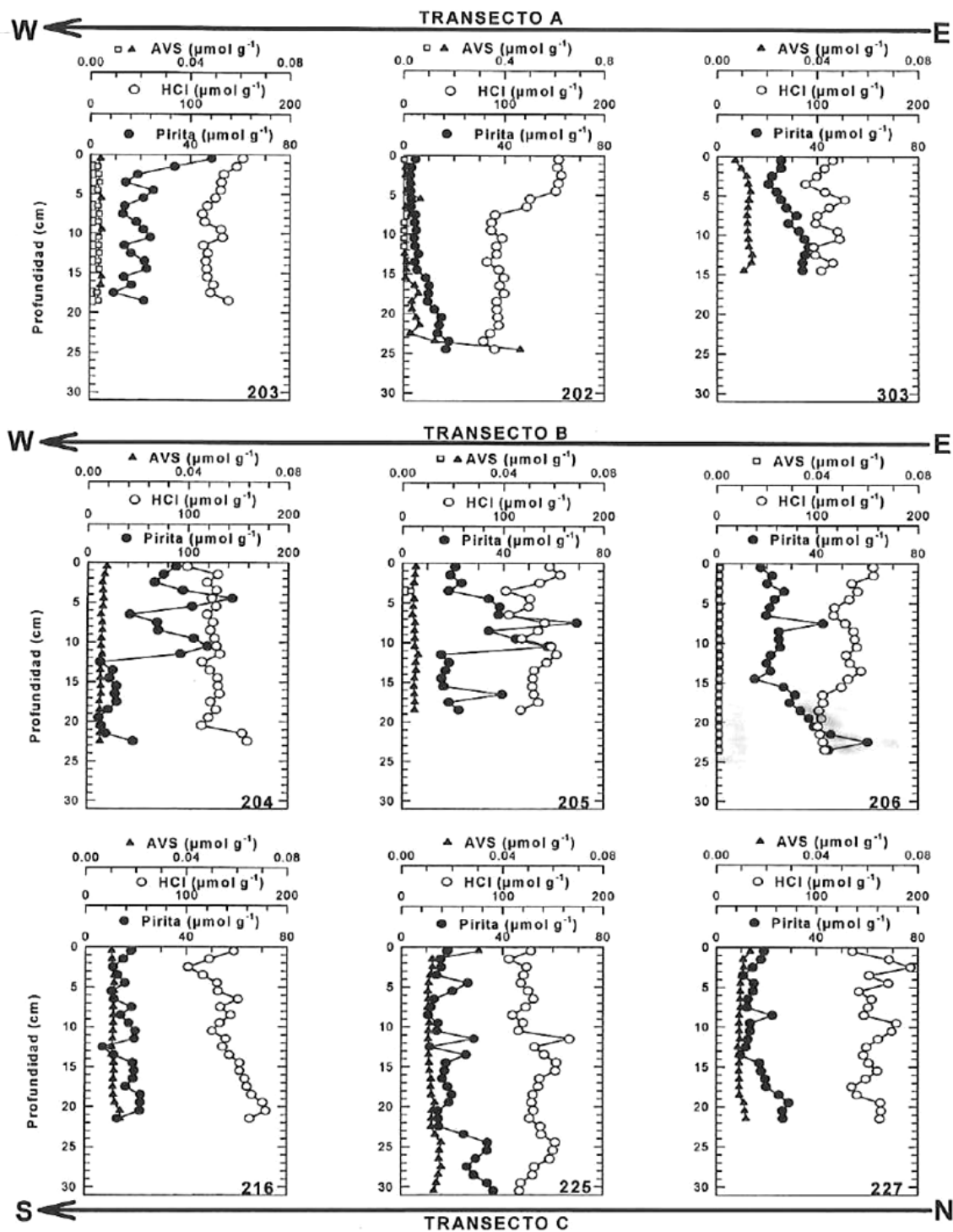


Figura 3.6. Concentraciones de sulfuros volátiles en ácido (AVS) y Fe en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados blancos representan las concentraciones de AVS que se encuentran por debajo de su límite de detección. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Como se puede observar en la Tabla 3.5, las concentraciones de Fe extraído en la fracción HCl (Fe-HCl), la cual incluye esencialmente oxihidróxidos de Fe y Mn, carbonatos y monosulfuros de Fe, presentaron valores promedio que fueron de $157 \pm 15 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-227, $n = 22$) a $106 \pm 26 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), siendo Mtx-227 el que presentó la mayor concentración ($193 \mu\text{mol g}^{-1}$) y Mtx-202 la mínima ($79 \mu\text{mol g}^{-1}$). Las concentraciones de Fe-HCl mostraron una disminución gradual durante los primeros centímetros de profundidad, excepto en el caso de Mtx-202 para el que sus concentraciones permanecieron aproximadamente constantes, y de los núcleos Mtx-204, 205 y 227, en los cuales sus concentraciones de Fe-HCl aumentaron (Figura 3.6). La tendencia general a disminuir en esta parte del sedimento posiblemente se deba a la movilización diagenética del Fe hacia la interfase sedimento-agua, en donde se pueden observar máximos de Fe-HCl en la mayoría de los núcleos. Este enriquecimiento en las partes superficiales de los sedimentos también fue observada en los perfiles de Fe-am y Fe-cr (Figura 3.4), indicando que son fundamentalmente los oxihidróxidos de Fe precipitados en la superficie los responsables de los máximos observados en la fracción Fe-HCl. Después de los primeros diez centímetros las concentraciones de hierro en la fracción HCl permanecieron relativamente constantes hasta la parte final del núcleo, posiblemente debido a la baja tasa de oxidación de la materia orgánica que normalmente se presenta en este tipo de medios sedimentarios anóxicos no-sulfídicos (Froelich *et al.*, 1989), como lo sugieren las pendientes en los perfiles de C-org (e.g., Figura 3.2). También se puede observar que casi todos los núcleos presentaron máximos subsuperficiales alrededor de los 10 cm (con excepción de Mtx-216), a los 5-7 cm y a los 11-14 cm (Mtx-303, 205, y 227) (Figura 3.6). En el caso particular de Mtx-204, este núcleo presentó valores de Fe-HCl relativamente constantes a lo largo de todo el núcleo, con incrementos en la parte superficial y del fondo del sedimento (90 a $130 \mu\text{mol g}^{-1}$ y 110 a $160 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente; Figura 3.6). Finalmente, se puede observar que las concentraciones de Fe-HCl en Mtx-216 y 225 se incrementaron con la profundidad, aumentando su concentración de alrededor de $100 \mu\text{mol g}^{-1}$ a aproximadamente $160 \mu\text{mol g}^{-1}$, aunque en la parte final del núcleo ambos valores tendieron a disminuir (Figura 3.6).

Los valores promedio de concentración de la fracción Fe-pir (*i.e.*, el Fe extraído con HNO_3) fueron 3 a 10 veces menores que los medidos en la fracción Fe-HCl (Tabla 3.5), con excepción del núcleo Mtx-204 que presentó valores similares en las dos fracciones, al menos en los primeros 10 cm de profundidad (Figura 3.6). Los valores promedio de Fe-pir (Tabla 3.5) variaron de $58 \pm 39 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) hasta $7.6 \pm 4.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), presentando estos mismos dos núcleos los valores de mayor y menor concentración (144 y $2.6 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente). Como se puede observar en los perfiles mostrados en la Figura 3.6, en general las concentraciones de Fe-pir aumentaron con la profundidad, lo cual indica que esta fase mineral está siendo precipitada en el interior del sedimento. Únicamente Mtx-303 y 216 presentaron valores relativamente constantes a todo lo largo del núcleo (29 ± 5 y $16 \pm 4 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3.5). Como se había comentado en los resultados para Fe-HCl, Mtx-204 fue el único núcleo cuyas concentraciones de Fe-pir fueron semejantes a las de Fe-HCl, como se puede observar por la similitud de las escalas utilizadas para

ambas fracciones (Figura 3.6), a diferencia de los demás núcleos, en donde la escala del Fe-HCl es siempre el doble de la utilizada para la fracción Fe-pir. También se pudo observar que las concentraciones de cinco de los nueve núcleos analizados presentaron una ligera disminución en la concentración de Fe-pir en los primeros centímetros de profundidad (con excepción de Mtx-203), posiblemente debido a la disolución oxidativa de pirita detrítica presente en las primeras capas del sedimento. Cuando se comparan las concentraciones de Fe-HCl con las de Fe-pir (Figura 3.6) se puede observar que en las porciones de sedimento en donde las concentraciones de Fe-pir aumentan, las concentraciones de Fe-HCl disminuyen, sobre todo cuando se presenta un incremento más acelerado en la formación de Fe-pir en relación a las otras profundidades del sedimento (e.g., últimos segmentos de los núcleos Mtx-206 y 227; Figura 3.6). Este tipo de comportamiento ya ha sido observado en otros sedimentos marinos e indica que el Fe asociado a la fracción HCl es convertido gradualmente a hierro pirítico (Berner *et al.*, 1979), o a Fe-AVS (Morse *et al.*, 1987). Sin embargo, considerando que las concentraciones de AVS en estos sedimentos (intervalo de <0.003 a $0.46 \mu\text{mol g}^{-1}$; Figura 3.6) estuvieron muy por debajo de los niveles medidos para la fracción Fe-pir en prácticamente todos los núcleos, es razonable suponer que el Fe es utilizado directamente en la formación de pirita (Howarth, 1978; Luther *et al.*, 1982; Raiswell, 1982), o que la transformación de Fe-AVS a Fe-pir ocurre inmediatamente después de la formación del AVS (Butler y Rickard, 2000), impidiendo que este último se acumule en los sedimentos, manteniendo un equilibrio dinámico entre ambas fases.

Manganeso

Después del Fe-tot, el Mn total (Mn-tot) fue el elemento que presentó las concentraciones más elevadas en esta fracción (Tabla 3.6), con valores que estuvieron en el intervalo de $16 \pm 10 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $7 \pm 1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-206, $n = 24$), con el valor más elevado detectado en el núcleo Mtx-204 ($53 \mu\text{mol g}^{-1}$) y el mínimo en el Mtx-216 ($4 \mu\text{mol g}^{-1}$). Los perfiles de Mn-tot mostraron tendencias similares a las exhibidas por el Mn normalizado con Al (Figura 3.7), lo cual sugiere que los cambios observados en las concentraciones de este metal no fueron producidos por cambios en los aportes del material sedimentario. No obstante, como puede observarse en la Figura 3.7, el valor de Mn/Al (razón molar) de 5.22×10^{-3} reportado por Turekian y Wedepohl (1961) para la corteza terrestre (línea punteada en la Figura 3.7), fue generalmente más elevado que los valores de Mn/Al calculados en este estudio (con excepción Mtx-204, el núcleo más alejado de la costa). El valor promedio de $(3.9 \pm 1.3) \times 10^{-3}$ ($n = 200$; Tabla 3.6) para Mn/Al obtenido en este estudio, presentó una gran variabilidad (desviación estándar relativa DSR = 33 %), sugiriendo que el sedimento en general fue deficiente en Mn con respecto a los valores reportados para la corteza terrestre en la mayoría de los núcleos. Los perfiles de concentración de Mn-tot en la mayoría de los núcleos presentaron máximos superficiales confirmando la conocida movilidad diagenética de este metal en los sedimentos (Figura 3.7). Estos

Tabla 3.6. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Mn en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DMnP) y su porcentaje de grado de reactividad (DMnR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:	202			206			227	225	216

Mn total (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	8.8	7.8	7.6	16.3	7.7	7.4	8.2	8.5	7.7
Desviación estándar	4.9	0.7	0.3	10.1	3.1	1.3	0.8	0.5	0.9
Valor máximo	24.6	10.3	8.0	53.2	19.8	13.5	9.4	9.0	8.4
Valor mínimo	6.6	6.6	6.9	10.3	6.3	6.7	4.9	7.7	3.8

Mn/Al x 10 ³ (razón molar)									
Valor promedio	3.83	2.93	3.35	7.13	3.02	3.26	3.78	3.72	4.21
Desviación estándar	1.94	0.43	0.14	5.07	1.3	0.51	0.46	0.29	0.56
Valor máximo	10.22	4.24	3.67	26.14	8.23	5.49	5.09	4.24	5.69
Valor mínimo	2.90	2.47	3.13	3.85	2.44	2.76	2.47	3.20	2.65

Mn HCl (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	2.1	1.3	1.0	12.0	2.5	1.6	1.7	1.1	1.5
Desviación estándar	0.7	1.0	0.2	10.6	3.9	1.5	1.0	0.2	0.7
Valor máximo	3.7	5.4	1.3	45.2	18.2	8.6	5.8	1.3	4.4
Valor mínimo	1.6	0.8	0.7	5.3	1.0	1.1	1.3	0.3	1.2

Mn pirita (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	0.13	0.07	0.11	1.07	0.11	0.16	0.07	0.09	0.10
Desviación estándar	0.07	0.04	0.02	2.02	0.03	0.05	0.02	0.04	0.03
Valor máximo	0.34	0.22	0.16	9.30	0.17	0.31	0.14	0.20	0.16
Valor mínimo	0.06	0.04	0.09	0.06	0.04	0.07	0.04	0.05	0.05

Mn reactivo (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	2.2	1.3	1.1	13	2.6	1.8	1.7	1.1	1.6
Desviación estándar	0.7	1.0	0.2	13	3.9	1.5	1.0	0.2	0.7
Valor máximo	4.1	5.6	1.4	55	18	8.7	5.9	1.4	4.5
Valor mínimo	1.7	0.8	0.9	5.4	1.0	1.3	1.3	0.4	1.2

DMnP (%)									
Valor promedio	6	6	11	6	6	10	4	8	6
Desviación estándar	2	2	3	4	2	4	1	4	2
Valor máximo	9	12	19	17	11	20	10	24	11
Valor mínimo	3	2	8	1	1	1	2	4	3

DMnR (%)									
Valor promedio	27	16	14	71	27	22	22	14	24
Desviación estándar	5	10	2	22	17	9	12	3	21
Valor máximo	40	54	17	100	93	65	62	18	100
Valor mínimo	17	11	12	51	14	18	16	4	16

n	19	25	15	23	19	24	22	31	22
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

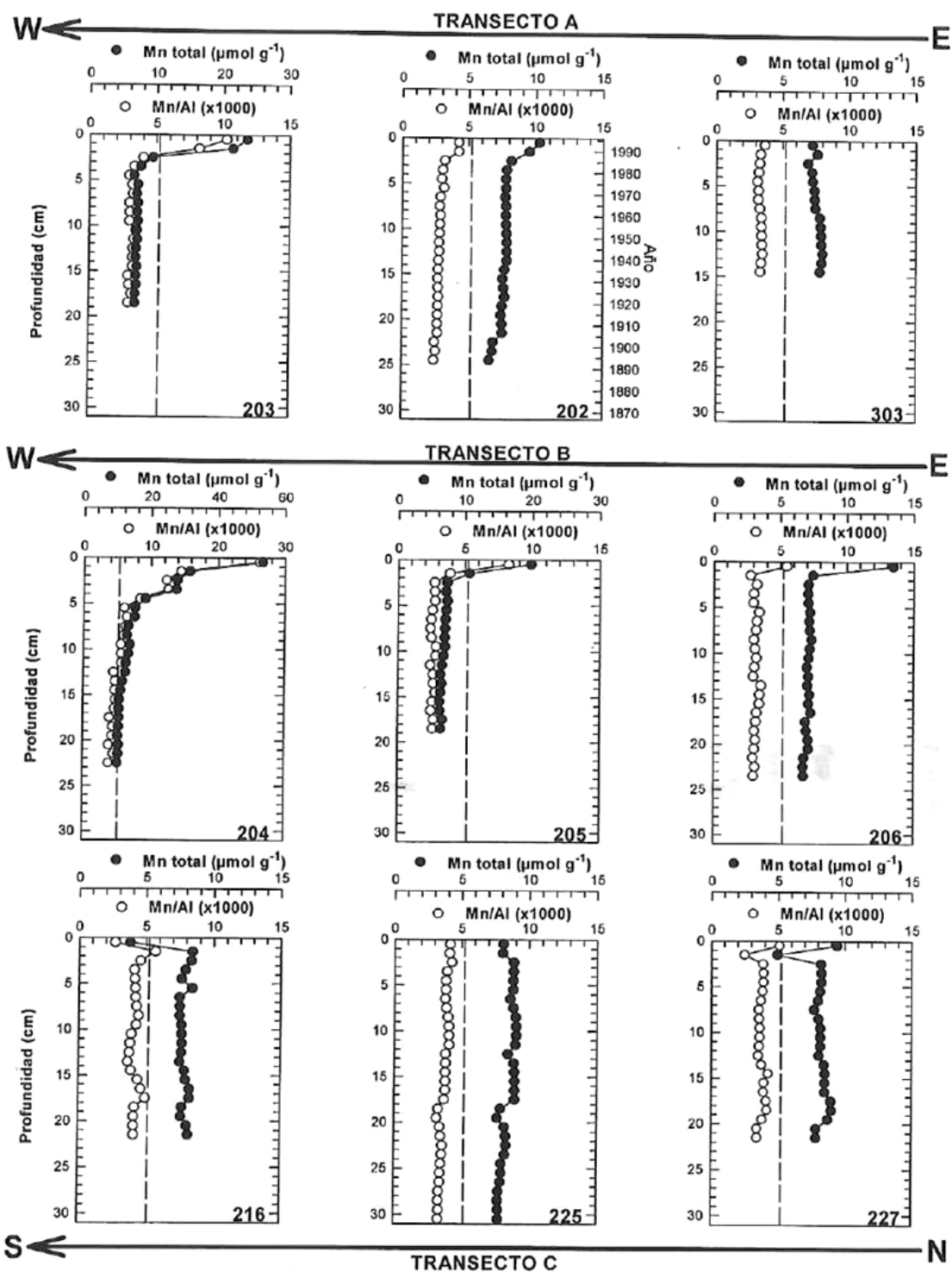


Figura 3.7. Concentraciones de Mn total (sobre la base de peso seco) y valores de Mn normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Mn/Al (5.22×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo del 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

misimos núcleos también presentaron la tendencia a disminuir sus concentraciones durante los primeros cinco centímetros de profundidad para después estabilizarse y conservar valores relativamente constantes que oscilaron entre los 7 y 8 $\mu\text{mol g}^{-1}$ hasta la parte final del núcleo, independientemente de su concentración en los primeros centímetros de profundidad. Por ejemplo, Mn-tot en Mtx-204 presentó valores del doble de concentración de los demás (obsérvese la diferencia en escala para este núcleo, Figura 3.7) y sin embargo, aproximadamente a los 5 cm de profundidad, alcanza el mismo valor que los demás. La razón molar de Mn/Al reportada por Turekian y Wedepohl (1961) para la corteza terrestre (5.22×10^{-3}) fue similar a las razones encontradas en la superficie de los núcleos de este estudio (línea punteada en la Figura 3.7). Sin embargo, el valor promedio calculado en este estudio para toda la zona fue de $(3.9 \pm 2.2) \times 10^{-3}$ ($n = 200$), valor ligeramente alejado del valor promedio de la corteza terrestre, pero todavía dentro de la incertidumbre introducida por la variabilidad de las mediciones.

Las concentraciones promedio de Mn en la fracción HCl (Mn-HCl) variaron de $12 \pm 11 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.96 \pm 0.16 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$), alcanzando un valor máximo de $45 \mu\text{mol g}^{-1}$ en Mtx-204 y uno mínimo de $0.27 \mu\text{mol g}^{-1}$ en Mtx-225 (Tabla 3.6). Con excepción de los núcleos Mtx-303 y 225, todos los perfiles de Mn-HCl mostraron comportamientos similares (Figura 3.8), presentando máximos cerca de la interfase sedimento-agua y con sus concentraciones disminuyendo gradualmente dentro de los primeros 3 cm, estabilizándose en valores cercanos a cero después de esta profundidad, para posteriormente permanecer con el mismo valor hasta el fondo del núcleo. Este comportamiento se hizo extensivo a Mtx-204, que presentó valores cercanos al doble de los observados en los otros sedimentos (Figura 3.8). Mtx-303 y 225 fueron los únicos núcleos que no mostraron el enriquecimiento superficial característicos de los demás sedimentos y cuyas concentraciones permanecieron relativamente constantes a lo largo de todo el núcleo. La presencia de los máximos superficiales de Mn-HCl, así como la baja concentración medida en prácticamente todos los núcleos, sugiere que el Mn asociado a esta fracción es movilizado diagenéticamente hacia las capas superiores (Böttcher y Thamdrup, 2001), en donde se oxida, precipita y concentra. Las concentraciones promedio de Mn en la fracción pirita (Mn-pir) fueron aproximadamente un orden de magnitud menores que las medidas en la fracción Mn-HCl (Tabla 3.6), con valores en el intervalo de $1.1 \pm 2.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.07 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), y valores máximos de $9.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204) y mínimos de $0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, 205, 227). Generalmente esta fracción presentó perfiles similares a los del Mn-HCl, aunque con mayor variabilidad en sus valores, posiblemente debido a la cercanía de las concentraciones con su límite de detección respectivo (Figura 3.8 y Tabla 2.3). En el caso particular de Mtx-204, sus niveles de Mn-pir fueron aproximadamente un orden de magnitud de las concentraciones medidas en los demás núcleos.

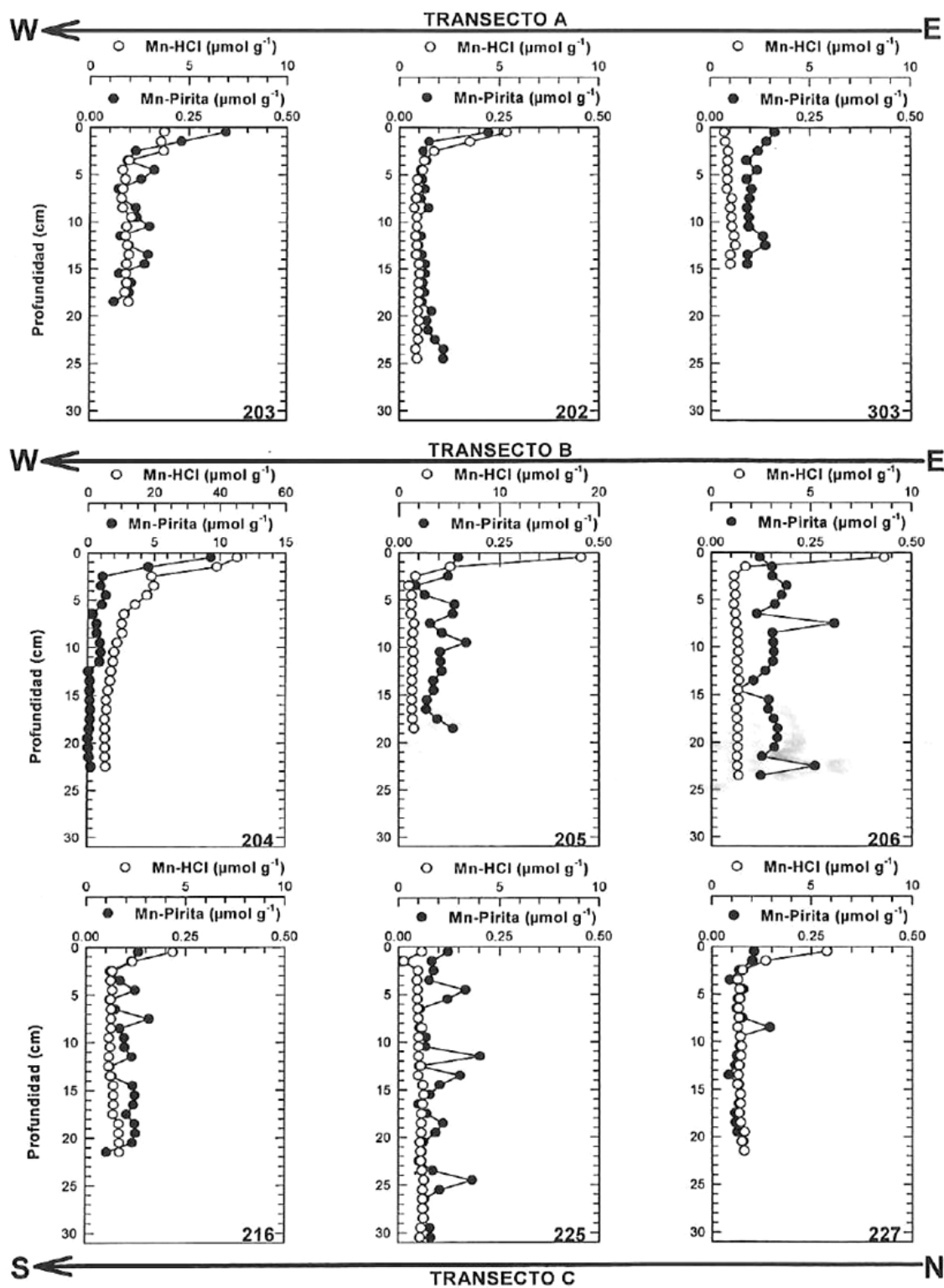


Figura 3.8. Concentraciones de Mn en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Metales traza de interés geoquímico (Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn)

Cadmio

El Cd total (Cd-tot) presentó valores promedio (Tabla 3.7) que fueron de $67 \pm 6 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $18 \pm 3 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-225, $n = 31$), con el máximo valor detectado en Mtx-202 (95 nmol g^{-1}) y el mínimo en Mtx-225 (11 nmol g^{-1}). De acuerdo a la Tabla 3.7, los núcleos de los transectos A y B fueron los que presentaron los mayores valores promedio de concentración, mientras que las estaciones que se encuentran en el transecto C y Mtx-202 tienden a tener concentraciones más bajas que el resto de los núcleos. Los perfiles de Cd-tot y Cd/Al fueron muy similares (Figura 3.9), indicando que, en general, los cambios en las concentraciones de este metal no fueron producidos por cambios en las tasas de depositación del material sedimentario. Sin embargo, la razón molar Cd/Al obtenida en este estudio, con un valor promedio global de $(1.9 \pm 0.8) \times 10^{-5}$ ($n = 200$), fue aproximadamente 21 veces mayor que la reportada por Turekian y Wedepohl (1961) para la corteza terrestre (9×10^{-7}), y 9.6 veces la reportada para los márgenes continentales del noroeste de EUA [$(2 \pm 1) \times 10^{-6}$] por Morford y Emerson (1999). Únicamente las concentraciones de los núcleos Mtx-203, Mtx-205 y Mtx-216 mostraron tendencias claras a aumentar con la profundidad, mientras que Mtx-204 y Mtx-225 exhibieron la tendencia opuesta (Figura 3.9). Los valores de Cd-tot en el resto de los núcleos permanecieron relativamente constantes, excepto en Mtx-202, el cual presentó un máximo subsuperficial entre los 7 y 8 cm de profundidad (Figura 3.9).

La fracción de Cd extraído con HCl (Cd-HCl) presentó valores promedio de $27 \pm 7 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $11 \pm 1 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$) con un valor máximo de 53 nmol g^{-1} en Mtx-204 y uno mínimo de 9 nmol g^{-1} en Mtx-227 y 225 (Tabla 3.7). Como se puede observar en la Figura 3.10, en general las concentraciones de Cd-HCl presentaron ligeros aumentos (Mtx-203, Mtx-205, Mtx-216, Mtx-303) o permanecieron esencialmente constantes (Mtx-202, Mtx-206, Mtx-225, Mtx-227) con la profundidad, con máximos ocasionales cerca de la interfase sedimento-agua en algunos núcleos (Mtx-202, Mtx-203, Mtx-205, Mtx-206). Tendencias similares a las del Cd-HCl también fueron observadas en el caso del Mn-HCl (Figura 3.8). Los niveles de Cd en la fracción pirita (Cd-pir) fueron aproximadamente un orden de magnitud menores que los valores encontrados en Cd-HCl, con sus concentraciones abarcando el intervalo de $3.5 \pm 0.4 \text{ nmol g}^{-1}$ a $0.4 \pm 0.2 \text{ nmol g}^{-1}$ para los núcleos Mtx-202 ($n = 25$) y 303 ($n = 15$), respectivamente (Tabla 3.7). El valor máximo fue encontrado en Mtx-204 (6.0 nmol g^{-1}), mientras que todos los núcleos, excepto Mtx-202, Mtx-203 y Mtx-205, presentaron valores mínimos que estuvieron por debajo del límite de detección (Tabla 2.3) para Cd-pir (Tabla 3.7 y Figura 3.10). En general, los perfiles de Cd-pir presentaron una gran variabilidad en los valores de sus concentraciones con respecto a la profundidad, con numerosos máximos y mínimos subsuperficiales, especialmente los núcleos del transecto B (Figura 3.10).

Tabla 3.7. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Cd en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DCdP) y su porcentaje de grado de reactividad (DCdR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto: Dirección: Núcleo: Transecto largo N→S:	A			B			C		
	W	→	E	W	→	E	N	→	S
	203	202	303	204	205	206	227	225	216
		202				206	227	225	216
Cd total (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	58	63	21	67	57	64	29	18	27
Desviación estándar	7	16	2	6	10	5	3	3	3
Valor máximo	70	95	23	76	78	80	33	24	32
Valor mínimo	43	18	18	53	44	55	24	11	20
Cd/Al x 10⁵ (razón molar)									
Valor promedio	2.5	2.3	0.9	2.8	2.2	2.8	1.3	0.8	1.5
Desviación estándar	0.4	0.6	0.1	0.4	0.4	0.3	0.1	0.2	0.2
Valor máximo	3.0	3.5	1.0	3.5	3.1	3.4	1.6	1.2	1.8
Valor mínimo	1.8	0.7	0.8	2.2	1.7	2.4	1.2	0.5	1.1
Cd HCl (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	23	23	11	27	19	21	12	12	12
Desviación estándar	3	3	1	7	4	1	1	1	1
Valor máximo	32	32	14	53	23	23	14	15	15
Valor mínimo	19	14	10	19	10	19	9	9	10
Cd pirita (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	1.7	3.5	0.4	3.1	2.5	1.6	0.8	0.8	1.4
Desviación estándar	0.4	0.4	0.2	1.8	1.0	0.9	0.4	0.4	0.6
Valor máximo	2.5	4.3	0.8	6.0	4.3	3.9	1.8	1.6	2.6
Valor mínimo	<0.59	2.7	<0.59	<0.59	<0.59	<0.59	<0.59	<0.59	<0.59
Cd reactivo (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	24	27	12	30	21	22	12	13	13
Desviación estándar	4	3	1	7	4	1	2	1	1
Valor máximo	35	34	14	57	27	25	16	15	15
Valor mínimo	20	17	10	23	11	19	10	10	12
DCdP (%)									
Valor promedio	6.9	13	3.5	11	12	7.0	6.5	6.0	11
Desviación estándar	1.2	2	1.6	6.2	4	3.6	2.8	3.2	5
Valor máximo	9.2	19	6.9	23	19	16	13	13	20
Valor mínimo	5.3	7.9	1.1	1.2	6.1	0.38	1.3	0.5	3.0
DCdR (%)									
Valor promedio	43	48	55	44	37	35	42	74	49
Desviación estándar	9.0	26	6.1	8.0	4.9	3.2	3.9	16	4.6
Valor máximo	68	100	71	76	45	42	53	100	59
Valor mínimo	34	26	46	35	25	29	35	45	40
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

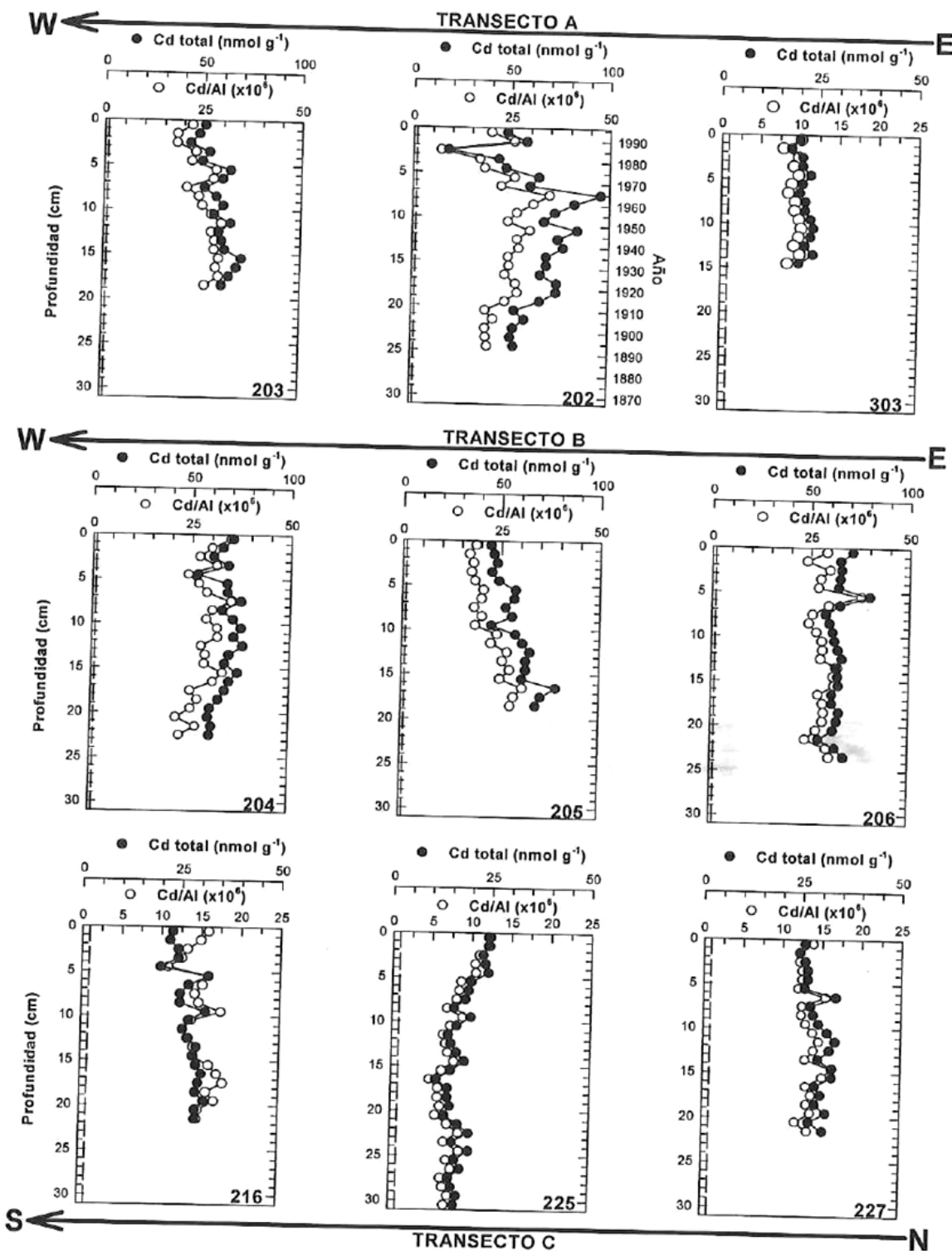


Figura 3.9. Concentraciones de Cd total (sobre la base de peso seco) y valores de Cd normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Cd/Al (0.9×10^{-6}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

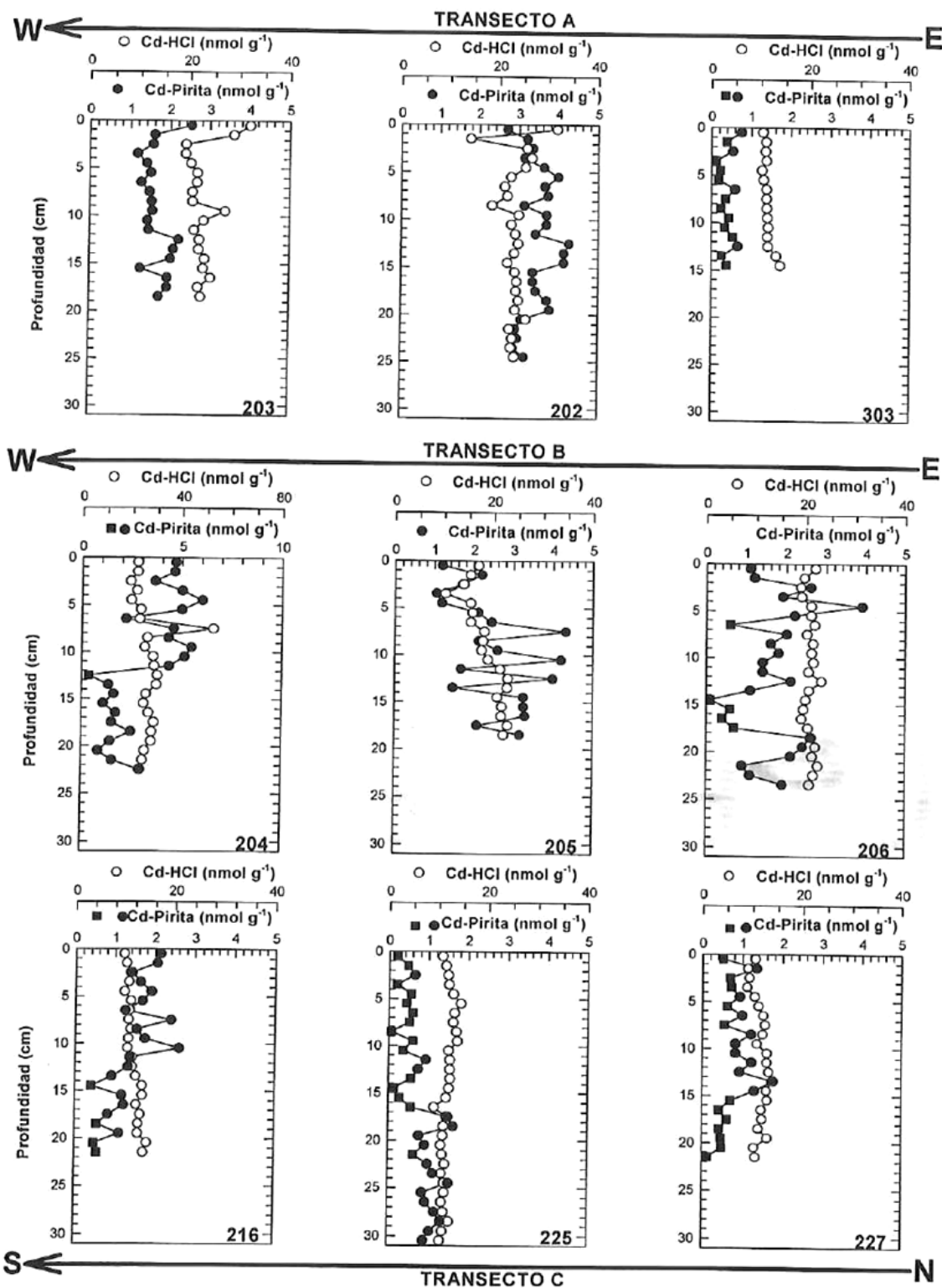


Figura 3.10. Concentraciones de Cd en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se enontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Cobalto

El Co total (Co-tot) presentó valores promedio que estuvieron en el intervalo de $0.65 \pm 0.07 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-227, $n = 22$) a $0.21 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), con un máximo de $0.87 \mu\text{mol g}^{-1}$ detectado en el núcleo Mtx-227, y un mínimo de $0.19 \mu\text{mol g}^{-1}$ en Mtx-202 (Tabla 3.8). Los perfiles de Co/Al mostraron esencialmente los mismos perfiles que los del Co-tot (Figura 3.11), lo cual sugiere que los cambios observados en las concentraciones de este metal no fueron producidos por cambios en los aportes del material sedimentario. Sin embargo, la relación molar Co/Al de $(2.0 \pm 0.7) \times 10^{-4}$ obtenida en este estudio ($n = 200$) fue aproximadamente 1.8 y 1.7 veces mayor que el promedio reportado para la corteza terrestre (1.1×10^{-4} ; Turekian y Wedepohl, 1961) y para sedimentos contaminados de la costa oeste de EUA [$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-4}$; Bertine y Goldberg, 1977], respectivamente; es decir que fueron ligera, pero no excesivamente, más elevados. En general se puede decir que los perfiles de Co-tot mostrados en la Figura 3.11 muestran concentraciones relativamente constantes o que tienden a aumentar ligeramente con la profundidad, excepto en el caso del núcleo Mtx-204, el cual muestra valores decrecientes durante los primeros 7 cm, después de los cuales sus concentraciones comienzan a incrementarse de manera más o menos gradual (Figura 3.11). Las concentraciones promedio de Co en la fracción HCl (Co-HCl) presentaron valores que variaron de $0.16 \pm 0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.042 \pm 0.006 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202; $n = 25$), con un valor máximo de $0.34 \mu\text{mol g}^{-1}$ y un mínimo de $0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ encontrados en el primer y segundo núcleos, respectivamente (Tabla 3.8). Típicamente, las concentraciones de Co-HCl presentaron máximos superficiales o subsuperficiales (núcleo Mtx-204 únicamente), las cuales decrecieron de manera gradual durante los primeros 4 cm de profundidad (Figura 3.12), de manera similar al comportamiento observado en los oxihidróxidos de Fe (Figura 3.5). Únicamente los núcleos Mtx-303, 216 y 225 no presentaron enriquecimientos superficiales y sus concentraciones permanecieron esencialmente constantes con la profundidad.

Las concentraciones de Co en la fracción pirita (Co-pirita; Tabla 3.8) fueron aproximadamente la mitad de los valores encontrados en Co-HCl, con promedios que abarcaron las concentraciones $0.085 \pm 0.049 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.011 \pm 0.004 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$). El valor máximo encontrado fue de $0.19 \mu\text{mol g}^{-1}$ en Mtx-204 y valores mínimos que estuvieron por debajo del límite de detección (Tabla 2.3) en los núcleos Mtx-225 y 303. Al igual que en el caso del Co-tot, en general se puede decir que los perfiles de Co-pir mostrados en la Figura 3.12 muestran concentraciones un poco variables pero que, en promedio permanecen constantes o que tienden a aumentar ligeramente con la profundidad, excepto en el caso del núcleo Mtx-204, el cual muestra valores decrecientes conforme aumenta la profundidad, con varios máximos y mínimos subsuperficiales.

Tabla 3.8. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Co en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DCoP) y su porcentaje de grado de reactividad (DCoR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:	202			206			227	225	216
Co total (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	0.35	0.21	0.61	0.49	0.47	0.40	0.65	0.56	0.42
Desviación estándar	0.05	0.01	0.03	0.09	0.08	0.07	0.07	0.05	0.05
Valor máximo	0.42	0.24	0.67	0.64	0.59	0.53	0.87	0.62	0.56
Valor mínimo	0.26	0.19	0.53	0.33	0.37	0.30	0.58	0.42	0.33
Co/Al x 10 ⁴ (razón molar)									
Valor promedio	1.53	0.79	2.69	2.09	1.82	1.77	2.99	2.47	2.28
Desviación estándar	0.22	0.06	0.10	0.44	0.37	0.32	0.27	0.14	0.28
Valor máximo	1.93	0.89	2.88	2.76	2.45	2.33	3.87	2.66	2.80
Valor mínimo	1.10	0.69	2.49	1.40	1.31	1.30	2.59	2.14	1.80
Co HCl (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	0.089	0.042	0.076	0.158	0.091	0.082	0.104	0.090	0.095
Desviación estándar	0.025	0.006	0.003	0.056	0.014	0.009	0.009	0.006	0.008
Valor máximo	0.165	0.062	0.080	0.337	0.110	0.108	0.126	0.104	0.109
Valor mínimo	0.057	0.028	0.072	0.108	0.057	0.069	0.092	0.077	0.087
Co pirita (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	0.031	0.021	0.011	0.085	0.032	0.034	0.014	0.014	0.021
Desviación estándar	0.007	0.005	0.004	0.049	0.010	0.012	0.003	0.006	0.008
Valor máximo	0.049	0.032	0.018	0.19	0.056	0.064	0.022	0.025	0.037
Valor mínimo	0.021	0.012	<0.006	0.027	0.020	0.016	0.008	<0.006	0.011
Co reactivo (μmolg ⁻¹)									
Valor promedio	0.12	0.06	0.09	0.24	0.12	0.12	0.12	0.10	0.12
Desviación estándar	0.02	0.01	0.00	0.09	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Valor máximo	0.19	0.09	0.10	0.46	0.16	0.14	0.14	0.12	0.13
Valor mínimo	0.09	0.04	0.08	0.14	0.08	0.09	0.11	0.08	0.10
DCoP (%)									
Valor promedio	27	33	13	33	26	29	12	13	18
Desviación estándar	7	4	4	11	5	8	3	5	6
Valor máximo	38	40	19	50	37	44	17	22	30
Valor mínimo	11	24	7	17	18	17	6	7	11
DCoR (%)									
Valor promedio	35	30	14	52	27	30	18	18	28
Desviación estándar	6.3	5.4	1.0	20	5.2	6.5	2.1	1.8	3.0
Valor máximo	50	45	16	88	40	46	23	23	32
Valor mínimo	23	21	13	24	20	19	14	15	22
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

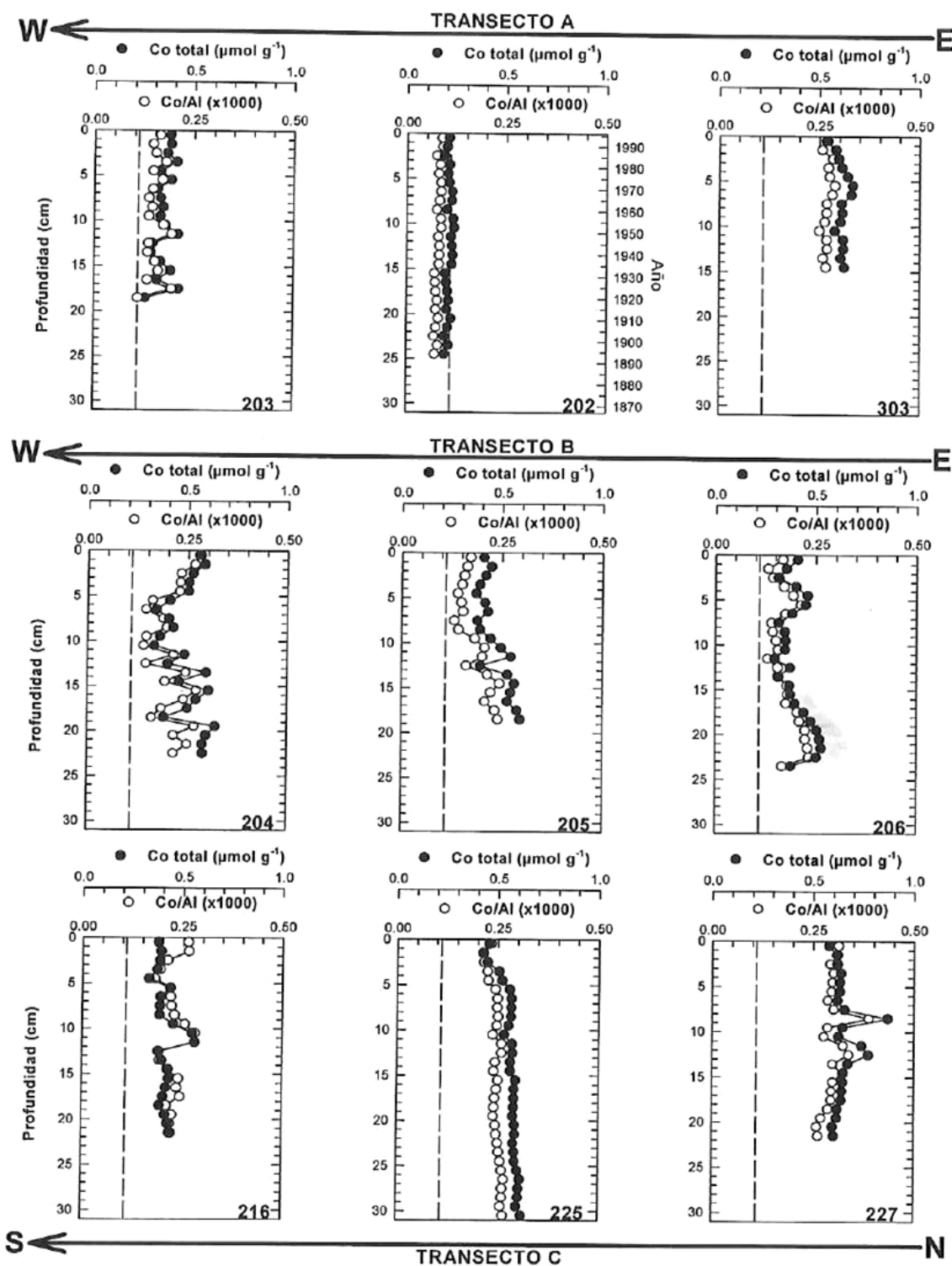


Figura 3.11. Concentraciones de Co total (sobre la base de peso seco) y valores de Co normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Co/Al (0.11×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Cromo

Los valores promedio de la concentración total del Cr (Tabla 3.9) estuvieron en el intervalo de $2.3 \pm 1.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-227, $n = 22$) a $1.5 \pm 0.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$), con los valores más elevados en Mtx-227 ($5.1 \mu\text{mol g}^{-1}$) y los más bajos en Mtx-225 y Mtx-216 ($0.9 \mu\text{mol g}^{-1}$). Al igual que con los elementos anteriores, el Cr normalizado con Al presentó perfiles semejantes a los obtenidos con Cr-tot (Figura 3.13), indicando que los cambios observados con la profundidad no son producidos por cambios en los aportes del material sedimentario, sino que son probablemente el producto de procesos biogeoquímicos. El valor promedio de $(7.8 \pm 2.3) \times 10^{-4}$ ($n = 200$) para la relación molar Cr/Al obtenido en este estudio es similar al valor promedio de 5.8×10^{-4} obtenido para la corteza terrestre por Turekian y Wedepohl (1961), sugiriendo que el Cr no se encuentra particularmente enriquecido en los sedimentos examinados en este estudio. En general, las concentraciones totales de Cr permanecieron relativamente constantes o aumentaron ligeramente con la profundidad. En el caso de algunos núcleos, este incremento fue particularmente notorio durante los primeros 5 a 10 cm, con algunos máximos subsuperficiales particularmente notorios en Mtx-202, 225 y 227.

El Cr extraído con HCl (Cr-HCl) obtuvo promedios de concentración en los núcleos que fueron desde $0.24 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$) hasta $0.11 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-216-, $n = 22$), con valores máximos y mínimos de 0.28 y $0.05 \mu\text{mol g}^{-1}$ encontrados en Mtx-202 y 216, respectivamente (Tabla 3.9). Los perfiles de concentración de Cr-HCl no presentaron una tendencia clara ni en la superficie ni a lo largo de los núcleos (Figura 3.14). No obstante, se observó que los núcleos Mtx-204 y 216 decrecieron su concentración gradualmente con la profundidad, con máximos y mínimos subsuperficiales en este último, mientras que Mtx-205 y 225 presentaron la tendencia contraria (Figura 3.14). Los demás núcleos en general mantuvieron concentraciones relativamente constantes a todo lo largo de su longitud, particularmente Mtx-227, el cual presentó un perfil con concentraciones prácticamente constantes ($0.20 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$, $n = 22$) a todo lo largo del núcleo (Figura 3.14).

Las concentraciones promedio de Cr en la fracción pirita (Cr-pir) correspondieron a aproximadamente la mitad de los valores medidos para Cr-HCl (Figura 3.14). Estas concentraciones abarcaron desde $0.13 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$) hasta $0.039 \pm 0.014 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-203, $n = 19$) observándose el valor máximo ($0.21 \mu\text{mol g}^{-1}$) y mínimo ($<0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$) en Mtx 204 (Tabla 3.9). Prácticamente todos los perfiles de Cr-pirita, con excepción de Mtx-204 y 216, presentaron fundamentalmente tendencias similares a las encontradas en la fracción Cr-HCl, con algunas diferencias que pueden ser localizadas en los primeros centímetros de la mayoría de los núcleos, así como valores de concentración variables en las porciones medias de los núcleos Mtx-202 y 205 (Figura 3.14). De todos los núcleos analizados, Mtx-204 fue el que presentó la mayor variabilidad en sus concentraciones de Cr-pir, a diferencia de las concentraciones de Cr-HCl para este mismo núcleo, que fueron mucho más constantes. El comportamiento opuesto fue observado en Mtx-216 (Figura 3.14).

Tabla 3.9. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Cr en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DCrP) y su porcentaje de grado de reactividad (DCrR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Cr total ($\mu\text{mol g}^{-1}$)									
Valor promedio	1.6	1.7	1.7	1.5	1.6	1.6	2.3	1.9	1.8
Desviación estándar	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	1.0	0.6	0.3
Valor máximo	1.8	2.5	1.9	1.7	1.7	1.8	5.1	3.8	2.3
Valor mínimo	1.5	1.2	1.0	1.2	1.5	1.4	1.0	0.9	0.9
Cr/Al $\times 10^4$ (razón molar)									
Valor promedio	7.09	6.49	7.30	6.42	6.22	7.14	10.72	8.49	9.51
Desviación estándar	0.62	0.93	1.12	0.61	0.58	0.66	4.06	2.51	1.46
Valor máximo	8.17	9.05	8.48	7.55	7.31	8.39	22.17	16.16	1.18
Valor mínimo	5.93	5.05	4.51	5.35	5.15	5.51	5.23	4.36	6.57
Cr HCl ($\mu\text{mol g}^{-1}$)									
Valor promedio	0.24	0.24	0.18	0.16	0.18	0.21	0.20	0.22	0.11
Desviación estándar	0.02	0.03	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03
Valor máximo	0.28	0.28	0.19	0.19	0.22	0.23	0.23	0.27	0.16
Valor mínimo	0.20	0.15	0.15	0.13	0.09	0.16	0.18	0.18	0.05
Cr pirita ($\mu\text{mol g}^{-1}$)									
Valor promedio	0.039	0.127	0.070	0.084	0.070	0.086	0.075	0.102	0.076
Desviación estándar	0.014	0.030	0.005	0.055	0.031	0.015	0.009	0.012	0.010
Valor máximo	0.082	0.202	0.077	0.208	0.153	0.113	0.094	0.121	0.091
Valor mínimo	0.022	0.083	0.063	<0.006	0.029	0.049	0.046	0.078	0.057
Cr reactivo ($\mu\text{mol g}^{-1}$)									
Valor promedio	0.28	0.36	0.25	0.24	0.25	0.29	0.28	0.31	0.18
Desviación estándar	0.03	0.04	0.01	0.06	0.06	0.02	0.02	0.03	0.04
Valor máximo	0.36	0.43	0.26	0.38	0.35	0.32	0.32	0.36	0.24
Valor mínimo	0.23	0.25	0.22	0.15	0.12	0.24	0.23	0.26	0.12
DCrP (%)									
Valor promedio	14	35	28	31	28	29	27	31	42
Desviación estándar	3	6	2	14	6	4	3	3	7
Valor máximo	23	47	33	55	45	36	34	37	57
Valor mínimo	8.1	24	25	7.6	20	20	20	26	33
DCrR (%)									
Valor promedio	17	21	15	16	16	18	13	18	11
Desviación estándar	2.0	3.8	2.8	4.9	3.6	1.7	4.1	5.8	4.2
Valor máximo	23	30	23	27	23	21	24	34	26
Valor mínimo	14	13	13	10	8.1	14	5.8	7.0	5.4
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

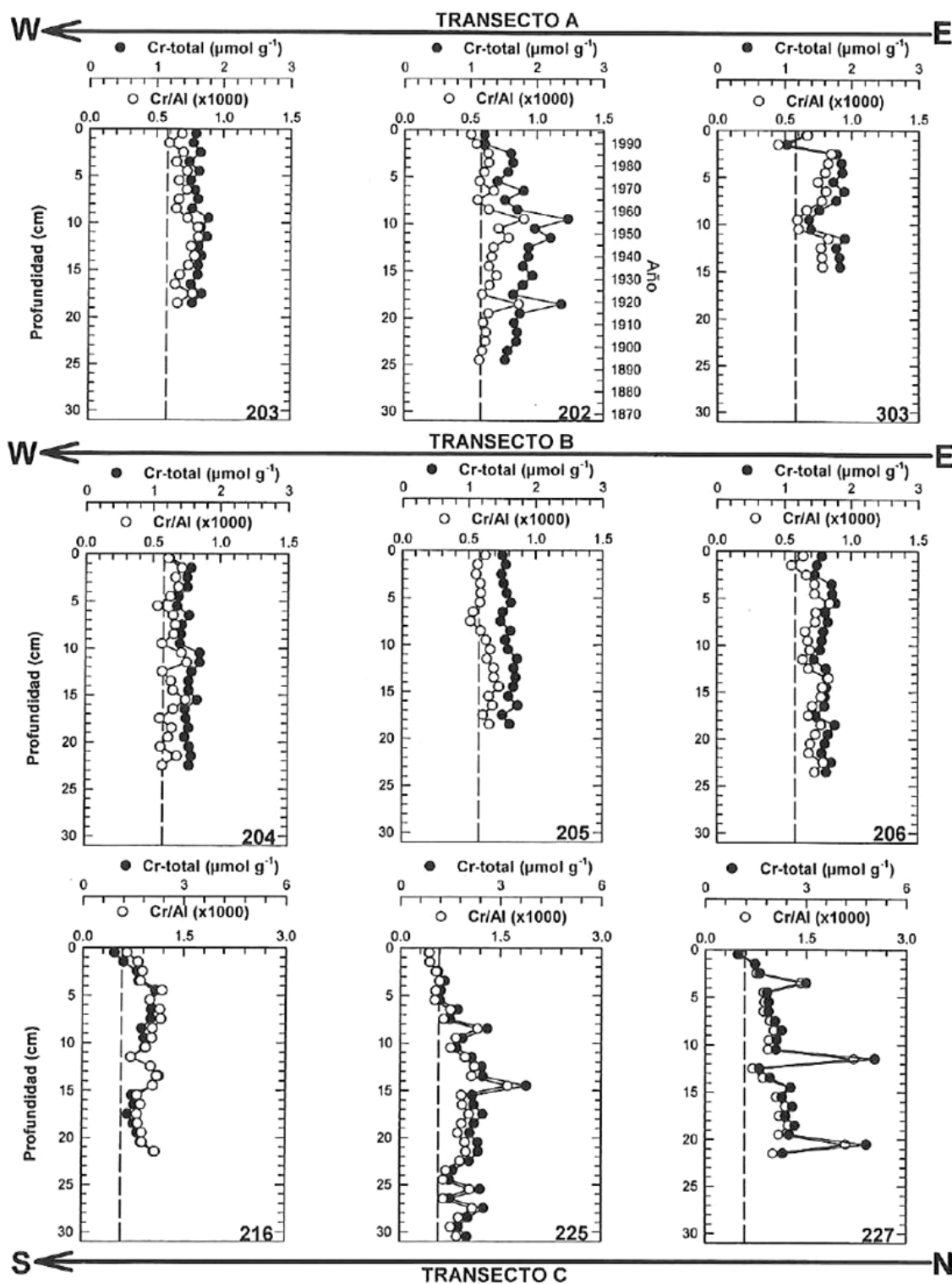


Figura 3.13. Concentraciones de Cr total (sobre la base de peso seco) y valores de Cr normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Cr/Al (0.58×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

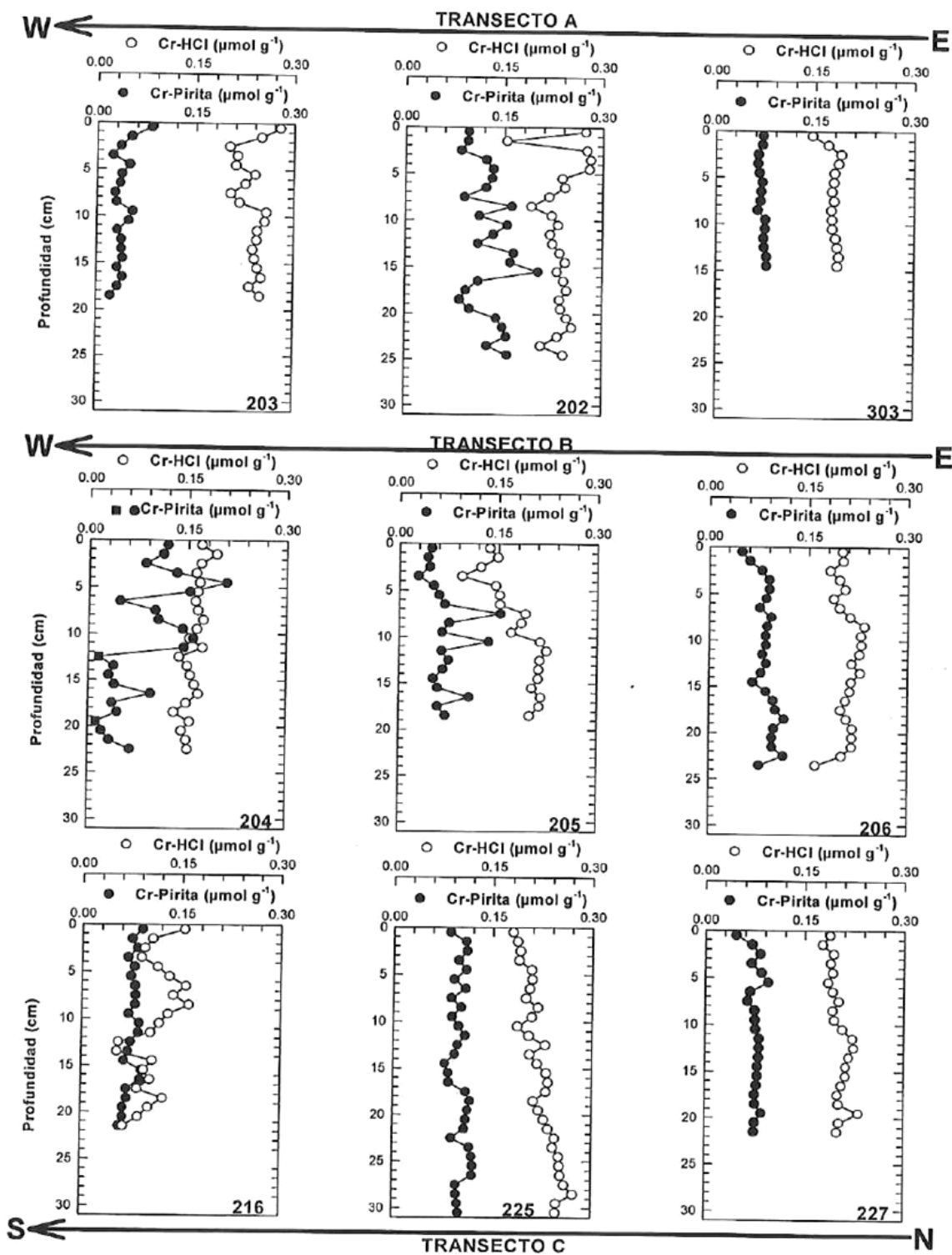


Figura 3.14. Concentraciones de Cr en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se encontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Cobre

La concentración total de Cu tuvo valores promedio que variaron de $0.91 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.36 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$), con valores máximos y mínimos de 0.99 y $0.31 \mu\text{mol g}^{-1}$ en los núcleos Mtx-204 y Mtx-303, respectivamente (Tabla 3.10). En general se observó que los perfiles de Cu-tot fueron semejantes a los obtenidos de su normalización con Al (Figura 3.15), sugiriendo que los cambios en los valores de Cu-tot aparentemente no son producidos por cambios en los aportes del material sedimentario. El valor de 2.4×10^{-4} para la razón molar Cu/Al reportada por Turekian y Wedepohl (1961) es muy parecida al valor global de $(3.0 \pm 0.7) \times 10^{-4}$ ($n = 200$) obtenido en este estudio, como también se puede apreciar en la Figura 3.15. Los núcleos que mostraron las mayores diferencias en las razones Cu/Al fueron Mtx-204 y los localizados en la parte sur del transecto C (Figura 3.15 y Tabla 3.10). En general, el Cu-tot mantuvo valores aproximadamente constantes con la profundidad, como se puede apreciar en la Figura 3.15, con máximos y mínimos observados en los primeros centímetros de profundidad en Mtx-303, 216 y 225. Sin embargo, las concentraciones de Cu-tot en los núcleos Mtx-203, 204, 206 y 225 tendieron a disminuir con la profundidad del sedimento. El único núcleo que mostró un perfil diferente fue Mtx-205, el cual presentó una disminución gradual de sus concentraciones con la profundidad en los primeros ocho centímetros, para enseguida incrementar su valor a casi el doble (0.4 a $0.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) en los siguientes 4 cm, después de los cuales se mantuvo más o menos constante hasta el final del núcleo (Figura 3.15).

Como se puede apreciar en la Tabla 3.10, las concentraciones de Cu en la fracción HCl (Cu-HCl) presentaron valores promedio en el intervalo comprendido entre $0.40 \pm 0.08 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) y $0.071 \pm 0.004 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$), con valores máximos de $0.65 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204) y mínimos de $0.05 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202). Como muestra la Figura 3.16, las concentraciones de Cu-HCl tendieron a disminuir durante los primeros 3 a 5 cm de profundidad, después de los cuales se presentó un incremento gradual que se mantuvo hasta alrededor de los 10-13 cm, para finalmente estabilizarse y luego mantener sus concentraciones constantes hasta el fondo del núcleo. Únicamente Mtx-303 mantuvo sus valores aproximadamente constantes a lo largo de todo el núcleo, mientras que Mtx-216 y 225 incrementaron sus concentraciones con la profundidad del sedimento (Figura 3.16).

La fracción digerida con HNO_3 (Cu-pir), como se puede ver en la Tabla 3.10, obtuvo valores promedio de concentración en el intervalo de $0.30 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$) a $0.078 \pm 0.007 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$), con concentraciones máximas de $0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202) y mínimas de $0.058 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204). Las concentraciones de Cu-pir en general decrecieron con la profundidad, formando imágenes especulares con los perfiles de Cu-HCl (Figura 3.16), principalmente en los primeros centímetros de los núcleos Mtx-202, 204, 206 y 227. El único núcleo cuyas concentraciones permanecieron constantes a lo largo de todo el sedimento fue Mtx-303.

Tabla 3.10. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Cu en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DCuP) y su porcentaje de grado de reactividad (DCuR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Cu total (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.68	0.73	0.36	0.91	0.57	0.57	0.76	0.69	0.71
Desviación estándar	0.05	0.02	0.02	0.04	0.12	0.04	0.04	0.05	0.04
Valor máximo	0.75	0.75	0.40	0.99	0.73	0.65	0.81	0.79	0.80
Valor mínimo	0.61	0.69	0.31	0.84	0.42	0.52	0.69	0.59	0.62
Cu/Al x 10^4 (razón molar)									
Valor promedio	2.98	2.72	1.57	3.87	2.24	2.53	3.48	3.02	3.90
Desviación estándar	0.22	0.17	0.10	0.43	0.57	0.18	0.23	0.29	0.36
Valor máximo	3.25	3.25	1.91	4.68	3.09	2.92	3.79	4.03	4.70
Valor mínimo	2.55	2.54	2.54	3.05	1.47	2.25	3.16	2.56	3.46
Cu HCl (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.24	0.13	0.07	0.40	0.19	0.15	0.17	0.14	0.17
Desviación estándar	0.05	0.03	0.00	0.08	0.07	0.03	0.03	0.02	0.03
Valor máximo	0.32	0.18	0.08	0.65	0.27	0.20	0.20	0.17	0.21
Valor mínimo	0.14	0.05	0.06	0.29	0.08	0.08	0.09	0.08	0.12
Cu pirita (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.24	0.30	0.08	0.16	0.16	0.16	0.18	0.14	0.14
Desviación estándar	0.04	0.04	0.01	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
Valor máximo	0.30	0.39	0.09	0.21	0.20	0.21	0.26	0.17	0.17
Valor mínimo	0.18	0.25	0.07	0.06	0.13	0.11	0.13	0.10	0.11
Cu reactivo (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.48	0.43	0.15	0.56	0.34	0.31	0.35	0.27	0.30
Desviación estándar	0.06	0.02	0.01	0.06	0.07	0.03	0.04	0.02	0.02
Valor máximo	0.62	0.47	0.16	0.74	0.45	0.37	0.43	0.29	0.35
Valor mínimo	0.41	0.41	0.13	0.48	0.20	0.25	0.26	0.23	0.25
DCuP (%)									
Valor promedio	50	70	52	29	48	52	52	51	45
Desviación estándar	8	8	2	7	10	8	7	7	6
Valor máximo	66	89	56	39	66	72	73	69	57
Valor mínimo	40	59	49	9	37	41	46	42	36
DCuR (%)									
Valor promedio	71	60	42	62	60	55	46	39	43
Desviación estándar	8	2	2	6	7	7	4	5	3
Valor máximo	84	64	46	77	79	67	57	49	49
Valor mínimo	56	55	37	53	45	43	37	31	36
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

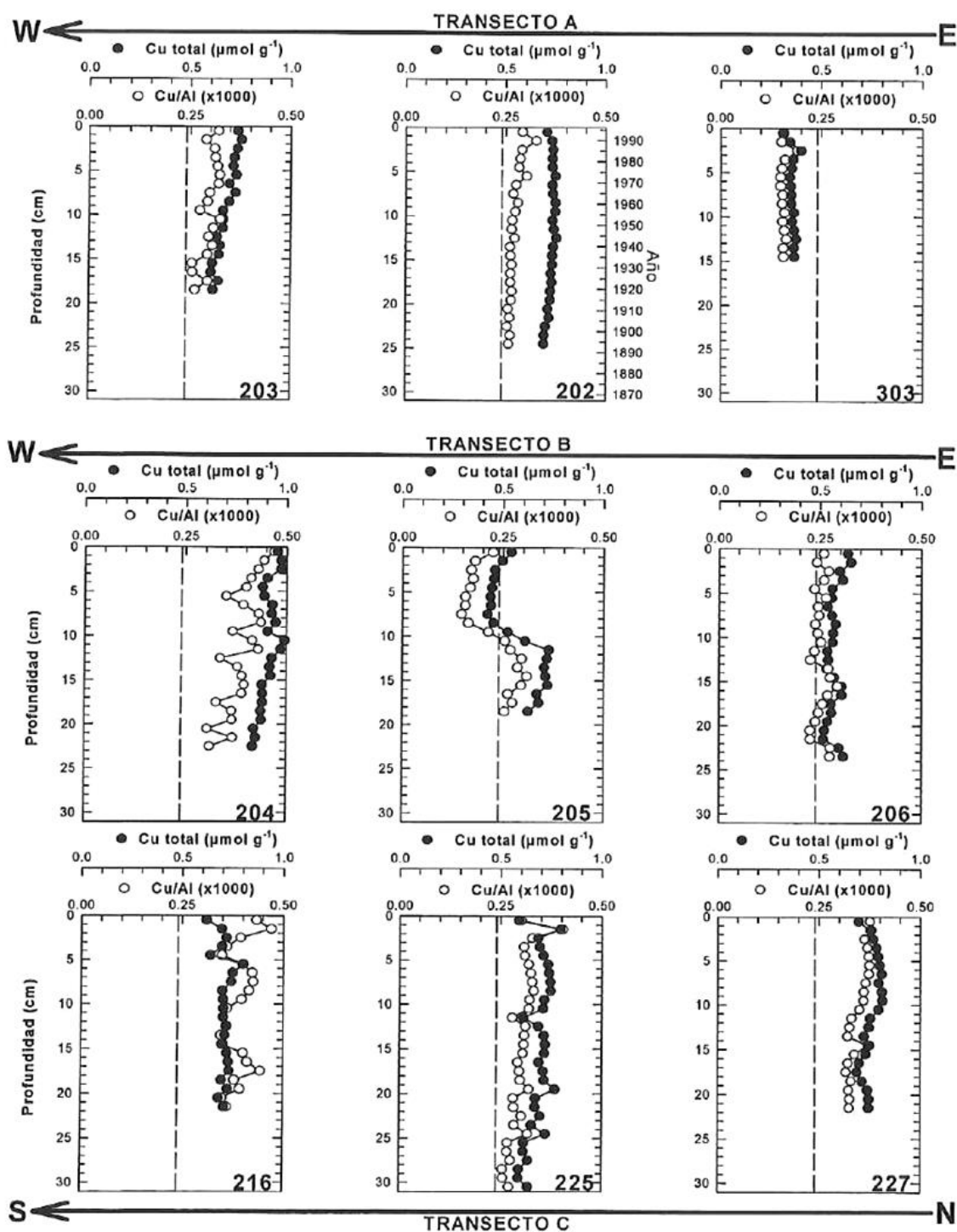


Figura 3.15. Concentraciones de Cu total (sobre la base de peso seco) y valores de Cu normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Cu/Al (0.24×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

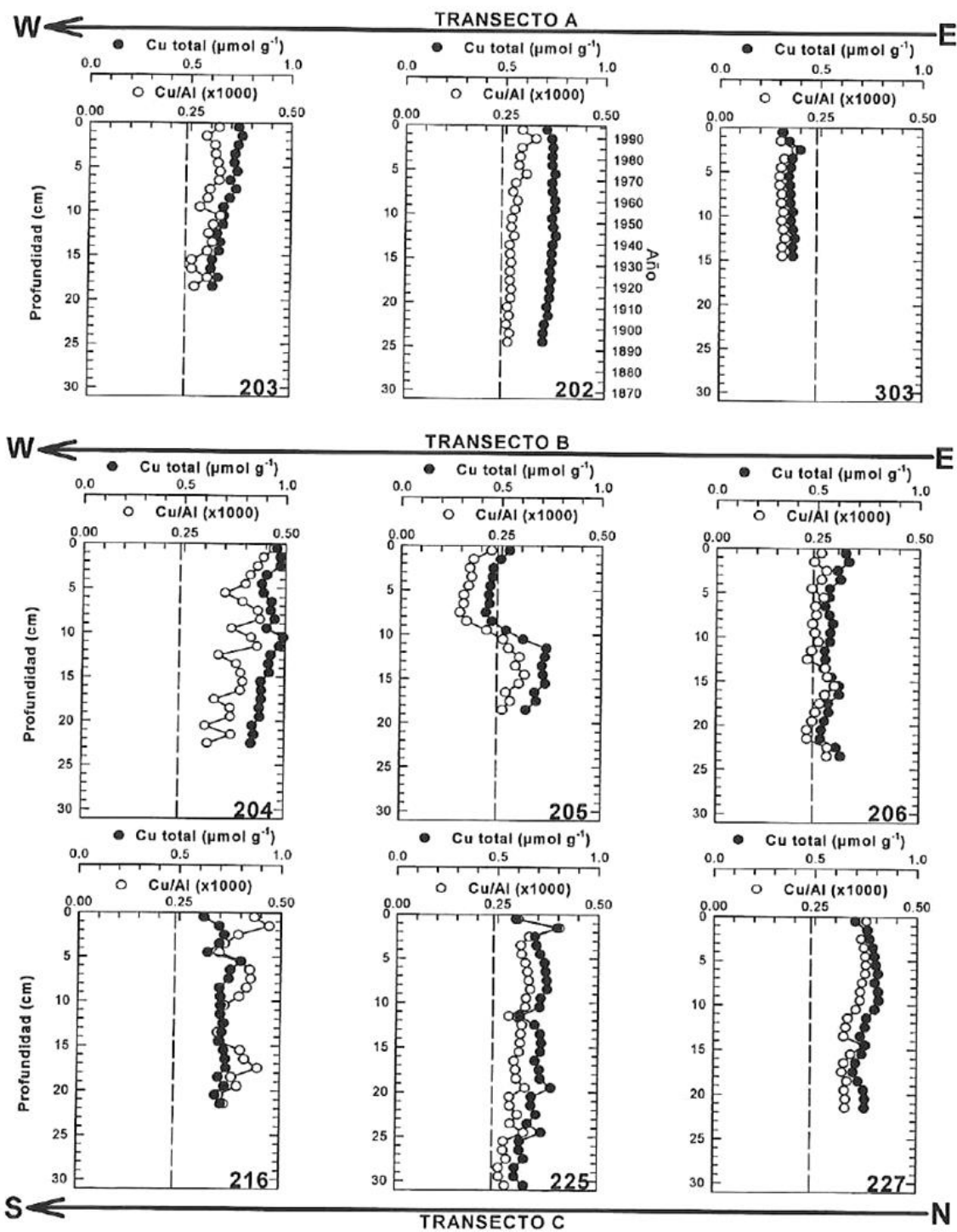


Figura 3.15. Concentraciones de Cu total (sobre la base de peso seco) y valores de Cu normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Cu/Al (0.24×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

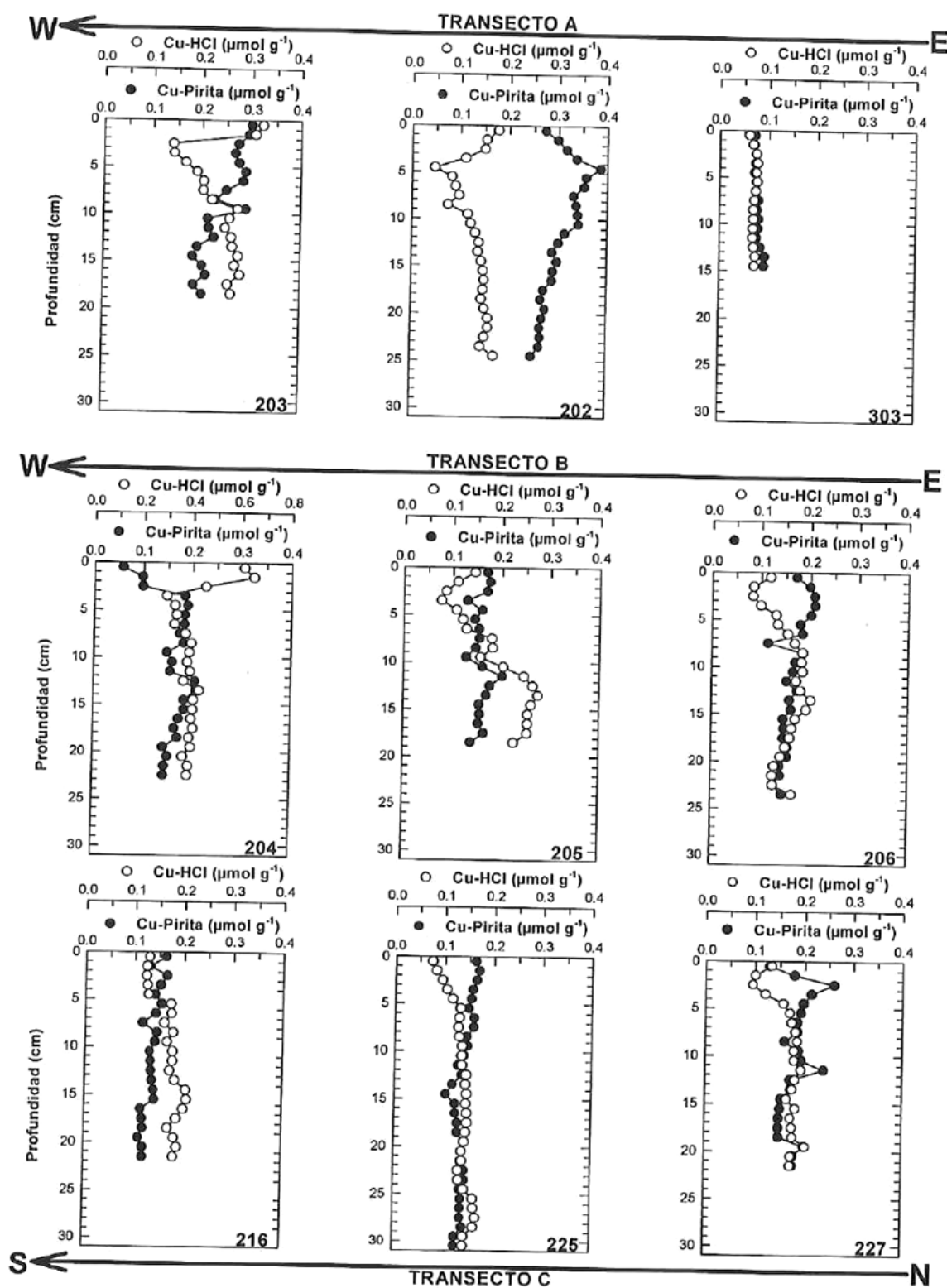


Figura 3.16. Concentraciones de Cu en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Níquel

Las concentraciones promedio Ni total (Ni-tot) variaron de $2.0 \pm 0.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.86 \pm 0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), con valores máximos de $2.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ en Mtx-204 y mínimos de $0.75 \mu\text{mol g}^{-1}$ en Mtx-202 (Tabla 3.11). Los perfiles de Ni-tot mostraron tendencias similares cuando se normalizaron sus valores con Al (Figura 3.17), lo cual sugiere que los cambios observados en las concentraciones de este metal no fueron producidos por cambios en los aportes de arcillas. Como se puede observar en la Figura 3.17, en la mayoría de los núcleos analizados el valor promedio de 3.9×10^{-4} para la corteza terrestre correspondiente a la razón Ni/Al reportada por Turekian y Wedepohl (1961) coincide con las razones de la mayor parte de los núcleos analizados en este estudio (Tabla 3.11). De hecho, el promedio global de $(5.3 \pm 1.6) \times 10^{-4}$ para la razón Ni/Al obtenida es este trabajo equivale a únicamente 1.4 veces la reportada para la corteza terrestre. Las concentraciones de Ni-tot no presentaron grandes variaciones a lo largo de los núcleos y en general permanecieron relativamente constantes con la profundidad (Figura 3.17).

Las concentraciones de la fracción HCl (Ni-HCl), como se puede ver en la Tabla 3.11, variaron de $1.1 \pm 0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.18 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$), con valores máximos de $1.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204) y mínimos de $0.15 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303). Las concentraciones de Ni-HCl generalmente permanecieron constantes (núcleos Mtx-216 y 225) o decrecieron con la profundidad del sedimento, excepto el núcleo Mtx-205, el cual mostró un ligero incremento en sus valores (Figura 3.18).

El Ni en la fracción HNO_3 (Ni-pir) presentó valores promedio (Tabla 3.11) en el intervalo de $0.17 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$) a $0.07 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$), observándose el valor más alto en Mtx-227 ($0.22 \mu\text{mol g}^{-1}$) y el más bajo en Mtx-303 ($0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$). Las concentraciones de Ni-pir representaron aproximadamente la mitad de las medidas en la fracción HCl; sin embargo, el Ni en la fracción pirita fue uno de los pocos metales que presentó la tendencia a aumentar con la profundidad en la mayoría de los núcleos, excepto en Mtx-203 y 204, en los cuales las concentraciones de Ni-pir fluctuaron alrededor de un valor constante (Figura 3.18).

Zinc

Las concentraciones promedio de Zn total (Zn-tot) en los núcleos variaron de $2.86 \pm 0.09 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $1.71 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$), con valores máximos en Mtx-204 de $3.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ y mínimos en Mtx-205 de $1.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla 3.12). Los perfiles de Zn-tot mostraron tendencias similares cuando se normalizaron sus valores con Al (Figura 3.19), excepto tal vez el núcleo 216, lo cual sugiere que los cambios observados en las concentraciones de este metal en la casi totalidad de los núcleos no fueron producidos por cambios en los aportes del material sedimentario. La razón molar Zn/Al equivalente a $(9.5 \pm 2.1) \times 10^{-4}$, calculada de manera global en este

Tabla 3.11. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Ni en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DNiP) y su porcentaje de grado de reactividad (DNiR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:	202					206	227	225	216
Ni total (μmolg^{-1})									
Valor promedio	1.3	0.9	1.1	2.0	1.1	1.0	1.3	1.1	1.3
Desviación estándar	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Valor máximo	1.5	1.0	1.3	2.6	1.4	1.1	1.4	1.3	1.6
Valor mínimo	1.1	0.8	0.8	1.8	0.9	0.8	0.9	0.9	1.0
Ni/Al $\times 10^4$ (razón molar)									
Valor promedio	5.60	3.20	4.92	8.43	4.27	4.34	5.82	4.80	6.89
Desviación estándar	0.59	0.16	0.39	1.17	0.72	0.47	0.54	0.50	0.69
Valor máximo	6.51	3.80	5.58	12.60	5.42	5.29	6.57	5.63	8.33
Valor mínimo	4.75	2.95	4.27	6.79	3.12	3.32	4.60	3.90	5.07
Ni HCl (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.52	0.34	0.18	1.1	0.36	0.38	0.33	0.30	0.29
Desviación estándar	0.05	0.03	0.02	0.3	0.06	0.03	0.07	0.01	0.02
Valor máximo	0.68	0.40	0.21	1.9	0.45	0.43	0.46	0.32	0.34
Valor mínimo	0.47	0.30	0.15	0.72	0.21	0.33	0.24	0.27	0.26
Ni pirita (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.13	0.17	0.07	0.13	0.11	0.12	0.14	0.11	0.11
Desviación estándar	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02
Valor máximo	0.18	0.20	0.09	0.17	0.14	0.14	0.22	0.13	0.18
Valor mínimo	0.11	0.12	0.06	0.08	0.07	0.10	0.10	0.08	0.08
Ni reactivo (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.65	0.51	0.25	1.2	0.47	0.50	0.47	0.40	0.40
Desviación estándar	0.07	0.03	0.02	0.3	0.08	0.03	0.06	0.02	0.03
Valor máximo	0.86	0.57	0.29	2.0	0.59	0.56	0.60	0.43	0.46
Valor mínimo	0.59	0.46	0.23	0.84	0.27	0.45	0.37	0.35	0.36
DNiP (%)									
Valor promedio	20	33	28	11	23	24	31	27	27
Desviación estándar	1	4	3	2	2	2	8	2	3
Valor máximo	23	39	35	15	26	28	47	32	39
Valor mínimo	18	23	24	5	19	20	20	23	23
DNiR (%)									
Valor promedio	51	60	23	62	43	52	37	37	33
Desviación estándar	7	5	3	13	6	6	6	4	4
Valor máximo	75	69	28	100	51	62	53	46	42
Valor mínimo	44	46	18	44	27	42	27	32	28
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

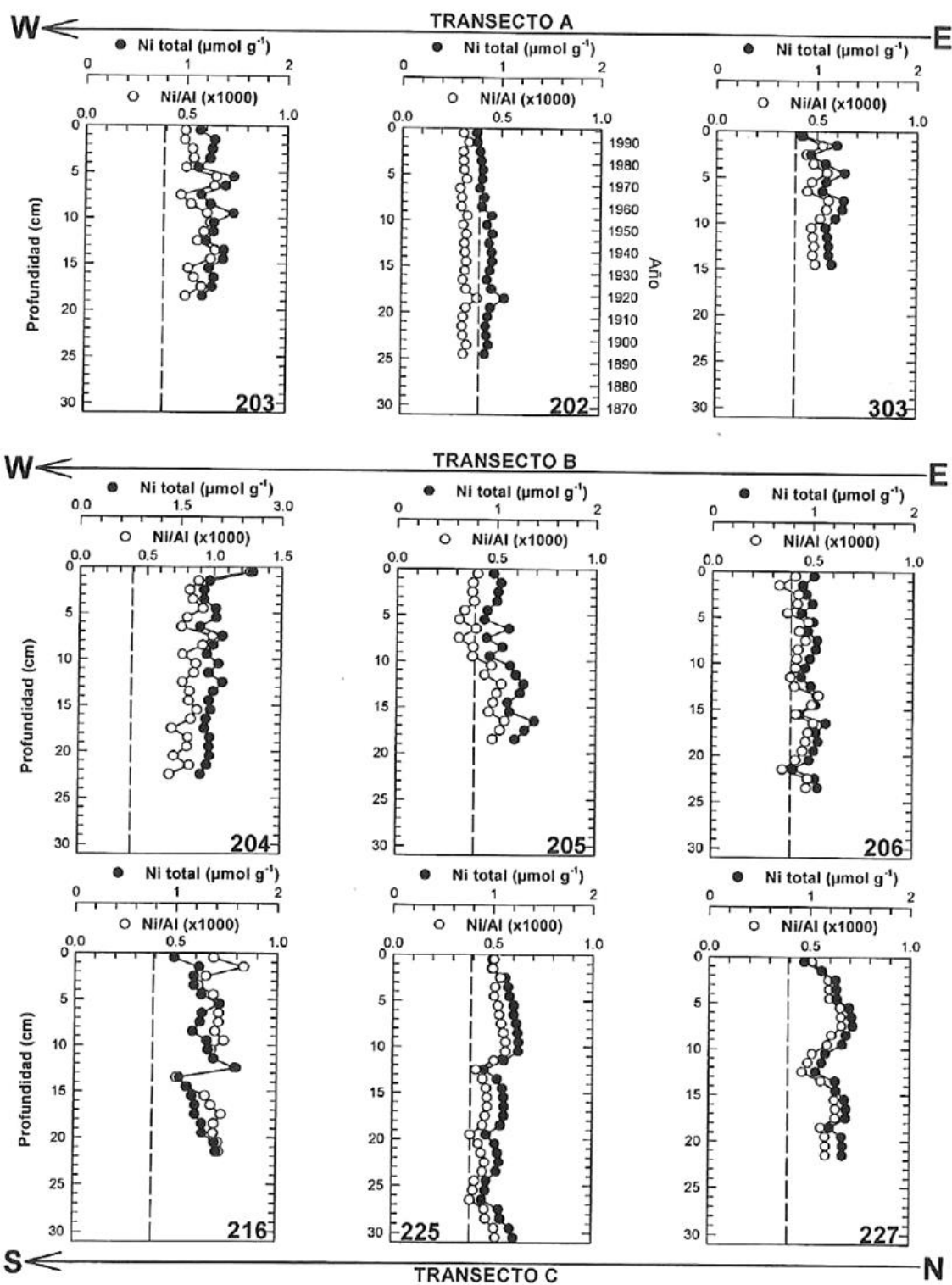


Figura 3.17. Concentraciones de Ni total (sobre la base de peso seco) y valores de Ni normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Ni/Al (0.39×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

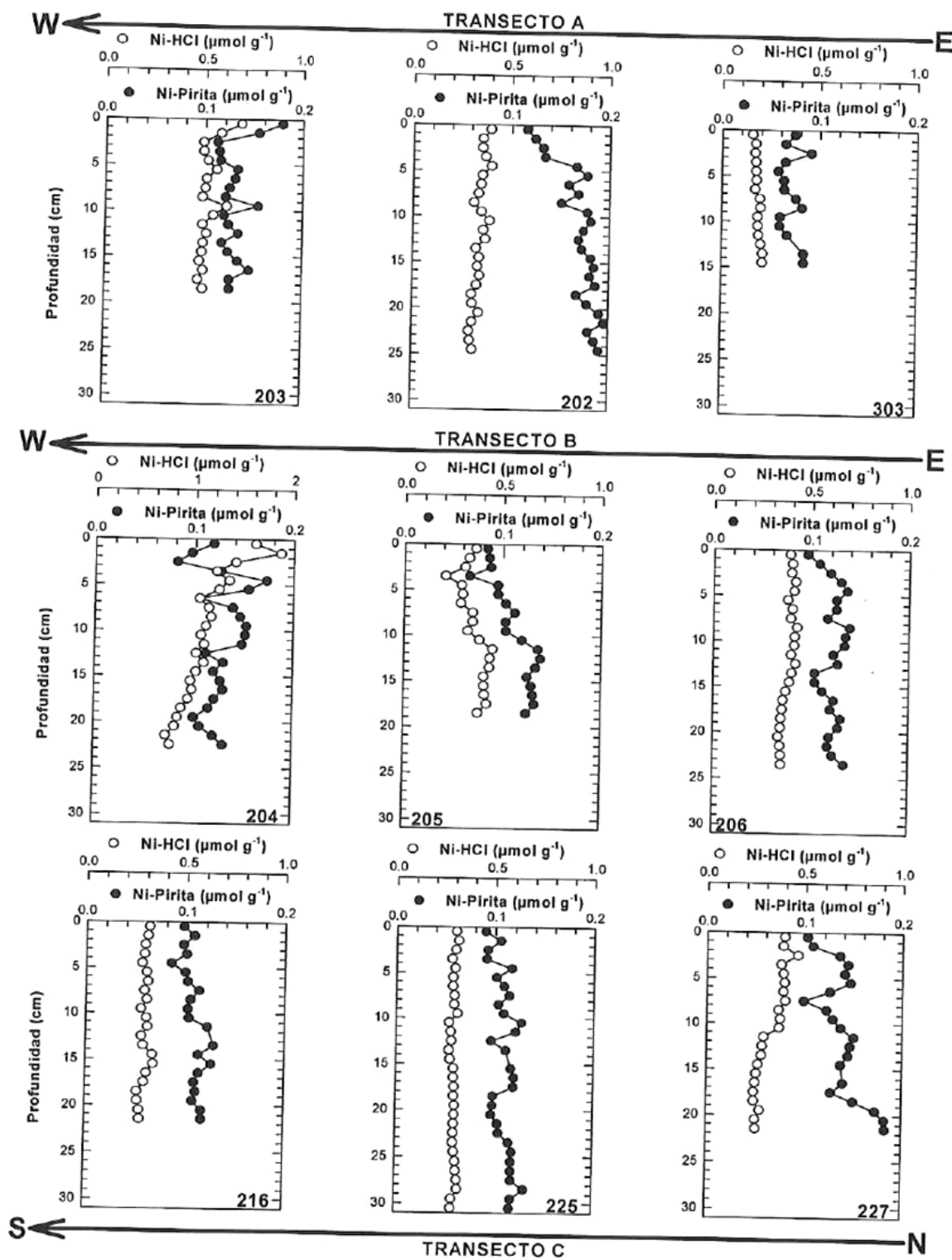


Figura 3.18. Concentraciones de Ni en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Tabla 3.12. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Zn en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DZnP) y su porcentaje de grado de reactividad (DZnR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Zn total (μmolg^{-1})									
Valor promedio	2.2	1.9	1.7	2.9	1.8	1.8	2.4	2.3	2.3
Desviación estándar	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
Valor máximo	2.3	2.0	1.7	3.0	2.0	2.0	2.5	2.3	2.4
Valor mínimo	1.9	1.7	1.6	2.7	1.5	1.7	2.3	2.2	2.2
Zn/Al x 10^4 (razón molar)									
Valor promedio	9.43	7.05	7.53	12.13	6.84	8.13	11.00	9.91	12.45
Desviación estándar	0.72	0.30	0.28	1.08	0.82	0.69	0.61	0.42	1.19
Valor máximo	10.69	7.89	8.29	13.84	8.25	9.63	12.25	11.10	15.37
Valor mínimo	8.17	6.54	7.32	9.89	5.48	6.35	10.12	9.37	10.91
Zn HCl (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.91	0.53	0.38	1.65	0.63	0.65	0.70	0.67	0.66
Desviación estándar	0.12	0.04	0.03	0.19	0.16	0.07	0.07	0.09	0.06
Valor máximo	1.24	0.60	0.44	2.23	0.85	0.75	0.84	0.86	0.79
Valor mínimo	0.76	0.43	0.33	1.45	0.32	0.51	0.53	0.41	0.56
Zn pirita (μmolg^{-1})									
Valor promedio	0.24	0.19	0.08	0.29	0.18	0.24	0.19	0.16	0.12
Desviación estándar	0.03	0.03	0.01	0.08	0.02	0.03	0.04	0.02	0.01
Valor máximo	0.29	0.24	0.10	0.50	0.20	0.30	0.35	0.20	0.15
Valor mínimo	0.19	0.15	0.06	0.19	0.12	0.19	0.13	0.11	0.09
Zn reactivo (μmolg^{-1})									
Valor promedio	1.15	0.72	0.46	1.94	0.81	0.89	0.89	0.80	0.78
Desviación estándar	0.14	0.03	0.02	0.18	0.17	0.07	0.08	0.10	0.07
Valor máximo	1.52	0.81	0.50	2.46	1.02	0.99	1.05	1.02	0.91
Valor mínimo	0.99	0.64	0.41	1.72	0.46	0.74	0.66	0.57	0.66
DZnP (%)									
Valor promedio	21	27	17	15	23	27	21	19	15
Desviación estándar	2	3	3	4	5	4	4	4	2
Valor máximo	25	33	21	23	31	35	33	31	19
Valor mínimo	16	22	12	9	17	23	16	12	13
DZnR (%)									
Valor promedio	54	38	27	68	46	48	37	35	35
Desviación estándar	6.9	2.7	1.4	7.2	7.1	3.8	3.4	4.3	2.6
Valor máximo	71	45	29	86	54	55	44	45	39
Valor mínimo	46	33	24	57	29	42	29	26	30
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

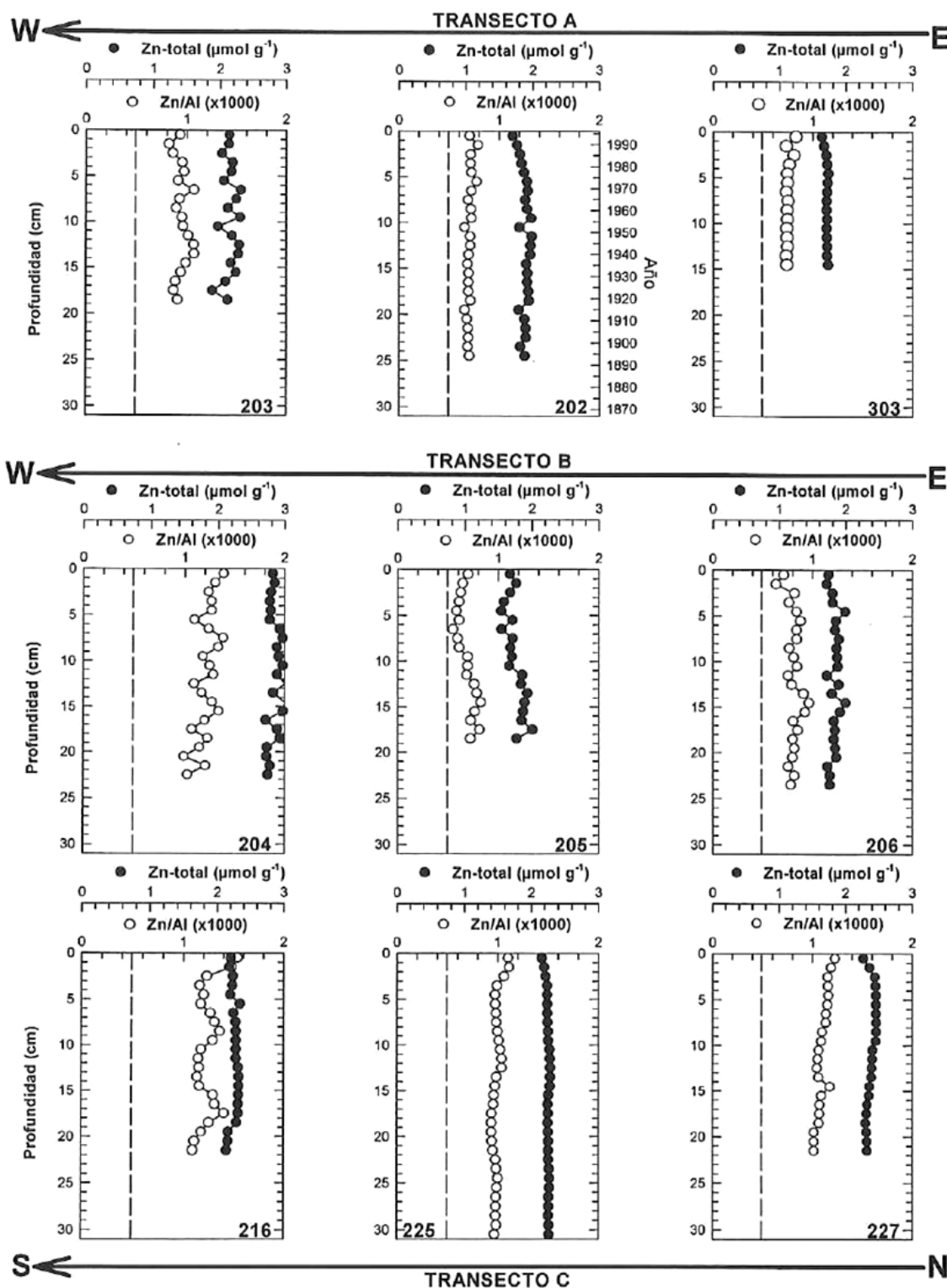


Figura 3.19. Concentraciones de Zn total (sobre la base de peso seco) y valores de Zn normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Zn/Al (0.49×10^{-3}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

trabajo, es 1.9 veces más elevada que el promedio de 4.9×10^{-4} reportado por Turekian y Wedepohl (1961), pero únicamente 0.71 veces el promedio de los valores reportados por Bertine y Goldberg (1977) para sedimentos de la zona costera del sur de California, en una zona influenciada antropogénicamente, equivalente a una razón molar de $(1.33 \pm 0.06) \times 10^{-3}$. No se observó ninguna tendencia en el comportamiento de los perfiles de las concentraciones de Zn-tot vs. profundidad, los cuales presentaron valores relativamente constantes desde la superficie hasta el fondo de los núcleos (Figura 3.19). Los valores promedio de la concentración de Zn en la fracción HCl (Zn-HCl), mostrados en la Tabla 3.12, estuvieron en el intervalo de $1.7 \pm 0.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.38 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$) con un valor máximo de $2.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ que se observó en Mtx-204 y uno mínimo de $0.32 \mu\text{mol g}^{-1}$ observado en Mtx-205. Los perfiles de Zn-HCl presentaron en general dos tipos de comportamiento diferencial: los núcleos de la zona costera (Mtx-206, 227, 225 y 216), tendieron a aumentar gradualmente sus concentraciones con la profundidad, mientras que los núcleos más alejados de la costa (Mtx-203, 204 y 205), presentaron un máximo superficial que en general disminuyó gradualmente durante los primeros 3-4 cm de profundidad, después de los cuales las concentraciones permanecieron relativamente constantes hasta el final del sedimento, aunque con tendencia a aumentar gradualmente en el caso de Mtx-205 (Figura 3.20).

Las concentraciones de Zn en la fracción pirita (Zn-pir) fueron, en promedio, aproximadamente la mitad de las medidas en Zn-HCl, con concentraciones que variaron de $0.29 \pm 0.08 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.077 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Mtx-303, $n = 15$), y con valores máximos de $0.50 \mu\text{mol g}^{-1}$ y mínimos de $0.056 \mu\text{mol g}^{-1}$ en los núcleos Mtx-204 y Mtx-303, respectivamente (Tabla 3.12). Las concentraciones de Zn-pir en general tendieron a disminuir ligeramente con la profundidad o a permanecer relativamente constantes alrededor de un valor promedio. Sin embargo, no se observaron incrementos en los valores de esta fracción con la profundidad, aunque sí se presentaron ocasionalmente mínimos de concentración cerca de la interfase sedimento-agua, combinados con máximos subsuperficiales (Figura 3.20). Finalmente se puede observar que aparentemente existe una transferencia de Zn de las fases oxidadas a las reducidas en los núcleos Mtx-202, 205, 206 y 227, ya que cuando la concentración de uno disminuye la del otro aumenta (Figura 3.20).

Metales traza de posible influencia antropogénica (Ag, Hg y Pb)

Plata

Las concentraciones promedio de Ag total (Ag-tot) se estuvieron entre 23 ± 2 y $9 \pm 4 \text{ nmol g}^{-1}$ en los núcleos Mtx-203 ($n = 19$) y Mtx-202 ($n = 25$), respectivamente, con un valor máximo de 31 nmol g^{-1} detectado en Mtx-205 y uno mínimo de 3.7 nmol g^{-1} en Mtx-202 (Tabla 3.13). Como puede observarse en la Figura 3.21, la Ag normalizada con aluminio (Ag/Al), muestra las mismas tendencias con la profundidad que la Ag-tot, lo cual sugiere que los cambios observados en las concentraciones de este metal en los núcleos no fueron producidos por cambios en los aportes del

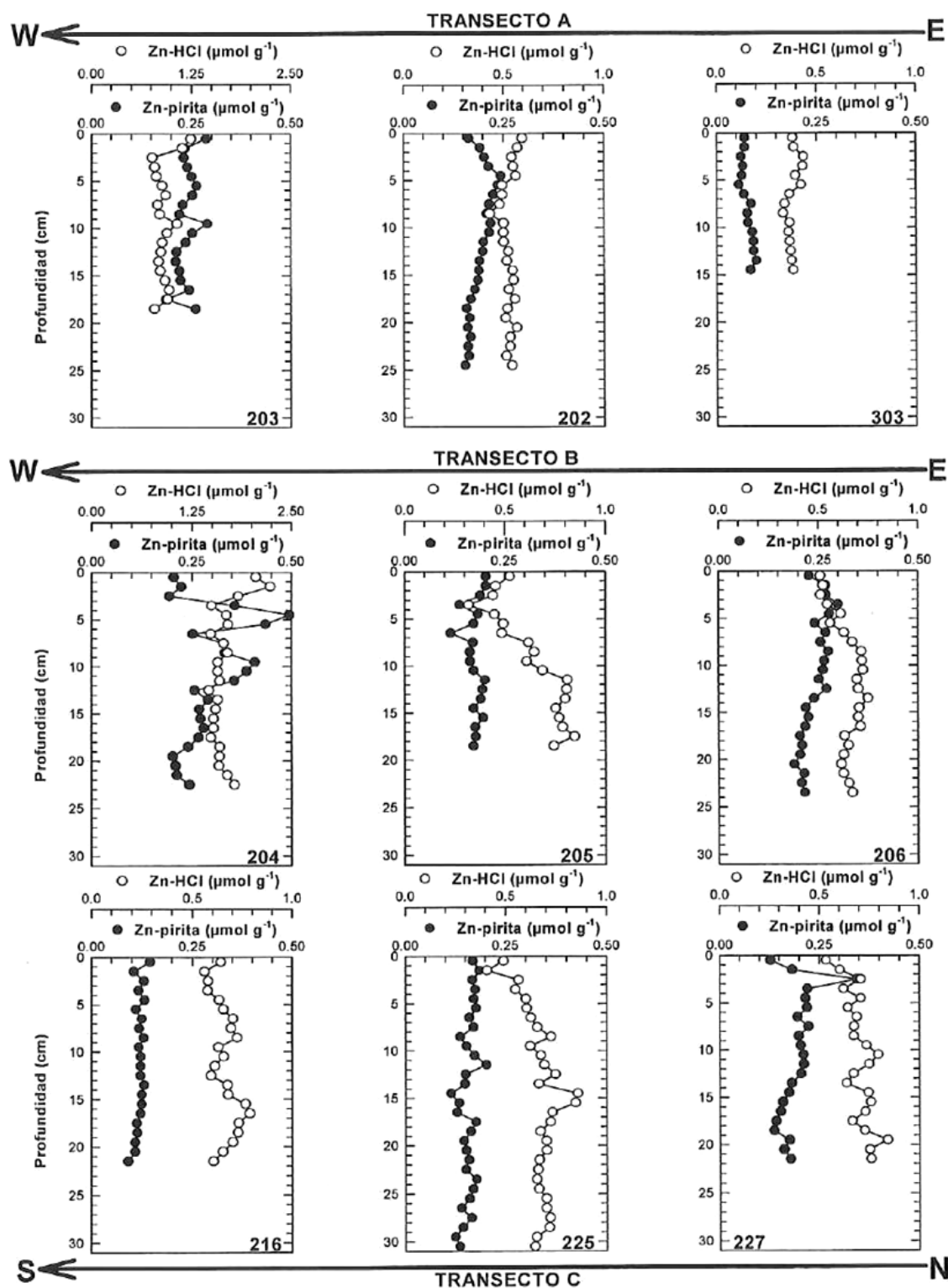


Figura 3.20. Concentraciones de Zn en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Tabla 3.13. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Ag en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DagP) y su porcentaje de grado de reactividad (DagR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:	202			206			227	225	216

Ag total (nmolg ⁻¹)									
Valor promedio	23	9	22	22	21	24	21	23	20
Desviación estándar	2	4	2	2	3	1	2	2	2
Valor máximo	29	18	25	26	31	26	25	28	25
Valor mínimo	21	3.7	18	17	17	21	18	19	17

Ag/Al x 10 ⁶ (razón molar)									
Valor promedio	10.3	3.38	9.52	9.47	8.34	10.4	9.82	10.1	10.8
Desviación estándar	1.10	1.27	1.18	0.85	1.36	0.81	0.76	0.82	1.42
Valor máximo	12.6	6.52	12.7	11.4	12.7	11.7	11.9	12.0	13.7
Valor mínimo	8.43	1.45	7.70	7.92	6.21	7.89	8.75	8.45	9.00

Ag HCl (nmolg ⁻¹)									
Valor promedio	9.3	3.3	5.1	9.4	7.0	7.1	7.7	7.8	8.1
Desviación estándar	1.1	0.6	0.3	0.8	1.2	0.5	0.6	0.3	0.5
Valor máximo	12	4.5	5.8	11	8.6	8.3	8.9	8.5	8.8
Valor mínimo	8.2	2.6	4.7	8.2	4.2	6.3	6.7	7.4	7.4

Ag pirita (nmolg ⁻¹)									
Valor promedio	0.12	5.9	0.42	0.43	0.45	0.52	0.68	0.87	0.78
Desviación estándar	0.06	3.8	0.05	0.30	0.18	0.13	0.15	0.23	0.32
Valor máximo	0.28	16	0.48	0.89	0.89	0.67	0.92	1.1	1.2
Valor mínimo	0.03	0.64	0.30	0.04	0.22	0.18	0.42	0.38	0.23

Ag reactivo (nmolg ⁻¹)									
Valor promedio	9.4	9.2	5.5	9.9	7.4	7.6	8.3	8.7	8.8
Desviación estándar	1.1	3.6	0.3	0.7	1.1	0.5	0.6	0.4	0.6
Valor máximo	12	18	6.1	11	9.1	8.6	9.5	9.5	10
Valor mínimo	8.3	3.7	5.1	8.6	4.6	6.9	7.5	7.9	7.8

DAgP (%)									
Valor promedio	1.2	57	7.6	4.4	6.4	6.9	8.2	10	8.7
Desviación estándar	0.6	23	1.0	3.1	3.4	1.9	1.8	2.5	3.3
Valor máximo	2.5	85	9.0	9.7	15	9.2	11	13	13
Valor mínimo	0.30	12	5.0	0.52	2.8	2.2	5.2	4.8	2.5

DAgR (%)									
Valor promedio	40	101	26	44	35	33	39	38	45
Desviación estándar	6.0	1.5	2.9	5.9	6.1	3.2	4.6	3.4	4.7
Valor máximo	59	100	30	63	45	39	52	45	55
Valor mínimo	34	100	21	35	24	27	32	29	35

n	19	25	15	23	19	24	22	31	22
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

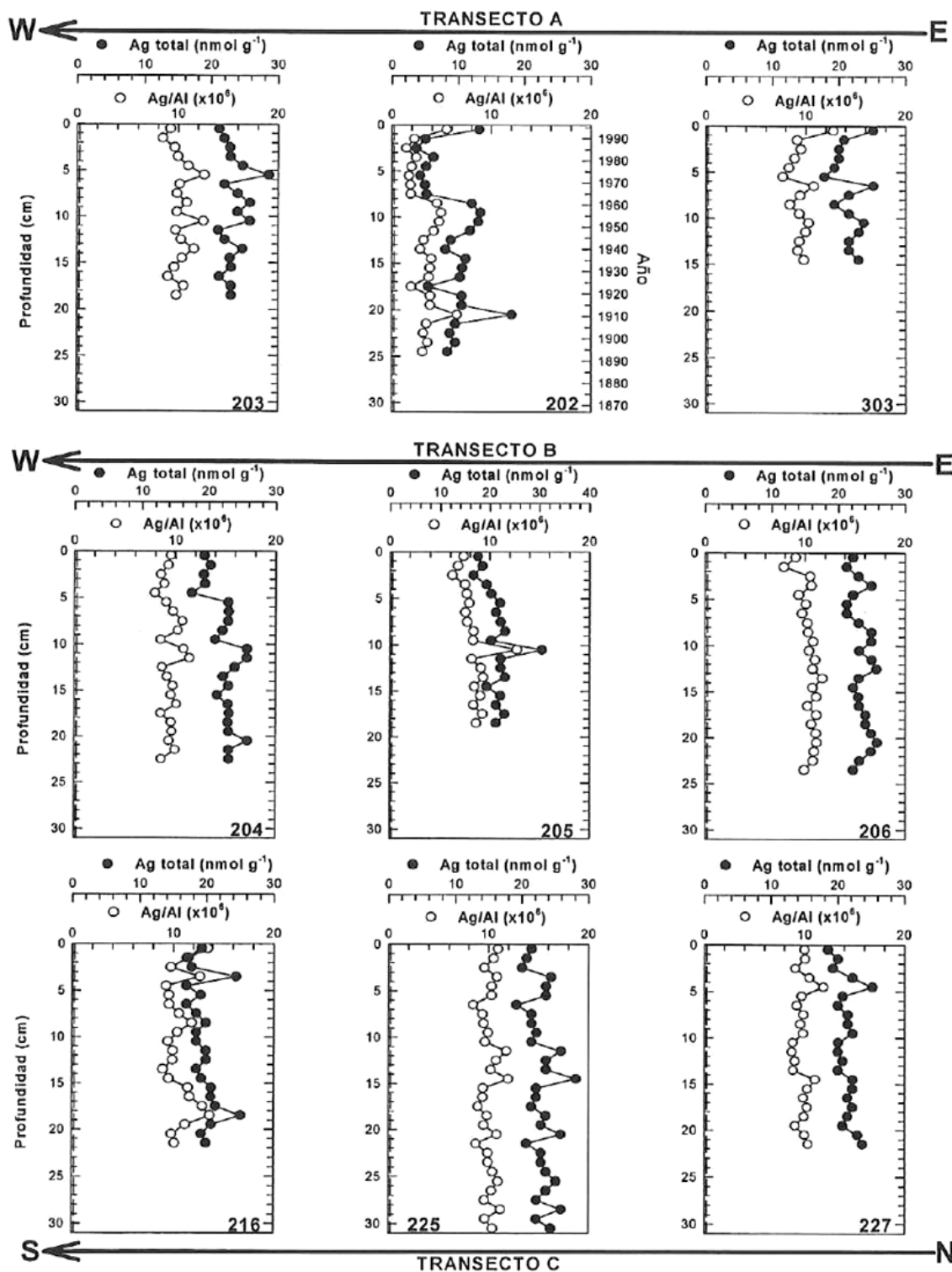


Figura 3.21. Concentraciones de Ag total (sobre la base de peso seco) y valores de Ag normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Ag/Al (0.22×10^{-6}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ²¹⁰Pb. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Material sedimentario. Al comparar el valor promedio de la razón molar para Ag/Al (2.2×10^{-7}) reportado por Turekian y Wedepohl (1961) para la corteza terrestre (Figura 3.21), se encontró que el valor promedio global de $(9.1 \pm 2.5) \times 10^{-6}$ calculado en este estudio era aproximadamente 41.5 veces más elevado que el de la corteza terrestre, pero únicamente 2.3 veces más elevado que el valor el promedio de $(3.9 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ calculado en base a las concentraciones reportadas por Bertine y Goldberg (1977) para sedimentos de la zona costera del sur de California que están afectados antropogénicamente. Las concentraciones de Ag-tot en general fueron variables alrededor de un valor o se incrementaron ligeramente con la profundidad (Figura 3.21), los núcleos 202 y 303 mostraron pequeños enriquecimientos en los primeros centímetros de sedimento.

La concentración de Ag en la fracción HCl (Ag-HCl) presentó valores promedio en el intervalo de $9.4 \pm 0.8 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $3.3 \pm 0.6 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), con un valor máximo de 12 y un mínimo de 2.6 nmol g^{-1} en los núcleos Mtx-203 y 202, respectivamente (Tabla 3.13). Las concentraciones de Ag-HCl en general se mantuvieron relativamente constantes o disminuyeron ligeramente con la profundidad (Figura 3.22), con pequeños máximos superficiales.

Para el caso de la plata en la fracción pirita (Ag-pir), se obtuvieron concentraciones con valores semejantes (Mtx-202) y de hasta dos órdenes de magnitud (Mtx-203) menos que las concentraciones de Ag-HCl (Tabla 3.13). Las concentraciones promedio de Ag-pir variaron de $5.9 \pm 3.8 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$) a $0.12 \pm 0.06 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-203, $n = 19$), con un valor máximo de 16 en Mtx-202 y uno mínimo de 0.03 nmol g^{-1} en Mtx-203 (Tabla 3.13). Las concentraciones de Ag-pir consistentemente tendieron a aumentar gradualmente con la profundidad, especialmente durante los primeros centímetros, para después permanecer constantes hasta el final del núcleo (Figura 3.22).

Mercurio

El mercurio fue el metal traza que presentó las concentraciones más bajas medidas en los sedimentos (Tabla 3.14), con valores promedio de Hg total (Hg-tot) entre $4.1 \pm 0.7 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-203, $n = 19$) y $0.39 \pm 0.07 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-227, $n = 22$) (Tabla 3.14). El valor máximo se encontró en Mtx-203 (5.1 nmol g^{-1}), mientras que los valores mínimos estuvieron por debajo del límite de detección (Mtx-202, 206 y 225). Los perfiles de concentración de Hg-tot fueron básicamente los mismos que los normalizados con Al (Figura 3.23). Se encontró que el valor promedio global molar de Hg/Al de este estudio ($6.7 \pm 5.6 \times 10^{-7}$) fue un orden de magnitud mayor que el valor promedio molar Hg/Al de la corteza terrestre (5.0×10^{-8}) reportado por Turekian y Wedepohl (1961); y aproximadamente igual al valor reportado por Carreón-Martínez *et al.* (2000) para sedimentos contaminados del Puerto de Ensenada (1.9×10^{-7}). Las concentraciones de Hg en general fueron sumamente variables y cercanas al LLD, no obstante se reportan los resultados con la estimación de su error asociado (11 %) de acuerdo con lo sugerido por Porter *et al.* (1988). El Hg-tot mostró concentraciones máximas en la superficie y las cuales tendió a decrecer desde los primeros 5 cm, aproximadamente (Figura 3.23).

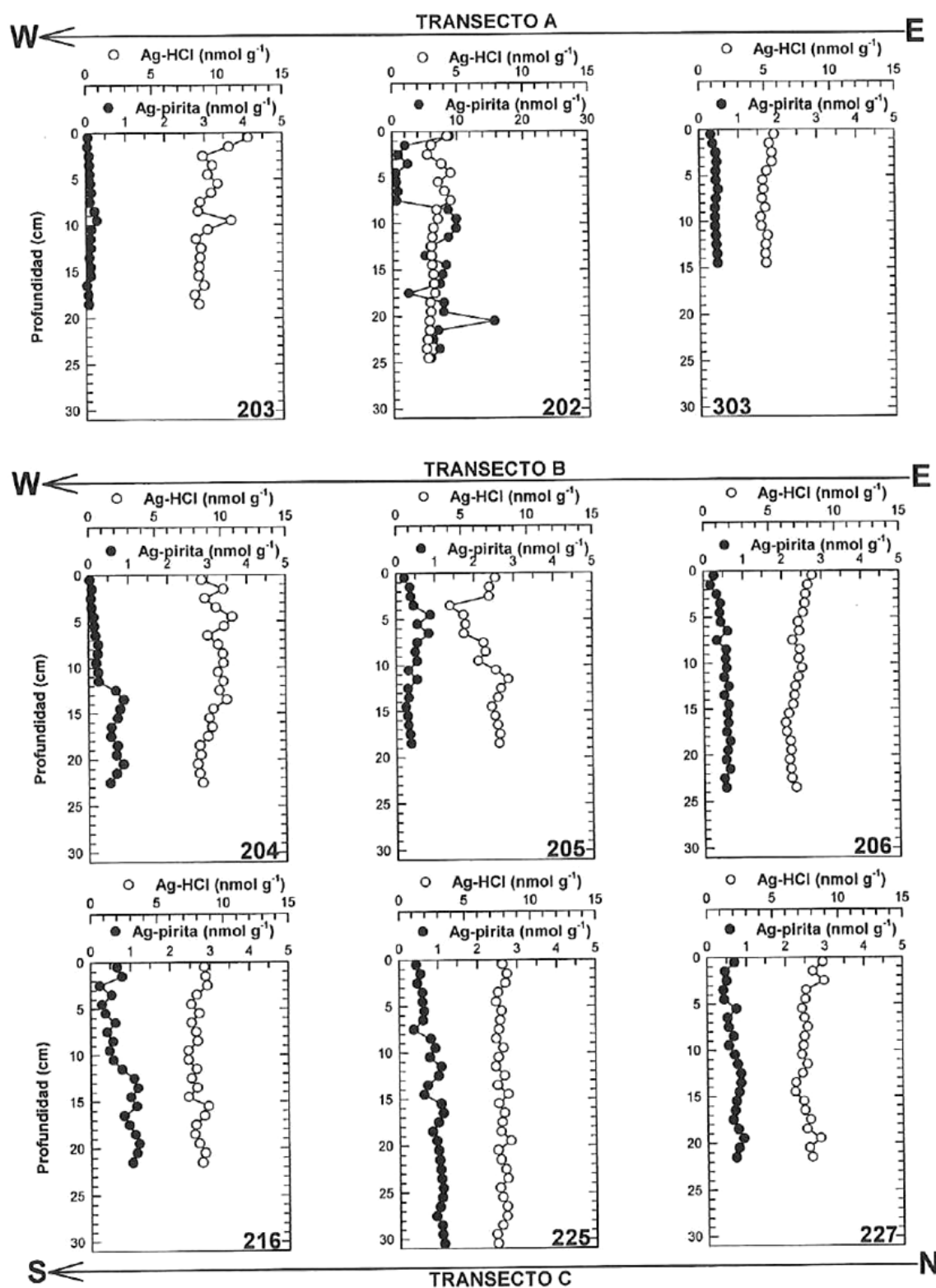


Figura 3.22. Concentraciones de Ag en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Tabla 3.14. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Hg en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DHgP) y su porcentaje de grado de reactividad (DHgR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Hg total (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	4.09	0.77	0.63	2.68	2.51	1.99	0.39	0.43	0.61
Desviación estándar	0.71	0.28	0.26	0.59	0.64	0.56	0.07	0.14	0.11
Valor máximo	5.11	1.77	0.92	4.14	3.77	2.87	0.56	0.71	0.88
Valor mínimo	2.85	<0.115	0.17	1.74	1.70	<0.115	0.25	<0.115	0.4
Hg/Al x 10⁶ (razón molar)									
Valor promedio	1.79	0.29	0.28	1.14	0.98	0.88	0.18	0.19	0.34
Desviación estándar	0.30	0.13	0.11	0.26	0.26	0.25	0.03	0.06	0.09
Valor máximo	2.32	0.79	0.41	1.84	1.57	1.26	0.25	0.36	0.61
Valor mínimo	1.32	0.10	0.07	0.72	0.59	0.41	0.12	0.03	0.21
Hg HCl (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	0.39	0.16	0.23	0.61	0.24	0.30	0.30	0.18	0.21
Desviación estándar	0.37	0.26	0.03	0.28	0.11	0.08	0.04	0.03	0.05
Valor máximo	1.29	1.29	0.26	1.49	0.56	0.49	0.39	0.30	0.31
Valor mínimo	<0.012	<0.012	0.17	0.42	0.14	0.13	0.22	0.13	0.13
Hg pirita x 1000 (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	---	567	---	---	---	---	---	---	---
Desviación estándar	---	130	---	---	---	---	---	---	---
Valor máximo	---	837	---	59	---	---	---	---	---
Valor mínimo	<0.008	249	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
Hg reactivo (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	0.39	0.73	0.23	0.62	0.24	0.30	0.30	0.18	0.21
Desviación estándar	0.37	0.28	0.03	0.28	0.11	0.08	0.04	0.02	0.05
Valor máximo	1.30	1.77	0.27	1.49	0.56	0.49	0.39	0.22	0.31
Valor mínimo	0.11	0.25	0.18	0.42	0.14	0.13	0.23	0.13	0.13
DHgP (%)									
Valor promedio	0.1	83.0	3.6	2.4	0.2	0.1	0.1	0.2	1.1
Desviación estándar	0.3	18.2	1.0	3.3	0.8	0.6	0.2	0.9	2.1
Valor máximo	1.4	100.0	5.5	9.6	3.5	3.1	1.1	5.3	7.0
Valor mínimo	0.0	27.3	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DHgR (%)									
Valor promedio	10	95	47	24	9	16	78	50	36
Desviación estándar	9	13	26	11	3	6	18	39	13
Valor máximo	31	100	110	53	15	29	116	242	74
Valor mínimo	3	60	20	11	5	9	49	22	22
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

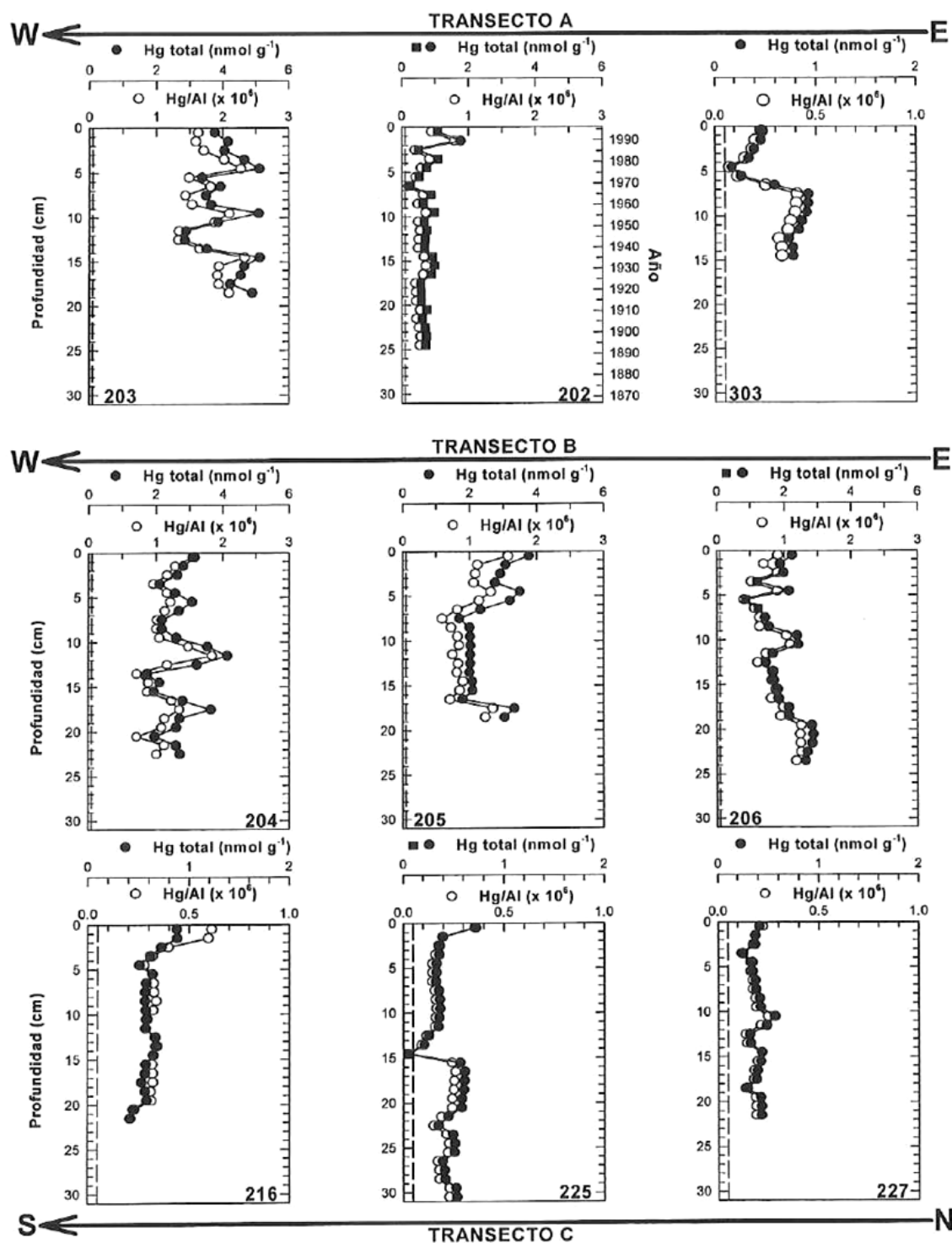


Figura 3.23. Concentraciones de Hg total (sobre la base de peso seco) y valores de Hg normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Hg/Al (50×10^{-6}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se enontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

El Hg en la fracción HCl (Hg-HCl) presentó valores promedio que estuvieron en el intervalo $0.61 \pm 0.28 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) a $0.16 \pm 0.26 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), con valores máximos detectados en Mtx 204 (1.5 nmol g^{-1}) y valores mínimos por debajo del límite de detección ($<0.07 \text{ nmol g}^{-1}$) en Mtx-202 y 203 (Tabla 3.14). Las concentraciones de Hg-HCl presentaron en general máximos superficiales en los núcleos más alejados de la costa (Mtx-203, 202, 204 y 205), con tendencia a disminuir gradualmente en los primeros 5 cm, para posteriormente mantenerse con valores relativamente constantes hasta el fondo del sedimento (Figura 3.24). Los núcleos costeros (Mtx-303, 206, 227, 225 y 216) presentaron concentraciones que se mantuvieron aproximadamente constantes a lo largo de los núcleos, con excepción de Mtx-206 y 216 que presentaron perfiles cóncavos, en los cuales se observan valores semejantes en la superficie y en el fondo del núcleo (Figura 3.24).

Los valores de Hg en la fracción pirita (Hg-pir) estuvieron en su mayor parte por debajo del límite de detección ($0.008 \text{ nmol g}^{-1}$), con excepción del núcleo Mtx-202, para el cual todas sus concentraciones estuvieron por arriba del límite de detección.

Plomo

Las concentraciones totales de este metal (Pb-tot) se encontraron entre los $432 \pm 31 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-206, $n = 24$) y los $53 \pm 12 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), con un valor máximo de 511 nmol g^{-1} (Mtx-206) y valores mínimos menores al límite de detección (24 nmol g^{-1}) en los núcleos Mtx-227 y 216 (Tabla 3.15). Los perfiles de Pb-tot con la profundidad fueron esencialmente los mismos que los perfiles de Pb normalizado con Al (Pb/Al), como se puede apreciar en la Figura 3.25. La razón molar Pb/Al de $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-4}$, calculada en este estudio utilizando los valores de todas las muestras analizadas ($n = 200$), fue 3.3 veces más elevado que el promedio (0.33×10^{-4}) reportado por Turekian y Wedepohl (1961) para la corteza terrestre, y 6.8 veces más elevado que el calculado a partir de los datos de Bertine y Goldberg (1977) para sedimentos influenciados antropogénicamente de la zona costera del sur de California, con un valor de $(0.16 \pm 0.03) \times 10^{-4}$. Los perfiles de concentración de Pb-tot vs. profundidad no mostraron grandes cambios con la profundidad, permaneciendo en general relativamente constantes, excepto los núcleos del Transecto B, los cuales incrementaron sus concentraciones ligera, pero gradualmente, con la profundidad (Figura 3.25). El núcleo Mtx-204 fue el que presentó la mayor variabilidad en sus valores.

El Pb en la fracción HCl (Pb-HCl) presentó valores de concentración promedio en el intervalo de $144 \pm 12 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-203, $n = 19$) a $8.9 \pm 3.4 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$), con valores máximos y mínimos de 181 y 5.7 nmol g^{-1} en los núcleos Mtx-203 y Mtx-202, respectivamente (Tabla 3.15). Las concentraciones de Pb total mostraron diferentes tipos de comportamientos; por ejemplo, los niveles de este metal tendieron a incrementarse con la profundidad en los núcleos Mtx-205, 206, 225 y, hasta cierto punto, Mtx-204, mientras que el comportamiento opuesto se observó únicamente en el núcleo

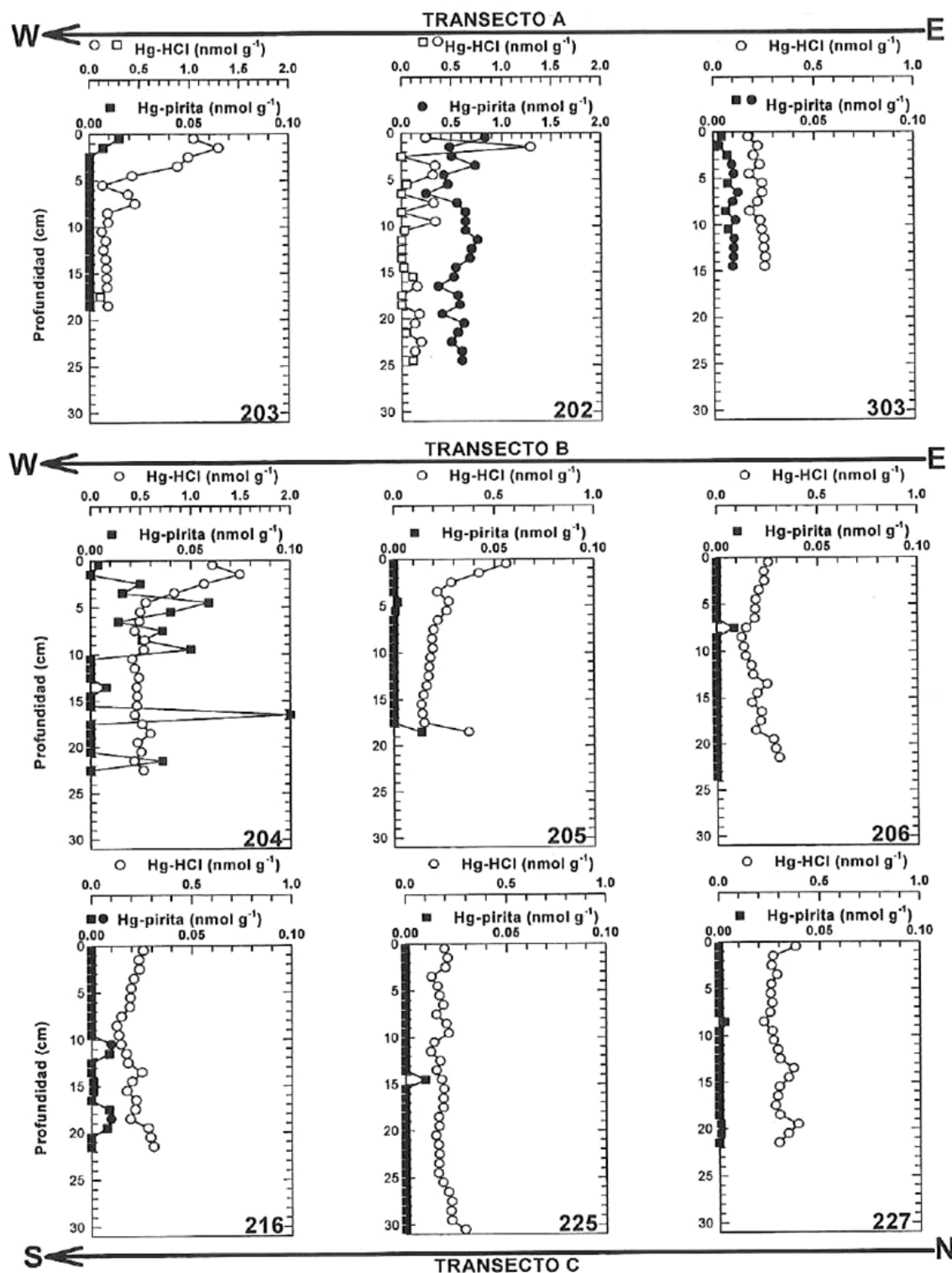


Figura 3.24. Concentraciones de Hg en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se enontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Tabla 3.15. Valores promedio (y desviación estándar asociada), máximos y mínimos de concentración de Pb en las fracciones total, HCl, pirita y reactiva, así como su grado de piritización (DPbP) y su porcentaje de grado de reactividad (DPbR) para cada uno de los núcleos de sedimento considerados en este estudio. El número de muestras involucradas en cada análisis está representado por *n* y todas las concentraciones están expresadas sobre la base de peso seco. Para la explicación de los transectos, ver texto.

Transecto:	A			B			C		
Dirección:	W	→	E	W	→	E	N	→	S
Núcleo:	203	202	303	204	205	206	227	225	216
Transecto largo N→S:		202				206	227	225	216
Pb total (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	335	53	166	409	243	432	219	248	107
Desviación estándar	42	12	22	44	47	31	50	22	25
Valor máximo	415	79	208	511	309	483	270	289	158
Valor mínimo	288	24	139	338	164	380	<24	208	<24
Pb/Al x 10⁴ (razón molar)									
Valor promedio	1.46	0.20	0.74	1.74	0.95	1.92	1.06	1.09	0.60
Desviación estándar	0.17	0.06	0.12	0.22	0.22	0.21	0.10	0.08	0.19
Valor máximo	1.77	0.35	0.98	2.10	1.28	2.33	1.28	1.27	1.07
Valor mínimo	1.19	0.09	0.60	1.37	0.60	1.41	0.91	0.94	0.36
Pb HCl (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	144	9	37	137	102	92	41	45	44
Desviación estándar	12	3	10	12	19	9	5	3	6
Valor máximo	181	19	52	170	130	126	53	50	55
Valor mínimo	130	6	25	124	58	82	34	40	36
Pb pirita (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	6.7	4.6	5.4	25.8	16.4	12.7	9.5	10.4	6.4
Desviación estándar	3.4	0.3	1.4	7.9	5.6	6.1	1.9	2.5	2.6
Valor máximo	15.6	5.2	7.6	43.8	26.1	27.8	13.4	16.9	10.5
Valor mínimo	<1.2	4.1	<1.2	10.2	<1.2	<1.2	5.6	6.5	<1.2
Pb reactivo (nmolg⁻¹)									
Valor promedio	150	14	43	162	118	108	51	56	51
Desviación estándar	15	3	10	17	22	12	6	3	6
Valor máximo	197	23	59	198	145	137	64	63	61
Valor mínimo	136	10	33	137	63	94	41	50	39
DPbP (%)									
Valor promedio	4	36	13	16	14	12	19	19	12
Desviación estándar	2	8	5	4	4	5	3	4	5
Valor máximo	8	44	23	22	20	22	23	27	19
Valor mínimo	1	18	5	8	8	3	10	13	6
DPbR (%)									
Valor promedio	45	26	26	40	49	25	22	23	50
Desviación estándar	4	6	6	7	8	4	3	3	12
Valor máximo	53	48	41	52	69	34	28	28	74
Valor mínimo	37	19	18	29	36	19	17	18	36
n	19	25	15	23	19	24	22	31	22

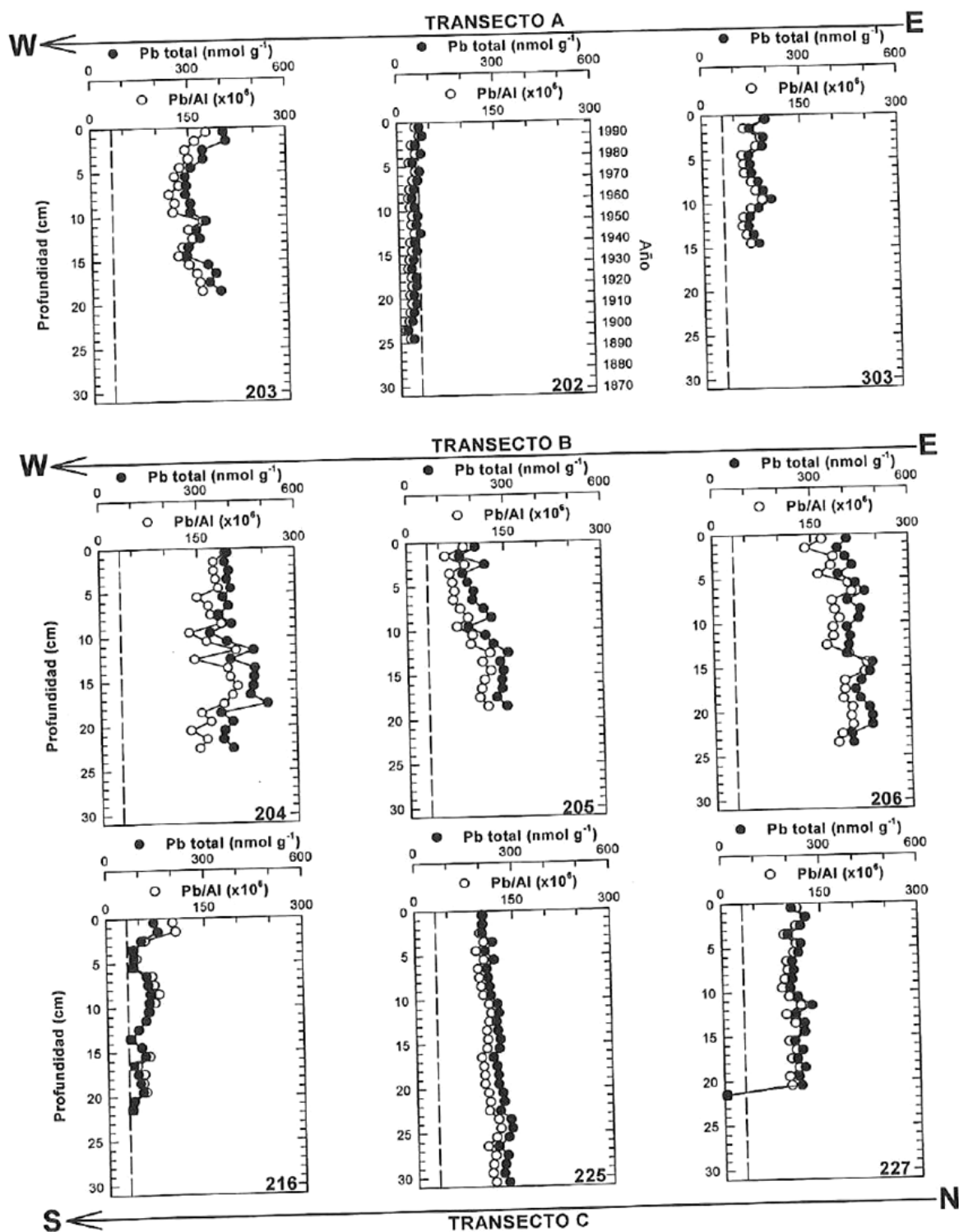


Figura 3.25. Concentraciones de Pb total (sobre la base de peso seco) y valores de Pb normalizado con Al (razón molar) en función de la profundidad del sedimento. La línea discontinua representa el valor promedio de Pb/Al (33×10^{-6}) en la corteza terrestre reportado por Turekian y Wedepohl (1961). La escala vertical derecha del núcleo 202 representa la cronología del sedimento basada en mediciones de ^{210}Pb . Las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

Mtx-202. Por otro lado, las concentraciones en los núcleos Mtx-203, 303, 206, 216 y 227 aunque un poco variables, esencialmente permanecieron constantes con la profundidad (Figura 3.25).

En lo que respecta a la fracción pirita (Pb-pir), sus concentraciones promedio estuvieron entre 2 y 21 veces las medidas en la fracción HCl. Para Pb-pir, las concentraciones promedio estuvieron entre $26 \pm 8 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-204, $n = 23$) y $4.6 \pm 0.3 \text{ nmol g}^{-1}$ (Mtx-202, $n = 25$) con el valor máximo de 44 nmol g^{-1} detectado en Mtx- 204 y valores mínimos por debajo del límite de detección en Mtx 203, 303, 205, 206 y 216 (Tabla 3.15). Los perfiles de Pb-pir fueron muy similares a los de Pb-HCl con excepción de Mtx-204 que presentó la mayor variabilidad observada para esta fracción (Figura 3.26).

Orden de abundancia elemental

La abundancia elemental promedio de los metales (Figura 3.27) presentó el siguiente orden: Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Co > Pb > Cd > Ag > Hg para los metales totales , Fe > Mn > Zn > Ni > Cr > Cu > Co > Pb > Cd > Ag > Hg para la fracción HCl, y Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr > Co > Pb > Cd > Ag > Hg para la fracción pirita. Como se puede apreciar, en general se mantiene el mismo orden para todas las series, con el Fe y el Hg manteniendo los lugares más y menos abundantes, respectivamente.

Grados de piritización (DOP)

Los grados de piritización (DOP) en los núcleos estudiados abarcaron el intervalo de $7.2 \pm 4.9 \%$ (Mtx-202, $n = 25$) a $29 \pm 15 \%$ (Mtx-204, $n = 23$), mientras que el valor más bajo 1.7% fue detectado en el núcleo Mtx-202 y el más elevado (54%) en el núcleo Mtx-204 (Tabla 3.5). El promedio global de DOP para la zona estudiada, considerando a todos los núcleos en conjunto, fue $16 \pm 7 \%$ ($n = 200$). Los porcentajes de piritización mostraron la tendencia general a aumentar ligeramente o a exhibir poca variabilidad con la profundidad, siendo los núcleos Mtx-204 y 205 los únicos que presentaron valores relativamente variables y, en el caso del primero, decrecientes con la profundidad (Figura 3.28). Como puede observarse en la Figura 3.29, el núcleo que presentó el mayor DOP, así como la mayor variabilidad, fue Mtx-204 ($29 \pm 15 \%$, $n = 23$; Tabla 3.5). Es interesante observar que éste es el núcleo que fue colectado a mayor profundidad del agua y el más alejado de la costa. Para el resto de los núcleos no se observó ninguna asociación con respecto a la profundidad del agua o a su localización dentro de la red de muestreo.

Grados de piritización de metales traza (DTMP)

Los grados de piritización de metal traza (DTMP) abarcaron valores promedio tan bajos como $7.0 \pm 3.5 \%$ para el Mn y tan elevados como $50 \pm 13 \%$ para el Cu, como se puede ver en la Figura 3.30, en donde se puede apreciar que los elementos analizados siguieron el orden de piritización Mn <

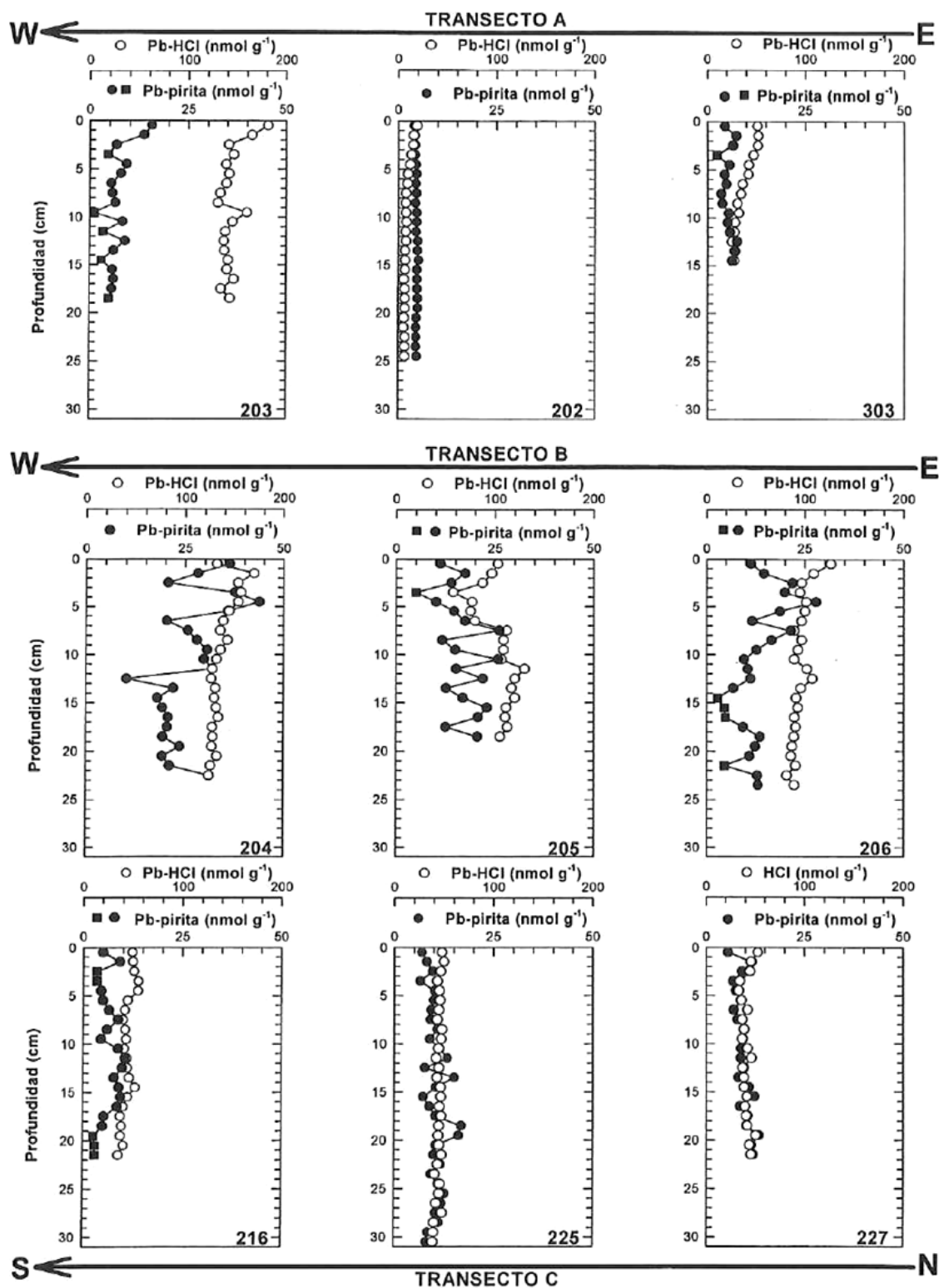


Figura 3.26. Concentraciones de Pb en las fracciones HCl y pirita (sobre la base de peso seco) en función de la profundidad del sedimento. Los símbolos cuadrados representan las concentraciones que se encontraron por debajo de su límite de detección y las flechas indican los transectos mencionados en el texto.

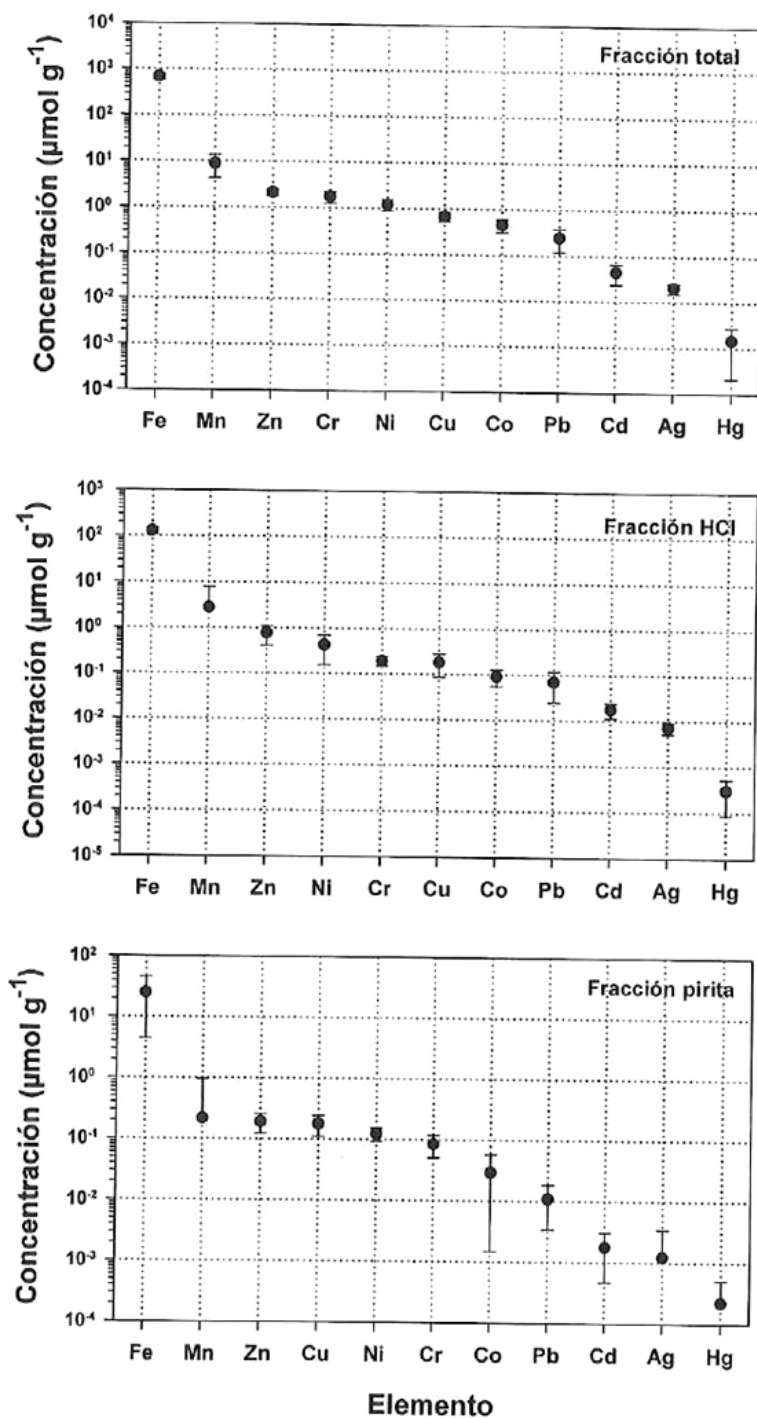


Figura 3.27. Concentraciones promedio globales considerando a todas las muestras analizadas (200 muestras), arregladas en orden decreciente para cada uno de los metales estudiados, en las fracciones total, HCl y pirita. Nótese la escala logarítmica en el eje de las ordenadas. Las barras de error representan una desviación estándar.

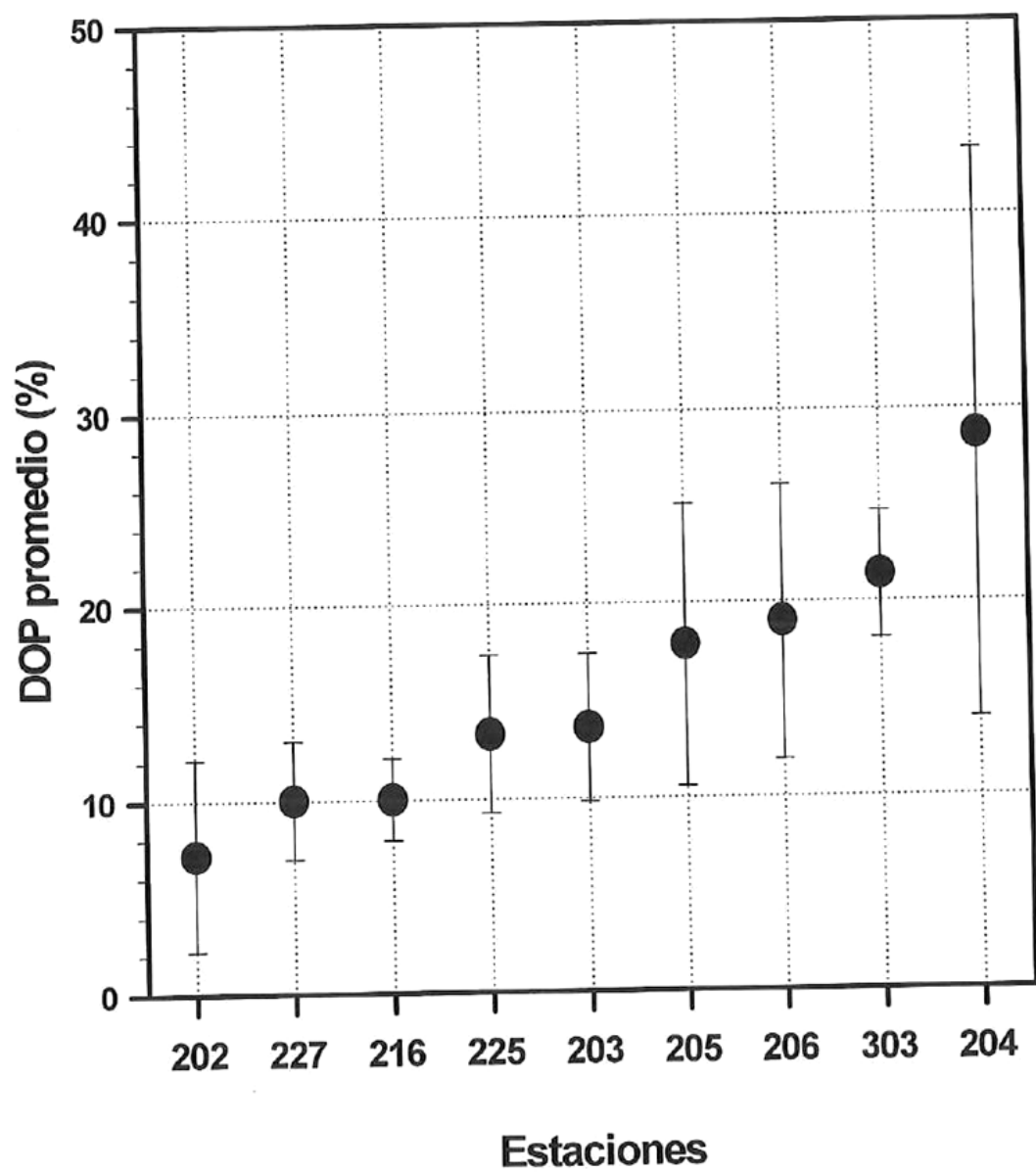


Figura 3.29. Grados de piritización (DOP) promedio para cada uno de los núcleos estudiados, arreglados en orden creciente de abundancia. Las barras de error representan una desviación estándar.

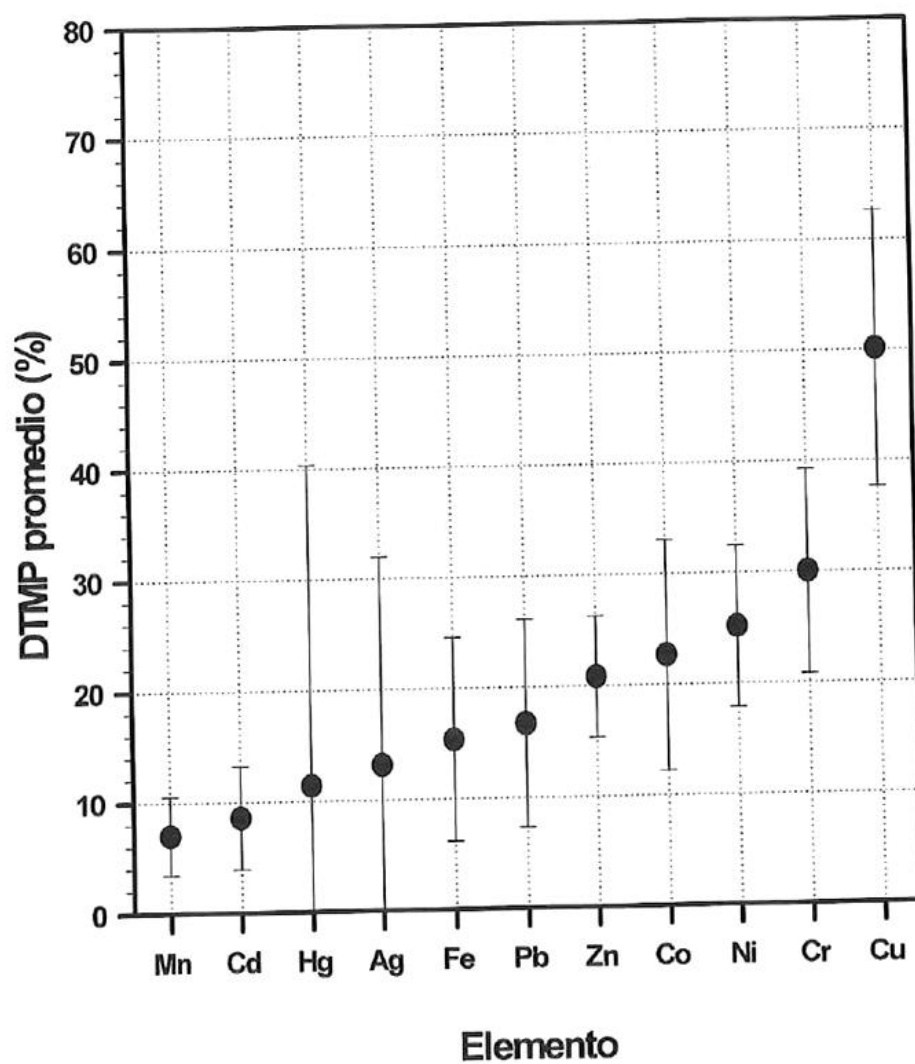


Figura 3.30. Grados de piritización de metales traza (DTMP) promedio considerando a todas las muestras analizadas (aproximadamente 200) y para cada uno de los metales estudiados. Para aquellas concentraciones de la fracción pirita que estuvieron por debajo de su límite de detección respectivo, se consideró a su DTMP como 100%. Las barras de error representan una desviación estándar.

$Cd < Hg < Ag < Fe < Pb < Zn \approx Co < Ni < Cr < Cu$. En esta figura también se puede observar que para los sedimentos estudiados: (1) Mn y Cd presentaron grados de piritización bajos, en promedio menores al 10 % (7 ± 4 % y 9 ± 5 %, respectivamente); (2) Hg y Ag mostraron valores con una gran variabilidad (11 ± 29 % y 13 ± 19 %, respectivamente); (3) Fe, Pb, Zn, Co, Ni y Cr presentaron grados de piritización entre el 10 y el 30 %; y (4) el único metal que mostró un alto nivel de piritización fue el Cu (50 ± 13 %).

Los grados de piritización del Mn (DMnP) presentan perfiles sumamente variables (aunque constantes en promedio) con respecto a la profundidad del sedimento, en algunos casos con numerosos máximos y mínimos subsuperficiales (e.g., Mtx-204, 205, 206, 216, 225; Figura 3.31). El único núcleo cuyo DMnP presentó porcentajes crecientes con la profundidad fue Mtx-202 y, hasta cierto punto, Mtx-205, 206 y 216, mientras que los núcleos Mtx-303 (y posiblemente Mtx-204) presentaron el comportamiento opuesto (Figura 3.31). Los núcleos Mtx-203, 303 y 204 fueron los únicos que presentaron máximos superficiales claros en sus porcentajes de piritización en los primeros centímetros del sedimento, mientras que el resto (excepto Mtx-202 y 225), por el contrario, mostraron porcentajes mínimos cerca de la interfase sedimento-agua. El valor promedio (Tabla 3.6) más elevado de DMnP (11 ± 3 %) se encontró en Mtx-303 ($n = 15$), mientras que el más bajo (4 ± 1 %) se encontró en Mtx-227 ($n = 22$). El valor máximo de DMnP lo presentó Mtx-225 (23 %) y el mínimo de 1 % fue presentado por Mtx-204 y 206 (Tabla 3.6).

El Cd presentó valores de piritización (DCdP) promedio (Tabla 3.7) entre 13 ± 2 (Mtx-202, $n = 25$) y 3.5 ± 1.6 % (Mtx-303, $n = 15$), con valores máximos observados en Mtx-204 (23 %) y mínimos en Mtx-206 (0.4 %). Todos los núcleos (excepto Mtx-202, 203 y 303) presentan porcentajes de DCdP sumamente variables con la profundidad del sedimento y generalmente con numerosos máximos y mínimos subsuperficiales (Figura 3.32). Los únicos núcleos que aparentemente tienden a disminuir sus DCdP con la profundidad fueron Mtx-216, 204 y, hasta cierto punto, 227, mientras que el único núcleo cuyos porcentajes de piritización del Cd aumentaron con la profundidad fue Mtx-225 (Figura 3.32).

Al igual que en el caso del Cd, los valores de piritización del Co (DCoP) presentaron porcentajes sumamente variables con la profundidad del sedimento, generalmente con numerosos máximos y mínimos subsuperficiales (Figura 3.33). Con excepción de Mtx-203 y que presenta una clara tendencia a aumentar su DCoP con la profundidad, los demás núcleos no muestran tendencias claras en su comportamiento, aunque generalmente su valor superficial es prácticamente el mismo que el medido en la parte más profunda del núcleo, sugiriendo que los porcentajes de piritización de este metal mantienen, a pesar de su variabilidad pero en promedio, el mismo valor a todo lo largo del núcleo (Figura 3.33). Los valores promedio de DCoP (Tabla 3.8) estuvieron en el intervalo de 12 ± 3 % (Mtx-227, $n = 22$) a 33 ± 11 % (Mtx-204, $n = 23$). Mtx-204 fue el que presentó el valor máximo (50 %), mientras que el valor mínimo se observó en Mtx-227 (6 %).

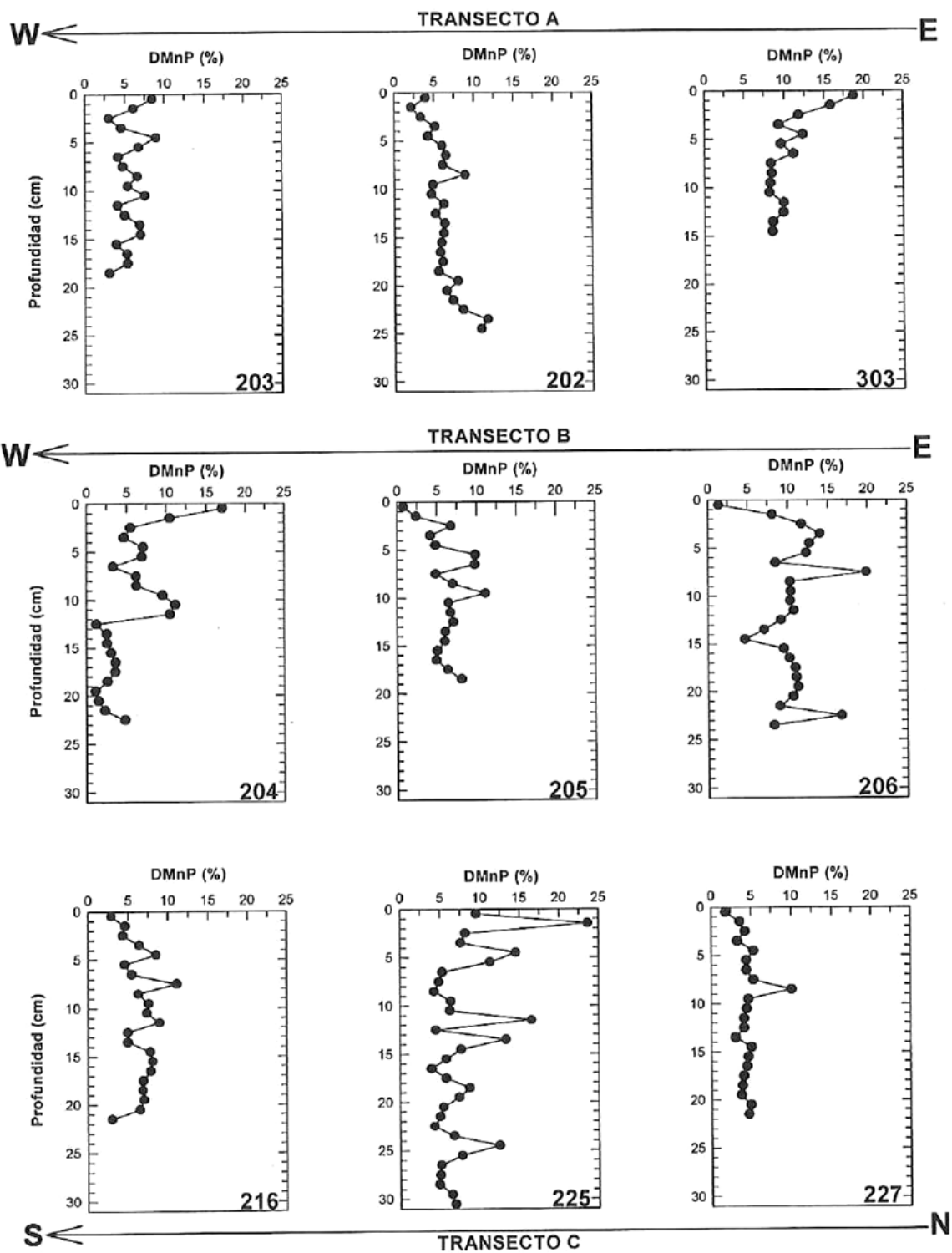


Figura 3.31. Grados de piritización del Mn (DMnP) en función de la profundidad del sedimento.

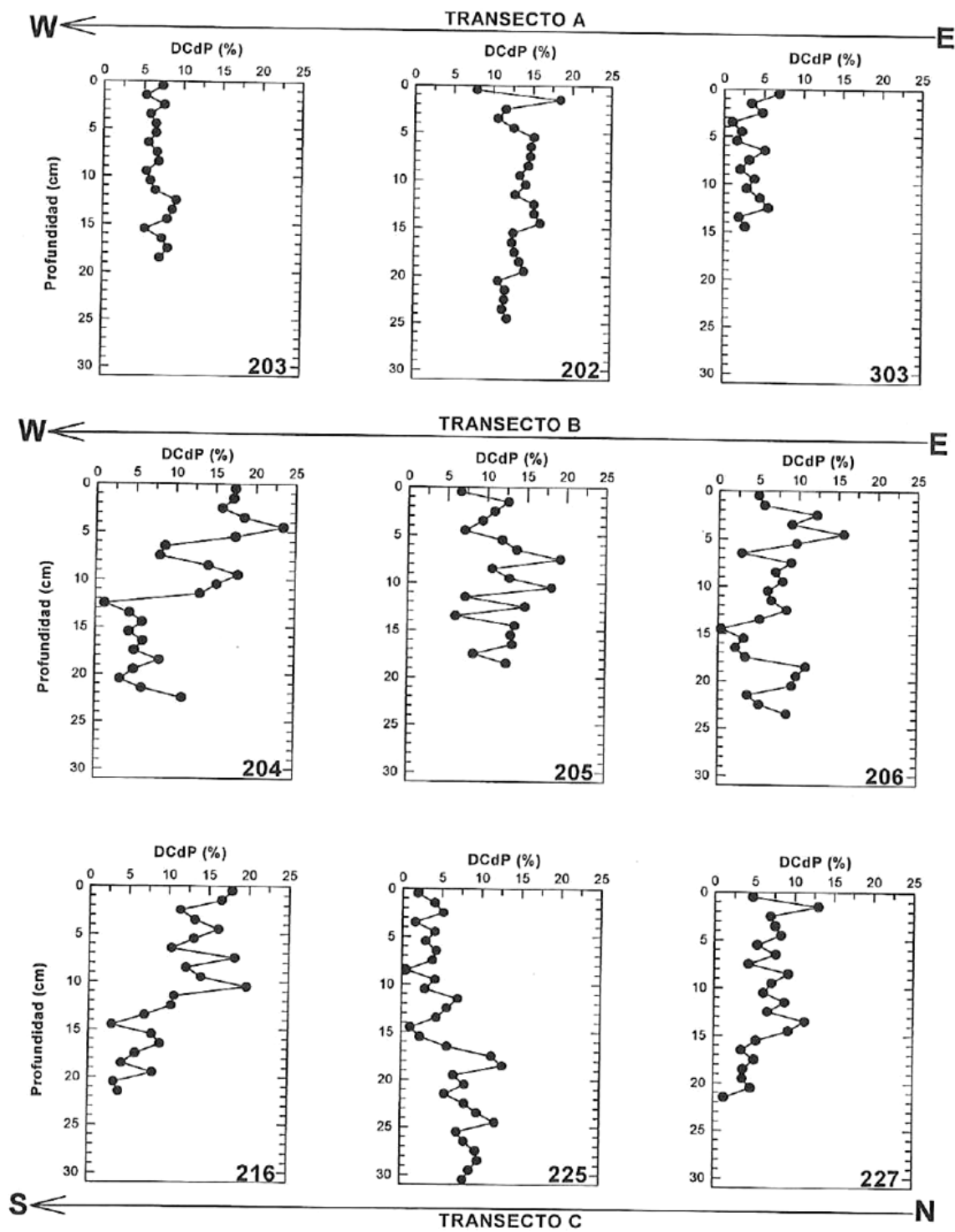


Figura 3.32. Grados de pirritización del Cd (DCdP) en función de la profundidad del sedimento.

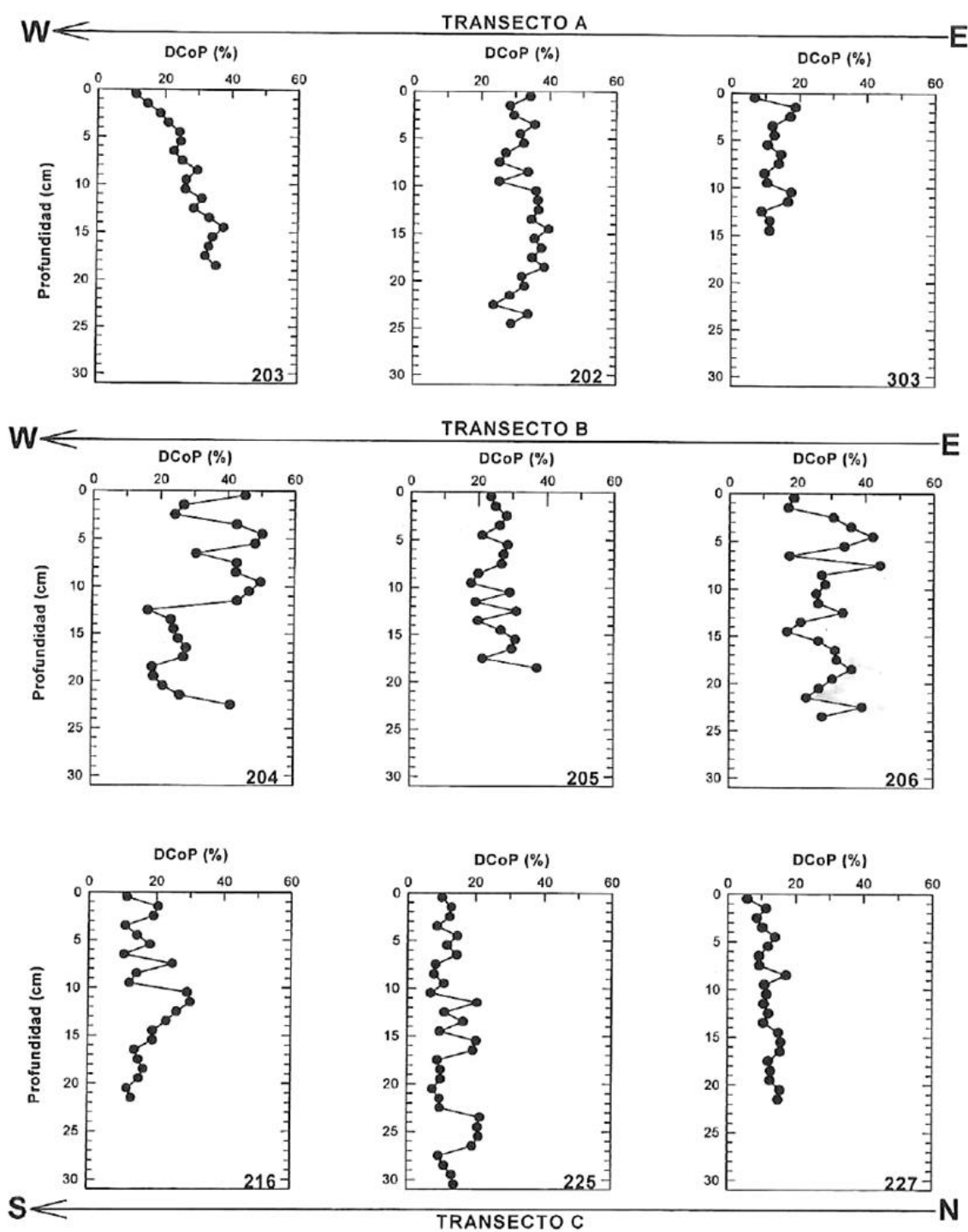


Figura 3.33. Grados de piritización del Co (DCoP) en función de la profundidad del sedimento.

Los grados de piritización del Cr (DCrP) se conservaron relativamente constantes con la profundidad del sedimento para la mayor parte de los núcleos (Mtx-203, 303, 205, 206, 225, 227). Por otro lado, Mtx-202 y hasta cierto grado Mtx-216 incrementaron, aunque ligeramente, sus valores de DCrP con la profundidad, mientras que el único núcleo que disminuyó su grado de piritización con la profundidad fue Mtx-204 (Figura 3.34). Los valores de DCrP (Tabla 3.9) abarcaron el intervalo de 42 ± 7 % (Mtx-216, $n = 22$) a 14 ± 3 % (Mtx-203, $n = 19$), con el valor máximo observado (57 %) en Mtx-216 y el mínimo en Mtx-204 (8 %).

Los perfiles de los grados de piritización del Cu (DCuP) vs. la profundidad del sedimento fueron similares para prácticamente todos los núcleos, con una tendencia gradual a aumentar sus porcentajes de piritización a partir de la superficie hasta alrededor de los 5 cm de profundidad (con excepción de Mtx-303 y 225), después de los cuales se puede observar un decremento gradual del DCuP, el cual continúa hasta el fondo del núcleo (Figura 3.35). Los valores de piritización del Cu (Tabla 3.10) abarcaron un promedio máximo de 70 ± 8 % (Mtx-202, $n = 25$) a uno mínimo de 29 ± 7 % (Mtx-204, $n = 23$). Los valores máximo (89 %) y mínimo (9 %) se observaron en estos mismos núcleos, respectivamente.

Los grados de piritización del Ni (DNiP) tuvieron valores promedio (Tabla 3.11) que estuvieron entre 33 ± 4 % (Mtx-202, $n = 25$) y 11 ± 2 % (Mtx-204, $n = 23$). El valor máximo fue de 47 % y lo presentó Mtx-227, mientras que el valor mínimo fue de 5 % (Mtx-204). Sus perfiles en función de la profundidad muestran una tendencia gradual a aumentar con la profundidad del sedimento, con excepción de Mtx-203 el cual presenta valores que se conservan constantes a lo largo del núcleo (20 ± 1 %), y Mtx-303 que presenta máximos y mínimos subsuperficiales pero con un DNiP similar tanto en la superficie como en el fondo del núcleo (Figura 3.36).

El Zn fue piritizado (DZnP) en porcentajes promedio (Tabla 3.12) que abarcaron el intervalo de 27 ± 3 % (Mtx-202, $n = 25$) a 15 ± 4 (Mtx-204, $n = 23$), con un valor máximo de 35 % (Mtx-206) y uno mínimo de 9 % (Mtx-204). En general se aprecia que las tendencias de los valores de DZnP fueron a decrecer ligeramente con la profundidad del sedimento (Figura 3.37), no obstante, algunos mostraron la tendencia a aumentar los DZnP en los primeros centímetros de profundidad del sedimento, presentando máximos subsuperficiales en estos primeros centímetros, con excepción de Mtx-303, que comienza a aumentar su DZnP más abajo de los cinco centímetros de profundidad, y de Mtx-216 que presenta la tendencia a disminuir ligeramente sus DZnP a lo largo de todo el núcleo (Figura 3.37). En general, todos los núcleos muestran máximos subsuperficiales de DZnP, con excepción de Mtx-216 y 203 (Figura 3.37).

En el caso de la Ag, su grado de piritización (DAgP) se incrementó conforme la profundidad aumentó en prácticamente todos los núcleos, excepto Mtx-202, 203 y 205, con estos dos últimos mostrando valores máximos aproximadamente en la parte central de la columna de sedimento, mientras que el primero mostró valores mínimos dentro de los primeros 8 cm de profundidad, el segundo mostró valores máximos entre los 5 y 7 cm de profundidad (Figura 3.38). Los valores promedio de piritización de la plata (Tabla 3.13) estuvieron en el intervalo de 57 ± 23 %

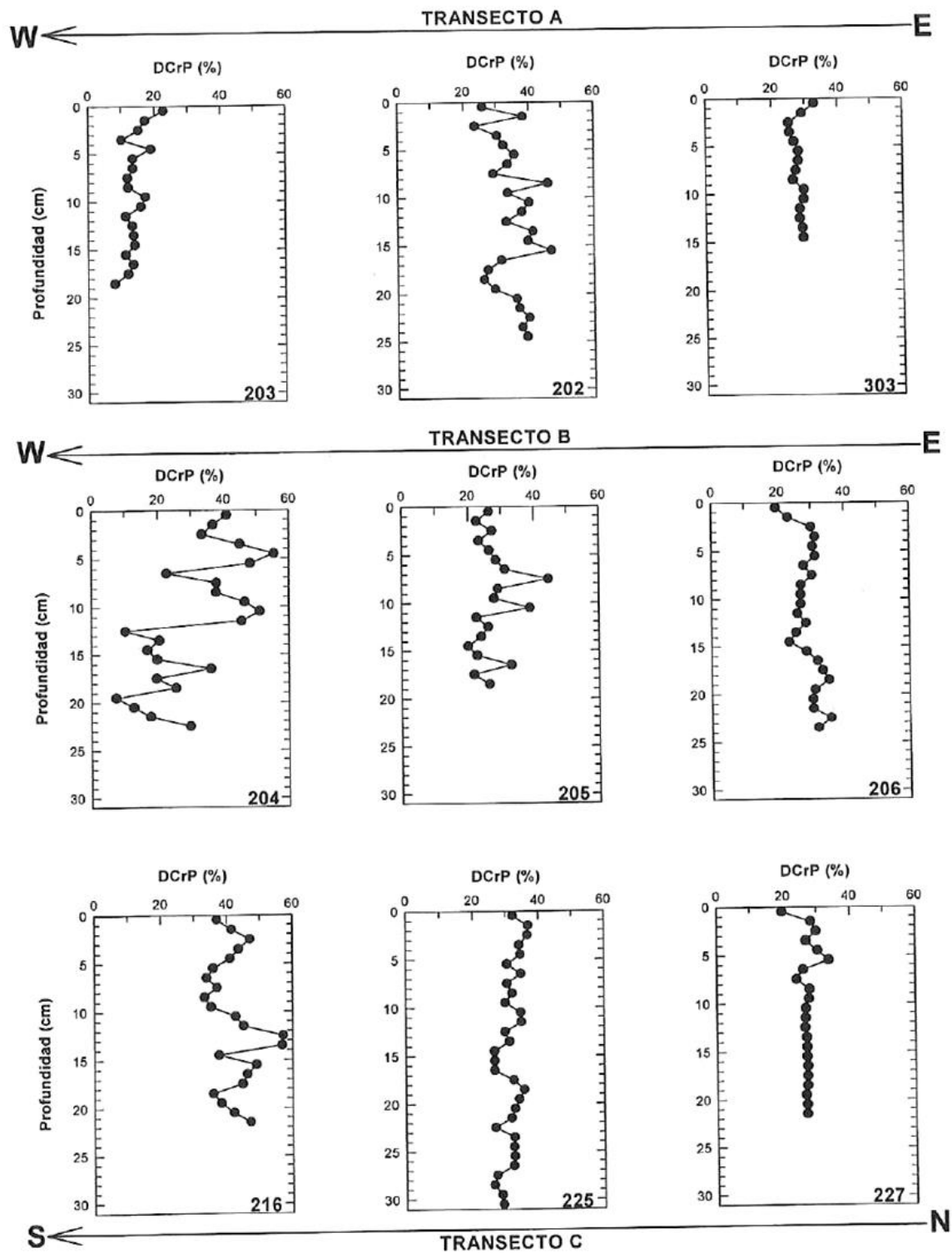


Figura 3.34. Grados de piritización del Cr (DCrP) en función de la profundidad del sedimento.

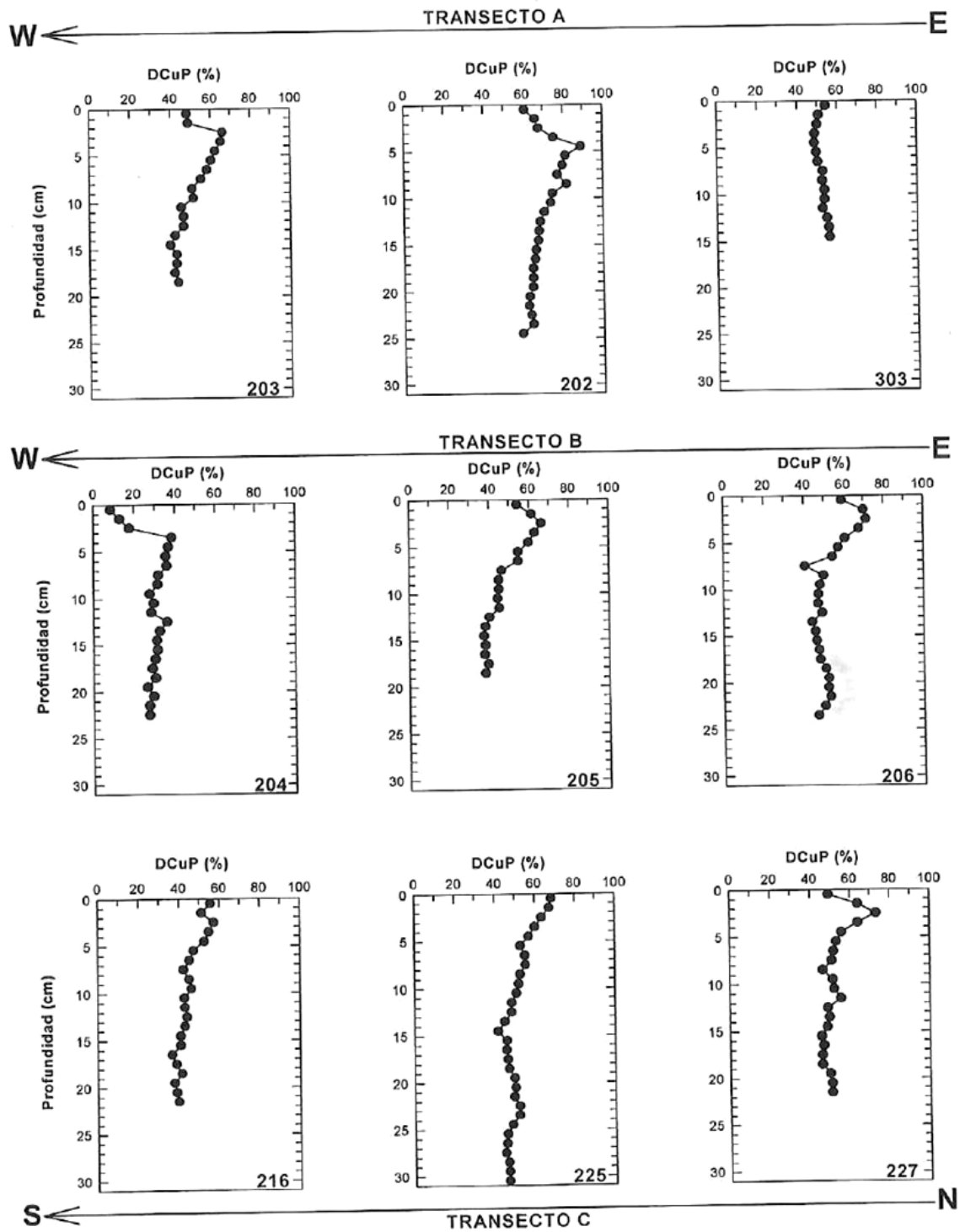


Figura 3.35. Grados de piritización del Cu (DCuP) en función de la profundidad del sedimento.

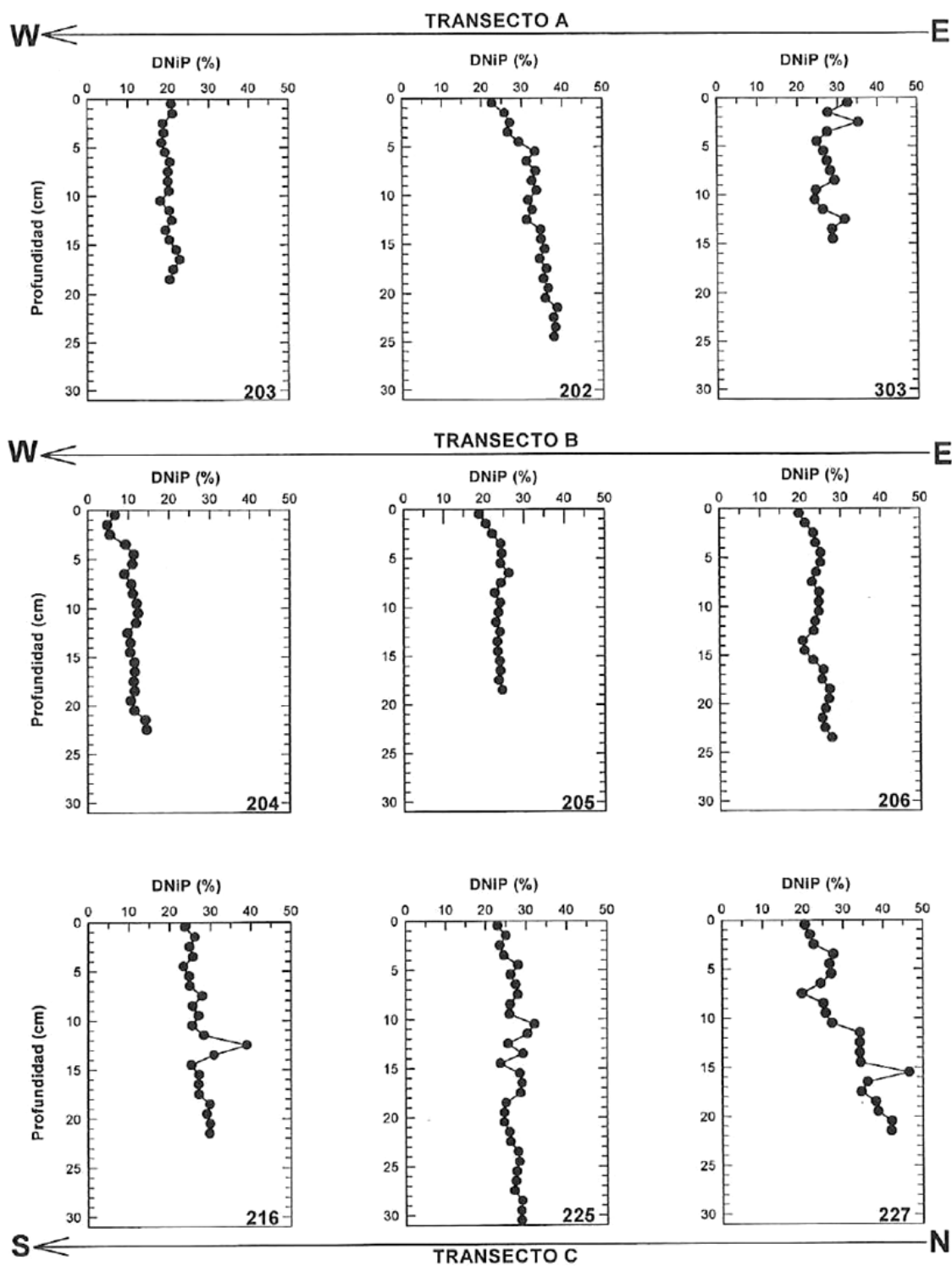


Figura 3.36. Grados de piritización del Ni (DNiP) en función de la profundidad del sedimento.

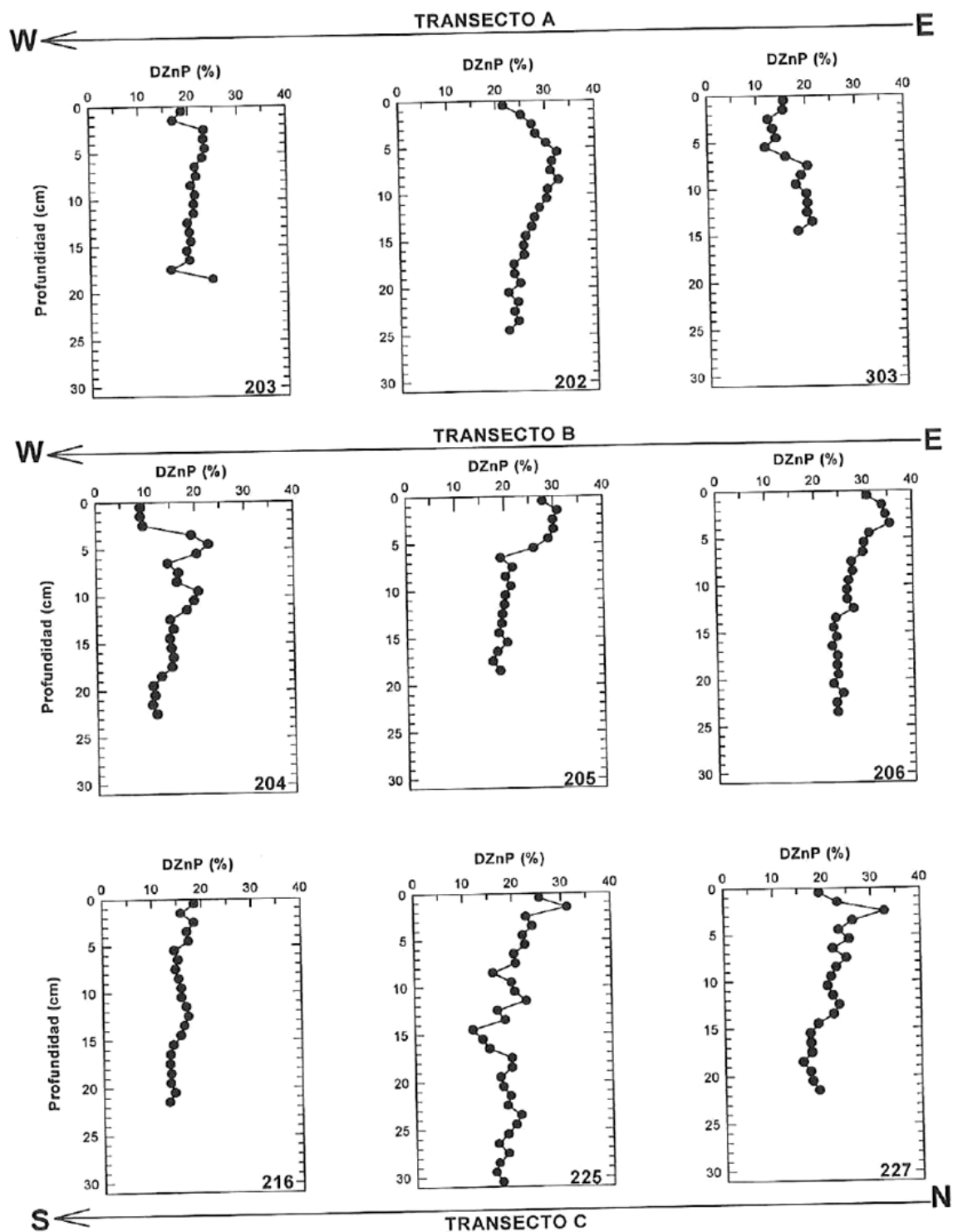


Figura 3.37. Grados de piritización del Zn (DZnP) en función de la profundidad del sedimento.

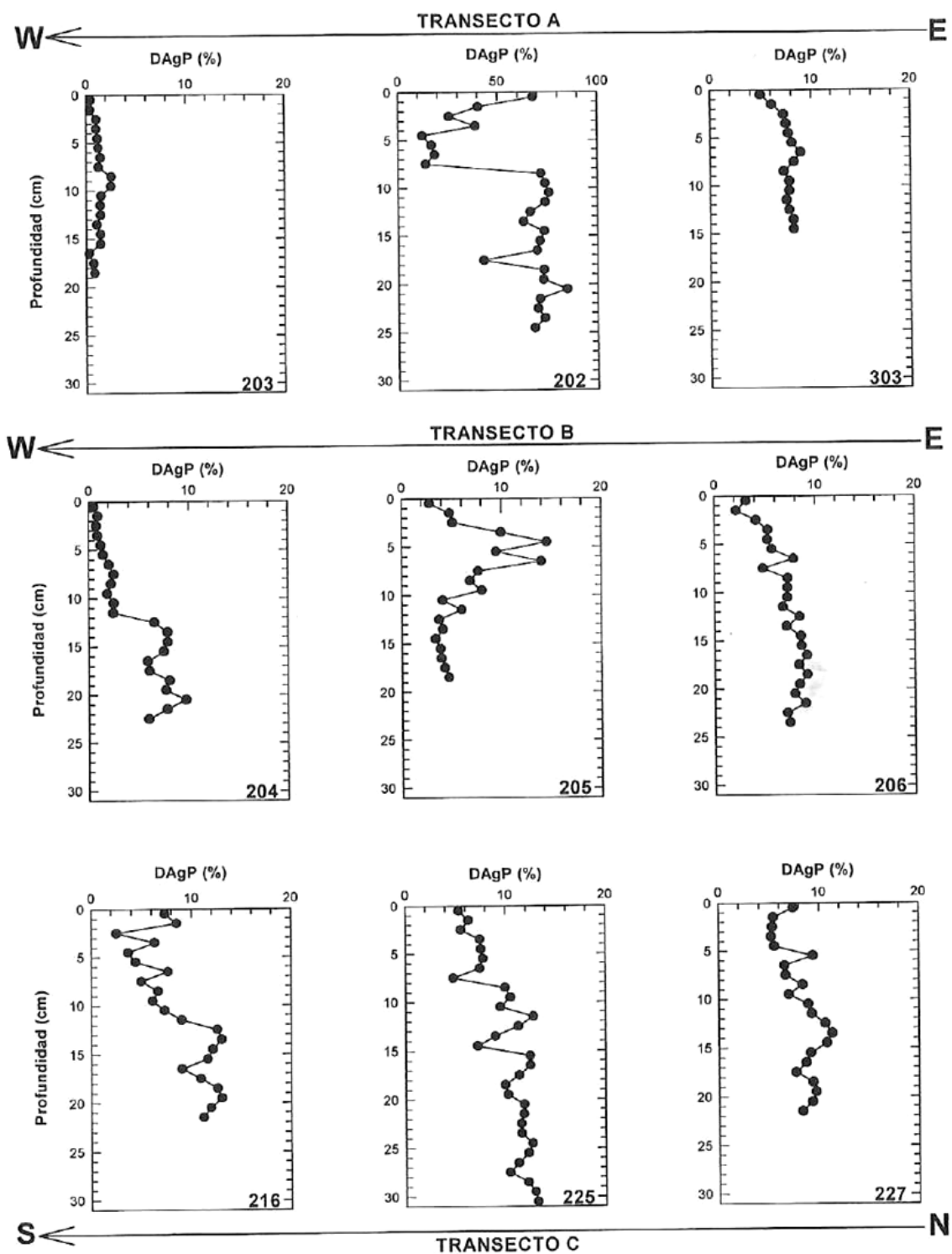


Figura 3.38. Grados de piritización del Ag (DAgP) en función de la profundidad del sedimento.

(Mtx-202, $n = 25$) a $1.2 \pm 0.6 \%$ (Mtx-203, $n = 19$), con el valor más elevado correspondiendo al núcleo Mtx-202 (85 %) y el mínimo a Mtx-203 0.3 %).

El Hg fue el elemento que mostró los grados de piritización (DHgP) más bajos de este estudio (Figura 3.39), con valores que prácticamente se pueden considerar como cero. Únicamente el núcleo Mtx-202 presentó porcentajes elevados de piritización, ya que todas las muestras presentaron niveles de DHgP superiores al 20 % y la mayor parte estuvo en intervalo de 55 a 100 %, (Tabla 3.14), con un promedio de las 25 muestras de este núcleo de $83 \pm 18 \%$. En comparación, los demás núcleos presentaron valores promedio que estuvieron en el intervalo de $3.6 \pm 1.0 \%$ (Mtx-303; $n = 15$) a $0.1 \pm 0.6 \%$ (Mtx-206; $n = 24$), con valores máximos de 9.6 (Mtx-204) y mínimos de cero ("no piritización") encontrados en todos los núcleos, con excepción de Mtx-202 y 303 (Tabla 3.14). Los núcleos en los cuales se observaron grados de piritización superiores a cero corresponden a los más cercanos a la frontera (Mtx-202 y 303), así como al más profundo (Mtx-204).

El grado de piritización del Pb (DPbP) aumentó con la profundidad en los núcleos Mtx-202, 227 y 303, permaneció aproximadamente constante, aunque fluctuando alrededor de un cierto valor promedio, en los núcleos Mtx-204, 205, 216 y 225, y aparentemente disminuyó en los núcleos Mtx-203 y, hasta cierto punto, en Mtx-206. Sin embargo, la mayor parte de ellos mostró variaciones en sus valores, con diversos máximos y mínimos subsuperficiales distribuidos a lo largo de la longitud de los núcleos (Figura 3.40). Los valores promedio de DPbP (Tabla 3.15) estuvieron entre $36 \pm 8 \%$ (Mtx-202, $n = 25$), y $4.4 \pm 1.8 \%$ (Mtx-203, $n = 19$), con un valor máximo de 44 % y uno mínimo de 1 % encontrados en estos dos mismos núcleos, respectivamente.

Grados de reactividad (DOR)

Los grados de reactividad (DOR) en los núcleos estudiados presentaron porcentajes que fueron de $38 \pm 7 \%$ (Mtx-216, $n = 22$) a $16 \pm 3 \%$ (Mtx-202, $n = 25$), observándose el valor más elevado (65 %) y el más bajo (12 %) en Mtx-216 y Mtx-202, respectivamente (Tabla 3.3). A excepción de estos dos núcleos, localizados en los límites sur y norte, respectivamente, de la serie de núcleos situados sobre la isobata de los 1,500 m, los demás núcleos de este estudio tuvieron valores promedio muy similares (entre 19 ± 2 y $24 \pm 5 \%$). El promedio global de DOR de los sedimentos de este estudio fue de $23 \pm 6 \%$ ($n = 200$).

Grados de reactividad de metales traza (DTMR)

Los DTMR exhibieron el siguiente orden: $\text{Cr} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Pb} < \text{Ag} < \text{Hg} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Mn} < \text{Cd} < \text{Cu}$. El Cu fue el metal que presentó el mayor grado de reactividad y también el más alto grado de piritización. Sin embargo, esta relación no se conservó en los demás metales estudiados, ya que se

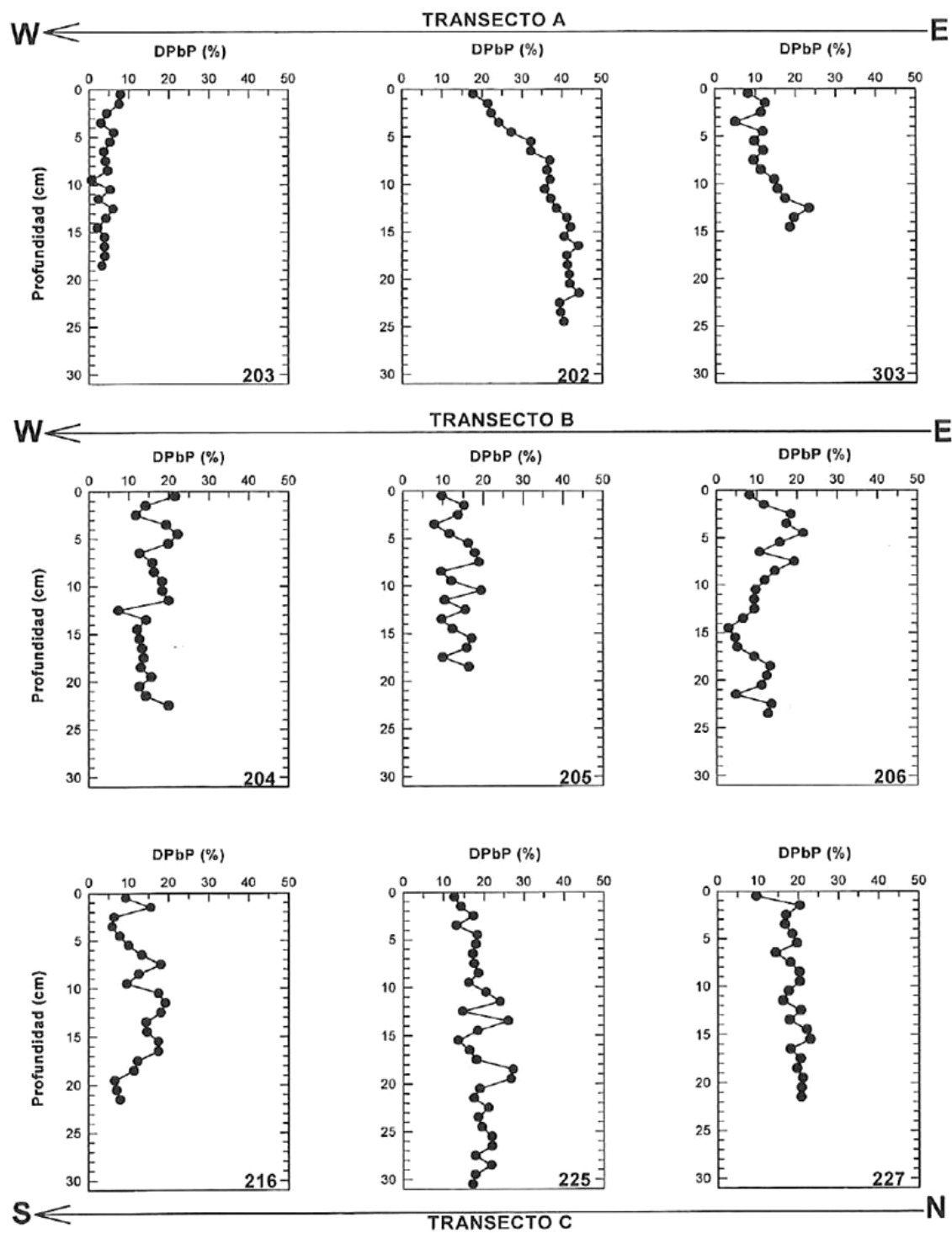


Figura 3.40. Grados de piritización del Pb (DPbP) en función de la profundidad del sedimento.

encontró una gran diferencia entre el orden de abundancia del DTMR y el del DTMP ($Mn < Cd < Hg < Ag < Fe < Pb < Zn < Co < Ni < Cr < Cu$).

El grado de reactividad del Mn (DMnR) presentó valores promedio (Tabla 3.6) que estuvieron entre el 71 ± 22 % (Mtx-204, $n = 23$) y el 14 ± 3 % (Mtx-225, $n = 31$), con el valor máximo detectado de 100 % y el mínimo de 4 % en estos dos mismos núcleos, respectivamente. Mtx-216 presentó una gran variabilidad en sus valores (24 ± 21 %; $n = 22$), seguido por Mtx-205 (27 ± 17 %; $n = 19$), presentando valores que estuvieron cercanos al 100 % en algunas porciones del sedimento. El promedio de DMnR de todos los núcleos fue de 26 ± 18 ($n = 200$). El Cd presentó un grado de reactividad (DCdR) con valores promedio que abarcaron los valores 74 ± 16 % (Mtx-225, $n = 31$) a 35 ± 3 % (Mtx-206, $n = 24$), con un valor máximo de 100 % en Mtx-202 y uno mínimo de 25 % en Mtx-205 (Tabla 3.7). El valor promedio de DCdR de todos los núcleos fue de 48 ± 12 % ($n = 200$). El grado de reactividad del Co (DCoR) presentó valores promedio que estuvieron en el intervalo de 52 ± 20 % (Mtx-204, $n = 23$) a 14 ± 1 % (Mtx-303, $n = 15$), con un valor máximo de 88 % y uno mínimo de 13 %, observados en estos dos mismos núcleos, respectivamente (Tabla 3.8), con un valor promedio para todos los núcleos de 28 ± 11 % ($n = 200$). El Cr presentó grados de reactividad (DCrR) que tuvieron muy poca variabilidad entre núcleos, yendo de 21 ± 4 % (Mtx-202; $n = 25$) a 11 ± 4 % (Mtx-216; $n = 22$) (Tabla 3.9). El valor máximo se encontró en Mtx-225 (34 %) y el valor mínimo de 5 % fue encontrado en Mtx-216, resultando en un promedio global de DCrR para todos los núcleos de 16 ± 3 % ($n = 200$). En el caso del Cu, su grado de reactividad (DCuR) estuvo en el intervalo de 71 ± 8 % (Mtx-203; $n = 19$) a 39 ± 5 % (Mtx-225; $n = 31$), observándose el valor máximo y el mínimo en estos dos mismos núcleos, con valores de DCuR de 84 y 31 % respectivamente (Tabla 3.10). El promedio global considerando a todos los núcleos fue de DCuR de 53 ± 11 . Como puede apreciarse en la Tabla 3.11, los valores del grado de reactividad del Ni (DNiR) se presentaron en el intervalo de 62 ± 13 % (Mtx-204; $n = 23$) a 23 ± 3 % (Mtx-303; $n = 15$), con el valor máximo de 100 % y el mínimo de 18 % encontrados en estos dos mismos núcleos, respectivamente. El valor global promedio de DNiR considerando a todos los núcleos en conjunto fue de 44 ± 13 %. Los valores promedio del grado de reactividad del Zn (DZnR) variaron de 68 ± 72 % (Mtx-204; $n = 23$) a 27 ± 1 % (Mtx-303; $n = 15$), con un valor máximo de 86 % y un mínimo de 24 % observados en estos dos mismos núcleos, respectivamente (Tabla 3.12), y un promedio total con todos los núcleos juntos de 43 ± 12 %. El grado de reactividad de la Ag (DAgR) tuvo valores promedio que estuvieron entre el intervalo de 100 ± 2 % (Mtx-202; $n = 25$) y 26 ± 3 % (Mtx-303; $n = 15$), con un valor máximo de 100 % y uno mínimo de 21 % encontrados, respectivamente, en estos mismos núcleos (Tabla 3.13). El promedio global para el DAgR fue de 45 ± 22 %, sugiriendo una gran variabilidad en los valores del DAgR. En el caso del Hg, su grado de reactividad (DHgR) presentó valores promedio extremos que fueron de 95 ± 13 % (Mtx-202; $n = 25$) a 9 ± 3 % (205; $n = 19$), con un valor máximo encontrado en Mtx-225 (242 %) y uno mínimo de 3 % presentado por Mtx-203 (Tabla 3.14). Esta gran variabilidad de valores dio como resultado un promedio total de DHgR de 41 ± 30 . Por último los valores del grado de reactividad del Pb (DPbR) fluctuaron entre 50 ± 12 % (Mtx-216; $n = 22$) y 22 ± 3 % (Mtx-227; $n = 22$), con un valor

máximo de 74 % y un valor mínimo de 17 % encontrados, respectivamente, en estos dos núcleos (Tabla 3.15). El DPbR promedio de todos los núcleos fue de 34 ± 12 %.

4. DISCUSIONES

Caracterización de las condiciones geoquímicas generales del sedimento

Es importante, antes de iniciar la discusión de los resultados, caracterizar el tipo de medio ambiente objeto del presente trabajo, ya que esta caracterización permitirá establecer la factibilidad de ocurrencia de diferentes fases minerales (oxidadas o reducidas), así como la posibilidad de ocurrencia de algunas reacciones geoquímicas y procesos diagenéticos de importancia para este estudio. En el caso de los núcleos analizados en este trabajo, existen varias líneas de evidencia que indican la existencia de condiciones subóxicas en estos sedimentos, que es cuando la materia orgánica en su proceso de oxidación ha utilizado el oxígeno disuelto presente en el agua intersticial (posiblemente con concentraciones que van de 50 a 140 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ estimados en la interfase sedimento-agua a profundidades similares en el sur de California, EUA; Reimers *et al.*, 1986) y utiliza como principal agente oxidante MnO_2 , NO_3^- y FeOOH , pero en donde la concentración de H_2S permanece por debajo de 1.0 μM (ambiente anóxico no-sulfídico), debido a las bajas tasas de reducción del sulfato (Berner, 1981a,b; Froelich, 1979). Dichas evidencias (Canfield y Berner, 1987; Morse y Wang, 1997) incluyen el aumento en la concentración de pirita con la profundidad del sedimento en la mayor parte de los núcleos (Figura 3.6), la ausencia de olor a H_2S durante el seccionado de los núcleos (el sentido del olfato humano es sensible a concentraciones mayores a 1.0 μM), y la casi nula disminución en las concentraciones de sulfato disuelto con la profundidad (promedio de $29 \pm 0.9 \text{ mM}$ para todos los núcleos combinados; Figura 3.1). Asimismo, la disminución gradual poco pronunciada en las concentraciones de C orgánico con la profundidad sugiere que la degradación paulatina de la materia orgánica en los sedimentos se está realizando por medio de procesos acoplados de oxidación de baja intensidad, propios de sedimentos subóxicos (Froelich, 1979). En este tipo de medios ambientes también se pueden observar traslapes de los procesos acoplados, lo que da lugar a la coexistencia de especies oxidadas y reducidas en la misma porción del sedimento (Froelich, 1979), como fue el caso de los sedimentos analizados en este estudio (ver Figuras 3.5 y 3.6), lo cual a su vez es un reflejo de la dinámica de procesos diagenéticos que aún no alcanzan el equilibrio (Sagemann *et al.*, 1999). Por otro lado, el cambio de coloración de café a verde observado alrededor de los 5 cm de profundidad en la mayoría de los núcleos sedimentarios, sugiere que el límite de la capa óxica se encuentra aproximadamente a esta profundidad. Este cambio en la coloración es usualmente debido al cambio de Fe(III) a Fe(II) del hierro estructural de la smectita en la zona de transición redox, la cual actúa como barrera con respecto a los frentes de oxidación del O_2 y del NO_3^- disuelto en el agua intersticial (Konig *et al.*, 1999). Aunado a lo anterior, se puede observar que las concentraciones máximas de Mn-HCl (Figura 3.8) también se encuentran dentro de los primeros 5 cm de los núcleos, indicando que la porción óxica del sedimento se localiza en este intervalo de profundidad (Zee *et al.*, 2001; Thomson

et al., 2001), lo cual a su vez sugiere la presencia de un frente de oxidación cercano a la interfase sedimento-agua.

Las evidencias anteriores sugieren, a la vez, que los sedimentos de este estudio presentan las características de un sedimento marino normal, el cual es definido como aquel cuya deposición proviene de aguas de fondo oxigenadas (Raiswell y Berner, 1985). De acuerdo a Canfield *et al.* (1992), la generación de pirita autigénica en sedimentos normales se encuentra limitada por la disponibilidad de Fe reactivo (Fe-FR), también denominado por Shen *et al.* (2002) como Fe altamente reactivo (FeHR por sus siglas en inglés), el cual consiste principalmente de óxidos/oxihidróxidos de Fe (ferrihidrita, lepidocrocita, goetita y hematita). De acuerdo a Shen *et al.* (2002), el FeHR es cuantitativamente equivalente al Fe que ya se incorporó a la fase mineral pirita (Fe-pir; el Fe que se extrae con HNO_3 en el esquema de extracción de este trabajo) más el Fe que potencialmente se puede incorporar a pirita durante los procesos de diagénesis continua (Fe-dit; el Fe que se extrae con ditionito de sodio en el esquema de extracción de este trabajo). Los sedimentos normales generalmente no exceden de 0.38 la razón FeHR a Fe total (FeHR/Fe-tot) y su DOP habitualmente es menor al 45% (Raiswell *et al.*, 1988; Raiswell y Canfield, 1998). En la Figura 4.1, en donde se encuentran graficadas las razones FeHR/Fe-tot en función de sus respectivos DOP para cada una de las muestras de los sedimentos estudiados, se puede observar que prácticamente todos los valores se encuentran dentro del área delimitada por las características de un sedimento normal, indicando que esencialmente todas las muestras consideradas en este estudio pertenecen a sedimentos marinos "normales", de acuerdo a la definición reportada por Shen *et al.* (2002).

Antes de continuar, es conveniente hacer mención, una vez mas, de la forma en cómo se agruparon los metales traza analizados en este trabajo:

- a) Diageneticamente importantes: Fe y Mn
- b) De interés geoquímico: Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn
- c) De posible influencia antropogénica: Ag, Hg y Pb

La normalización con Al (Me/Al) de los metales traza (Me) considerados en este estudio (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn), indicó que las variaciones en las concentraciones de estos metales con la profundidad fueron, en general, producidas fundamentalmente por procesos diagenéticos (Figuras 3.3, 3.7, 3.9, 3.11, 3.13, 3.15, 3.17, 3.19, 3.21, 3.23 y 3.25). Como se puede observar en la Figura 4.2a (nótese las escalas logarítmicas en ambos ejes), las razones molares globales Me/Al (todos los núcleos combinados) tuvieron una correlación significativa ($r^2 = 0.965$, $n = 11$, $p < 0.05$) con las calculadas a partir de los datos recopilados por Turekian y Wedepohl (1961) para rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre. Básicamente, también se encontraron los mismos resultados ($r^2 = 0.967$, $n = 11$, $p < 0.001$) al utilizar los valores reportados por Bertine y Goldberg (1977), para sedimentos de las costas del sur de California con influencia antropogénica (Figura 4.2b). Para este último cálculo se tomó el valor promedio de Hg para sedimentos del puerto de Ensenada, reportados por Carreón-Martínez *et al.* (2002).

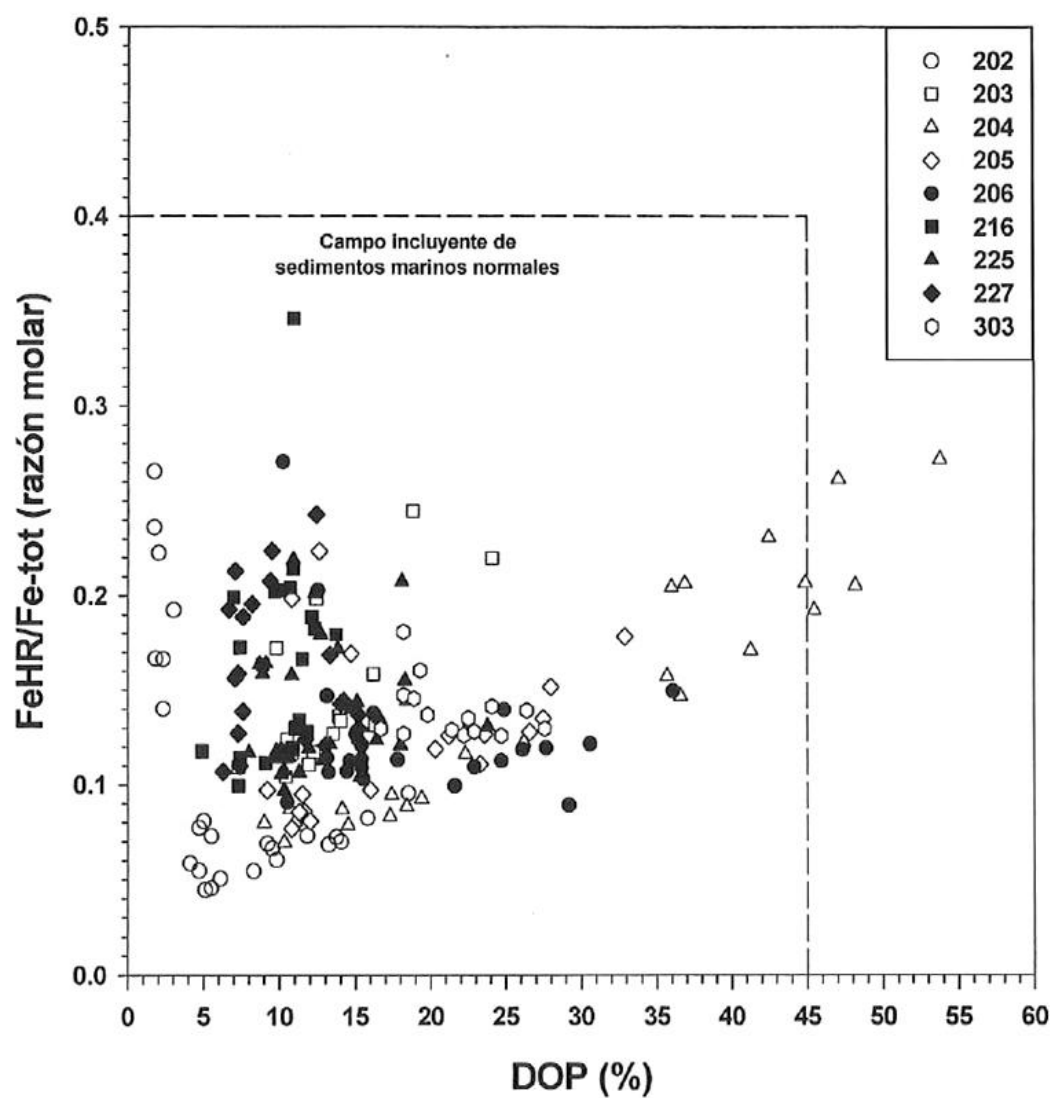


Figura 4.1. Razones molares de Fe altamente reactivo con respecto al Fe total (FeHR/Fe-tot) en función de sus respectivos DOP para cada una de las muestras de los sedimentos estudiados. Los sedimentos marinos normales presentan la razón (FeHR/Fe-tot) < 0.38 (Raiswell y Canfield, 1998) con un DOP < 45% (Raiswell *et al.*, 1988).

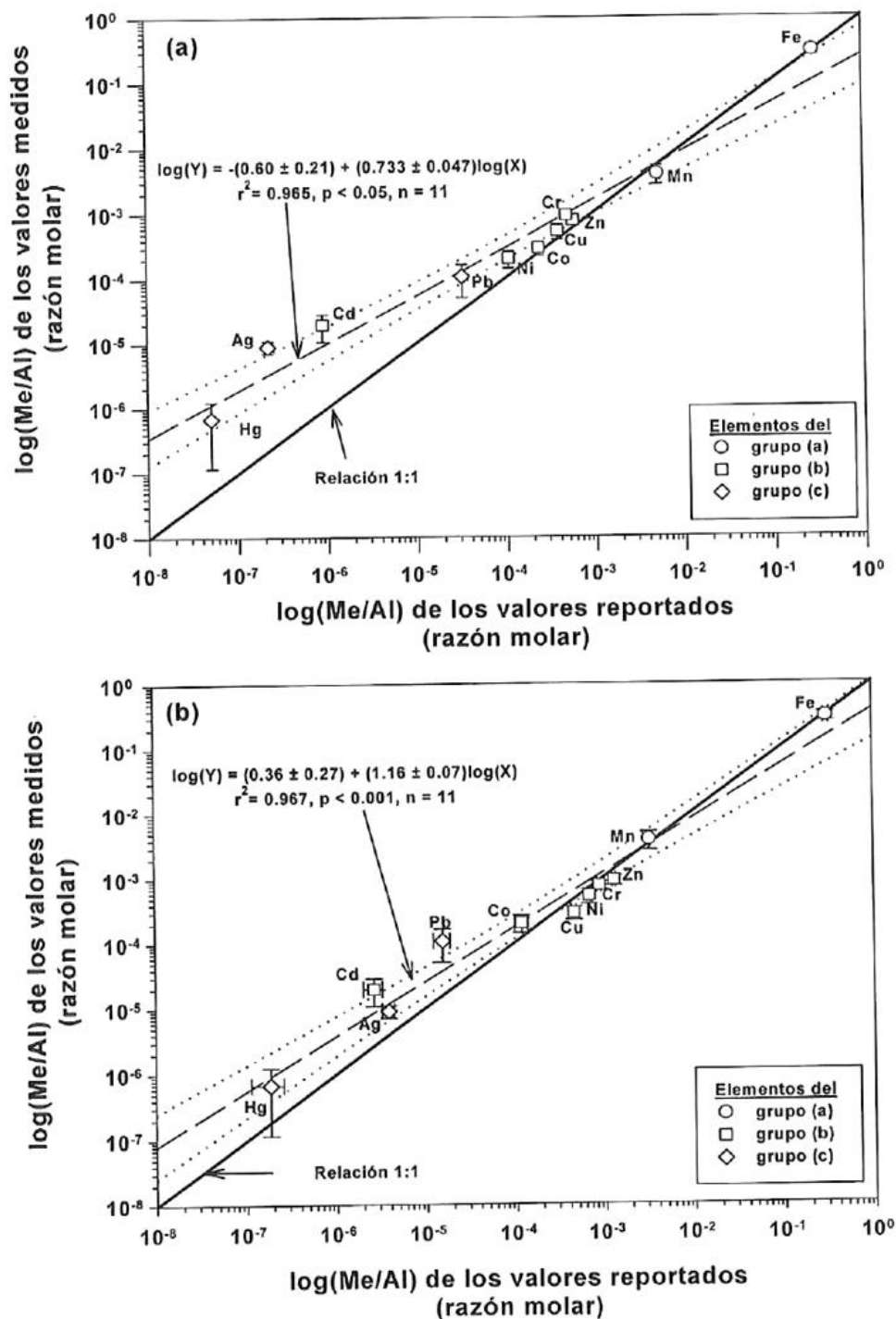


Figura 4.2. Razones molares promedio metal-total/Al-total (Me/Al) medidas en este estudio en función de los valores reportados para (a) la corteza terrestre (Turekian y Wedepohl, 1961) y (b) sedimentos influenciados antropogénicamente de las costas del sur de California (Bertine y Goldberg, 1977; excepto Hg, reportado por Carreón-Martínez *et al.*, 2002). Las líneas continuas representan la razón ideal 1:1, mientras que las líneas discontinuas y punteadas representan el análisis de regresión lineal y su intervalo de confianza del 95%, respectivamente. Las barras de error representan una desviación estándar.

Los resultados anteriores sugieren que, si bien existen correlaciones lineales significativas ($p < 0.05$ y $p < 0.001$) para los dos grupos de datos Me/Al antes mencionados, dichas relaciones son diferentes a las ideales (relación 1:1), representadas por las líneas discontinuas mostradas en la Figura 4.2. En otras palabras, si estas últimas relaciones existieran, todos los elementos graficados en esta figura caerían idealmente sobre las líneas de relación unitaria 1:1. Asimismo, se puede observar que la regresión lineal obtenida a partir de los datos de Bertine y Goldberg (1977) es más parecida a la línea de relación unitaria, que la obtenida a partir de los datos de Turekian y Wedepohl (1961). Lo anterior sugiere que las relaciones molares Me/Al obtenidas en este estudio se encuentran más cercanas a las correspondientes a sedimentos con influencia antropogénica, que a los valores promedio de rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre. Para el caso particular de los metales pertenecientes al grupo (a), las concentraciones de elementos diagenéticamente importantes aparentemente no son muy diferentes de las presentes en rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre (una vez que son normalizadas con Al; Figura 4.2), ya que las relaciones molares Me/Al caen en o se encuentran localizadas muy cerca de la línea de relación unitaria 1:1 (casos del Fe y Mn, respectivamente), tanto para las razones molares obtenidas a partir de los datos de Turekian y Wedepohl (1961), como para las obtenidas a partir de los de Bertine y Goldberg (1977). Como se puede ver en la Figura 4.2a, en el caso de los elementos de interés geoquímico pertenecientes al grupo (b), todos ellos se encuentran por arriba de la línea de relación unitaria 1:1 para las razones Me/Al calculadas a partir de los datos reportados por Turekian y Wedepohl (1961), mientras que en el caso de los valores basados en Bertine y Goldberg (1997), únicamente el Cd y el Co se encontraron por arriba de la línea 1:1 (Figura 4.2b). Estos resultados sugieren que todos los metales del grupo (b) se encuentran ligeramente enriquecidos en los sedimentos del área de estudio con respecto a las rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre, excepto el Cd, cuyas concentraciones se encuentran substancialmente por arriba de las normalmente encontradas en este tipo de rocas. Esta gran diferencia, presente también en los valores basados en Bertine y Goldberg (1997), probablemente es debida a la influencia de las surgencias presentes en el área de estudio, así como a su relación con la productividad primaria (Torres-Moye y Acosta-Ruiz, 1986), ya que por su comportamiento de tipo nutriente el Cd se encuentra asociado a la materia orgánica (Libes, 1992). Los metales con posible influencia antropogénica Ag, Hg y Pb, pertenecientes al grupo (c) son los elementos que se encuentran más alejados de la relación 1:1, después del Cd (Figura 4.2), desviación que podría indicar una posible influencia antropogénica, como han encontrado otros autores (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991, 1992, 1994; Huh *et al.*, 1992; Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997, 2000; Carreón-Martínez *et al.*, 2002) en sedimentos costeros cercanos al área de estudio.

Diagénesis de los sedimentos

Se puede considerar que el Fe, seguido por el Mn, es el elemento que controla la distribución de los metales traza en los sedimentos, debido esencialmente a su abundancia, movilidad redox, y actividad diagenética. Estos dos elementos son los principales actores en los procesos de diagénesis temprana en los sedimentos marinos una vez que se alcanzan condiciones subóxicas en el ambiente sedimentario.

Diagénesis de Fe y Mn

La concentración de Fe total (Fe-tot) promedio de todos los núcleos combinados ($677 \pm 108 \mu\text{mol g}^{-1}$) presenta valores similares a los reportados por otros autores para sedimentos costeros localizados cerca del área de estudio. Por ejemplo, Bruland *et al.* (1974) y Bertine y Goldberg (1997) midieron concentraciones de Fe-tot de 770 y 657 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente, en sedimentos de la costa del sur de California, EUA, mientras que Villaescusa-Celaya *et al.* (1997) encontraron valores máximos de 795 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y promedio de 412 $\mu\text{mol g}^{-1}$. No obstante esta semejanza de concentraciones, los perfiles de hierro total (Fe-tot; Figura 3.3), óxidos de Fe amorfo y cristalino (Fe-am y Fe-cr; Figura 3.5) y Fe extraído en la fracción HCl (Fe-HCl; Figura 3.6), no se mantienen constantes con la profundidad del sedimento, sino que presentan máximos superficiales, debido seguramente a la movilidad diagenética de este metal (Canfield, 1989; Thamdrup *et al.*, 1994). Es importante recordar que el Fe que participa en los procesos de diagénesis temprana es principalmente el denominado Fe reactivo (Fe-FR), cuyo valor promedio para todos los núcleos combinados de este estudio (determinado como DOR) es del orden del $23 \pm 6\%$. Este porcentaje se puede considerar que es el promedio del hierro capaz de participar en las reacciones de diagénesis temprana (Shen *et al.*, 2002) a través de las cuales se distribuye en las diferentes fases minerales de Fe de los sedimentos (Canfield, 1989; Widerlund e Ingri, 1996). Es precisamente este hierro el que se encuentra en la porción óxica de la columna sedimentaria (que en este caso, corresponde a la parte superficial del sedimento) como Fe(III), ya sea en forma de Fe-am o como Fe-cr (Figura 3.5).

Los máximos superficiales de Fe-am y Fe-cr pueden ser atribuidos a la combinación de dos factores: (1) la presencia de oxihidróxidos detríticos, formados con anterioridad a su incorporación al medio marino y/o preformados antes de su deposición por medio de las reacciones autigénicas que ocurren en el agua de mar (Widerlund e Ingri, 1996); y (2) particularmente en el caso del Fe-am, debido al enriquecimiento producido por la migración hacia la superficie del Fe disuelto reductivamente en las partes profundas del sedimento y precipitado eventualmente como óxido de Fe amorfo, el primero en formarse bajo condiciones óxicas en las partes cercanas a la superficie de los sedimentos (Canfield, 1989). Generalmente se acepta que la capa óxica se encuentra localizada dentro de los primeros 5 cm del sedimento, después de los cuales esencialmente se tienen

condiciones subóxicas a lo largo del resto de la columna sedimentaria. Conforme los procesos de sedimentación cubren la capa superficial del sedimento y ésta alcanza la zona reductora subóxica, se produce una disolución gradual de los Fe-am y Fe-cr que se encuentran enriquecidos en los primeros centímetros de la columna del sedimento (Figura 3.5). De esta manera, la disminución de Fe-am con la profundidad se debe posiblemente a la combinación de dos factores: (1) a la disolución reductiva de los óxidos de Fe amorfo conforme se van enterrando, ya que son los primeros en ser disueltos, debido a su baja cristalinidad y mayor área superficial; y (2) a su transformación gradual en óxidos de Fe cristalinos (Canfield, 1989). No obstante, se observa también que, en general, el Fe-cr disminuye desde los primeros centímetros (Figura 3.5), debido posiblemente al ambiente subóxico del sedimento que impide la formación de Fe-am hacia fases más cristalinas en las partes más profundas del sedimento (Canfield, 1989). Esta transferencia de Fe-am hacia Fe-cr posiblemente pueda explicar la forma de los perfiles de estas dos fases minerales observada en los núcleos Mtx-227 y 225 localizados sobre la isobata de los 1,500 m frente a y al sur de la ciudad de Ensenada (Figura 3.5). En estos dos núcleos se presentan máximos subsuperficiales de Fe-cr, los cuales al alcanzar las zonas subóxicas en la parte profunda de la columna sedimentaria, comienzan a ser disueltos reductivamente al igual que el Fe-cr de los demás núcleos (Figura 3.5).

Las gráficas de concentración vs. profundidad del Fe-HCl (fracción operacional representada esencialmente por carbonatos, AVS y oxihidróxidos de Fe; Huerta-Díaz y Morse, 1990) tienen perfiles semejantes a los observados para Fe-cr y Fe-am durante los primeros centímetros del sedimento (Figuras 3.5 y 3.6). Este comportamiento no es sorprendente cuando se considera que en los primeros centímetros de los sedimentos la fracción HCl representa fundamentalmente al Fe extraído con ditionito ($\text{Fe-dit} = \text{Fe-am} + \text{Fe-cr} + \text{AVS}$, inclusive este último, ya que se oxida durante el secado de la muestra; Canfield, 1989). La razón de esta semejanza es debida a la débil asociación existente entre el Fe y los carbonatos para estos sedimentos, así como a las bajas concentraciones de AVS ($<0.46 \mu\text{mol g}^{-1}$) con respecto a las de los oxihidróxidos de Fe presentes en los sedimentos del área de estudio. Las tendencias generales observadas después de los primeros centímetros en los perfiles de Fe-HCl, Fe-am y Fe-cr, son las de mantener sus concentraciones relativamente constantes con la profundidad, posiblemente debido a que el ambiente de estos sedimentos no presenta las condiciones reductoras necesarias para disolver los oxihidróxidos de Fe presentes, como lo sugiere la disminución despreciable en las concentraciones de C-org con la profundidad (Figura 3.2), característica típica de los sedimentos subóxicos (Froelich *et al.*, 1979) en los cuales existen tasas bajas de oxidación de la materia orgánica. No obstante, la ausencia de una disminución detectable en las concentraciones de sulfato con la profundidad (Figura 3.1) sugiere que las tasas de reducción del Fe(III) son mayores que las tasas de degradación de la materia orgánica presente en estos sedimentos (Larsen y Postma, 2001) o, cuando menos, que las concentraciones de Fe(III) son suficientemente elevadas para oxidar la materia orgánica presente en los sedimentos sin necesidad de utilizar al sulfato como aceptor de electrones. Este tipo de comportamiento era de esperarse en los sedimentos de este estudio, en donde se observa la formación de pirita sin que haya producción aparente de H_2S en sedimentos en

los cuales no hay limitación de Fe reactivo (Huerta-Díaz y Morse, 1992). La magnitud de las concentraciones y el comportamiento del Fe-HCl con la profundidad de los sedimentos en este estudio, es similar al comportamiento observado en sedimentos con características parecidas, como por ejemplo, los sedimentos hemipelágicos del Golfo de México y los sedimentos anóxicos no sulfídicos del Delta del Mississippi, aunque en el caso de estos últimos los procesos se observaron a profundidades más someras (Huerta-Díaz y Morse, 1992).

Tradicionalmente se ha considerado al Fe asociado a la fracción HCl como el reservorio de Fe reactivo capaz de transformarse en Fe pirítico (Berner *et al.*, 1979; Berner, 1981b; Luther, 1991); sin embargo, la disminución gradual de Fe-am y Fe-cr en los primeros centímetros del sedimento (Figura 3.5), así como la ausencia de estas fases en las partes más profundas del sedimento en la mayoría de los núcleos estudiados, sugieren que la formación de Fe-pir o de Fe-AVS (Morse *et al.*, 1987), se realiza a expensas de los oxihidróxidos de Fe, principalmente a partir del Fe-am, el primero en disolverse reductivamente debido a su bajo grado de cristalización y su elevada área superficial (Canfield *et al.*, 1993b). Ahora bien, considerando que las concentraciones de AVS (< 0.003 a 0.46 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3.5) estuvieron muy por debajo de los niveles medidos para Fe-pir en prácticamente todos los núcleos, es razonable suponer que el Fe(II), producto de la disolución reductiva de los óxidos de Fe, es precipitado directamente en forma de pirita (Howarth, 1978; Luther *et al.*, 1982; Raiswell, 1982; Morse y Cornwell, 1987; Morse y Wang, 1997; Böttcher y Lepland, 2000), o que la transformación de Fe-AVS a Fe-pir ocurre rápida e inmediatamente después de la formación del AVS (Wilkin y Barnes, 1996; Butler y Rickard, 2000), impidiendo que esta última fase mineral se acumule en los sedimentos. Otra posible explicación para las bajas concentraciones de Fe-AVS pudiera ser la oxidación (por los óxidos de Fe y Mn) del H_2S y del FeS producidos en la porción subóxica del sedimento (Canfield *et al.*, 1993b; Aller, 1994; Schippers y Jørgensen, 2001). Es posible que los óxidos de Mn participen más activamente en esta oxidación de las fases azufradas que los óxidos de Fe, debido a que los primeros poseen tasas de renovación en los sedimentos mayores que las del Fe (Thamdrup *et al.*, 1994).

La fracción operacional de Fe-pir, en general tiende a aumentar sus concentraciones de manera gradual y poco pronunciada con la profundidad del sedimento (Figura 3.6), característica que ha sido reportada para diversos sedimentos marinos normales (Raiswell y Berner, 1985), así como para otros medios ambientes depositacionales, como por ejemplo en sedimentos hemipelágicos anóxicos no-sulfídicos en el Golfo de México (Huerta-Díaz y Morse, 1992) y frente a las costas de la Península Ibérica (Anschutz *et al.*, 1998), entre otros. Cabe mencionar que las concentraciones de Fe-pir disminuyen en los primeros centímetros de profundidad del sedimento en cinco de los nueve núcleos estudiados (Figura 3.6). Este fenómeno puede deberse a la disolución oxidativa de pirita (posiblemente de origen detrítico) catalizada por las poblaciones de microorganismos oxidantes del S y del Fe presentes en el sedimento, las cuales propician la disolución de la pirita y la subsecuente formación de óxidos de Fe y de sulfato disuelto, entre otros productos intermedios de la oxidación del S (McGuire *et al.*, 2001). Otra alternativa es que esta posible oxidación sea producida por el O_2 y/o el

MnO₂ presentes en las capas superficiales de estos sedimentos (Schippers y Jørgensen, 2001, 2002). La transferencia gradual de los oxihidróxidos de Fe hacia el reservorio de la pirita da como resultado incrementos regulares en los grados de piritización conforme aumenta la profundidad de los sedimentos (Figura 3.28). El núcleo colectado a mayor profundidad (Mtx-204) y también el más alejado de la costa, fue el que presentó el mayor DOP promedio ($29 \pm 15\%$; Tabla 3.5 y Figura 3.28). No obstante también es el que tiene mayor desviación estándar, lo cual lo hace estadísticamente similar a los núcleos vecinos. Una posible explicación para los elevados valores de DOP alcanzados en este núcleo podría radicar en las bajas tasas de sedimentación generalmente presentes en sedimentos profundos, procesos que le proporcionan más tiempo a la materia orgánica resistente a oxidarse y, eventualmente, a propiciar la formación de pirita. Adicionalmente, desde el punto de vista diagenético, mientras más profundo sea el sedimento, más se aproxima a un sistema cerrado (Zee *et al.*, 2001).

El grado de piritización (DOP) de un sedimento expresa la cantidad de Fe reactivo que se ha incorporado a la fase mineral pirita durante los procesos de diagénesis temprana de los sedimentos (Shen *et al.*, 2002). El DOP puede ser calculado utilizando las concentraciones de Fe-HCl (Berner, 1970), que para el caso del área de estudio obtuvo un promedio global (todos los núcleos combinados) de $15 \pm 9\%$. Sin embargo, Canfield (1993b) sugirió que la pirita se forma principalmente a partir de los oxihidróxidos de Fe amorfos y que, una vez que estos se agotan, la producción de pirita continúa a partir de los oxihidróxidos de Fe cristalinos. Considerando que en todos los sedimentos estudiados, el Fe-am no mostró signos de agotamiento, se consideró conveniente realizar el cálculo de los valores de DOP utilizando también al Fe extraído con oxalato de amonio (DOP-oxam), ya que también se puede considerar como un reservorio de Fe reactivo para la formación de pirita. Los resultados de este ejercicio mostraron que los valores de DOP calculados de esta manera, siempre fueron mayores que los calculados con Fe-HCl (Figuras 3.28 y 3.29), con un DOP-oxam promedio para todos los núcleos combinados de $41 \pm 15\%$, valor promedio más elevado que el obtenido cuando se utilizó al Fe-HCl. Por otro lado, Shen *et al.* (2002) sugirieron que la fase mineral pirita se forma a partir del Fe altamente reactivo, al cual llamaron FeHR, y que estos autores calcularon como la suma de Fe-pir + Fe-dit (*i.e.*, el hierro extraído con ditionito). Con base en la razón anterior, se decidió realizar también el ejercicio de calcular los valores de DOP utilizando las concentraciones de Fe medidas con Fe-dit (DOP-dit), para los cuales casi siempre se obtuvieron valores mayores que los calculados con Fe-HCl (Figura 3.28), con un porcentaje promedio global (todas las estaciones combinadas) de $27 \pm 15\%$, valor más elevado que el obtenido cuando se utilizó al Fe-HCl (DOP-HCl), pero intermedio entre éste y el DOP-oxam (ver también la Figura 3.28). Para establecer cual de los valores de DOP (DOP-oxam y DOP-dit) presentaba mayor similitud con los porcentajes obtenidos con el DOP-HCl, que es el DOP que se ha utilizado tradicionalmente (Berner, 1970), se graficaron todos los valores de DOP-oxam y DOP-dit en función de sus valores respectivos de DOP-HCl (Figura 4.3). Como puede observarse en esta figura, el DOP-dit mostró una mayor similitud (mayor cercanía a la razón 1:1) que el DOP-oxam, aunque la diferencia entre el DOP-oxam y el DOP-dit es menor que la

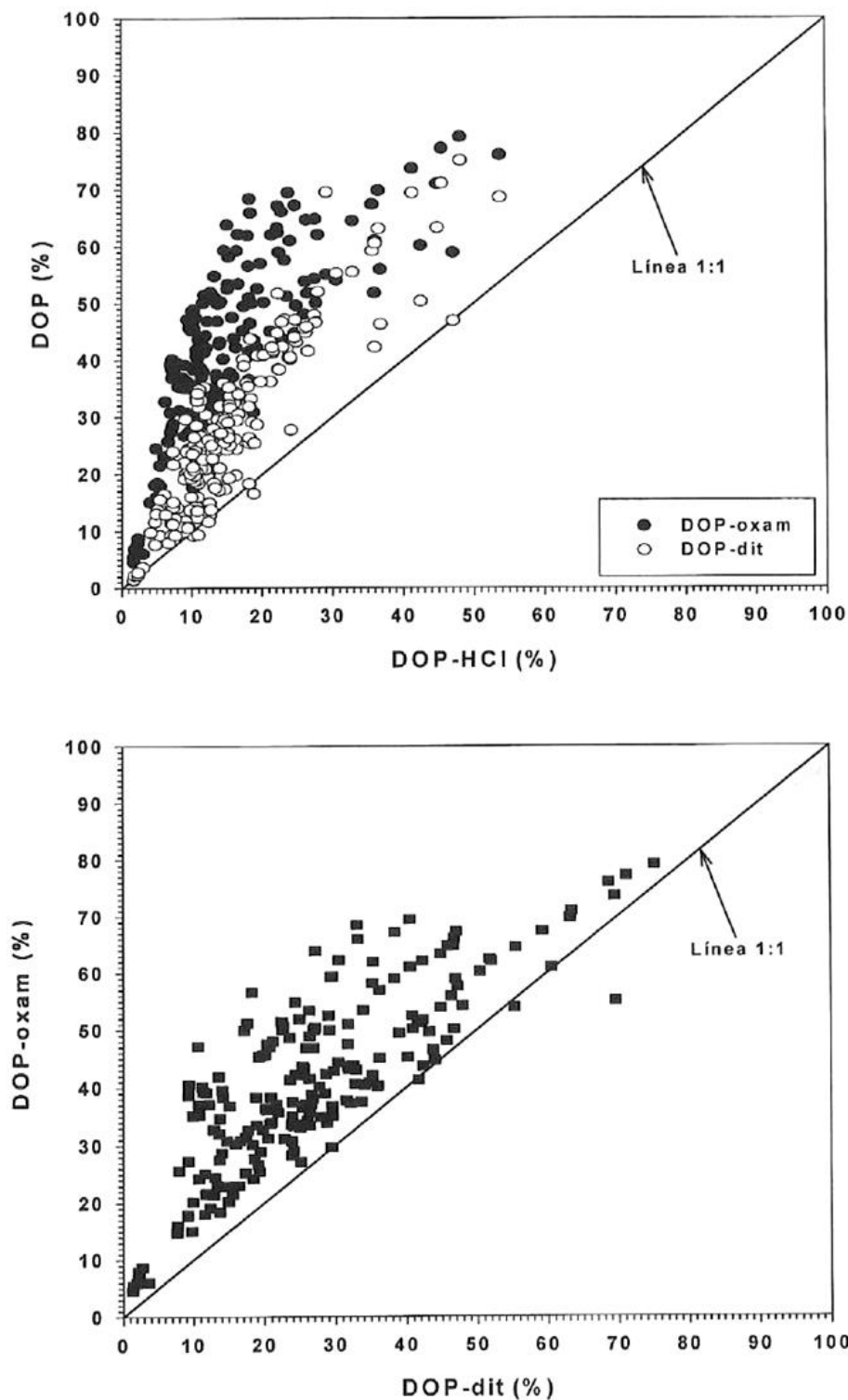


Figura 4.3. Grado de pirritización (DOP) de todos los valores de los núcleos: (a) calculado con las concentraciones de Fe extraído con oxalato de amonio (DOP-oxam) y calculado con las concentraciones Fe extraído con ditionito de sodio (DOP-dit) en función de sus valores respectivos de DOP-HCl (calculado con las concentraciones de Fe extraído con HCl); y (b) DOP-oxam en función de DOP-dit. Las líneas continuas representan la razón ideal 1:1.

existente entre estos dos tipos de DOP y el DOP-HCl (Figura 4.3). Es importante recordar que el Fe-dit extrae tanto al Fe amorfo como al cristalino, por lo que estos resultados sugieren que posiblemente el Fe-am es el que está contribuyendo primordialmente a la formación de Fe-pir. Adicionalmente, como puede observarse en la Figura 3.28, las tendencias son similares entre los DOPs calculados con los diferentes hierros (Fe-HCl, Fe-dit y Fe-oxam).

No obstante, los grados de piritización calculados a partir del Fe-oxam tienden a tener valores de DOP más altos con la profundidad del sedimento que los calculados con Fe-HCl. Al observar los perfiles de Fe-am (Figura 3.5), se observa en general que sus concentraciones disminuyen con la profundidad, mientras que las de Fe-pir aumentan (Figura 3.6), sugiriendo la transferencia de Fe de una fase altamente metaestable bajo condiciones óxicas y subóxicas (Fe-am), a la fase mineral pirita, la cual es termodinámicamente estable bajo condiciones subóxicas y anóxicas (Howarth, 1978; Raiswell, 1982; Morse y Cornwell, 1987; Luther, 1991; Morse y Wang, 1997; Böttcher y Lepland, 2000). Sin embargo, también es posible que las disminuciones observadas en las concentraciones de Fe-am correspondan, en parte, a sus transformaciones a fases de Fe más cristalinas, como se mencionó anteriormente. La mayor parte de las concentraciones de Fe-cr tienden a disminuir con la profundidad del sedimento, de manera similar a la observada en los perfiles de Fe-am, comportamiento que sugiere que parte del Fe-cr también se está transfiriendo a la fase mineral pirita, aunque esta tendencia se observa generalmente hacia la parte final del núcleo, posiblemente debido a que el Fe-cr es utilizado para la oxidación de la materia orgánica posterior al agotamiento del Fe-am (Canfield, 1989). No se observó ninguna relación entre la magnitud del DOP y la profundidad a la que los núcleos fueron colectados o con respecto a su posición geográfica (N-S, E-W; Tabla 3.5 y Figuras 2.1 y 3.28), posiblemente debido a que las corrientes imperantes y la morfología de la zona juegan un papel importante en la deposición de materia orgánica lábil y en las tasas de sedimentación (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991), lo que podría dar como resultado un mosaico heterogéneo en los procesos de diagénesis temprana de estos sedimentos.

Con respecto al Mn, la presencia de concentraciones máximas superficiales de Mn-HCl (de hasta $45 \mu\text{mol g}^{-1}$ y en general de $5 \mu\text{mol g}^{-1}$, aproximadamente), la disminución gradual de estas concentraciones en los primeros 2 a 4 cm del sedimento, y las bajas concentraciones encontradas a lo largo de los núcleos (1 a $2 \mu\text{mol g}^{-1}$ aproximadamente; Tabla 3.6 y Figura 3.8), sugieren una gran movilidad diagenética del Mn hacia las capas superiores (Böttcher y Thamdrup, 2001). Los máximos superficiales de Mn-pir, posiblemente de origen detrítico, aparentemente sufren una disolución reductiva en los primeros centímetros del sedimento, posiblemente catalizada por las poblaciones de bacterias reductoras de Mn presentes en los sedimentos (Myers y Nealson, 1988). Esencialmente no se observa producción de fases azufradas de Mn en la profundidad del sedimento (Figura 3.8), posiblemente debido a su bajo pK_{sp} (0.40) y que, aunado a su gran movilidad diagenética, da como resultado un bajo grado de piritización ($\text{DMnP} = 7 \pm 2\%$), el más bajo entre los demás metales traza analizados en este estudio.

Cabe mencionar que también se observaron máximos superficiales en prácticamente todos los metales traza asociados a la fracción HCl, comportamiento que puede ser explicado con base en la conocida asociación de estos metales con los oxihidróxidos de Fe y/o Mn, los cuales presentan sus concentraciones más elevadas cerca de la interfase sedimento-agua (e.g., los perfiles de Cd similares a los de Mn y los de Co similares a los de Fe). Para encontrar posibles asociaciones entre los diferentes metales traza (incluyendo sus relaciones con el Fe y/o el Mn), se construyó una tabla de correlaciones de Pearson utilizando las concentraciones de metales de las fracciones totales, HCl y pirita. Los valores de los coeficientes de correlación entre metales totales (Me-tot) se muestran en la Tabla 4.1. Como puede observarse en esta tabla, existe una correlación significativa ($p < 0.001$) de los metales Cu-tot, Hg-tot y Pb-tot tanto con Fe-tot como con Mn-tot. Los metales Cd-tot, Ni-tot y Zn-tot también presentan correlaciones significativas con respecto al Fe y al Mn, pero con diferentes grados de significancia, mientras que los metales Ag-tot, Co-tot y Cr-tot no presentan ninguna asociación significativa con el Fe-tot o el Mn-tot. Estas asociaciones entre los metales totales pueden deberse posiblemente a las diferencias en la composición mineralógica de las arcillas que están en los sedimentos y de las cuales forman parte. Los metales Cu, Pb y Ni, debido a su afinidad con el Fe (siderófilos), se encuentran posiblemente formando parte del mismo tipo de minerales de Fe, o bien asociados con los minerales de azufre (calcopiritas), incluyendo en este último caso también al Hg (Faure, 1998). Es interesante observar que, a pesar de que el Co es siderófilo y los metales Ag-tot, Cr-tot y Zn-tot son calcopiríticos (Faure, 1998), no presentan ninguna relación significativa con el Fe-tot, lo cual pudiera deberse a que posiblemente estos metales se encuentran asociados a la materia orgánica o formando complejos con las fases minerales discretas presentes en los sedimentos, de manera que sus comportamientos no se relacionan con las concentraciones totales del Mn o del Fe (Shaw *et al.*, 1990; Elzinga *et al.*, 2001; Nico y Zasoski, 2001; Swedlund y Webster, 2001). Con respecto a la asociación de los metales traza con las fases minerales oxidadas en los sedimentos, es interesante resaltar que en este estudio, la mayoría de los metales traza en la fracción HCl (Me-HCl) presentan una correlación positiva altamente significativa ($p < 0.001$) con el Mn-HCl (a pesar de que en algunos casos las correlaciones son bajas), indicando una influencia directa de los oxihidróxidos de Mn sobre los metales traza analizados (Tabla 4.2), comportamiento encontrado previamente por otros autores (Huerta-Díaz, 1989; Shaw *et al.*, 1990; Manceau *et al.*, 2000). Particularmente, esta posible asociación también fue sugerida por Huh *et al.* (1992) para explicar los enriquecimientos subsuperficiales de Pb observados en sedimentos de diversas cuencas del sur de California.

El Cr-HCl fue el único metal que presentó una correlación negativa con el Mn-HCl, posiblemente debido a que los óxidos de Mn actúan como un factor importante de disolución al oxidar el Cr(III) a Cr(IV). Una vez disuelto, el Cr(IV) se difunde en todas direcciones (Nico y Zasoski, 2000), presentando un patrón inverso al de los oxihidróxidos de Mn, los cuales se precipitan principalmente en los primeros centímetros del sedimento, por arriba de la zona redox (Böttcher y Thamdrup, 2001; Thomson *et al.*, 2001). Cabe mencionar que el Fe-HCl es con el único metal con el que el Mn-HCl no presenta ninguna correlación (Tabla 4.2), lo cual sugiere que estos dos metales están siguiendo dife-

Tabla 4.1. Matriz de coeficientes de correlación (valores de r) de la concentración total de los metales traza en todos los núcleos.

	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Ag	-0.184 **	0.546 ***	0.0567 ns	-0.119 ns	0.0225 ns	0.279 ***	0.00699 ns	0.340 ***	0.649 ***	0.234 ***
Cd		-0.556 ***	-0.268 ***	0.252 ***	0.519 ***	0.609 ***	0.173 *	0.188 **	0.362 ***	-0.0116 ns
Co			0.295 ***	-0.0740 ns	-0.0719 ns	-0.274 ***	0.0858 ns	0.290 ***	0.238 ***	0.284 ***
Cr				0.0814 ns	-0.00537 ns	-0.313 ***	-0.119 ns	-0.0642 ns	-0.126 ns	0.108 ns
Cu					0.276 ***	0.0857 ns	0.415 ***	0.586 ***	0.131 ns	0.810 ***
Fe						0.454 ***	0.223 **	0.144 *	0.453 ***	0.116 ns
Hg							0.238 ***	0.334 ***	0.577 ***	0.0719 ns
Mn								0.557 ***	0.258 ***	0.433 ***
Ni									0.428 ***	0.805 ***
Pb										0.302 ***

Niveles de significancia

***p<0.001

** p<0.01

* p<0.05

ns = no significativo

número de muestras (n = 200)

Tabla 4.2. Matriz de coeficientes de correlación (valores de r) de los metales traza en la fracción HCl de todos los núcleos.

	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Ag	0.0636 ns	0.699 ***	-0.212 **	0.559 ***	0.464 ***	0.418 ***	0.332 ***	0.503 ***	0.711 ***	0.623 ***
Cd		0.107 ns	0.241 ***	0.570 ***	-0.251 ***	0.258 ***	0.283 ***	0.592 ***	0.523 ***	0.529 ***
Co			-0.271 ***	0.710 ***	0.319 ***	0.682 ***	0.716 ***	0.754 ***	0.568 ***	0.760 ***
Cr				-0.111 ns	-0.139 *	-0.151 *	-0.160 *	-0.102 ns	-0.0325 ns	-0.124 ns
Cu					0.0928 ns	0.562 ***	0.684 ***	0.886 ***	0.685 ***	0.947 ***
Fe						0.147 *	-0.00940 ns	-0.0186 ns	0.0760 ns	0.127 ns
Hg							0.685 ***	0.642 ***	0.514 ***	0.605 ***
Mn								0.811 ***	0.441 ***	0.698 ***
Ni									0.671 ***	0.930 ***
Pb										0.683 ***

Niveles de significancia

***p<0.001

** p<0.01

* p<0.05

ns = no significativo

número de muestras (n = 200)

rentes rutas diagenéticas. Al encontrar condiciones reductoras y migrar en todas direcciones, el Mn precipita preferentemente en las capas superficiales del sedimento como oxihidróxido, mientras que el Fe precipita fundamentalmente en las partes más profundas del sedimento, formando la fase mineral pirita. La correlación del Fe-HCl con los metales traza tuvo un alto grado de significancia con el Ag-HCl y el Co-HCl y, en menor grado, con el Hg-HCl y el Cr-HCl. No obstante que los metales traza en la fracción HCl presentan una correlación significativa con el Mn, las correlaciones dentro de la fracción pirita (Me-pir) generalmente son altamente significativas ($p < 0.001$) entre el Fe-pir y todos los metales de este estudio excepto el Ni, mostrando correlaciones positivas con Cd-pir, Co-pir, Cr-pir, Mn-pir, Pb-pir y Zn-pir, y una relación inversa con Ag-pir, Cu-pir y Hg-pir (Tabla 4.3). Este alto grado de significancia en las correlaciones entre Fe-pir y el resto de los metales traza estudiados, pone de manifiesto la importancia del Fe pirítico como reservorio de metales traza en los sedimentos (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Morse, 1994a; Huerta-Díaz *et al.*, 1998; Morse y Luther, 1999; Brown *et al.*, 2000). El único metal de este estudio que no presentó una correlación significativa con Fe-pir fue el Ni-pir, posiblemente debido a las características de este metal de transición, el cual posee la tendencia a formar complejos con una gran variedad de ligandos, pero sin llegar a formar complejos estables con el azufre (Snoeyink y Jenkins, 1987). La correlación entre el Mn-pir y los metales traza presenta valores significativos ($p < 0.001$) con Cd-pir, Co-pir, Fe-pir y Pb-pir y, en menor grado, con el Zn-pir y el Cr-pir. Cabe señalar que Mn-pir presenta un bajo grado de significancia ($p < 0.05$) con Cu-pir y, al igual que el Fe-pir, presenta una relación inversa con este metal, sugiriendo que posiblemente este elemento se encuentre formando sus propias fases azufradas. El Mn-pir no presentó una correlación significativa con los metales Ag-pir, Hg-pir y Ni-pir (Tabla 4.3), los dos primeros posiblemente debido a su preferencia por el Fe-pir, y el último por las características anteriormente expuestas. Es importante mencionar que el coeficiente de correlación de Pearson es sensible al tamaño de la muestra por lo que a pesar de que se observan altas significancias entre los metales de la fracción HCl con el Mn y los metales en la fracción pirita con el Fe, las correlaciones en algunos casos son muy bajas (e.g., Pb-HCl). Este tipo de correlación no indica que un evento se encuentre relacionado con el otro, si no que gracias al número de muestras tomadas se puede alcanzar esta significancia (Popham y Sirotnik, 1973). No obstante es interesante observar que en algunos casos se alcanzan correlaciones > 0.8 ($p < 0.001$) (e.g., Mn-HCl con Ni-HCl; Tabla 4.2; y Fe-pir con Co-pir y Pb-pir; Tabla 4.3), lo cual sugiere una fuerte correlación con un alto grado de significancia entre estas fases minerales y esos metales respectivamente.

Geoquímica de metales traza

Con el fin de tener un marco de referencia para discutir la geoquímica de los metales traza considerados en este estudio, se calculó la cantidad de metal autigénico (Me-aut) presente en los sedimentos, utilizando la concentración total (Me-tot) promedio global (todos los núcleos combinados)

Tabla 4.3. Matriz de coeficientes de correlación (valores de r) de los metales traza en la fracción pirita de todos los núcleos.

	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Ag	0.329 ***	-0.14 *	0.466 ***	0.506 ***	-0.271 ***	0.832 ***	-0.088 ns	0.511 ***	-0.279 ***	-0.0862 ns
Cd		0.667 ***	0.505 ***	0.46 ***	0.43 ***	0.488 ***	0.336 ***	0.492 ***	0.491 ***	0.515 ***
Co			0.264 ***	-0.0352 ns	0.835 ***	-0.0868 ns	0.563 ***	0.168 *	0.8 ***	0.678 ***
Cr				0.217 **	0.313 ***	0.488 ***	0.168 *	0.423 ***	0.187 **	0.153 *
Cu					-0.311 ***	0.698 ***	-0.167 *	0.688 ***	-0.191 **	0.437 ***
Fe						-0.288 ***	0.481 ***	-0.0343 ns	0.748 ***	0.475 ***
Hg							-0.0617 ns	0.329 ***	-0.293 ***	0.0123 ns
Mn								-0.0163 ns	0.445 ***	0.184 **
Ni									0.0642 ns	0.421 ***
Pb										0.582 ***

Niveles de significancia

*** p<0.001

** p<0.01

* p<0.05

ns = no significativo

número de muestras (n = 200)

de cada uno de los elementos analizados, de acuerdo a la ecuación propuesta por Morford y Emerson (1999):

$$[Me - aut] = \left([Me - tot] - \frac{[Me - det\ rítico]}{[Al - det\ rítico]} \times [Al - tot] \right) \quad (4.1)$$

en donde el término $[Me - det\ rítico]/[Al - det\ rítico]$ corresponde, en este caso, a los valores reportados por Turekian y Wedepohl (1961). Cabe mencionar que estos mismos valores de metales detríticos se utilizaron con anterioridad en la comparación entre las razones molares Me/Al de rocas sedimentarias arcillosas de la corteza terrestre y los valores Me/Al calculados en este estudio (ver sección *Caracterización de las condiciones geoquímicas generales del sedimento*). Los cálculos dieron los siguientes resultados (Tabla 4.4): el grupo (a) presentó porcentajes reducidos de Fe-aut (3% del Fe-tot), indicando una contribución significativamente baja de esta fracción al Fe total, lo cual podría explicar los valores relativamente bajos de máximos y mínimos encontrados para Fe-tot en los sedimentos del área de estudio. Para el caso del Mn-aut se calculó una contribución de -35% del Mn-tot (Tabla 4.4), valor que sugiere la existencia de una deficiencia para este metal con respecto a los valores reportados para la corteza terrestre por Turekian y Wedepohl (1961).

En cuanto al grupo (b) se dividió en tres subgrupos: el de los metales traza Cr, Cu y Ni, cuyos valores autigénicos no excedieron del 30% de sus respectivas concentraciones de Me-tot (26%, 17% y 26%, respectivamente; Tabla 4.4), lo cual sugiere que la mayor proporción de estos metales se encuentra formando parte de las arcillas, como también lo propusieron Villaescusa-Celaya *et al.* (1997) para sedimentos superficiales localizados al oeste y al noroeste del área de estudio. El segundo subgrupo de elementos autigénicos está constituido por el Co y el Zn (46% y 47%, respectivamente; Tabla 4.4) cuyos porcentajes intermedios pudieran estar mostrando un posible enriquecimiento de estos metales en el sedimento. Finalmente, el tercer subgrupo se encuentra formado únicamente por el Cd (95%), el cual, al igual que el grupo (c) de los metales de posible influencia antropogénica (Ag-aut = 98%, Hg-aut = 93% y el Pb-aut = 70%), se encuentra en los sedimentos esencialmente en forma de metal autigénico.

El exceso de Cd sugerido por el valor de 95% de Cd-aut, posiblemente es ocasionado por los fenómenos de surgencia que normalmente ocurren durante la época de verano en la zona en donde se encuentra ubicado el transecto C del área de estudio, además de la relación que este metal guarda con la productividad primaria (Torres-Moye y Acosta-Ruiz, 1986; Libes, 1992). En el caso de los elementos Ag, Hg y Pb, sus enriquecimientos pudieran ser de origen antropogénico como ya se había sugerido anteriormente (*e.g.*, Huh *et al.*, 1992; Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992, 1994; Carreón-Martínez *et al.*, 2002). Reimann y Caritat (2000) postulan que los resultados de los enriquecimientos de metales traza (Me-aut) encontrados en estudios ambientales pudieran ser artificios producidos por diferencias en las metodologías utilizadas, ya que en los estudios de la corteza terrestre se utilizan métodos de cuantificación total de metales, mientras que en los estudios ambientales sólo se realizan

Tabla 4.4. Concentración de metal autigénico y su porcentaje en relación a su concentración total respectiva.

Grupo	Metal	Metal autigénico	
		($\mu\text{mol g}^{-1}$)	(% del metal total)
(a) diagenéticamente importantes	Fe	9.2	3.0
	Mn	-3.1	-35
(b) de interés geoquímico	Subgrupo 1	Cr	0.42
		Cu	0.11
		Ni	0.31
	Subgrupo 2	Co	0.21
		Zn	1.0
	Subgrupo 3	Cd	0.043
			95
(c) de posible influencia antropogénica	Ag	0.020	98
	Hg	0.0014	88
	Pb	0.17	70

cuantificaciones parciales de estos elementos y, por lo tanto, no se pueden comparar con los primeros. Sin embargo, es conveniente aclarar que los valores de metales totales obtenidos en este estudio son el producto de la disolución total del sedimento, con un digerido claro y sin residuos aparentes, garantizando que los valores de fondo reportados en la literatura y los obtenidos en este estudio son comparables.

Es razonable suponer que las concentraciones calculadas de cada Me-aut y sus respectivas concentraciones en la fracción reactiva (Me-FR), definida como la suma de las fracciones HCl + pirita (Huerta-Díaz y Morse, 1990), deberían ser aproximadamente equivalentes, ya que esencialmente ambas concentraciones se refieren a las fracciones involucradas en los procesos de diagénesis temprana. Con el fin de verificar la hipótesis anterior, se calcularon las relaciones Me-aut/Me-FR para cada metal, en donde una relación unitaria indicaría qué tanto la fracción autigénica como la reactiva poseen la misma magnitud. Estos cálculos arrojaron los siguientes resultados: en el grupo (a) Fe-aut/Fe-FR = 0.15 y Mn-aut/Mn-FR = -1.0; en el grupo (b) Cd-aut/Cd-FR = 2.2, Co-aut/Co-FR = 1.7, Cr-aut/Cr-FR = 1.5, Cu-aut/Cu-FR = 0.35, Ni-aut/Ni-FR = 0.56 y Zn-aut/Zn-FR = 1.1; y por último el grupo (c) Ag-aut/Ag-FR = 2.4, Hg-aut/Hg-FR = 4.1 y Pb-aut/Pb-FR = 2.1.

Considerando la crudeza del cálculo y las suposiciones hechas, los resultados fueron excelentes, como se puede apreciar en la Figura 4.4a, en donde se graficaron las concentraciones de los metales autigénicos, calculados con la ecuación (4.1), contra las concentraciones de los metales reactivos (nótese la escala logarítmica en ambos ejes). De acuerdo a esta figura, la relación existente entre ambas fracciones es bastante cercana a la unidad para prácticamente todos los metales considerados. Asimismo, se puede ver en la Figura 4.4b que los valores Me-aut/Me-FR estuvieron, en general, dentro del rango de factores 0.1 a 2.5, bastante razonable tomando en cuenta las incertidumbres asociadas a cada una de las mediciones y los valores utilizados para los cálculos. Específicamente, en los casos del Zn (cuya razón Zn-aut/Zn-FR es la unidad), Cr y Ni (cuyas razones Me-aut/Me-FR se encuentran cercanas a la unidad), se podría considerar que las concentraciones de las fracciones reactivas son una buena aproximación a las concentraciones de sus respectivas concentraciones autigénicas. Una posible explicación para las diferencias encontradas en las concentraciones de Fe en las fracciones autigénicas y reactivas es la disolución de silicatos amorfos pobremente cristalizados de los sedimentos durante la extracción con HCl 1N (Chao y Zhou, 1983) utilizada en la separación secuencial del Me-HCl (Me-FR = Me-HCl + Me-pir).

Los resultados para el Fe (razón Fe-aut/Fe-FR = 0.1) sugieren una sobrestimación de este metal en la fracción reactiva, la cual posiblemente se presenta debido a la cantidad de Fe aportado por la extracción de las arcillas amorfas que se pudieran disolver durante la digestión con el HCl 1N por más de 6 horas (Gagnon *et al.*, 1995). Los resultados de Me-aut para plata, mercurio y plomo sugieren que básicamente no hay presencia de metal detrítico en los sedimentos estudiados. El Hg-FR promedio medido en este estudio ($0.36 \pm 0.19 \text{ nmol g}^{-1}$) presenta valores que son relativamente bajos en relación con los reportados en sedimentos del Puerto de Ensenada ($0.58 \pm 0.23 \text{ nmol g}^{-1}$; Carreón-Martínez *et al.*, 2002), pero similares a los niveles pre-industriales encontrados por Gagnon *et*

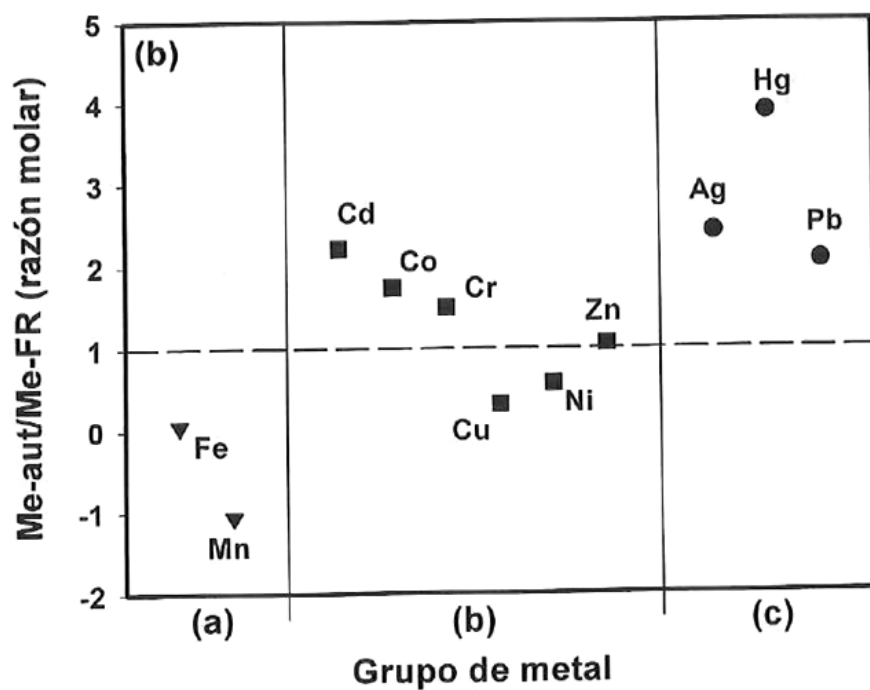
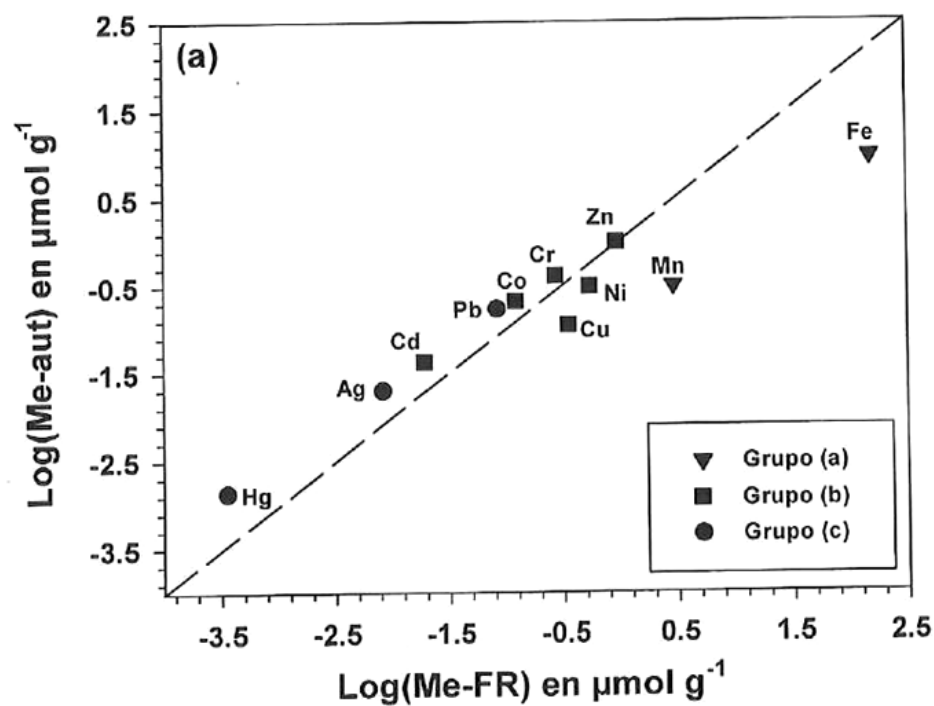


Figura 4.4. (a) concentraciones de los metales autígenicos (Me-aut), calculados con la ecuación (4.1) en función de las concentraciones de los metales reactivos (Me-FR); y (b) razón molar Me-aut/Me-FR por grupos (las líneas discontinuas representan la razón ideal 1:1).

al. (1997) en un fiordo canadiense ($0.50 \pm 0.25 \text{ nmolg}^{-1}$). Asimismo, los valores de Hg-tot encontrados en este estudio ($\text{Hg-tot} = 2 \pm 1 \text{ nmolg}^{-1}$) son similares a los niveles totales determinados por Santschi *et al.* (1999) en sedimentos marinos del este de EUA ($1 \text{ a } 1.5 \text{ nmolg}^{-1}$), así como a los valores promedio ($2.5 \pm 0.03 \text{ nmolg}^{-1}$) determinados en la Cuenca del Sur de California (SCB) por Schiff (2000).

Este último autor encontró valores promedio de hasta $7.3 \pm 1.2 \text{ nmolg}^{-1}$ en la Bahía de Santa Monica, la cual se encuentra altamente influenciada por las descargas urbanas de Los Angeles, California. Como comparación, en el presente estudio se encontraron los valores más elevados de Hg-tot ($4.1 \pm 0.7 \text{ nmolg}^{-1}$) en el núcleo Mtx-203 (Tabla 3.14), ubicado en la parte norte del área de estudio (Figura 2.1), lo cual sugiere que este metal pudiera provenir del norte, transportado por las corrientes imperantes en la zona. Con respecto a la Ag-aut, los resultados parecen indicar que este metal proviene de fuentes diferentes a las producidas por las descargas locales, ya que de acuerdo a Villaescusa-Celaya *et al.* (1997), la Ag-FR (estos autores tampoco detectaron Ag detrital) aportada por la planta de tratamiento de aguas residuales de Punta Bandera, permanece en los sedimentos cercanos a las descargas en donde es vertida. De acuerdo por lo sugerido por Schiff y Weisberg (1999), se utilizaron las concentraciones de Fe del núcleo colectado más al sur de este estudio, como trazador conservativo para diferenciar entre componentes naturales y antropogénicos en los sedimentos. En la Figura 4.5A se muestra la regresión del Fe como línea base, con un 99% de intervalo de predicción y los elementos del Ag, Cd y Pb ($n=200$). Estos resultados corroboran la existencia de un enriquecimiento de estos elementos en los sedimentos de la región NBC, no obstante utilizar el Fe como trazador tiene limitaciones debido a su potencial de reducción en sedimentos subóxicos/anóxicos (Schiff y Weisberg, 1999). Es interesante observar que el Cd presenta un gran número de muestras fuera de su intervalo de predicción posiblemente por su incorporación al material biogénico y la relación de este con la influencia antropogénica.

Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1992), por medio de un balance de masas, encontraron que esencialmente la Ag presente en el agua de las costas de California proviene de fuentes antropogénicas, mientras que Schiff (2000) encontró que gran parte de los sedimentos costeros de la Cuenca del sur de California (SCB) se encontraban enriquecidos antropogénicamente por al menos un metal traza (*e.g.* Ag, Cu y Pb). Es, por lo tanto, razonable suponer que las corrientes imperantes frente a las costas de California, con dirección predominante hacia el sur (Gómez-Valdez, 1983), transportan estos metales los cuales eventualmente se depositan en los sedimentos localizados frente a las costas de Baja California. En el caso particular del Pb, Villaescusa-Celaya *et al.* (1997) encontraron que presentaba concentraciones más elevadas en los sedimentos localizados más al norte y hacia afuera de las costas de Baja California, en relación a las medidas en el área ubicada frente a la descarga de Punta Bandera. La concentración calculada de Pb en las aguas del noreste del Pacífico es de 97 nmol L^{-1} (Flegal *et al.*, 1989; Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992), y se estima que este metal llega hasta las costas de California procedente principalmente de las grandes manchas urbanas de la región.

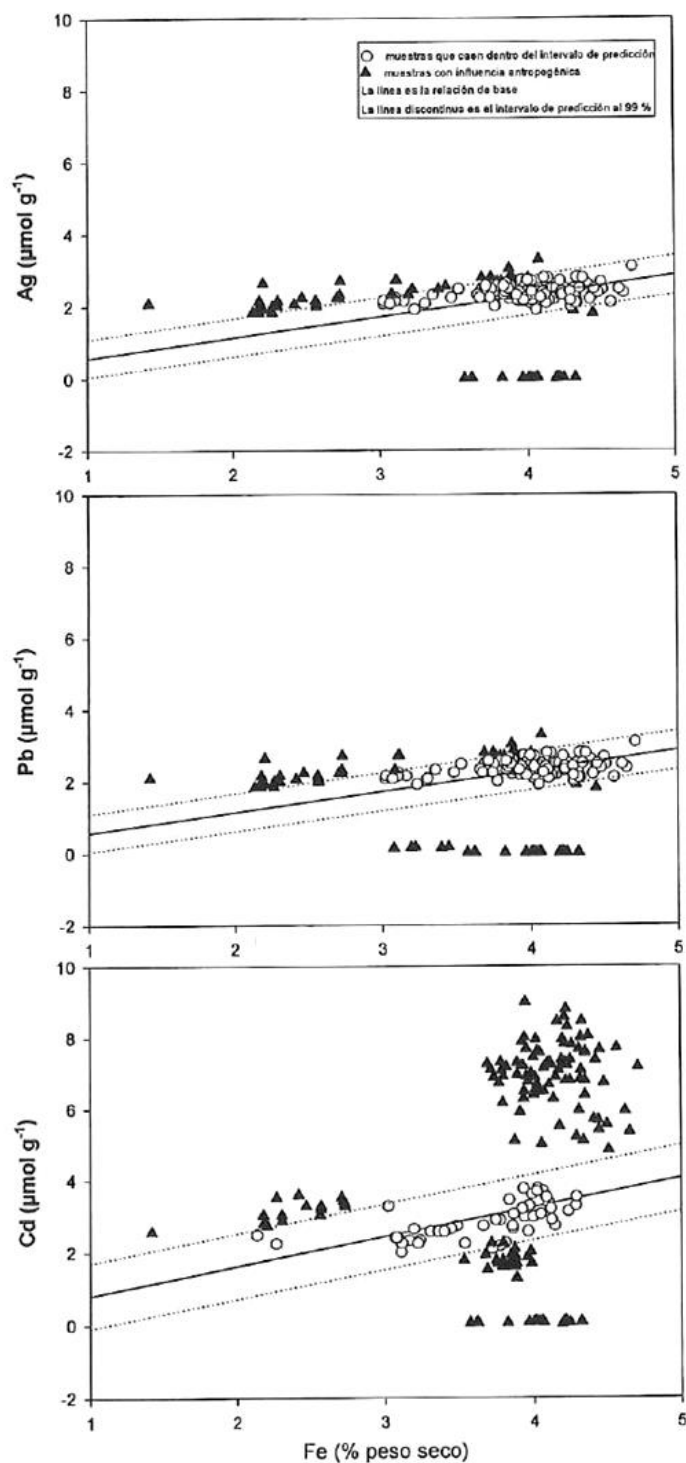


Figura 4.5A. Ag, Pb y Cd ($\mu\text{mol g}^{-1}$) en función del Fe (% peso seco). La línea es la que mejor se ajusta a los valores de Fe de un área no contaminada y las líneas discontinuas representan el intervalo de predicción al 99 % de confianza. Los sitios que se encuentran dentro del intervalo de predicción se consideran no contaminados mientras que los que caen fuera del intervalo de predicción son considerados antropogénicamente enriquecidos.

Considerando que un porcentaje importante del Pb total en los sedimentos de este estudio se encuentra en forma de metal autigénico ($Pb_{-aut} = 70\%$ del total), sería factible suponer que una fracción importante de este metal es aportado a las costas de Baja California por medio del agua procedente del norte de la frontera, transportada por las corrientes imperantes de esta zona (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992, 1994; Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997; Schiff, 2000), así como también por el transporte eólico hacia las aguas superficiales costeras, para eventualmente ser depositado en el sedimento del área de estudio (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992, 1994). La razón Pb/Ag se ha utilizado como trazador de aguas de origen antropogénico en las aguas costeras de California (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992), incluyendo el valor de fondo de las aguas de surgencia para esta zona del Pacífico Norte (con valores de 5.3 a 6.2), que fue establecida hace más de 10 años por Flegal *et al.* (1989). Sin embargo, esta razón no se puede considerar un valor de fondo natural, ya que esencialmente el 95% del Pb presente en el agua superficial del Pacífico noreste es de origen antropogénico (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992). Estos mismos autores también calcularon la razón Pb/Ag en el agua sobreyacente a los sedimentos del área objeto de este estudio, encontrando que en general era menor a la del agua de surgencias. Con base en lo anterior, Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1992) concluyeron que las aguas localizadas frente a las costas de Baja California se encuentran enriquecidas con Ag proveniente de las descargas de aguas residuales vertidas en las costas de California. En el presente estudio, se calculó que la razón global promedio (combinando todos los núcleos estudiados) Pb-FR/Ag-FR era de 10. Esta razón, comparada con los valores de 2.3 a 3.6 encontrados por Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1992), sugiere la posible existencia de un desequilibrio en el intercambio de estos dos metales entre el agua y los sedimentos del área de estudio, proceso que eventualmente produce una deficiencia de Ag con respecto al Pb, o un enriquecimiento de Pb con respecto a la Ag. No obstante, si los cálculos de Pb-FR/Ag-FR se realizan individualmente para cada núcleo (Figura 4.5B), se puede observar que las estaciones más al sur del Transecto C (Mtx-216, 225 y 227; Pb/Ag de 5.7 a 6.4) presentan valores similares a los obtenidos por Flegal *et al.* (1989) para las aguas de surgencias del Pacífico Norte (Pb/Ag = 5.3). Por otro lado, las razones para los núcleos del transecto B (Mtx-204, 205 y 206) junto con Mtx203 (ver Figura 2.1 para su ubicación), presentan valores de Pb/Ag entre 14 y 16 (Figura 4.5B), los cuales sugieren que existe una deficiencia en las concentraciones de Ag (o un enriquecimiento de Pb) cuando se comparan con las razones encontradas por Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1992) para el agua sobreyacente (Pb/Ag = 2.3 a 3.6), a diferencia de Mtx-202 (Pb/Ag = 1.5) cuyos valores son más cercanos a los reportados por estos autores.

Para el caso especial de Mtx-303, con un valor Pb/Ag promedio de 7.7, presenta una razón similar a la de 7.4 reportada por Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1992) para Punta Bandera, lo cual podría sugerir que los sedimentos de este núcleo en particular se encuentran influenciados por las descargas de la planta de tratamiento localizada en esta zona (Figura 4.5B). Los resultados del análisis comparativo realizado entre las razones Pb/Ag de los sedimentos y la del agua sobreyacente de las costas de California y Baja California (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992), sugiere que estos dos pará-

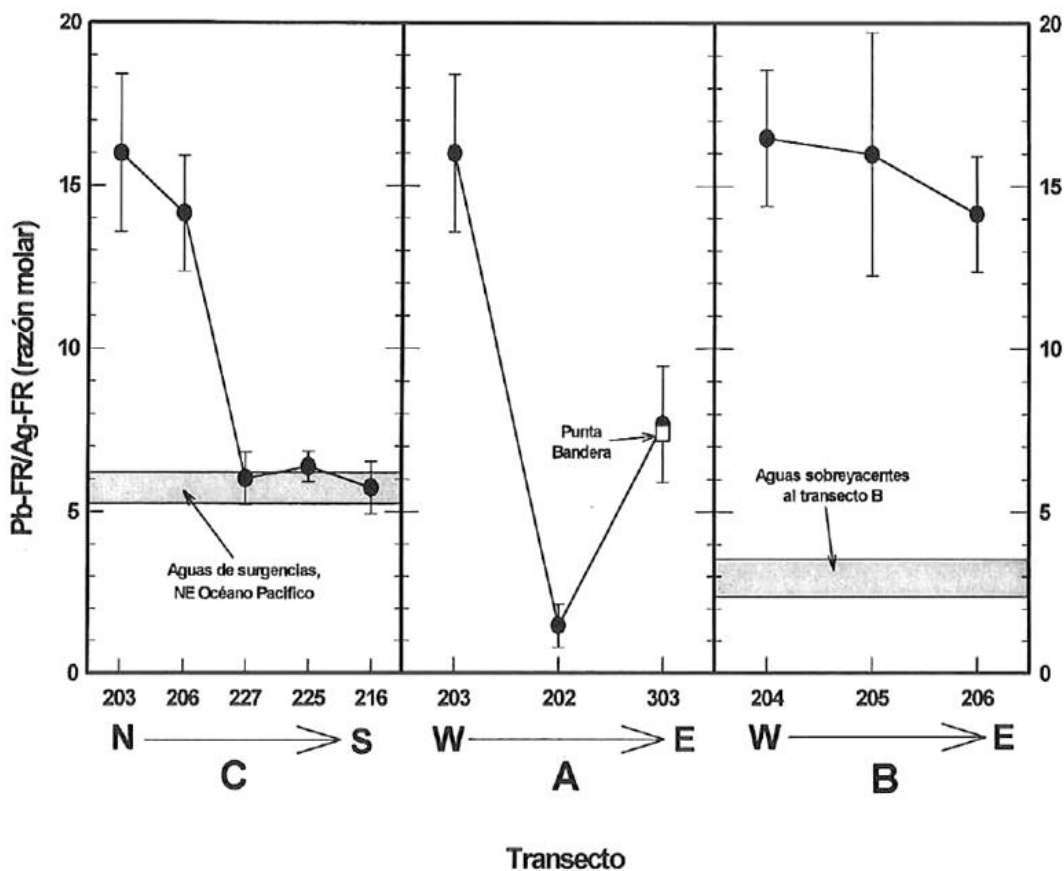


Figura 4.5B. Razón molar promedio de Pb-FR/Ag-FR ordenada por transectos. Las secciones sombreadas (transectos C y B) y el cuadro claro (transecto A), corresponden a los valores de la razón molar Pb-FR/Ag-FR de: aguas de surgencias del NE del Océano Pacífico (Flegal *et al.*, 1989), aguas sobreyacentes al transecto B y aguas de Punta Bandera (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992). Las barras de error representan una desviación estándar.

metros podrían ser utilizados en conjunto como trazadores de influencia antropogénica en sedimentos costeros.

Pirita autigénica como reservorio de metales traza

La formación de FeS o AVS, constituidos fundamentalmente por FeS amorfo, mackinawita y greigita (Morse y Cornwell, 1987; Allen *et al.*, 1993) en el medio ambiente sedimentario marino se presenta principalmente a partir de la frontera redox, por debajo de la cual las condiciones del sedimento se vuelven subóxicas (Berner, 1981a). En su proceso de formación, estos minerales coprecipitan y/o adsorben los metales traza que se encuentren presentes (Huerta-Díaz *et al.*, 1993, Morse y Arakaki, 1993). La biodisponibilidad y toxicidad de los metales pesados divalentes (*e.g.* Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, entre otros) en sedimentos marinos subóxicos/anóxicos, puede estar controlada por la relación SEM/AVS, en donde SEM (metales simultáneamente extraídos, por su siglas en inglés) es la sumatoria de la concentración molar de los metales divalentes extraídos durante la digestión de los sedimentos para obtener la fracción AVS (*i.e.*, los metales que se extraen con HCl 1N; Di Toro *et al.*, 1990, 1992; Otero *et al.*, 2000) que, en el caso de este estudio, corresponden precisamente a la fracción HCl (Me-HCl). Esta relación aparentemente tiene importantes implicaciones ecológicas, ya que se supone que los monosulfuros presentes en los sedimentos titulan a los metales divalentes presentes en el agua intersticial, contribuyendo de manera directa como secuestradores de metales traza y, en el proceso, minimizan la toxicidad de estos elementos hacia los organismos bentónicos (*e.g.* anfipodos, gasterópodos y oligoquetos, entre otros; Hare *et al.*, 1994). De esta manera, el estudio de los SEM puede proporcionar una herramienta útil para identificar el grado de disponibilidad de los metales traza en los sedimentos.

Como se mencionó anteriormente, el Mn-HCl presentó una correlación altamente significativa ($p < 0.001$) con todos los Me-HCl, excepto con el Cr-HCl ($p < 0.05$) y el Fe-HCl (sin correlación significativa; Tabla 4.2), mientras que la correlación entre el Fe-HCl y la mayoría de los Me-HCl no fue significativa, con excepción de los metales Cd-HCl, Co-HCl y Ag-HCl (Tabla 4.2). Esto sugiere que el Mn pudiera tener una mayor influencia sobre estos máximos superficiales o subsuperficiales que el Fe debido a la gran movilidad del primero hacia las capas superficiales del sedimento (Böttcher y Thamdrup, 2001). Sin embargo, a pesar de que los perfiles de Cd y Co en la fracción HCl son los que más se asemejan a los del Mn-HCl (Figuras 3.10 y 3.12) y no obstante la correlación altamente significativa entre el Mn-HCl y el Zn, y el Mn-HCl y los metales del grupo de posible influencia antropogénica (Ag, Hg y Pb), no se observaron relaciones entre los perfiles de estos metales y los de Mn en la fracción HCl (Figuras 3.20, 3.22, 3.24 y 3.26).

Los estudios realizados sobre la manera en que los metales traza se asocian a los oxihidróxidos de Fe y Mn pueden explicar hasta cierto punto el comportamiento observado en los metales traza de este estudio. Por ejemplo, el Cu se puede encontrar sustituyendo al Fe en la goetita

autigénica (Manceau *et al.*, 2000). El Co puede estar sustituyendo al Mn en el asbolane autigénico, proceso que influye en la distribución del Co en la columna sedimentaria debido a la alta tasa de renovación del Mn en los sedimentos (Shaw *et al.*, 1990). El Ni aparentemente puede repartirse entre los dos oxihidróxidos (de Fe y Mn), sin mostrar una preferencia determinada entre estos dos minerales (Manceau *et al.*, 2000). El Cr, que posiblemente llega a los sedimentos en forma reducida como parte del material biogénico (Shaw *et al.*, 1990), se libera al medio ambiente sedimentario al oxidarse la materia orgánica, influenciado posiblemente por la disponibilidad de los óxidos de Mn, lo que, al igual que en el caso del Co, hace que tenga una gran movilidad dentro de los primeros centímetros de la columna sedimentaria (Nico y Zasoski, 2000).

El Cd, por medio de interacciones electrostáticas, forma complejos bidentados sobre la superficie de la goetita en presencia de sulfatos (Collins *et al.*, 1999) o, preferentemente, en la lepidocrocita (Randall *et al.*, 1999), mecanismo que podría explicar la razón por la cual el Cd-HCl representó, en general, más del 85% del Cd-FR medido en el presente estudio. Otra posible explicación para la elevada proporción de Cd en la fracción HCl podría ser que, debido a que durante los fenómenos de surgencias es utilizado por los organismos, el Cd permanece por períodos más largos en la columna de agua, formando parte de las fases oxidadas durante un tiempo más prolongado en relación a los otros metales (Libes, 1992).

Como se mencionó en la sección de Resultados, el orden de abundancia elemental en la fracción pirita del sedimento es similar al de la fracción HCl (Figura 3.27), con excepción del Cr, Ni y Cu, que varían ligeramente en el orden de abundancia. Sin embargo, los elementos de mayor y menor abundancia mantienen esencialmente el mismo orden en ambas fracciones, con el Fe y el Hg representando a los elementos de mayor y menor abundancia, respectivamente.

Esta similitud en el orden de abundancia insinúa la presencia de una posible asociación entre las concentraciones de las fracciones pirita y HCl. Para verificar la existencia de esta asociación, se graficaron las concentraciones promedio globales (todos los núcleos combinados) de la fracción HCl vs. las correspondientes concentraciones en la fracción pirita. Como se puede observar en la Figura 4.6a, se obtuvo una correlación altamente significativa ($r^2 = 0.951$, $n = 11$, $p < 0.01$; nótese la escala logarítmica en ambos ejes) entre las concentraciones de estas dos fracciones. Es importante observar en esta figura que la mayoría de los datos graficados estuvieron incluidos dentro del intervalo de confianza del 95% generado a través de la regresión lineal de los datos. De manera simple, esta Figura nos muestra que mientras mayor sea la concentración de un determinado metal traza en la fracción HCl, mayor será su concentración en la fracción pirita. Esta interpretación implica que las fases minerales oxidadas, al ser transferidas a la porción reductora de la columna sedimentaria por los procesos continuos de sedimentación, serán disueltas y los metales que se encuentren asociados a estas fases oxidadas serán liberados al agua intersticial y, eventualmente, terminarán asociados en diversos grados a la fracción pirita. De esta manera, entre mayor sea la concentración de un metal en relación con los demás dentro de la fracción HCl, mayor será la concentración disponible para la fracción pirita. Este tipo de asociación también se encontró en sedimentos de la parte sur del Golfo de

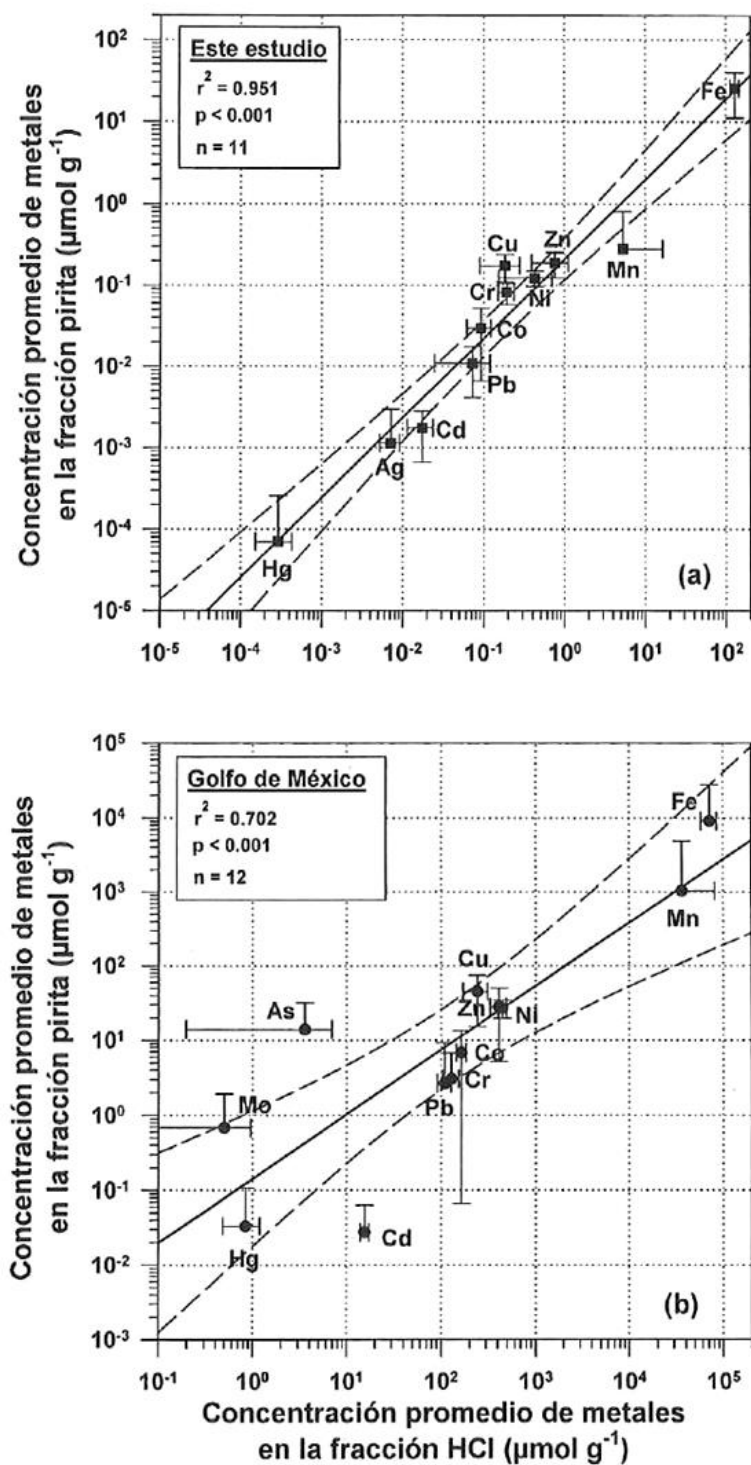


Figura 4.6. Concentraciones promedio de metales traza en la fracción HCl graficadas en función de las concentraciones promedio de metales traza en la fracción pirita (a) de este estudio y (b) en sedimentos del Golfo de México (datos tomados de Huerta-Díaz y Morse, 1992). El análisis de regresión lineal logaritmo-logaritmo y su intervalo de confianza del 95% están representados por las líneas continua y punteada, respectivamente. Las barras de error representan una desviación estándar.

México ($r^2 = 0.702$, $n = 12$, $p < 0.001$), como se muestra en la figura 4.6b, para los datos re TRABAJADOS de dos núcleos colectados por Huerta-Díaz (1989). Sin embargo, estas correlaciones significativas no se observaron en sedimentos provenientes de aguas más someras (50, 200 y 500 m) del mismo Golfo de México (datos no mostrados). Una posible explicación para este comportamiento puede ser hecha con base en la diferencia entre los ambientes de aguas someras y los de aguas profundas. Como se mencionó anteriormente, desde un punto de vista diagenético, mientras más profundo sea el sedimento, más cercano se encuentra de un sistema cerrado, debido a su menor tasa de sedimentación, menor contenido de materia orgánica reactiva y menor actividad bentónica, todo lo cual tiende a restringir el flujo de constituyentes químicos entre capas vecinas (Goldhaber y Kaplan, 1974; Thode, 1991).

Adicionalmente, la distribución de los metales encontrados en la pirita sedimentaria sólo puede ser explicada por medio de aproximaciones tanto termodinámicas como cinéticas. Se ha postulado que los metales (e.g., Pb, Zn y Cd) que tienen una cinética de reacción de intercambio de agua más rápida que el Fe^{2+} no se piritizan significativamente porque tienden a formar fases minerales sulfurosas discretas (MeS), antes de formar FeS y, subsecuentemente, pirita (Morse y Luther, 1999). Por lo contrario, los metales que tienen cinéticas de reacción más lentas que el Fe^{2+} se incorporan a la pirita. Las reacciones que no son importantes en sedimentos relativamente someros (en este caso, <500 m) debido a su mayor actividad diagenética y bioturbación (e.g., formación de AVS, oxidación de pirita), pueden no ser importantes en sedimentos subóxicos más profundos, donde la formación de pirita es lenta y las concentraciones de AVS tienden a ser bajas. Por ejemplo, el Mn^{2+} no forma fácilmente la fase MnS, pero se puede incorporar a la pirita en sedimentos someros, ricos en materia orgánica, en donde se pueden alcanzar elevados niveles de DOP (Morse y Luther, 1999). Sin embargo, el Mn puede ser incorporado preferentemente a las fases carbonatadas de los sedimentos más profundos, en donde los procesos de precipitación de carbonatos son más importantes. Este podría ser el caso de las muestras del margen continental del Pacífico aquí estudiadas.

Mientras que la importancia de la pirita sedimentaria como reservorio de metales traza puede ser evaluada por medio de los grados de piritización de los metales traza (DTMP), sus comportamientos deben ser explicados por medio de aproximaciones termodinámicas y cinéticas. Para el caso del Mn y el Cd, que presentaron grados de piritización muy bajos en este estudio (7 ± 2 y 9 ± 3 %, respectivamente), este comportamiento puede ser atribuido a que estos metales poseen una cinética de reacción de intercambio de agua más rápida que la del Fe en estado reducido, razón por la cual no se piritizan significativamente y tienden a formar fases minerales azufradas discretas (Me-S) antes de que ocurra la formación de la FeS_2 sedimentaria (Morse y Luther, 1999), proceso que prácticamente impide su asociación con la pirita autígenica. No obstante, el Cd puede adsorberse a la pirita en ambientes reducidos (Rosenthal *et al.*, 1995) por medio de una reorganización superficial de este mineral, la cual permite que cristales de CdS se formen sobre su superficie, generando un precipitado estable (Bostick *et al.*, 2000). Sin embargo, este proceso no promueve la incorporación de cantidades importantes de Cd a la pirita diagenética, como se puede ver por los bajos grados de

piritización obtenidos para este elemento, resultados que estuvieron de acuerdo con los obtenidos por Huerta-Díaz y Morse (1992). Los metales Hg y Ag muestran valores con una gran variabilidad asociada a sus porcentajes de piritización, debido posiblemente a la influencia que la contribución antropogénica tiene sobre la concentración de estos metales (Huh *et al.*, 1992; Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992, 1994; Schiff, 2000). En el caso del Hg, cuyos DHgP van de 1.1 hasta el 100%, se obtuvo un comportamiento diferente al encontrado por Huerta-Díaz y Morse (1992) para diferentes ambientes sedimentarios, ya que estos investigadores encontraron que el Hg se piritiza casi totalmente, independientemente del ambiente sedimentario estudiado (en este estudio sólo Mtx-202 muestra ese comportamiento). Los elementos Fe, Pb, Zn, Co, Ni y Cr presentaron grados de piritización que oscilaron en general entre el 10 y el 30%, mostrando una mayor asociación con la fracción pirita que el Mn y el Cd. Al igual que estos dos últimos metales, el Pb y el Zn forman fases azufradas discretas debido a que también poseen cinéticas de reacción mayores que las del Fe^{+2} , mientras que los metales Co, Ni y Cr tienen cinéticas de reacción más lentas, lo que les ayuda a incorporarse a la pirita antes de que puedan llegar a formar sus propias fases azufradas (Morse y Luther, 1999). El único metal que mostró un alto nivel de DTMP fue el Cu ($50 \pm 11 \%$), resultado que concuerda con las observaciones de Raiswell y Plant (1980), quienes encontraron que el Cu es uno de los pocos elementos que se encuentran enriquecidos en la pirita en relación al sedimento anfitrión. Este elevado grado de piritización para el Cu es posiblemente debido a que el Cu(I), en presencia de H_2S , es capaz de formar complejos fuertes con los iones bisulfuro y polisulfuro (Luther, 1991). Existen estudios que indican que el Cu se encuentra asociado con la fase azufrada del sedimento (Berner, 1984), mientras que análisis directos de cristales y framboides de pirita autigénica han indicado que existen concentraciones importantes de Cu en estas fases minerales (Jacobs, 1984).

Los grados de piritización de los metales traza (DTMP) con respecto a la profundidad presentan tendencias muy variables: Ag, Hg y Ni son los únicos metales que presentan tendencias a aumentar gradualmente con la profundidad, de manera similar a las de sus DOP, sugiriendo que se encuentran asociados con el Fe presente en los sedimentos y que sus procesos diagenéticos siguen un comportamiento similar al del Fe (Figuras 3.38, 3.39 y 3.36 respectivamente). Sin embargo, es importante recordar que todos los metales traza presentaron una alta correlación positiva con el Fe-pir, a excepción del Ag y el Hg, cuyas correlaciones con Fe-pir, aunque altamente significativas, fueron negativas, indicando que al incremento del Fe pirítico correspondió un decremento de Ag-pir y de Hg-pir. Una posible explicación a esta discrepancia entre las tendencias similares a la piritización con la profundidad y la correlación negativa entre las concentraciones de su fracción pirita, pudiera estar en la diferencia de hasta casi seis ordenes de magnitud que existe entre la concentración en los sedimentos de Fe-pir ($25 \pm 14 \mu\text{mol g}^{-1}$) y las de Ag-pir y Hg-pir (1.1 ± 1.8 y $0.070 \pm 0.19 \text{ nmol g}^{-1}$). Por su parte, el Ni fue el único metal que no mostró una correlación significativa con Fe-pir, por lo que su piritización con la profundidad pudiera indicar que este metal posiblemente forma fases discretas de NiS. Los metales Cd, Co, Cr, Mn y Pb presentan, en general, una gran variabilidad en sus grados de piritización, sin mostrar una tendencia definida con la profundidad del sedimento (Figuras 3.32, 3.33,

3.34, 3.31 y 3.40 respectivamente). Finalmente, el Cu y el Zn presentan la tendencia a disminuir con la profundidad en la mayoría de los núcleos (Figuras 3.35 y 3.37). Los resultados hasta aquí obtenidos sugieren que existe una transferencia de algunos de los metales asociados a la fracción HCl (carbonatos, óxidos de Fe y Mn, y AVS) a la fase pirítica, ya que en general se observan imágenes inversas en los perfiles de Me-HCl y Me-pirita a diferentes profundidades de los núcleos, especialmente para el caso del Fe, Cu y Zn (Figuras 3.6, 3.16 y 3.20).

El Fe en la parte óxica forma oxihidróxidos, los cuales se van transformando a AVS y pirita conforme las condiciones ambientales de los sedimentos se van tornando subóxicas-anóxicas (Berner *et al.*, 1979; Berner, 1981b; Morse *et al.*, 1987; Luther, 1991). Bajo condiciones óxicas, el Cu y el Zn se asocian a los oxihidróxidos de Fe (Swedlund y Webster, 2001), aunque preferentemente se complejan con la materia orgánica debido a su fuerte preferencia por este ligando (Libes, 1992). Sin embargo, bajo condiciones reductoras estos dos elementos pueden formar complejos fuertes con iones bisulfuro y polisulfuro (Emerson *et al.*, 1983). La magnitud de esta transferencia parece estar en función de dos factores: los productos de solubilidad de los sulfuros metálicos y, como ya se había mencionado, las abundancias relativas de los metales en la fracción HCl. Con el fin de determinar la existencia de una posible asociación entre los diferentes grados de piritización de los metales traza y los productos de solubilidad de los sulfuros metálicos, se seleccionaron los valores de pK_{sp} de los minerales sulfurados que son cinéticamente favorecidos en los sedimentos marinos (e.g., FeS amorfo en lugar de pirita; Morse y Casey, 1988), o los que se encuentran en estado más reducido (e.g., Cu_2S en lugar de CuS), considerando que los metales traza en el agua de mar oxigenada predominan como cationes (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) u oxianiones (CrO_4^{2-}). Dado que no se encontraron en la literatura valores de K_{sp} para los sulfuros metálicos de Ag y Cr, estos metales no fueron incluidos en los cálculos. Los resultados de este ejercicio, realizados inicialmente en el núcleo Mtx-202, mostraron que los valores promedio de DTMP para cada metal, graficados en función de las constantes del producto de solubilidad de sus respectivos sulfuros metálicos (expresadas como $-\log K_{sp}$, o pK_{sp}), daba como resultado una excelente correlación lineal ($r^2 = 0.853$, $n = 9$, $p < 0.001$; Nava-López y Huerta-Díaz, 2001). Sin embargo, al graficar los promedios globales de DTMP de todos los metales estudiados, se encontró una correlación lineal muy pobre ($r^2 = 0.191$) para toda la zona de estudio, aunque la mayoría de los datos se encontraron dentro del intervalo de confianza del 95% ($n = 9$; Figura 4.7). No obstante, si el Hg es excluido de la Figura 4.7 por presentar una gran variabilidad en sus valores, se obtiene una buena correlación ($r^2 = 0.667$ ($n = 8$, $p < 0.05$), además de que la mayoría de los puntos continúan estando incluidos dentro del intervalo de confianza del 95% (Figura 4.7). La relación encontrada entre los valores de DTMP y los productos de solubilidad de los sulfuros metálicos, sugiere que los metales analizados se encuentran preferentemente asociados a las fases reducidas, al menos en el área considerada en este estudio.

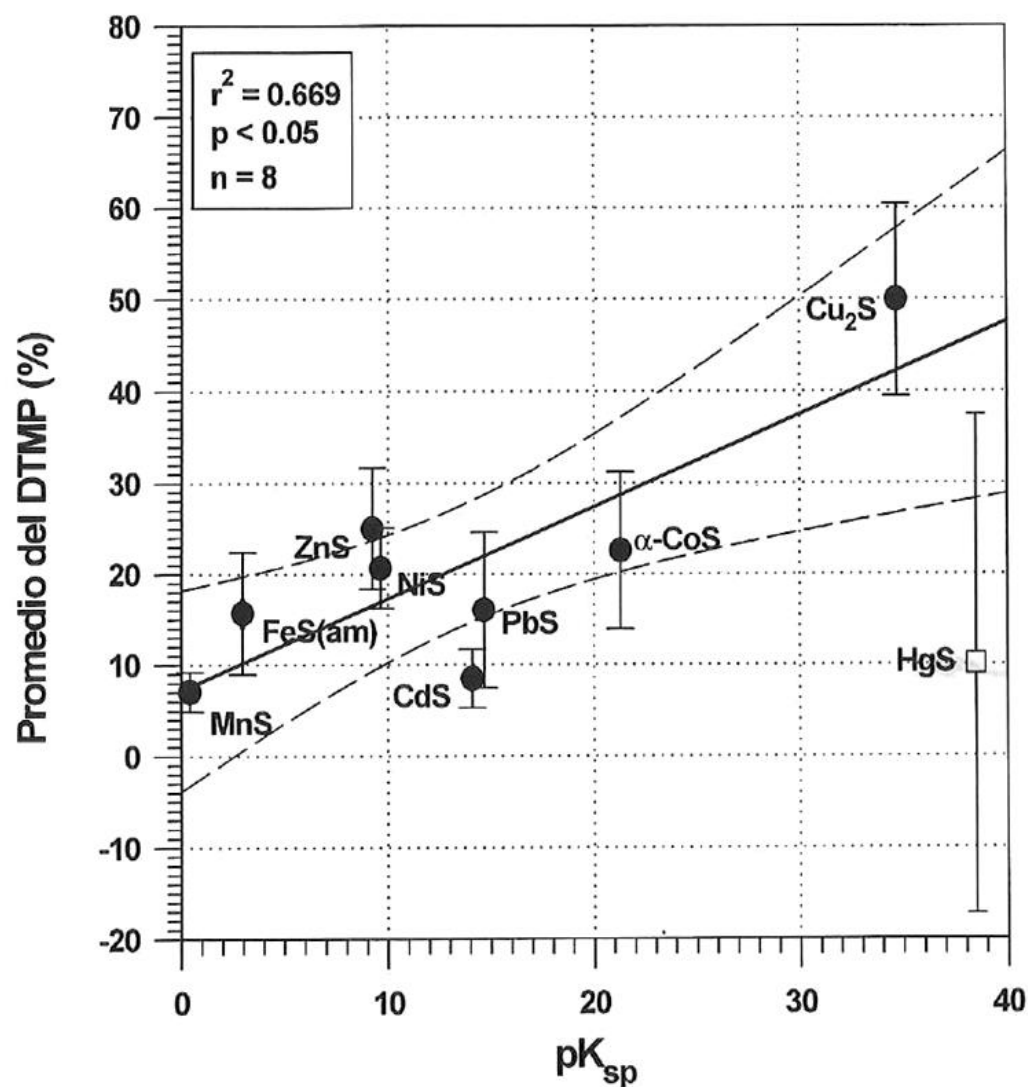


Figura 4.7. Promedios globales del grado de piritización de los metales traza (DTMP%) graficados contra los productos de solubilidad de sus sulfuros metálicos ($-\log pK_{sp}$ o pK_{sp}), tomados de Emerson *et al.* (1983), Morse *et al.* (1987) y Di Toro *et al.* (1990). Los sulfuros considerados incluyendo alabandita (MnS), sulfuro de Fe amorfo (FeS_{am}), milerita (NiS), wurtzita (ZnS), greenoquita (CdS), galena (PbS), α -CoS, calcocita (CuS₂) y cinabrio (HgS). El análisis de regresión lineal y su intervalo de confianza del 95% se representan por las líneas continua y punteada, respectivamente. Las barras de error representan una desviación estándar. El HgS no está incluido en la regresión lineal (símbolo diferente), Ver explicación en texto.

Grados de piritización de los sedimentos y su relación con los grados de reactividad

Huerta-Díaz y Morse (1992) estudiaron los DTMP de varios metales traza, incluyendo algunos de los analizados en este trabajo, en diferentes ambientes sedimentarios (e.g. sedimentos pelágicos, anóxicos sulfídicos y no-sulfídicos, ricos en materia orgánica, someros y deltaicos, entre otros), y encontraron que, independientemente del ambiente sedimentario, los valores de DTMP aumentaban al aumentar el DOP, con excepción del DCdP. Sin embargo, en este estudio, como se mencionó anteriormente, se encontraron comportamientos diferentes a los encontrados por Huerta-Díaz y Morse (1992) en los DTMP, ya que la mayor parte de los metales (con excepción de Ag, Hg y Ni) no mostraron tendencia a aumentar gradualmente con la profundidad, como se observó en el caso del DOP, independientemente del lugar o profundidad de los sedimentos. Este comportamiento se puede observar más claramente en las gráficas de los DTMP en función de sus respectivos DOP para cada metal, con todas las estaciones combinadas (Figuras 4.8 a 4.17). Sin embargo, también es importante determinar la relación que pudiera existir entre el metal reactivo (Me-FR) y el Fe reactivo (Fe-FR) en estos sedimentos, ya que esta relación podría proporcionar indicaciones acerca del grado de participación de un metal traza determinado en las reacciones autigénicas, así como la manera en la cual se encuentra asociado con el Fe, metal que controla la distribución de los demás metales traza, debido a su abundancia y actividad diagenética. Cuando los valores de DTMR de cada metal fueron graficados en función de sus DOR, se obtuvieron los siguientes resultados: el núcleo Mtx-216 fue el que presentó el DOR más alto de este estudio, lo cual ocasiona que este núcleo se presente como un grupo separado de los demás, al menos en las gráficas de DCoR, DCuR, DNiR, DZnR, DAgR y DPbR (Figuras 4.10, 4.12-15 y 4.17, respectivamente). Cabe recordar que este núcleo fue colectado en el extremo sur del área de estudio (Figura 2.1) y que su DOR es relativamente elevado (promedio de 38%) en comparación con los demás núcleos (entre 15 y 25%). Este núcleo, además de ser el que presenta las concentraciones más bajas de Fe total (Fe-tot promedio = $433 \pm 63 \mu\text{mol g}^{-1}$; Tabla 3.3), también es el que exhibe los grados de piritización más bajos con respecto a los otros núcleos (Figura 3.29), sugiriendo que los procesos diagenéticos en este sedimento pudieran ser diferentes a los de los demás núcleos considerados en este estudio. Es importante comentar en este punto que, aunque algunos investigadores utilizan al Fe como normalizador de metales traza en los sedimentos de la región, se ha encontrado que a partir de la zona costera, frente al poblado de San Quintín (Figura 2.1) y hacia el sur, este metal no puede ser utilizado como normalizador debido a sus bajas concentraciones (Dr. Vinicio Macías, comunicación personal).

También se encontró que el núcleo colectado a mayor profundidad (Mtx-204), presentó altos grados de DMnR, DCoR, DZnR y, en menor grado, de DNiR, como se puede observar en la Figura 4.8, en donde forma un grupo separado de los demás núcleos. En el caso del Mn, este comportamiento pudiera estar dado por su carácter de alta movilización dentro de un ambiente sedimentario de bajas tasas de sedimentación, en donde el Mn se mantiene en la superficie de la co-

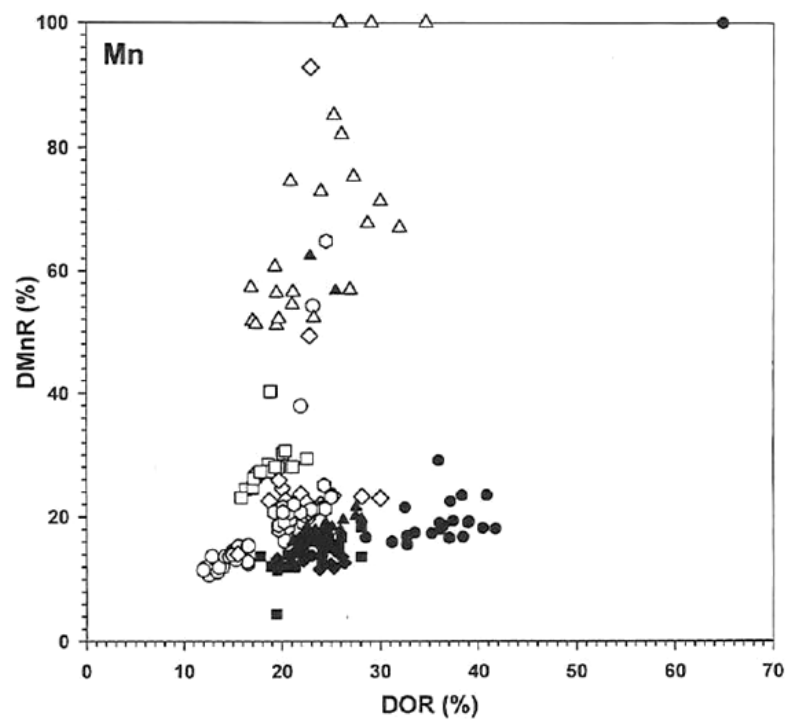
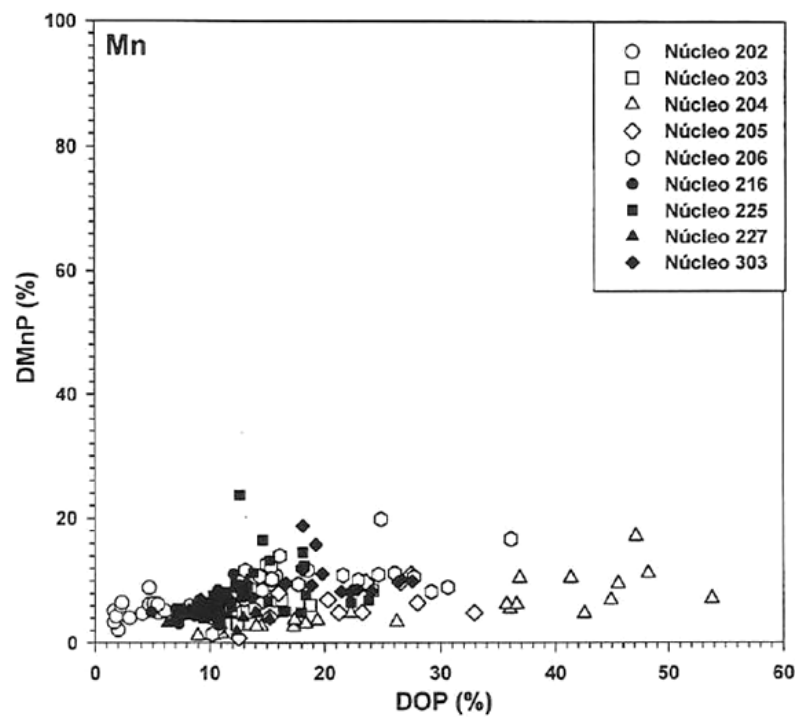


Figura 4.8. (a) Grados de piritización del Mn (DMnP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Mn (DMnR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

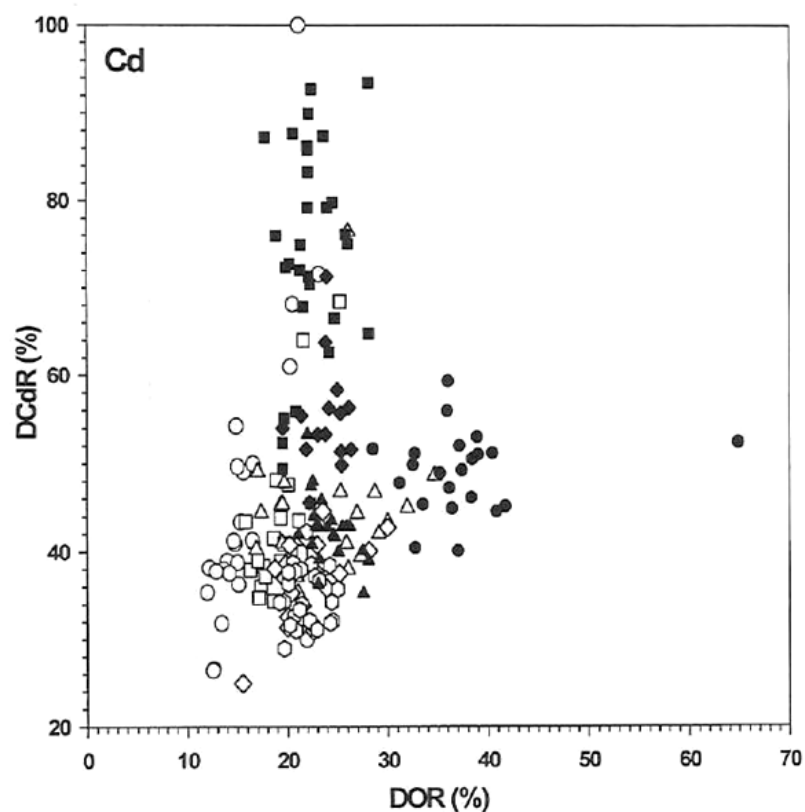
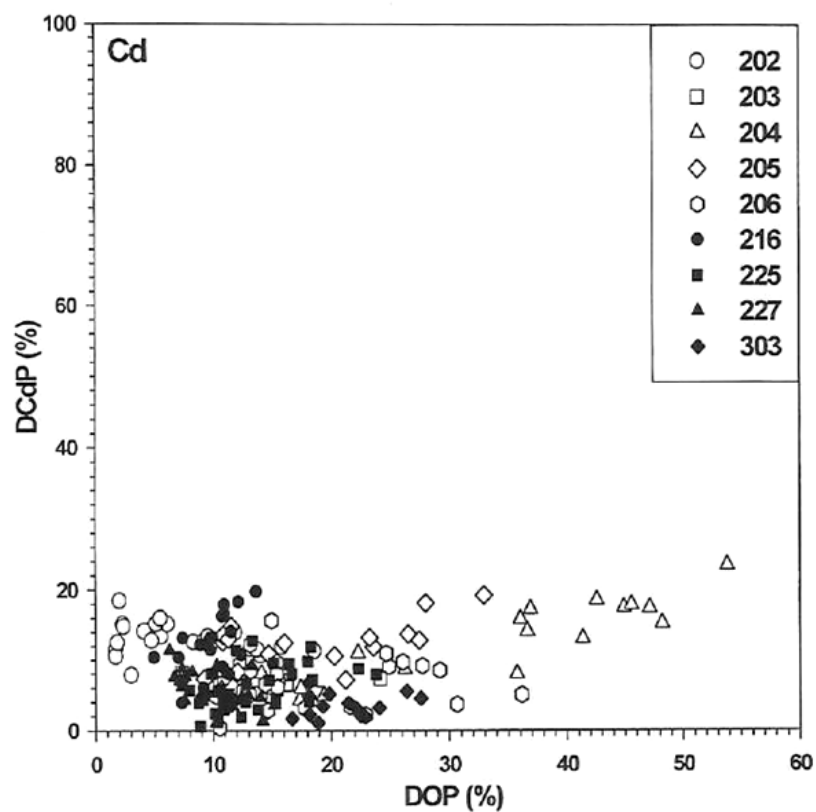


Figura 4.9. (a) Grados de piritización del Cd (DCdP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Cd (DCdR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

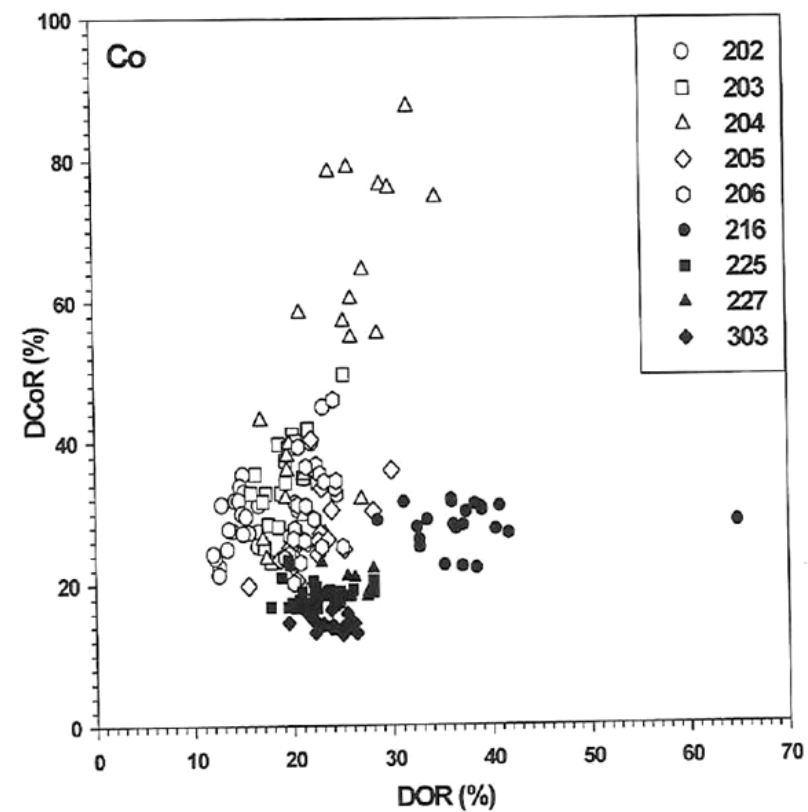
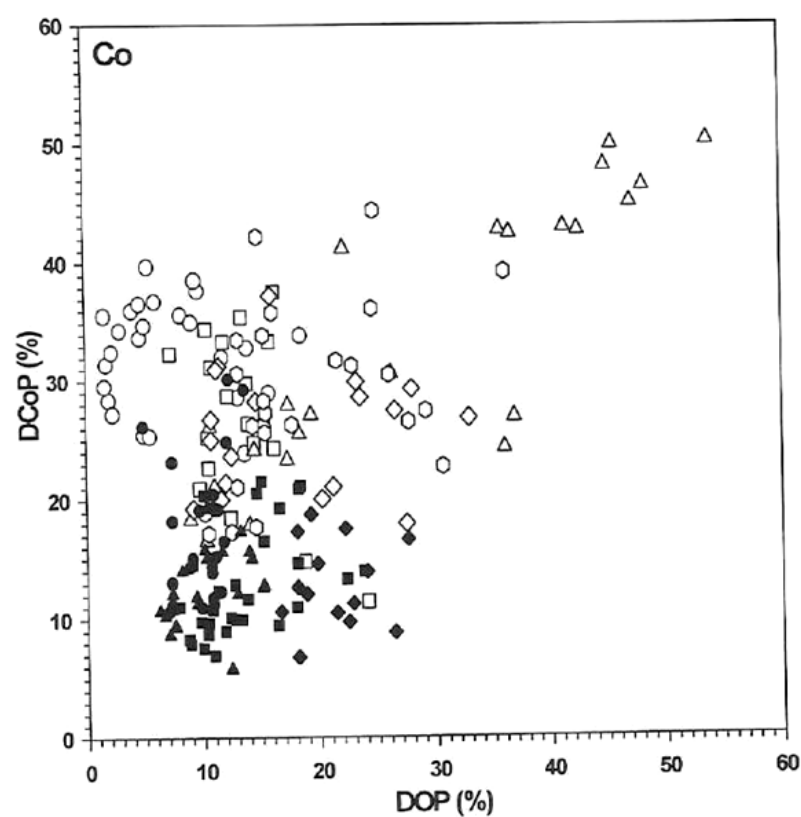


Figura 4.10. (a) Grados de piritización del Co (DCoP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Co (DCoR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

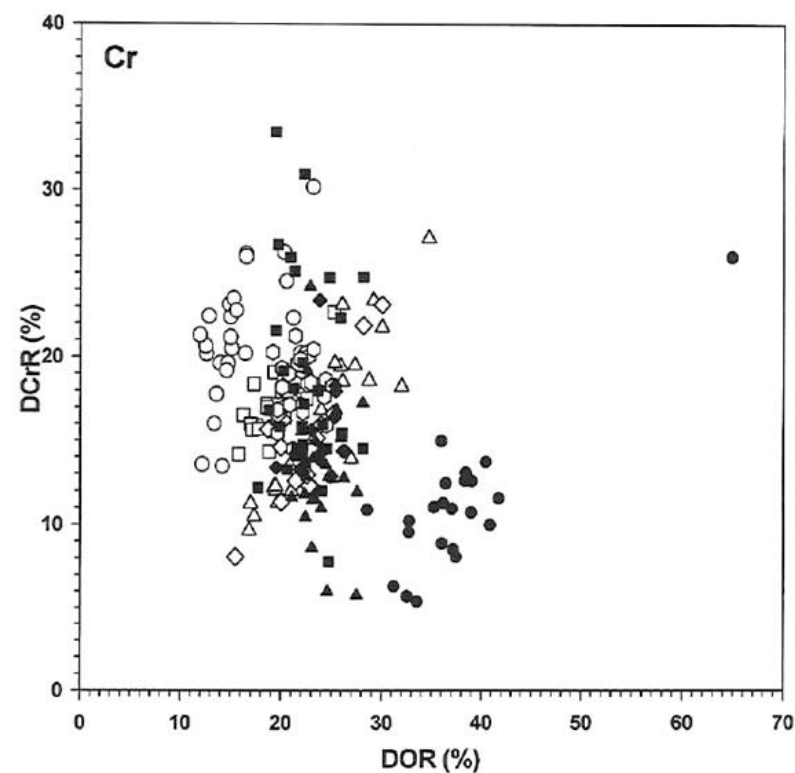
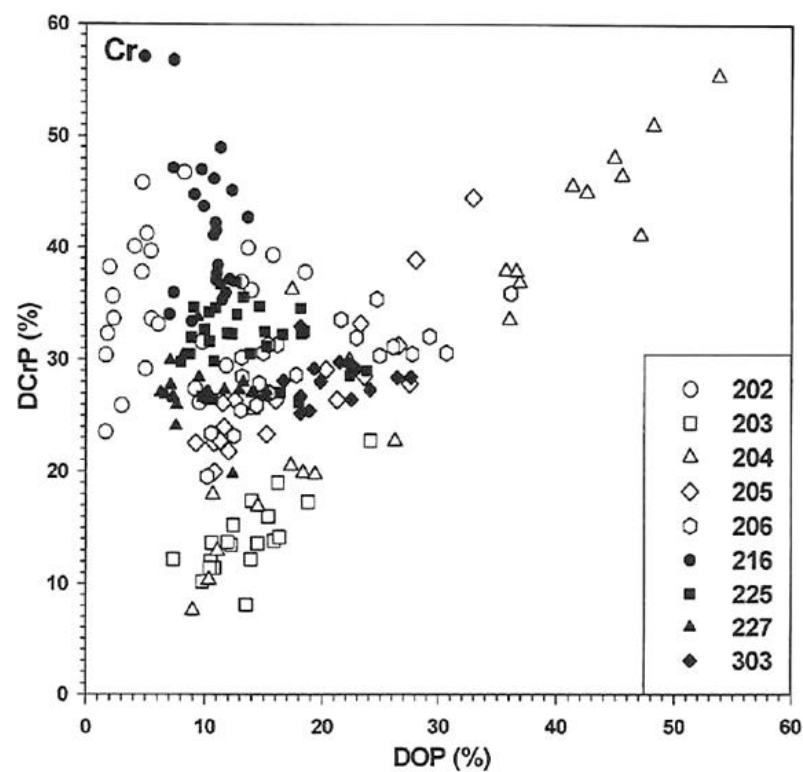


Figura 4.11. (a) Grados de piritización del Cr (DCrP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Cr (DCrR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

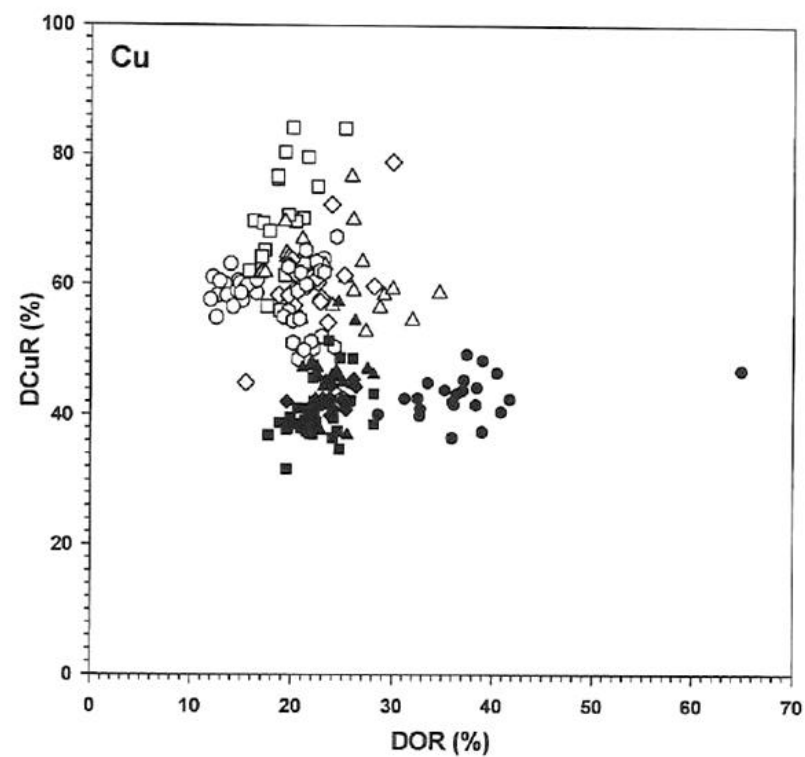
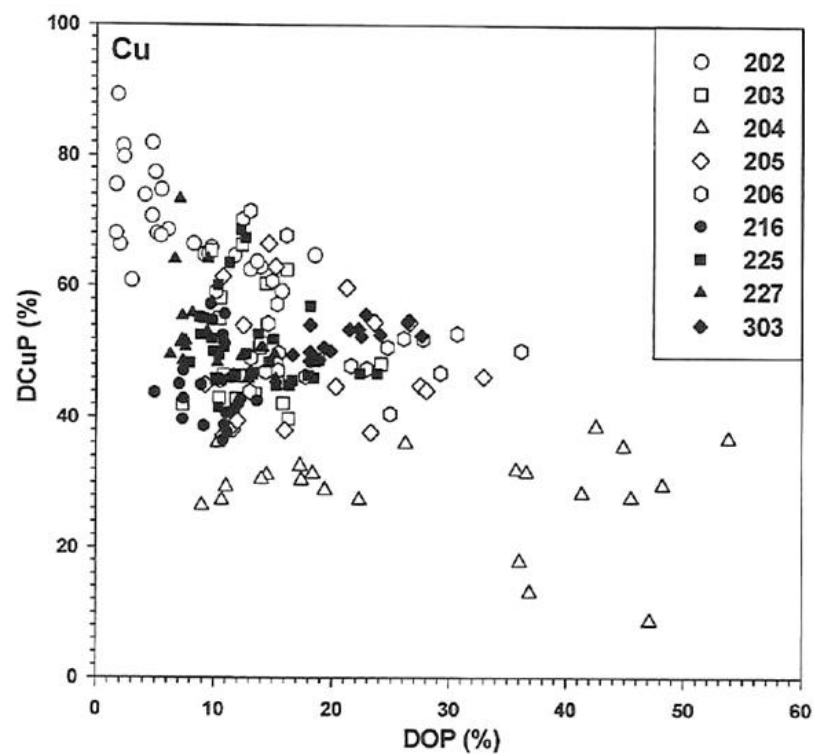


Figura 4.12. (a) Grados de piritización del Cu (DCuP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Cu (DCuR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

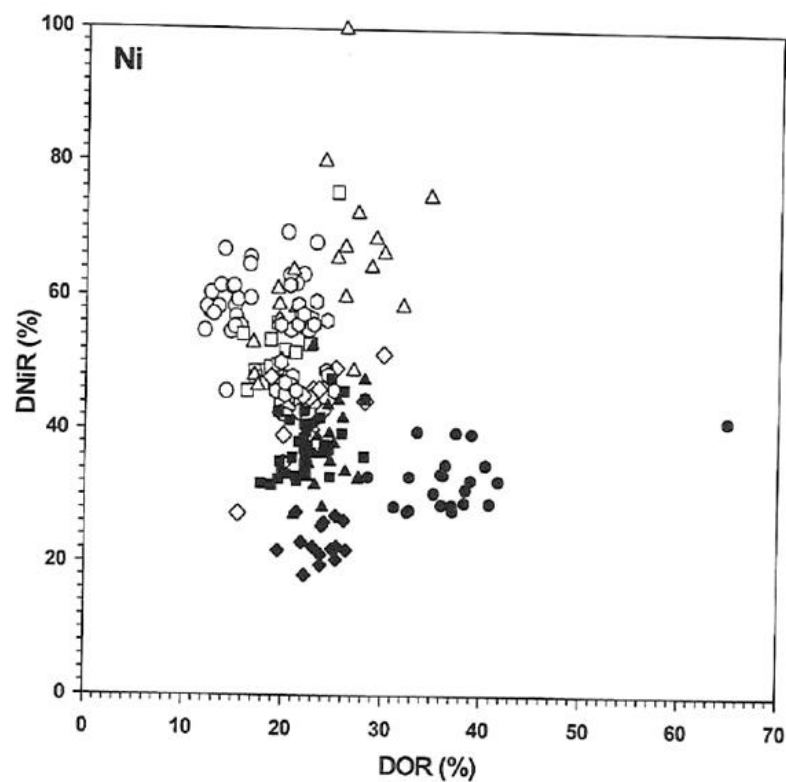
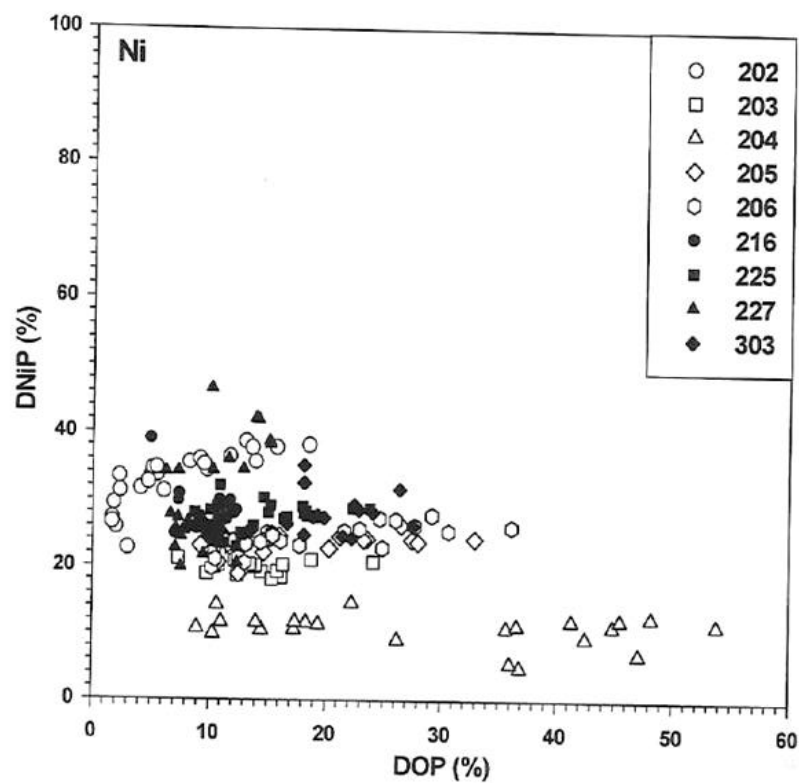


Figura 4.13. (a) Grados de piritización del Ni (DNiP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Ni (DNiR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

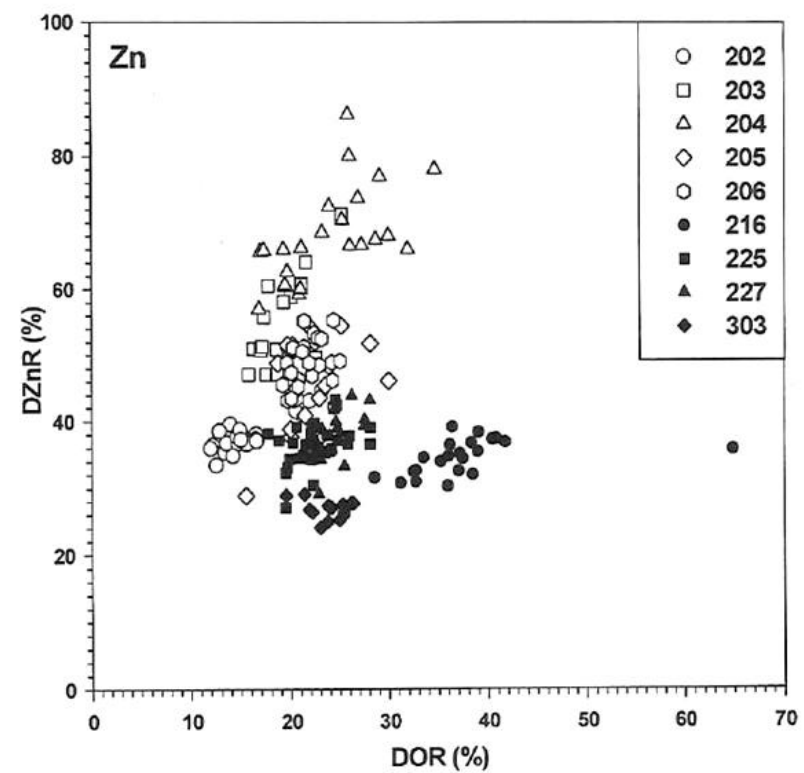
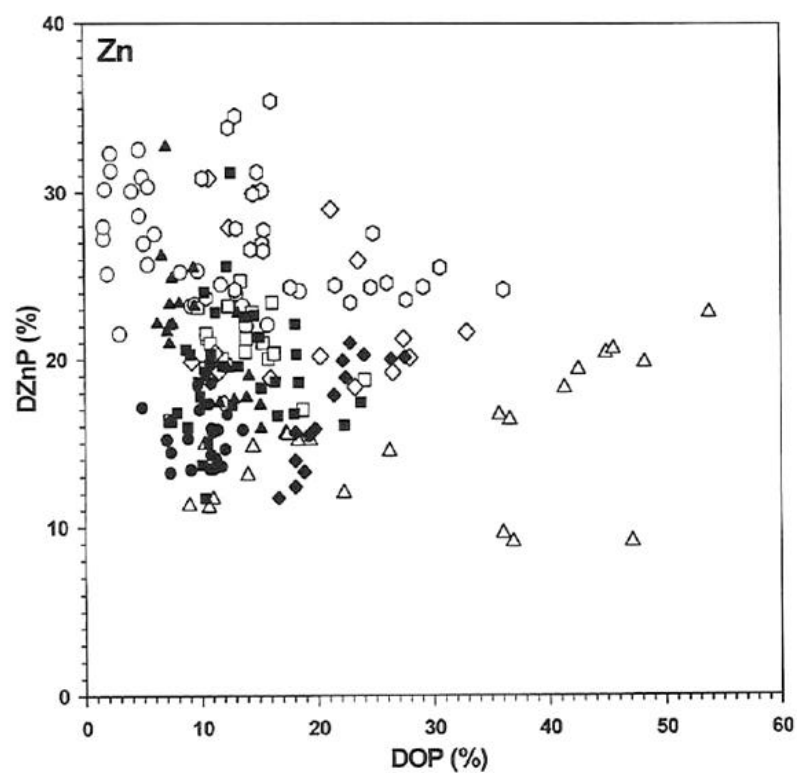


Figura 4.14. (a) Grados de piritización del Zn (DZnP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Zn (DZnR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

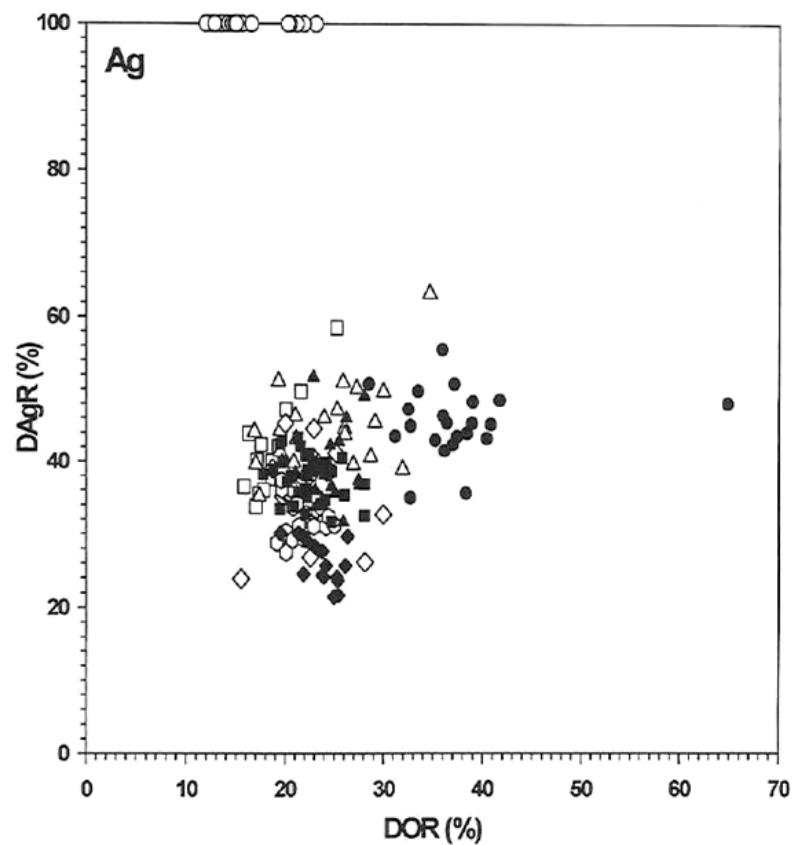
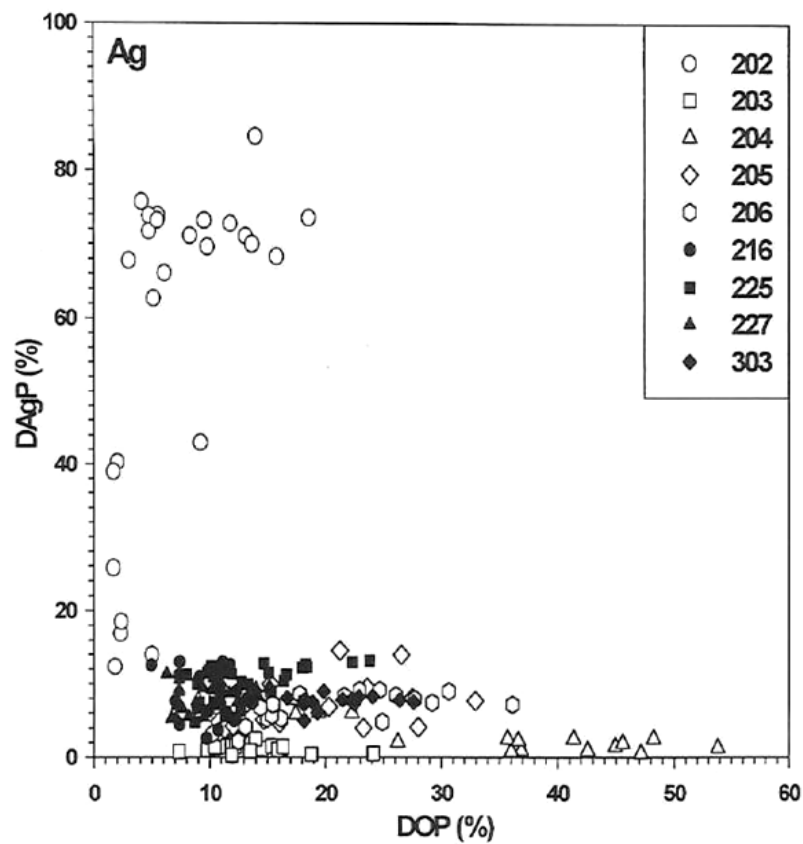


Figura 4.15. (a) Grados de piritización de la Ag (DAgP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad de la Ag (DAgR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

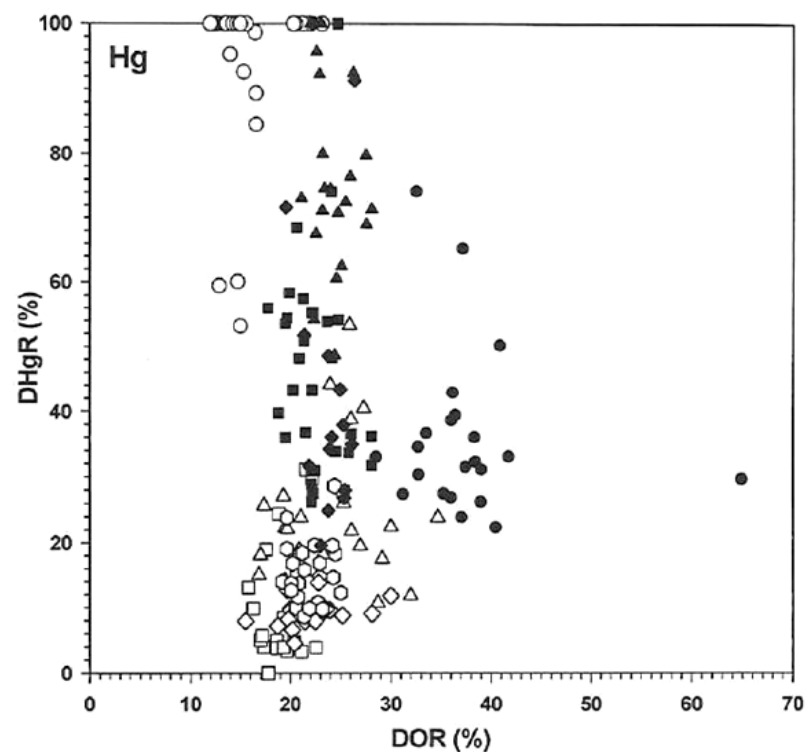
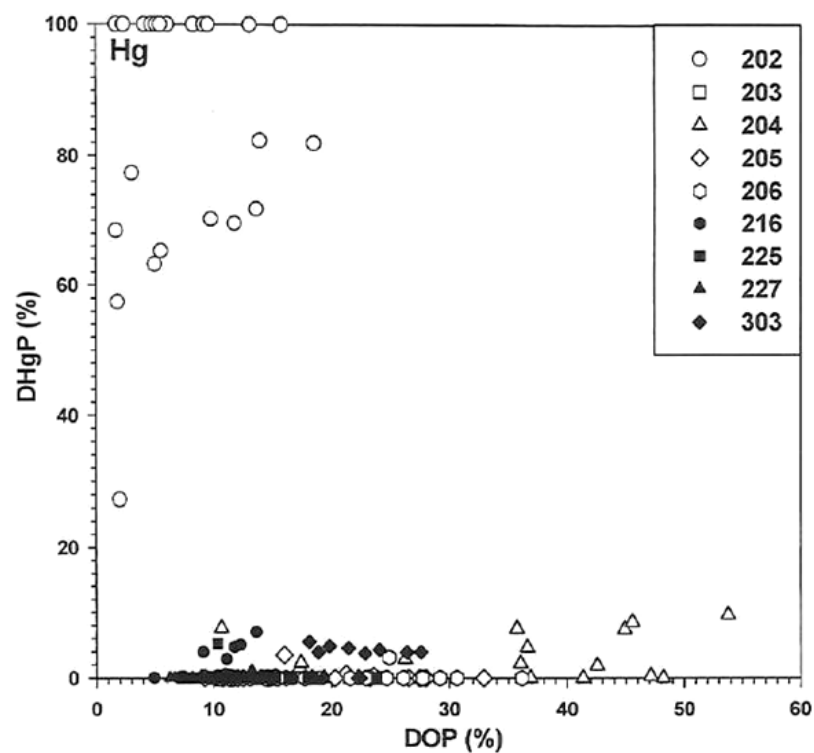


Figura 4.16. (a) Grados de pirritización del Hg (DHgP) en función de sus grados de pirritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Hg (DHgR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

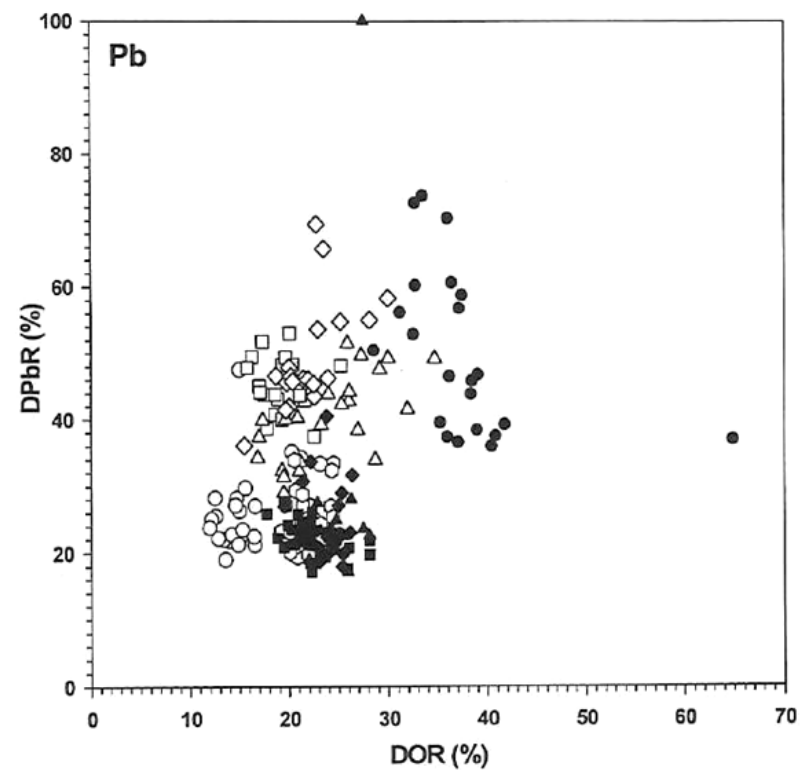
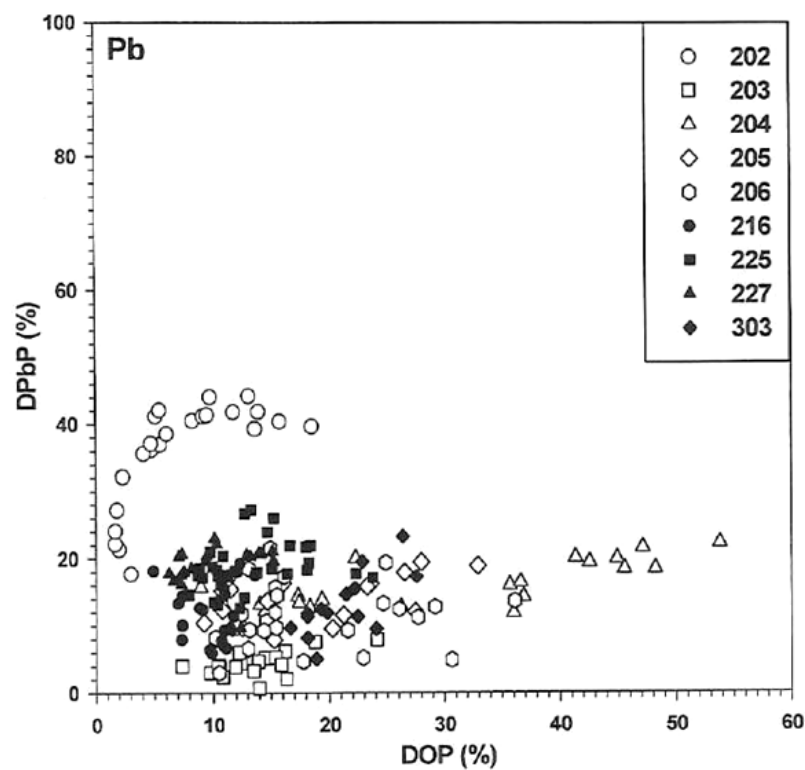


Figura 4.17. (a) Grados de piritización del Pb (DPbP) en función de sus grados de piritización (DOP) y (b) grado de reactividad del Pb (DPbR) en función de sus grados de reactividad (DOR) para todos los núcleos considerados en este trabajo.

lumna sedimentaria como parte de las fases oxidadas (Böttcher y Thamdrup, 2001) y, por lo tanto, representa una parte importante de la fracción reactiva del sedimento. También se puede observar que los núcleos del transecto C presentan, en general, altos grados de reactividad del Cd, con el ejemplo más notable representado por el núcleo Mtx-225 (Figura 4.9). Este comportamiento pudiera ser un reflejo de la relación que guarda este metal con los fenómenos de surgencias característicos de ese lugar (Torres-Moye y Acosta Ruiz, 1986). La Ag, por su parte, agrupa a todos los núcleos, excepto a Mtx-202, el cual forma un grupo separado con valores de DAgR de hasta el 100%, lo cual indica que prácticamente toda la Ag se encuentra en la fracción reactiva. Cabe hacer notar que este núcleo también presenta un comportamiento diferente a los demás en su DAgP, lo cual pudiera estar reflejando diferentes procesos diagenéticos con respecto al resto de los núcleos de este estudio. Finalmente, el Hg presenta una elevada dispersión en sus DHgR de los núcleos del transecto C y de Mtx-202.

Tendencias N-S, E-W

Para observar la posible existencia de tendencias N-S y E-W en el área de estudio, se graficaron los promedios de la fracción reactiva para cada metal (Me-FR) y para cada transecto (Figuras 4.18 a 4.22). En general, la mayoría de los Me-FR presentaron tendencias a disminuir su concentración en dirección norte-sur sobre la isobata de los 1,500 m de profundidad (transecto largo), con excepción de los metales Zn-FR, Ag-FR, Co-FR y Pb-FR (Figuras 4.20, 4.21, 4.18 y 4.22). Los primeros dos metales se mantuvieron con valores promedio relativamente constantes en todos los núcleos del transecto largo, mientras que el Co-FR presentó los mayores valores en el sur (Figura 4.18, en tanto que el Pb-FR presentó la tendencia a disminuir en dirección N-S, pero con una concentración menor en Mtx-202 (Figuras 4.22). Con respecto a las tendencias oeste-este, en general se observa que tanto en el transecto A como en el B, los valores de la fracción reactiva en la mayoría de los metales tienden a disminuir en esta dirección, presentando las concentraciones más bajas los núcleos más cercanos a la costa, con excepción de Cr-FR y Hg-FR, que presentan las mayores concentraciones en Mtx-202 (núcleo de la isobata de 1,500 m, perteneciente al transecto A; Figuras 4.19 y 4.21). Estas tendencias generales a disminuir en la dirección N-S y W-E para la mayoría de los metales traza, también fueron reportadas por Villaescusa-Celaya *et al.* (1997) en sedimentos superficiales más cercanos a la costa, lo cual podría indicar que el gradiente de menor a mayor concentración comienza desde los sedimentos que se encuentran a profundidades más someras. Las tendencias generales a disminuir la concentración de Me-FR en dirección N-S en el área de estudio eran de esperarse si se considera que las mayores vertientes naturales y los mayores aportes de origen antropogénico hacia las costas de la región SC-NBC, se están llevando a cabo al norte y en la parte norte del área de estudio (e.g. Point Loma en San Diego California, EUA y Punta Bandera en Tijuana, B.C., México). Las corrientes imperantes, con una dirección predominante hacia el sur, transportan el material vertido en San Diego y Punta Bandera hacia las costas localizadas al sur

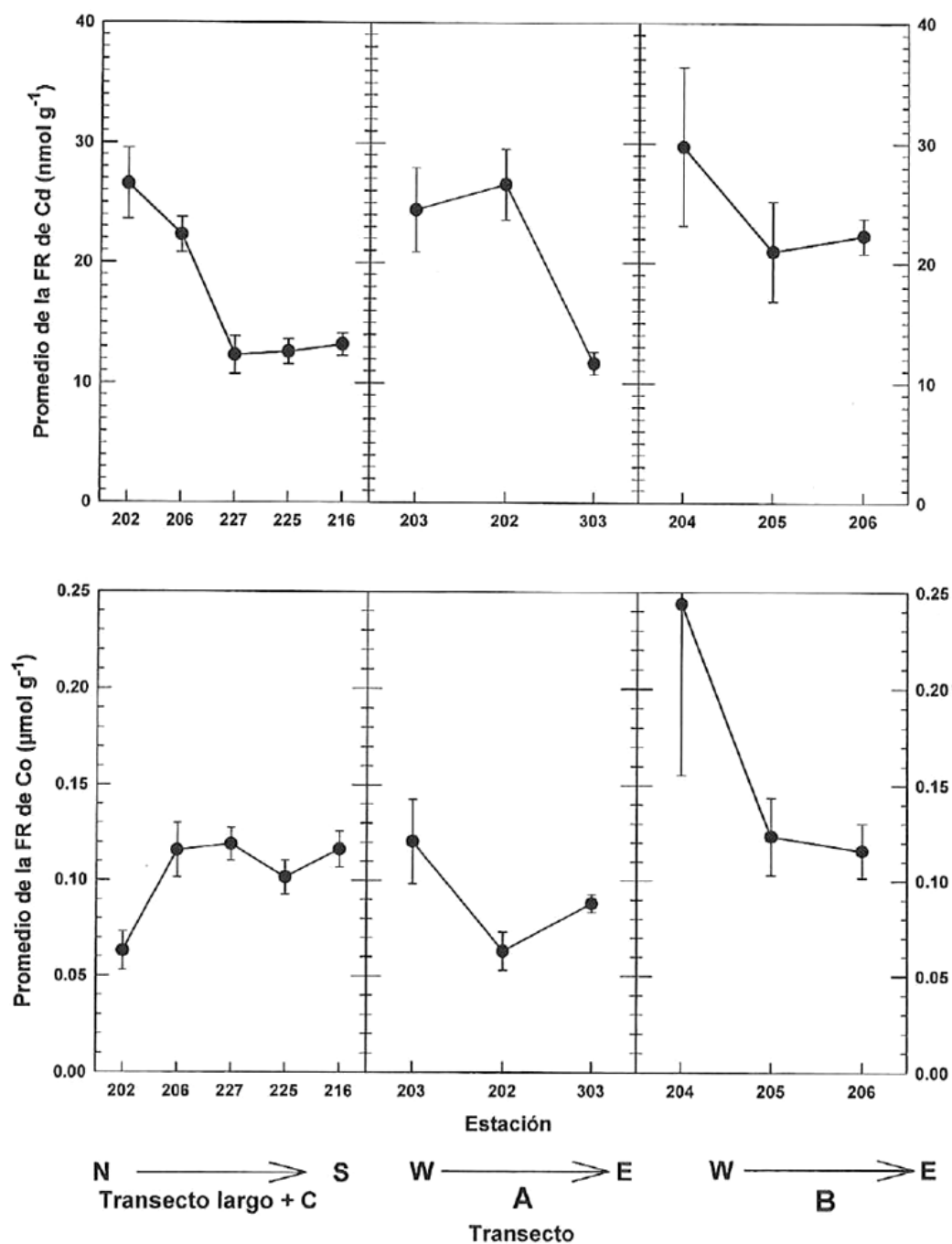


Figura 4.18. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Cd y Co para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.

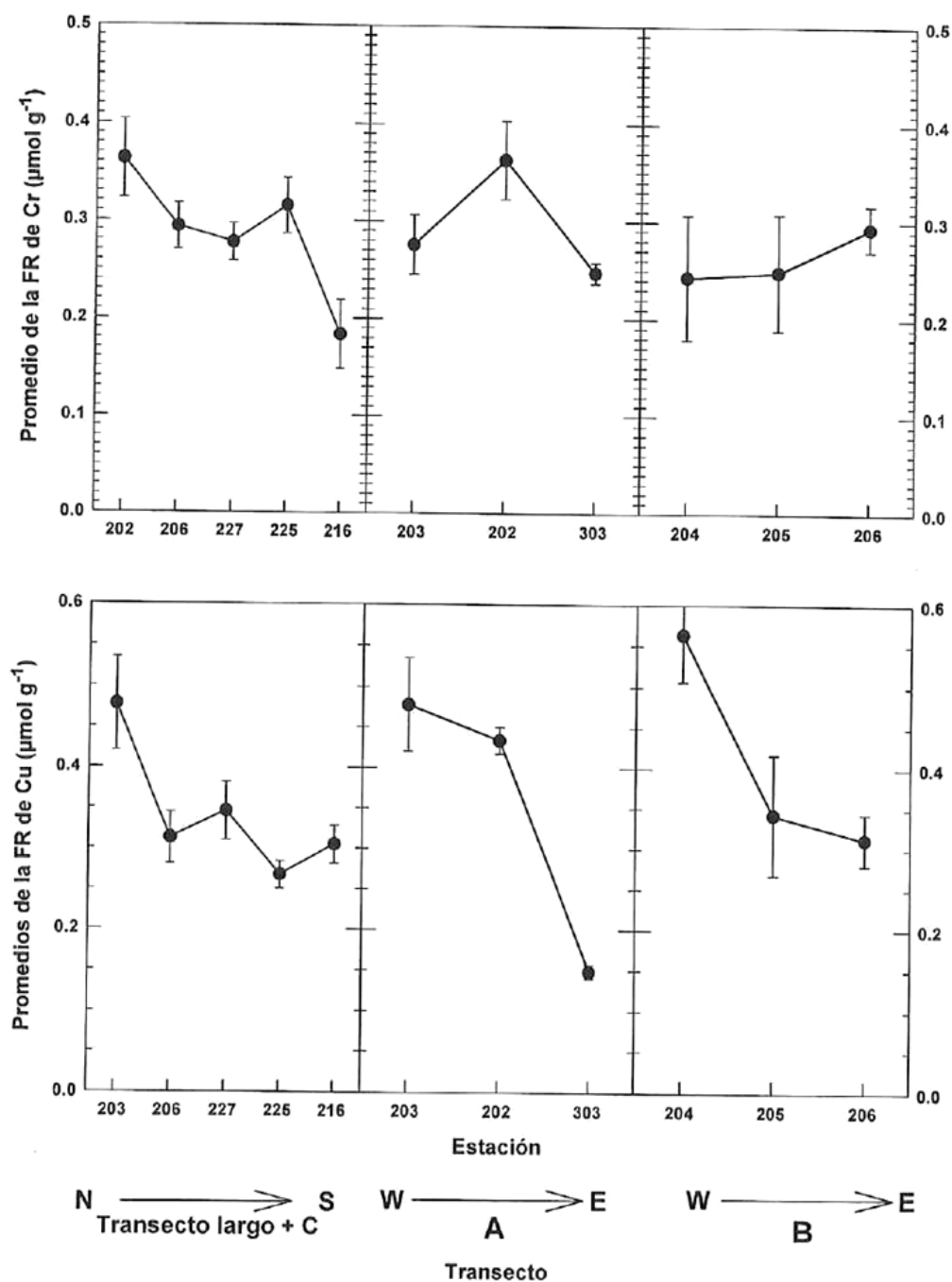


Figura 4.19. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Cr y Cu para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.

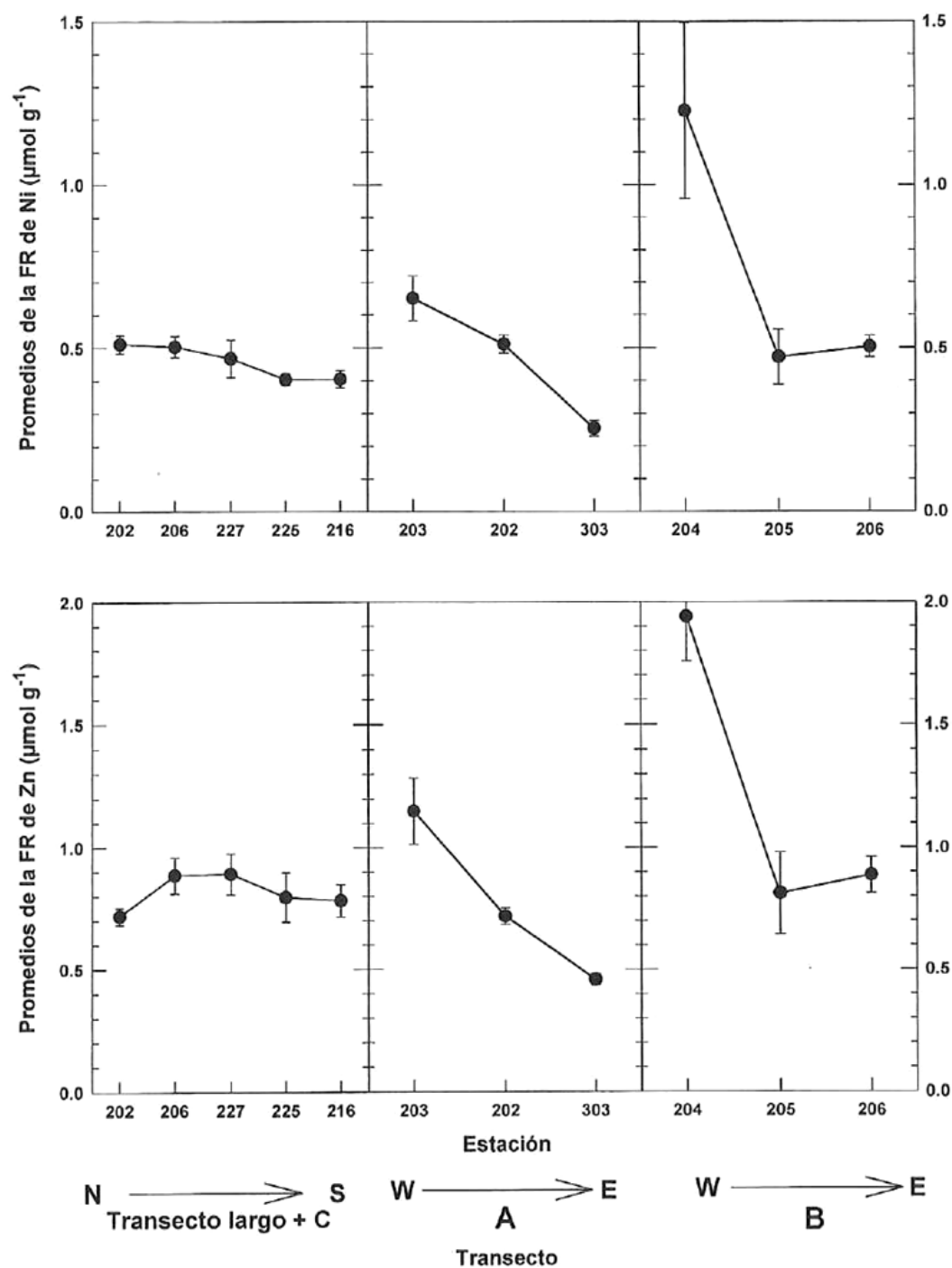


Figura 4.20. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Ni y Zn para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.

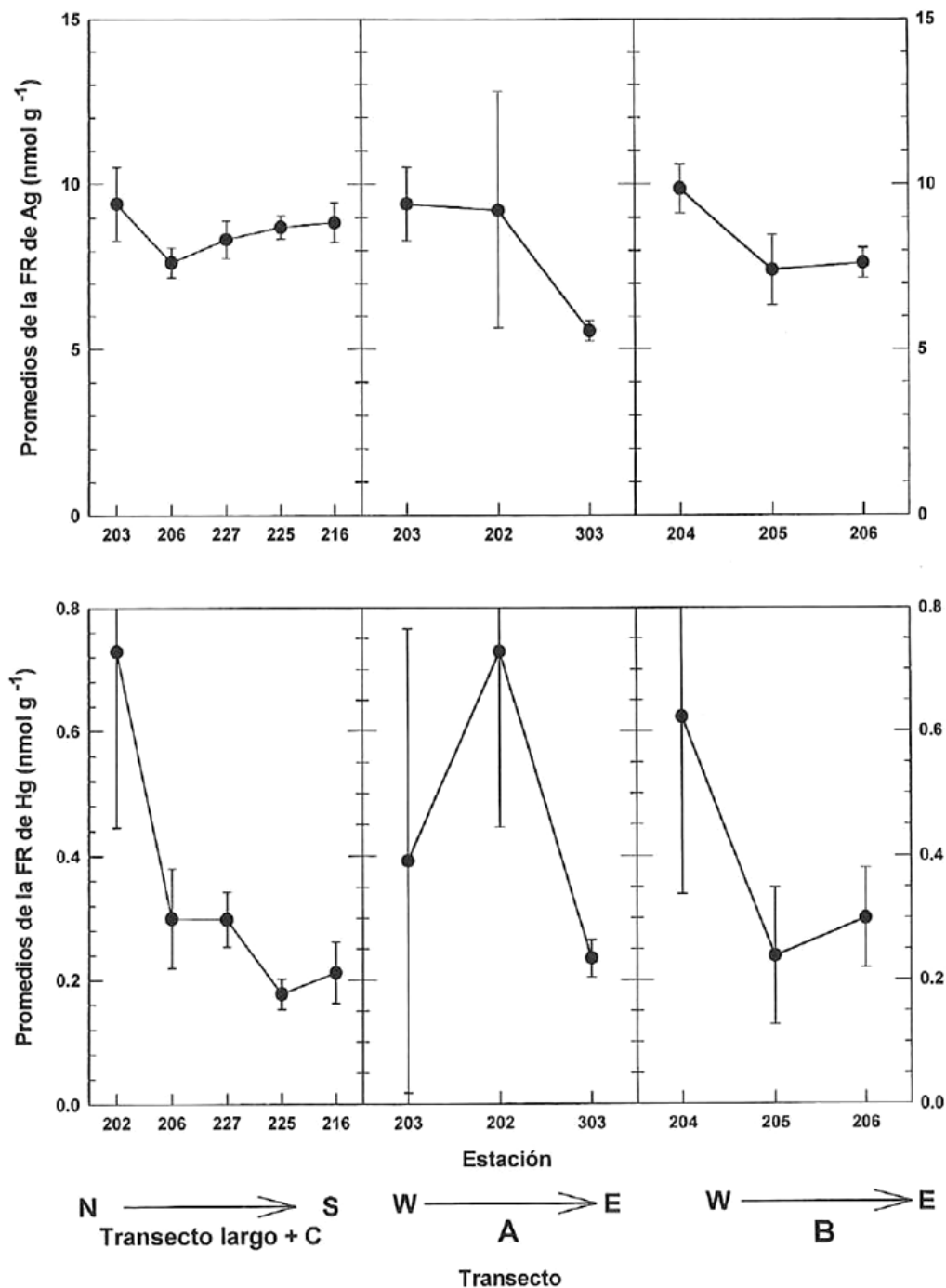


Figura 4.21. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Ag y Hg para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.

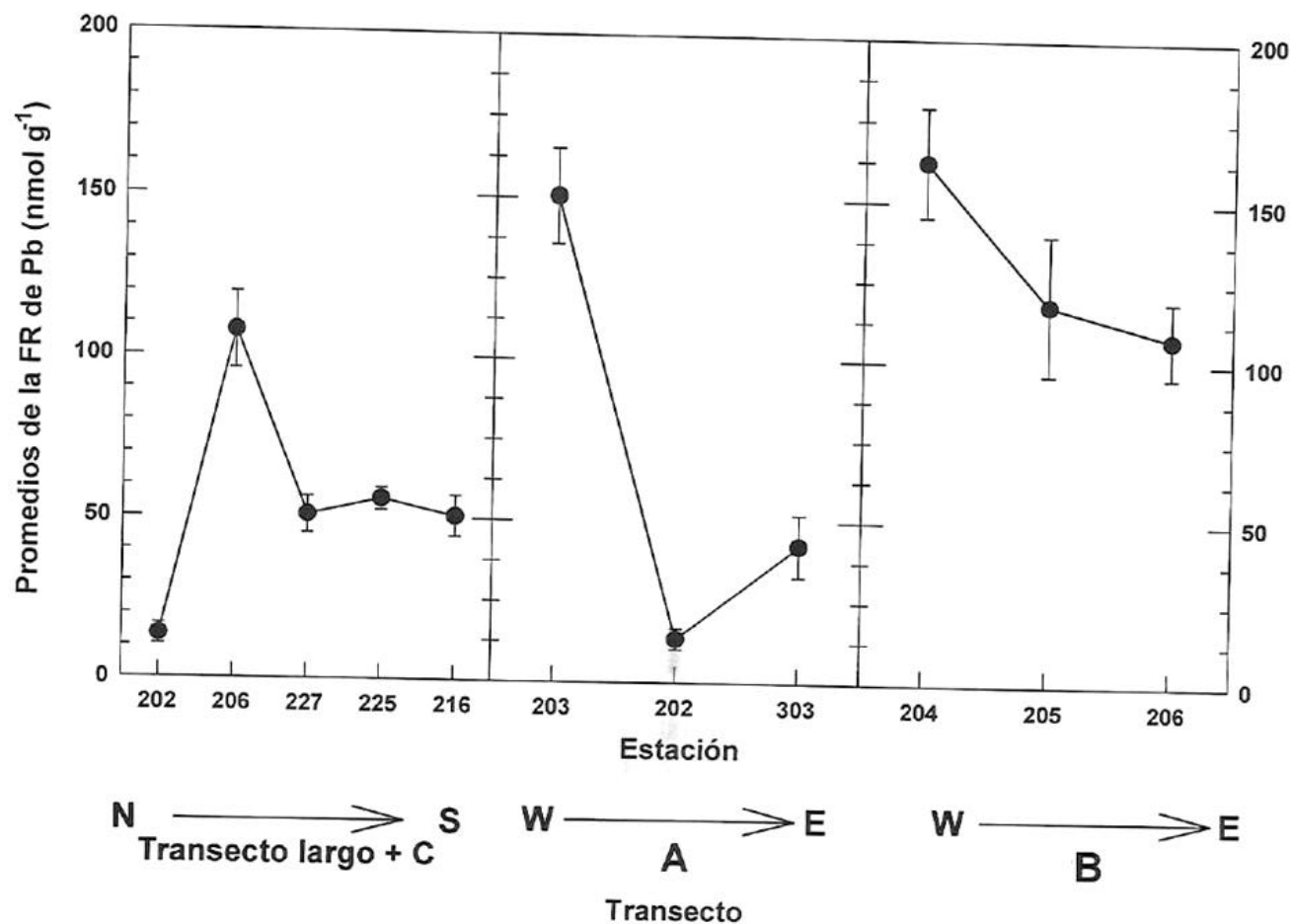


Figura 4.22. Concentraciones promedio de la fracción reactiva (FR) de Pb para cada estación en función de los transectos A, B y C realizados en este estudio. Las estaciones orientadas geográficamente en dirección Norte-Sur (N-S) siguen la isobata de los 1,500 m. Las barras de error representan una desviación estándar.

de estas dos zonas y, eventualmente, el material vertido llega a depositarse en el fondo oceánico. Los resultados de este estudio sugieren que los metales traza provenientes del norte y del oeste, por medio de las corrientes predominantes, son transportados y eventualmente depositados en la zona noreste del área de estudio. Es interesante observar que la Ag-FR permanece con concentraciones aproximadamente constantes en dirección N-S, mientras que el Pb-FR disminuye en esta misma dirección, lo cual sugiere que las diferencias encontradas en la razón Pb-FR/Ag-FR son una consecuencia de cambios en la concentración del Pb-FR, principalmente, señalando a este metal traza como el principal actor de origen antropogénico en el ambiente sedimentario del área de estudio.

Relación entre la actividad industrial de SC-NBC y los sedimentos

De acuerdo con los cálculos de la fracción autigénica de los metales traza analizados en este estudio (ver *Geoquímica de metales traza*), aquellos que presentaron las mayores concentraciones en su fracción autigénica en los sedimentos fueron los metales Ag, Hg, Pb y Cd. A manera de relacionar el enriquecimiento de estos metales traza con las actividades antropogénicas de la región SC-NBC, se realizó la cronología del núcleo Mtx-202 (único núcleo fechado en este estudio) de acuerdo con la tasa de sedimentación encontrada por medio del fechado radiométrico con ^{210}Pb de 0.12 cm a^{-1} . La cronología del núcleo Mtx-202 se presenta en el eje de las ordenadas en las gráficas de carbono y de metales totales del núcleo Mtx-202 (Figuras 3.2, 3.3, 3.7, 3.9, 3.11, 3.13, 3.15, 3.17, 3.19, 3.21, 3.23 y 3.25). Como puede observarse en los perfiles de Ag, Hg, Pb y Cd (Figuras 3.21, 3.23, 3.25 y 3.9 respectivamente), aproximadamente a partir de 1965 (8 cm de profundidad del sedimento), se presenta un cambio en las concentraciones de Ag, Cd y Hg, siendo mucho menos notable en el perfil de Pb. Estos cambios, sin embargo, no presentan las mismas tendencias con la profundidad para cada uno de estos metales; mientras se observa que a partir de 1965 hacia fechas más recientes, existe una disminución en las concentraciones totales de Ag y Cd (Figuras 3.9 y 3.21), sucede lo contrario en las de Hg (Figura 3.23). Estos perfiles sugieren ser el resultado de procesos tanto naturales como de influencia antropogénica. Como se estableció anteriormente, el Fe y el Mn por su concentración y su movilidad diagenética, juegan un papel importante en la distribución de los metales traza con la profundidad de los sedimentos, el cual pudiera estarse reflejando en estos perfiles. Sin embargo, existen reportes de 1970 en los que Ag y Pb junto con Cr se presentan como los metales más enriquecidos en partículas de aguas de desecho de ciudades cercanas a la frontera (Bruland *et al.*, 1974). Un evento importante en la región (SC-NBC) fue la construcción de la presa Abelardo Rodríguez en 1938, la cual restringió el aporte de sedimento hacia el mar, causando inclusive un deterioro en las playas aledañas (Reinhar, 1994). Esta restricción de uno de los aportes que nutrían el área pudiera estar influyendo en los perfiles de concentración de los metales antes mencionados a partir de esta fecha. El análisis de uno de los núcleos (Mtx-202) sin la aplicación de ultrasonido presentó diferencia en los porcentajes de partículas finas ($< 62.5 \mu\text{m}$) y una constancia en su

concentración a partir del décimo centímetro (aproximadamente a 1950), sugiriendo que los aportes de sedimentos han variado con el tiempo (no se evaluó el error asociado al experimento).

El perfil de las concentraciones de Ag (Figura 3.21), principalmente, pudiera ser un reflejo de los cambios que han sufrido los aportes de aguas de desecho y naturales, ya que además de lo antes mencionado, a partir de 1970 se ha incrementado el número de plantas de tratamiento en la región SC-NBC (SCCRP, 1986). Por su parte el perfil observado de las concentraciones de Cd (Figura 3.9) pudiera ser una combinación de procesos tanto naturales (surgencias) como antropogénicos, ya que de acuerdo con los perfiles de Cd influenciados antropogénicamente en la cuenca de Santa Barbara, presentados por Bruland *et al.* (1974), el Cd muestra concentraciones y perfiles de concentración básicamente iguales a los de este estudio, con una disminución gradual a partir de 1967 conforme disminuye la profundidad, que va de 100 a 50 nmol g⁻¹ (Figura 3.9). Con respecto a los perfiles de Hg (Figura 3.23) estos parecen estar representando básicamente los procesos diagenéticos de los sedimentos y no la influencia antropogénica que este elemento pudiera tener, ya que se observa que sus máximos valores de concentración se encuentran en la superficie, relacionados como se indicó anteriormente con los óxidos de Mn. Por último las concentraciones de Pb, muestran un incremento gradual poco pronunciado desde la base del núcleo hasta la superficie con concentraciones de casi el doble en la superficie del núcleo con respecto a las concentraciones de 1900. El valor de Pb natural (50 nmol g⁻¹) en las cuencas de las costas del sur de California, fue calculado por Huh *et al.* (1992) como el promedio de la concentración de Pb antes de 1900. Este valor básicamente es el mismo que el encontrado en el presente estudio en el fondo del núcleo Mtx-202 (aproximadamente 1900) de 50 ± 10 nmol g⁻¹, sugiriendo que es la concentración base (no influenciada antropogénicamente) para los sedimentos de este estudio.

5. CONCLUSIONES

1. El área estudiada comprende fundamentalmente sedimentos marinos normales subóxicos con granulometría homogénea (99 ± 1.4 % de lodos limosos), características que son un reflejo de los procesos de depositación que, aparentemente, no han variado en los últimos años.
2. La diagénesis del hierro y del manganeso tiene una profunda influencia en la distribución de los demás metales traza estudiados en el sedimento debido, en parte, a que estos dos elementos se encuentran en mayor concentración en los sedimentos (mayor abundancia relativa con respecto a los otros metales). Mientras que en la porción óxica del sedimento es el Mn el que tiene mayor influencia sobre los otros metales traza (correlación altamente significativa con los metales traza de la fracción HCl), en la parte subóxica del sedimento es el Fe el que, al integrarse a la fase mineral pirita, dirige el comportamiento de los metales en esta fase (correlación altamente significativa con los metales traza de la fracción pirita).
3. Los sedimentos de la costa noroccidental de Baja California se encuentran pobremente piritizados (DOP promedio global de $16 \pm 7\%$, con un máximo de 29%). Sin embargo, si el DOP es calculado utilizando el Fe extraído de los oxihidróxidos de Fe amorfo, se observa que los sedimentos llegan a alcanzar un promedio global de DOP de $41 \pm 11\%$, con un máximo de 56%. Este último cálculo del grado de piritización representa una mejor aproximación a la cantidad de Fe que se ha transferido a la fase mineral pirita, si se considera que el Fe amorfo, por ser el más lábil debido a su baja cristalización y mayor área superficial, es el principal componente en la formación de pirita autigénica (Canfield, 1989).
4. Aunque todos los metales considerados presentaron correlaciones altamente significativas con el Fe pirítico, el grado de piritización es muy diferente para cada uno de ellos. Tomando los casos extremos, el Cu es el metal que presenta el mayor grado de piritización (promedio global de $50 \pm 13\%$), mientras que el Mn se encuentra pobremente piritizado (promedio global de $7.0 \pm 3.5\%$). Estos comportamientos han sido reportados para diferentes medios ambientes sedimentarios y tienen implicaciones tanto termodinámicas como cinéticas. El Cu se precipita preferentemente con la pirita, mientras que el Mn, con un producto de solubilidad muy bajo con respecto al del Fe, se precipita mayormente como un óxido en los primeros centímetros del sedimento. De ahí su influencia sobre los demás metales traza en la porción óxica del sedimento.
5. La transferencia de metales traza de fases minerales oxidadas a fases azufradas, aparentemente está en función de los productos de solubilidad de los sulfuros metálicos, de la termodinámica y cinética de formación de minerales en los sedimentos, así como de las abundancias relativas de los metales en la fracción HCl. Las relaciones encontradas entre los productos de solubilidad de los sulfuros metálicos y los valores de DTMP aparentemente son más evidentes en sedimentos subóxicos, como los de este estudio, que en sedimentos diagenéticamente más activos (e.g. sedimentos con altas concentraciones de materia orgánica y/o anóxicos-sulfídicos). Esta

diferencia puede deberse a que los sedimentos más profundos se aproximan más a lo que podría considerarse como un sistema cerrado, en donde la remoción de los metales traza por la pirita autigénica es más efectiva, debido al mayor tiempo de contacto que los metales tienen con la pirita durante su formación.

6. El grado de reactividad (DOR) de un sedimento representa la cantidad total de Fe que participa en los procesos de diagénesis temprana en los sedimentos. En la costa noroeste de Baja California, los sedimentos estudiados presentaron un promedio global de DOR de $23 \pm 6\%$, lo que significa que aproximadamente un 25% del Fe presente en estos sedimentos pasará a formar parte del reservorio de la fase mineral pirita bajo condiciones continuas de sedimentación. Esta información, en conjunto con el DOP-oxam, sugiere que hasta el momento, en los primeros 15 a 30 cm de profundidad de los sedimentos de la costa noroccidental de Baja California, aproximadamente el 40% del Fe reactivo ya se ha transferido a la fase mineral pirita.
7. El Cu es el metal con mayor grado de reactividad ($53 \pm 11\%$ promedio global), así como el que se incorporó en mayor grado a la fase mineral pirita. Sin embargo, esta relación no se observó en los otros metales estudiados posiblemente debido a que su incorporación a la pirita obedece tanto a cuestiones termodinámicas como cinéticas.
8. Los sedimentos de la región NBC presentan enriquecimientos de Ag, Hg, Pb y Cd, los cuales muestran diferentes tendencias N-S y W-E, por lo que el origen de su enriquecimiento puede deberse a diferentes fuentes o procesos para llegar a los sedimentos, o bien a que sus procesos geoquímicos son diferentes. Mientras la Ag mantiene concentraciones constantes en el área de estudio, el Hg, Pb y Cd tienden, en general, a disminuir en la dirección N-S y al alejarse de la costa.
9. El análisis comparativo realizado entre las razones molares Pb/Ag de los sedimentos y la del agua sobreyacente para las costas de California y Baja California, sugiere que estos dos parámetros podrían ser utilizados como trazadores para identificar sedimentos con características de surgencias o con influencia antropogénica, ya que esencialmente se encontraron los mismos valores de la razón Pb/Ag encontrados en agua de mar, que han sido utilizados con este fin (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1992).
10. La cronografía de uno de los núcleos permitió inferir la influencia de las actividades antropogénicas en la región SC-NBC en los sedimentos marinos. La disminución de las concentraciones de Ag y Cd a partir de 1965 hacia sedimentos más recientes, fecha aproximada en la cual aumentó el número de plantas de tratamiento en la región SC-NBC, sugieren un posible aporte antropogénico de al menos parte del Cd y Ag antes de esta fecha.

BIBLIOGRAFIA

- Allen H.E., Fu G. and Deng B. (1993) Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 1441-1453.
- Aller, R.C. (1994) The sedimentary Mn Cycle of Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, Corg flux on diagenetic reaction balances. *J. Mar. Res.* **52**, 259-295.
- Alvarez, L.G., V.M. Godínez, y M.F. Lavín. (1983) Dispersión en la franja costera de Tijuana, Baja California. *Ciencias Marinas* **16(4)**, 87-109.
- Anschutz, P., S. Zhong, B. Sundby, A. Mucci, and C. Gobeil (1998) Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments *Limnol. Oceanogr.* **43(1)**, 53-64.
- Berner R.A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.* **268**, 1-23.
- Berner R.A. (1981a) A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sedim. Petrol.* **51**, 359-365.
- Berner R.A. (1981b) Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. *Fortsch. Miner.* **59**, 117-135.
- Berner R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 605-615.
- Berner R.A., Baldwin T. and Holdren G.R. (1979) Authigenic iron sulfides as paleosalinity indicators. *J. Sed. Petrol.* **49**, 1345-1350.
- Bertine, K.K. and E.D. Goldberg. (1977) History of Heavy Metal Pollution in Southern California Coastal Zone-Reprise. *Geochim. Cosmochim. Acta* **11(3)**, 297-301
- Bostick, B.C., S. Fendorf, and M. Fendorf. (2000) Disulfide disproportionation and CdS formation upon cadmium sorption on FeS₂. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64(2)**, 274-255.
- Böttcher M.E. and A. Lepland. (2000). Biogeochemistry of sulfur in a sediment core from the west-central Baltic Sea: Evidence from stable isotopes and pyrite textures. *J. Mar. Sys.* **25**, 299-312.
- Böttcher and Thamdrup. (2001) Anaerobic sulfide oxidation and stable isotope fractionation associated with bacterial sulfur disproportionation in the presence of Mn O₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65(10)**, 1573-1581.
- Bottrell S. H., R. J. Parkes, B.A. Cragg, and R. Raiswell. (2000). Isotopic evidence for anoxic pyrite oxidation and stimulation of bacterial sulphate reduction in marine sediments. *J. Geol. Soc.* **157**, 711-714.
- Broecker W.S. and T.H. Peng (1982) Tracers in the Sea. Lamont-Doherty Geological Observatory, NY. 170 p.
- Brown, E.T., L.L. Callonnec, and C.R. German (2000) Geochemical cycling of redox-sensitive metals in sediments from Lake Malawi: A diagnostic paleotracer for episodic changes in mixing depth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64(20)**, 3515-3523.

- Bruland, K.W., K. Bertine, M. Koide, and E. D. Goldberg. (1974) History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 425-432.
- Bruland K.W., Franks R.P, Knauer G.A. and Martin J.H. (1979) Sampling and analytical methods for the nanogram per liter determination of copper, cadmium, zinc and nickel in seawater. *Anal. Chim. Acta* **105**, 233-241.
- Brune A., P. Frenzel, H. Cypionka. (2000) Life at the oxic-anoxic interface: microbial activities and adaptations. *FEMS Microbiology Ecology*. **24**, 691-710.
- Buttler I.B., and D. Rickard. (2000). Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64(15)**, 2665-2672.
- Canfield D.E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 619-632.
- Canfield D.E. and Berner R.A. (1987) Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 645-659.
- Canfield D.E., Raiswell R. and Bottrell S. (1992) The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Amer. J. Sci.* **292**, 659-683.
- Canfield D.E., Jørgensen B.B., Fossing H., Glud R., Gundersen J., Ramsing N.B., Thamdrup B., Hansen J.W., Nielsen L.P. and Hall P.O.J. (1993a) Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Mar. Geol.* **113**, 27-40.
- Canfield D.E., Thamdrup B. and Hansen J.W. (1993b) The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3867-3883.
- Carignan, R. and A. Tessier. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1179-1188.
- Carpenter R., Peterson M.L. and Bennett J.T. (1985) ^{210}Pb -derived sediment accumulation and mixing rates for the greater Puget Sound region. *Mar. Geol.* **64**, 291-312.
- Carreón-Martínez L.B., Huerta-Díaz M.A., Nava-López C. and Siqueiros-Valencia A. (2002) Levels of Reactive Mercury and Silver in Sediments from the Port of Ensenada, Baja California, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **68**, 138-147.
- Chao, T.T. and P.K. Theobald, Jr. (1976) The Significance of Secondary Iron and Manganese Oxides in Geochemical Exploration. *Economic Geology* **71**, 1560-1569.
- Chao, T.T. and L. Zhou. (1983) Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 225-232.
- Chow T.J., Bruland K.W., Bertine K.K., Soutar A., Koide M. and Goldberg E.D. (1973) Lead pollution: records in Southern California coastal sediments. *Science* **181**, 551-552.
- Cline, J.D. (1969) Spectrophotometric Determination of Hydrogen Sulfide in Natural Waters. *Limnol. Oceanogr.* **14**, 454-458.
- Coles, C.A., S.R. Rao, and R.N. Yong. (2000) Lead and cadmium interactions with mackinawite: retention mechanisms and the role of pH. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 996-1000.

- Collins, C.R., K.V. Ragnarsdottir, and D.M. Sherman. (1999) Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63(19/20)**, 2989-3002.
- Cornwell, J.C. and J.W. Morse (1987) The characterization of iron sulfide minerals in marine sediments. *Mar. Chem.* **22**, 193-206.
- Cox P.A. (1995) The Elements on Earth: Inorganic Chemistry in the Environment. *Oxford University Press*. 287p.
- Dailey, M.D., J.W. Anderson, D.J. Reish, D.S. Gorsline. (1993) "The Southern California Bight: Background and Setting". En: Ecology of the Southern California Bight: A synthesis and interpretation. Dailey, M.D., D.J. Reisch, and J.W. Anderson (eds.) *Berkeley: University of California Press*, p. 1-18.
- Daskalakis K.D., O'Connor T.P. and Crecelius E.A. (1997) Evaluation of digestion procedures for determining silver in mussels and oysters. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2303-2306.
- Di Toro, D.M., K.D. Mhony, K.J. Hansen, K.J. Scott, M.B. Hicks, S.M. Mayr and M.S. Redmond (1990) Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**, 1487-1502.
- Di Toro, D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Carlson A.R. and Ankley G.T. (1992) Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 96-101.
- Dickin, A.P. (1995) Radiogenic Isotope Geology. *Cambridge University Press*. N.Y. 452 p.
- Eganhouse, R.P. and M.I. Venkatesan (1993) Chemical Oceanography and Geochemistry. En: Ecology of the Southern California Bight: A synthesis and interpretation. Dailey M.D., D.J. Reisch, and J.W. Anderson (eds.), *Berkeley and Los Angeles: University of California Press*, pp. 71-171.
- Elzinga E.J., D. Peak, and D.L. Sparks. (2001). Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65(14)**, 2219-2230.
- Emerson, S., L. Jacobs, and B. Tebo (1983). "The behavior of trace metals in marine anoxic waters: Solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface". En: Trace Metals in Sea Water. C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg (eds.) *New York: Plenum Press*. 579-608.
- Emery, K.O., (1960) The sea off Southern California. *New York: John Wiley & Sons*. 366 pp.
- Faure, G. (1998) Principles and Applications of Geochemistry. (a comprehensive textbook for geology students) 2^o ed. *Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall*. 600 pp.
- Flegal, A.R., T.F. Duda, S. Niemeyer. (1989) *Nature* **339**, 458-460. en Sañudo-Wilhelmy S.A. and Flegal A.R. (1992) Anthropogenic silver in the Southern California Bight: A new tracer of sewage in coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2147-2151.
- Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen and P Dauphin. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1075-1090.

- Gagnon C., A. Mucci, and E. Pelletier. (1995). Anomalous accumulation of acid –volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(13), 2663-2675.
- Gagnon C., Pelletier É. and Mucci A. (1997) Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.* **59**, 159-176.
- Ganster, P. (1996) Environmental Issues of the California-Baja California Border Region. Border Environment Research Reports, No. 1. San Diego: Institute for Regional Studies of the Californias, San Diego State University, 16 p.
- Goldhaber, M.B. and I.R. Kaplan. (1974) The sulfur cycle. En: The Sea. Goldberg (ed.), New York, Wiley Interscience. 5 pp. 569-655.
- Gomez-Valdez, J. (1983) Estructura hidrográfica promedio frente a Baja California. *Ciencias Marinas* **9**(2), 75-86.
- Gutiérrez-Galindo E.A., Flores-Muñoz G., Ortega-Lara V. y Villaescusa-Celaya J. (1994a) Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza Baja California (México)-California (EUA). *Ciencias Marinas* **20**, 105-121.
- Hare L., Carignan R. and Huerta-Diaz M.A. (1994) A field experimental study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1653-1668.
- Hodge, V., Johnson, S.R. y Goldberg, E.D. (1978) Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. *Geochem. J.*, **12**, 7-20.
- Holcombe, B.L., R.G. Keil, and A.H. Devol. (2001) Determination of pore-water dissolved organic carbon fluxes from Mexican margin sediments *Limnol. Oceanogr.* **46**(2), 298-308.
- Howarth R.W. (1978) A rapid and precise method for determining sulfate in seawater, estuarine waters, and sediment pore waters. *Limnol. Oceanogr.* **23**, 1066-1069.
- Huerta-Diaz, M.A. (1989) Geochemistry of trace metals associated with sedimentary pyrite from anoxic marine environments. Ph.D. diss, Texas A&M University, 299 pp.
- Huerta-Diaz, M.A., and Morse J.W. (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* **29**:119-144.
- Huerta-Diaz M.A. and Morse J.W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Huerta-Diaz M.A., Carignan R. and Tessier A. (1993) Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2367-2372.
- Huerta-Diaz M.A., Tessier A. and Carignan R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.* **13**, 213-233.
- Huettel M., Ziebis W., Forster S. and Luther G.W. (1998) Advective transport affecting metal and nutrient distributions and interfacial fluxes in permeable sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 613-631.

- Huh C.-A., Finney B.P. and Stull J.K. (1992) Anthropogenic inputs of several heavy metals to nearshore basins off Los Angeles. *Prog. Oceanogr.* **30**, 335-351.
- Jacobs L. (1984) Metal geochemistry in anoxic marine basins. Ph.D. Dissertation, University of Washington. 217 pp.
- Jacobs L., Emerson S. and Skei J. (1985) Partitioning and transport of metals across the O₂/H₂S interface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**:1433-1444.
- König I., Haeckel M., Drodt M., Suess E. and Trautwein A. X. (1999) Reactive Fe(II) layers in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(10), 1517-1526.
- Larsen O. and D. Postma (2001). Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(9), 1367-1379.
- Leventhal J. and Taylor C. (1990) Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2621-2625.
- Libes, S.M. (1992) An Introduction to marine biogeochemistry. New York: *John Wiley and Sons*, 743p.
- Lord, C.J., III (1982) A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *Jour. Sed. Petrology* **52**, 664-666.
- Loring, D.H. (1991) Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES J. mar. Sci.* **48**: 101-115.
- Luther G.W., III. (1991) Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2839-2849.
- Luther G.W., III, Giblin A., Howarth R.W. and Ryans R.A. (1982) Pyrite and oxidized iron mineral phases formed from pyrite oxidation in salt marsh and estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2665-2669.
- Manceau A., M.L. Schlegel, M. Musso, V.A. Sole, C. Gauthier, P.E., Petit, and F. Trolard. (2000). Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**(21), 3643-3661.
- McGuire M.M., K.J. Edwards, J.F. Banfield, and R. J. Hamers. (2001) Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(8), 1243-1258.
- McKeague J.A. and J.H. Day (1966) Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* **46**, 13-22
- Morford, J.L and S. Emerson (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(11/12), 1735-1750.
- Morse J.W. (1994a) Release of toxic metals via oxidation of authigenic pyrite in resuspended sediments. In: Allen H.E. (ed.) *The Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation* ACS Symposium Series, Vol. 550, p. 289-297.

- Morse J.W. (1994b) Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Mar. Chem.* **46**, 1-6.
- Morse J.W. and Arakaki T. (1993) Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3635-3640.
- Morse, J.W., and W.H. Casey. (1988) Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. *Am. J. Sci.* **288**, 537-560.
- Morse J.W. and Cornwell J.C. (1987) Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Mar. Chem.* **22**, 55-69.
- Morse, J.W., and G.W. Luther III. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3373-3378
- Morse J.W. and Q. Wang. (1997). Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Mar. Chem.* **57**, 187-193.
- Morse J.W., Millero F.J., Cornwell J.C. and Rickard D. (1987) The chemistry of hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Sci. Rev.* **24**, 1-42.
- Myers, C.R., and K.H. Nealson. (1988) Microbial reduction of manganese oxides: interactions with iron and sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2727-2732.
- Nava-López C. and Huerta-Díaz M.A. (2001) Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Revista Ciencias Marinas* **27**, 289-309.
- Neumann T., Christiansen C., Clasen S., Emeis K.-C. and Kunzendorf H. (1997) Geochemical records of salt-water inflows into the deep basins of the Baltic Sea. *Continental Shelf Res.* **17**, 95-115.
- Nico, P.S and R.J. Zasoski. (2000) Importance of Mn(III) availability on the Rate of Cr(III) oxidation on delta-MnO₂. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3363-3367
- Nishikawa-Kinomura K.A., Gutierrez-Galindo E.A., Sañudo Wilhelmy S.A., Flores-Muñoz G., Martin M. y Stephenson M.D. (1988) Marine pollution in the central Southern California Bight adjacent to the American-Mexican border zone. *Rev. Int. Oceanogr. Med.*, **91/92**:125-150.
- Otero X.L., Sánchez J.M. and Macías F. (2000) Bioaccumulation of heavy metals in thionic fluvisols by a marine polychaete: The role of metal sulfides. *J. Environ. Quality* **29**, 1133-1141.
- Partida-Gutiérrez Dulce Isela de Fatima. (2000) Hidrocarburos del petróleo en núcleos de sedimentos de la región central de la Cuenca de las Californias. Tesis de Maestría en Ciencias en Oceanografía Costera. *Facultad de Ciencias Marinas e Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC*. 90 pp.
- Popham W.J. and K.A. Sirotnik. (1973) Educational statistics: use and interpretation, Second Edition. New York. *Harper and Row*. p. 63-75
- Porter, P.S., R.C. Ward and H.F. Bell. (1988) The detection limit. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 856-861.
- Pullen J.D., and J.S. Allen. (2000). Modeling studies of the coastal circulation off Northern California: Shelf response to a major Eel river flood event. *Continental Shelf Res.* **20**, 2213-2238.

- Randall, S.R., D.M. Sherman, K.V. Ragnarsdottir, and C.R. Collins. (1999) The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63(19/20)**, 2971-2987.
- Raiswell R. (1982) Pyrite texture isotopic composition and the availability of iron. *Am. J. Sci.* **282**, 1244-1263.
- Raiswell R. and Berner R.A. (1985) Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.* **285**, 710-724.
- Raiswell R. and Canfield D.E. (1998) Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *Am. J. Sci.* **298**, 219-245.
- Raiswell R. and Plant J. (1980) The incorporation of trace elements into pyrite during diagenesis of black shales, Yorkshire, England. *Econ. Geol.* **75**, 684-689.
- Raiswell R., Buckley F., Berner R.A. and Anderson T.F. (1988) Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *J. Sedim. Petrol.* **58**, 812-819.
- Raiswell R., Canfield D.E. and Berner R.A. (1994) A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chem. Geol.* **111**, 101-110.
- Reimann C. and P. De Caritat. (2000) Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5084-5091.
- Reimers, C. E. K.M. fischer, R.Merewether, K. L. Smith Jr. and Richard A. Jahnke. (1986) Oxygen microprofiles measured in situ in deep ocean sediments. *Nature*. **320 (6064)**, 741-744.
- Reinhar, E.F. (1994) Shore line erosion assessment: an atlas of the San Diego region. Pre California deput boating and water waste an San Diego association of government. 135 pp.
- Rivera-Duarte I. and Flegal A.R. (1997) Pore-water silver concentration gradients and benthic fluxes from contaminated sediments of San Francisco Bay, California, U.S.A. *Mar. Chem.* **56**, 15-26.
- Rosenthal, Y., P. Lam, E. A. Boyle, and J. Thomson. (1995) Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: precipitation and postdepositional mobility. *Earth and Planetary Sci. Letters*. **132**, 99-111.
- Sagemann, J., S.J. Bale, D.E.G. Briggs, and R.J. Parkes. (1999) Controls on the formation of authigenic minerals in association with decaying organic matter: An experimental approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63(7/8)**, 1083-1095.
- Santschi, P.H., M.A. Allison, S. Asbil, A.B. Perlet, S. Cappellino, C. Dobbs, and L. Mcshea. (1999) Sediment transport and Hg recovery in Lavaca Bay, as evaluated from radionuclide and Hg distributions. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 378-391.
- Sañudo-Wilhelmy S.A. and Flegal A.R. (1991) Trace element distributions in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contributions of natural processes vs. anthropogenic inputs. *Mar. Chem.* **33**, 371-392.
- Sañudo-Wilhelmy S.A. and Flegal A.R. (1992) Anthropogenic silver in the Southern California Bight: A new tracer of sewage in coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2147-2151.

- Sañudo-Wilhelmy S.A. and Flegal A.R. (1994) Temporal variations in lead concentrations and isotopic composition in the Southern California Bight. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3315-3320.
- Sañudo-Wilhelmy S.A. and Flegal A.R. (1996) Trace metal concentrations in the surf zone and in coastal waters off Baja California, Mexico. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1575-1580.
- SCCWRP. (1986). Environmental conditions at reference sites along the southern California coast, 1985. Technical Report. Westminster, CA: Southern California Coastal Water Research Project, 17-19.
- SCCWRP (1995) Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report 1993-1994;.
- SCCWRP (1999) Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report 1997-1998. Westminster, CA: Southern California Coastal Water Research Project Authority, 118 p.
- Schiff, K.C. (2000) Sediment Chemistry on the Mainland Shelf of the Southern California Bight. *Mar. Pollut. Bull.* **40(3)**, 268-276
- Schiff, K. and Weisberg S.B. (1999) Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* **48**, 161-176.
- Schippers, A. and B. B. Jørgensen (2001) Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65 (6)**, 915-922.
- Schippers, A. and B. B. Jørgensen (2002) Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66 (1)**, 85-92.
- Segovia-Zavala J.A. y Galindo-Bect M.S. (1984) Fuentes de contaminación por materia orgánica en la Bahía de Todos Santos, Baja California. I. Caracterización y eficiencia de la planta de tratamiento de aguas negras de la ciudad de Ensenada, Baja California. *Ciencias Marinas* **10**, 19-32.
- Shaw, T.J., J.M. Gieskes, and R.A. Jahnke. (1990) Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1233-1246.
- Shen, Y., D.E. Canfield, and A.H. Knoll. (2002). Middle proterozoic ocean chemistry: Evidence from the McArthur Basin, Northern Australia. *Am. J. Sci.* **202**, 81-109.
- Snedecor, G.W. y W.G. Cochran (1979) Métodos Estadísticos. Mexico, DF: CECSA. 703 p.
- Snoeyink, V. L. y D. Jenkins. (1987) Química del Agua. Editorial Limusa. 508 p.
- Stephenson, M.D. and G.H. Leonard. (1994) Evidence for the decline of silver and lead and the increase of copper from 1977 to 1990 in the coastal marine waters of California. *Mar. Pollut. Bull.* **28**, 148-153.
- Straub, K. L., M. Benz, B. Schink. (2001) Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. *FEMS Microbiology Ecology*. **34**, 181-186.
- Sverdrup, H.U., M.W. Johnson, and R.H. Fleming (1942) The Oceans, Their physics, chemistry, and general biology. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall,. 1087pp.
- Swedlund P.J. and J.G. Webster. (2001) Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochem.* **16**, 503-511.

- Temores-Peña, Q. Juan. (1995) Acumulación de metales traza en suelo de la Ciudad Industrial Otay Nueva Tijuana y regiones aledañas. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. *Facultad de Ciencias Químicas, UABC*. 107 p.
- Tessier A., Campbell P.G.C. y Bisson M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.* **51**:844-851.
- Thamdrup B., H. Fossing, and B. B. Jorgensen (1994) Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5115-5129.
- Thode, H.B. (1991) Sulfur isotopes in nature and the environment: An overview. En: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment. Krouse, H.R. and V.A. Grinenko (eds.). Scope 43, New York. *John Wiley*, pp. 1-26.
- Thomson, J., S. Nixon, I. W. Croudance, T. F. Pedersen, L. Brown, G. T. Cook, A. B. Mackenzie. (2001) Redox-sensitive element uptake in north-east Atlantic Ocean sediments (Benthic Boundary Layer Experiment sites). *Earth and Planetary Sci. Letters*. **184**, 535-547.
- Torres-Moye, G and M.J. Acosta-Ruiz. (1986) Algunas propiedades químicas indicadoras de eventos de surgencias costeras y de la contracorriente subsuperficial en una area cercana a Punta Colonet, Baja California. *Ciencias Marinas*. **12(3)**, 10-25.
- Turekian K.K. and Wedepohl K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **72**, 175-192.
- Villaescusa-Celaya J.A., 1996 Metales pesados y coprostanol en sedimentos costeros como indicadores de contaminación por aguas residuales en la región fronteriza de Baja California, México-California, E.U.A. Tesis de maestria en ciencias. Facultad de ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California. 81p.
- Villaescusa-Celaya J.A., Gutiérrez-Galindo E.A. y Flores-Muñoz G. (1997) Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, EUA. *Ciencias Marinas*. **23**, 43-70.
- Villaescusa-Celaya J.A, Gutierrez-Galindo E.A y Flores-Munoz G. (2000) Heavy metals in the fine fraction of coastal sediments from Baja California (México) and California (USA). *Environmental Pollution*. **108(3)**: 453-462.
- Wheatcroft and Borgeld. (2000). Oceanic flood deposits on the northern California shelf: large-scale distribution and small-scale physical properties. *Continental Shelf Res.* **20**, 2163-2190.
- Widerlund A. and Ingri J. (1996) Redox cycling of iron and manganese in sediments of the Kalix River Estuary, Northern Sweden. *Aquatic Geochem.* **2**, 185-201.
- Wilkin, R.T., and H.L. Barnes. (1996) Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4167-4179.
- Zachara J.M., J.K. Fredrickson, S. C. Smith, and P.L. Gassman. (2001). Solubilization of Fe(III) oxide-bound trace metals by a dissimilatory Fe (III) reducing bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65(1)**, 75-93.

Zee C. van der, W. van Raaphorst, and E. Epping. (2001) Absorbed Mn_2^+ and Mn redox cycling in Iberian continental margin sediments (northeast Atlantic Ocean). *Journal of Marine Research*. **59**, 133-166.