

03095  
8



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**Instituto de Geología  
Posgrado en Ciencias de la Tierra**

**Comportamiento diagenético y propiedades magnéticas  
del hierro en la columna sedimentaria  
en la región de Coatzacoalcos**

**T E S I S**

**Que para obtener el Grado de:  
Doctora en Ciencias de la Tierra  
(Geoquímica y Petrología)**

**P R E S E N T A :  
Glicinia Valentina Ortiz Zamora**

**Ciudad Universitaria**

**2003**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**TESIS  
CON  
FALLA DE  
ORIGEN**

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer en primera instancia a David Salas de León y Jaime Urrutia Fucugauchi por la dirección del presente trabajo, así como por la confianza depositada en mí, el apoyo y el tiempo que dedicaron a esta investigación.

En un lugar muy especial a Ana María Soler Arechalde, por brindarme sus enseñanzas, consejos y sobre todo su amistad.

A Miguel Ángel Huerta Díaz por ser mi guía en el intrincado camino de la geoquímica.

A Juan Kasper Zubillaga y Adela Monreal Gómez por su apoyo antes, durante y después del desarrollo del presente trabajo

También quiero agradecer con un especial afecto a Oscar Campos Enríquez de quien siempre he recibido el apoyo y los buenos consejos a lo largo de mi etapa doctoral.

A Walter Daesslé Heuser por el apoyo recibido durante mi estancia en el IIO, quien me brindo todo tipo de facilidades.

A Ofelia Morton Bermea, Elizabeth Hernández y Galia por brindarme su amistad incondicional sobre todo en los tiempos difíciles. Además de facilitarme el material necesario para la obtención de los núcleos y el libre acceso al laboratorio y equipos.

A Avto Goguichaisvili y Luis Alba por las sugerencias para enriquecer el trabajo de magnetismo, mi sincero agradecimiento.

A Dante Morán Zenteno, Rodolfo del Arenal, Ana Bertha Villaseñor, Gustavo Tolson e Irma Rosas por apoyarme durante mi trabajo doctoral.

A la Sra. Aida Sáenz y Gloria Alba por su amistad y todo el apoyo para salvar los intrincados caminos administrativos de la Universidad.

A la tripulación del B.O. Justo Sierra.

A mis compañeros Tania, Javier, Miguel Angel, Toño Becerril, Toño Salas, Claudio, Alvaro, Carlos, Habacuc, Ikebana, Juanita y David Uriel quienes me apoyaron en la obtención de los tan deseados núcleos. Así como por el tiempo compartido.

A Lalo Morales y Susana Santiago Pérez por su apoyo desde siempre.

A Arturo Siqueiros, Martín Espinoza, Gariel Rendón, Albino Muñoz y Lorena, quienes me apoyaron durante el trabajo de laboratorio.

A Aura, Sergio, Claudia, Carmen Nava, David Fischer, Lance Forsythe, Francisco Suárez, Bertha Díaz Vda. de Huerta, Conchita y Víctor Hugo, por hacerme más placentera la vida durante mi estancia en Ensenada, Mexicali, San Diego y anexas.

Este trabajo fue financiado por el CONACyT proyecto G-27777 B (Procesos Oceánicos y Mecanismos de Producción Biológica en el Sur del Golfo de México), las becas otorgadas por la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM, CONACyT y Fundación Telmex.

A todos mis niños que entre ladridos y maullidos me hicieron llevadero este periodo.

**A Nina y Raúl**

**A Mardo**

**A Violeta, Magnolia y Dalia,  
Francisco y Victoria,  
Eugenio, Aurelio y Jerónimo,  
Juan Raúl y Ana Minerva**

<b>Índice</b>	2
<b>Resumen</b>	4
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	5
1.1. Objetivos	12
<b>2. ANTECEDENTES</b>	13
<b>3. ÁREA DE ESTUDIO</b>	18
<b>4. MARCO TEÓRICO DE REFERENCIA</b>	23
4.1. Diagénesis	23
4.1.1. Ambientes diagenéticos	23
4.1.2. El proceso de diagénesis	25
4.1.3. Abundancia y carácter geoquímico del Hierro	26
4.1.4. Química de la oxidación y reducción del Hierro	31
4.1.5. Reducción microbiana del Fe	32
4.1.6. Fe y su relación con la materia orgánica sedimentaria	34
4.1.7. Reducción de Fe en sedimentos costeros y estuarinos	34
4.1.8. Fases minerales de sulfuros	34
4.1.9. Fe lábil o reactivo, grado de Piritización (DOP) y Grado de Piritización de metales raza (DTMP).	36
4.2. Magnetismo ambiental	37
4.2.1. La susceptibilidad magnética	37
4.2.2. Dominios magnéticos	37
4.2.3. Propiedades magnéticas de la materia	39
4.2.4. Clasificación de los cuerpos por su magnetismo	40
4.2.5. Magnetización y Remanencia	45
4.2.6. Minerales Magnéticos	48
4.2.7. Minerales Paramagnéticos	56
4.2.8. Minerales Diamagnéticos	56
4.2.9. Sedimentos	57
<b>5. MATERIALES Y METODOS</b>	58
<b>5.1. Actividades de campo</b>	58
<b>5.2. Actividades de laboratorio</b>	60

5.2.1. Métodos analíticos geoquímicos	60
5.2.1.1. Determinación de Fe en agua intersticial	60
5.2.1.2. Determinación de monosulfuros de Fe (AVS)	61
5.2.1.3. Digestión total de metales en sedimentos	62
5.2.1.4. Normalización de metales totales en sedimentos	62
5.2.1.5. Extracción de oxihidróxidos de Fe amorfos ( $Fe_{am}$ ) y Fe cristalinos ( $Fe_{cr}$ )	63
5.2.1.6. Extracciones secuenciales en sedimentos (ácido clorhídrico, silicatos y pirita)	63
5.2.1.7. Grado de piritización y metales traza piritizados	64
5.3. Métodos analíticos magnéticos	65
5.3.1. Susceptibilidad Magnética	65
5.3.2. Coeficiente de dependencia de la frecuencia	65
5.3.3. Magnetismo Natural Remanente (MNR)	66
<b>6. Resultados</b>	67
6.1. Concentraciones de Fe en agua intersticial y AVS	67
6.2. Concentraciones de metales totales y normalizados con aluminio	68
6.3. Concentraciones de metales en las fracciones HCl y pirita	91
6.4. Concentraciones de metales en la fracción reactiva	112
6.5. Grados de piritización (DOP) y grados de piritización de metales traza (DTMP)	140
6.6. Concentraciones de oxihidróxidos de Fe amorfos ( $Fe_{am}$ ) y Fe cristalinos ( $Fe_{cr}$ )	151
6.7. Susceptibilidad magnética	153
6.8. Coeficiente de dependencia de la frecuencia ( $X_f\%$ )	156
6.9. Magnetismo natural remanente (NRM)	159
<b>7. Discusión</b>	162
<b>8. Conclusiones</b>	182
<b>9. Literatura citada</b>	185

## Resumen

Se estudia la diagenesis de los minerales de hierro en siete núcleos de sedimentos marinos de la zona de influencia del Río Coatzacoalcos combinando métodos geoquímicos y magnéticos. Los resultados indican que las estaciones cercanas a la desembocadura del Río Coatzacoalcos, presentan un posible enriquecimiento de Cd, Pb y V a lo largo de toda la columna y a intervalos Co, Cu y Zn. La estación más alejada a esta desembocadura, lo presenta a lo largo de todo el núcleo para Cd y Pb y puntualmente para Ni, Co, V y Zn. Dependiendo de las estaciones y las condiciones redox del sistema la fracción HCl resulta ser más eficiente para almacenar Cd, Co, Cu, Mn, y Ni, y para la fracción de HNO<sub>3</sub> el almacenamiento es para Cd, Ni y Zn. El mayor grado de piritización (DOP) lo presenta el núcleo de sedimentos de la estación más cercana a la desembocadura del río Coatzacoalcos (34%), conforme nos alejamos de esta los valores disminuyen (6 y 4 %). Los grados de piritización para los metales traza (DTMP) son para el Cd de hasta un 100%, para Co, Cu, Ni, Pb de 15 a 28%; Mn y Zn de 4 a 8%. El único metal que no se encontró piritizado fue el V.

Los resultados de propiedades magnéticas realizadas: susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), en alta y baja frecuencias y magnetismo natural remanente (MNR), presentan los valores más elevados en la estación más cercana a la desembocadura del Río Coatzacoalcos. Se encontró que los materiales estudiados están compuestos básicamente de minerales ferrimagnéticos y mezclas de minerales de grano fino y comportamiento superparamagnético.

Al comparar los perfiles observados de parámetros magnéticos ( $\chi_{lf}$ ,  $\chi_{fd\%}$  y NRM), con los obtenidos de Fe intersticial, monosulfuros de Fe (FeS), Fe extraído con HNO<sub>3</sub> y Fe extraído con oxalato, no se observan grandes similitudes. Por el contrario los obtenidos con Fe Total, Fe HCl, Fe cristalino y Fe reactivo muestran un gran parecido, por lo que estos últimos, pueden ser un buen indicador magnético de los contenidos de óxidos de hierro.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los sedimentos marinos el Fe juega un papel importante dentro de los ciclos biogeoquímicos de muchos elementos como son: el azufre, carbono, fósforo y varios elementos traza (Huerta Díaz y Morse, 1992; Burdige, 1993). En el ciclo del fósforo en ecosistemas estuarinos y costeros, los óxidos de Fe adsorben fuertemente al fosfato y lo remueven de las aguas intersticiales de los sedimentos. La existencia de dichos óxidos, cerca de la interfaz sedimento/agua puede actuar como una trampa muy efectiva para el fosfato producido por la remineralización de la materia orgánica que se difunde hacia arriba (Krom y Berner, 1981; Klump y Martens, 1987; Sundby, 1992). El tiempo de residencia del fósforo reciclado en los sedimentos es mayor que el del carbono o nitrógeno reciclados (Klump y Martens, 1987). 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 (Huerta Díaz y Morse, 1992; Burdige, 1993; Ortiz Zamora et al., 2002). Por lo que la reducción de óxidos de hierro por sulfatos tiene implicaciones en la formación de la pirita sedimentaria y juega un papel importante en el ciclo del azufre (Berner, 1982, 1984; Garrels y Lerman, 1984).

El Fe es muy abundante en la naturaleza, presenta una gran actividad diagenética, debido a que es estable como Fe (II) y Fe (III), pero esta condicionado al estado redox del sistema. Esta particularidad permite determinar si el Fe puede ser removilizado para participar de nuevo en la reacciones diagenéticas tempranas o es preservado en los sedimentos y eventualmente separado de estos procesos diagenéticos.

Los metales traza aportados por fuentes naturales y antropogénicas son depositados eventualmente en los sedimentos, principalmente en las regiones costeras, las cuales funcionan como trampas importantes de metales. La distribución y acumulación de estos metales en los sedimentos dependerá de factores tales como el tamaño de grano, la salinidad, el contenido de materia

orgánica, la concentración de agentes complejantes (orgánicos o inorgánicos), el pH del agua intersticial, y las condiciones redox del sistema (Förstner, et al., 1979). Las fuentes antropogénicas de metales pesados al medio marino son muy diversas, dentro de las que se pueden mencionar, al dragado de puertos, los desechos de industrias metalúrgicas (Cu, Ag, As, Pb), los desechos producidos por la combustión y derrame de combustibles fósiles (petróleo, gasolina y carbón), los cuales liberan metales al ambiente (Cu, Zn, Pb, Hg, As, Ni, Co, Cr, Cd, Sn y V), la industria del cromado y galvanizado (Cd, Cr, Ag, Hg, Se y Pb) y la agricultura (As, Hg, Cu), entre otros (Chapman y Kimstach, 1992; Förstner, 1985).

En los estratos superficiales de los sedimentos se llevan a cabo diversas reacciones diagenéticas, que pueden influir en el comportamiento de los metales. Dentro de los principales factores que determinan los cambios en los sedimentos después de su depositación, se encuentra la concentración y 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). Otro factor importante es la presencia o ausencia de actividad bioturbadora por parte de los organismos bentónicos.

Los ambientes sedimentarios se dividen en: óxicos (condiciones oxidantes) y anóxicos (condiciones reductoras). A su vez estos se subdividen en: no sulfídicos (ausencia de oxígeno y de H<sub>2</sub>S), sulfídicos (presencia de H<sub>2</sub>S) y metagénicos (presencia de metano) (Berner, 1981).

Las fases minerales de los óxidos de hierro incluyen a la goetita,  $\alpha$ -FeOOH; lepidocrocita,  $\gamma$ -FeOOH; feroxita,  $\delta$ '-FeOOH; akaganeita,  $\beta$ -FeOOH; hematita,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; magemita,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y ferrihidrita Fe<sub>5</sub>HO<sub>3</sub> 4H<sub>2</sub>O (Burns y Burns, 1977 y 1981). La magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), es un detrítico derivado del intemperismo de las rocas continentales o del volcanismo submarino. Por lo tanto, la magnetita autigénica se puede presentar en presencia o ausencia de oxígeno (Blakemore, 1975; Karlin, et al. 1987; Lovley, 1990). Los minerales productos de

la reducción del hierro incluyen a los monosulfuros de hierro, FeS; a la pirita, marcasita FeS<sub>2</sub>; greigita, Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>; mackinawita, Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>; jarosita, KFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, vivanita Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O y siderita, FeCO<sub>3</sub>; (Suess, 1979; Berner, 1980 y 1984; Postma, 1982).

#### Diagenesis

La Diagénesis temprana es “la suma total de procesos que conllevan cambios en sedimento o roca sedimentaria inmediatamente después de depositarse en agua” (Berner, 1980).

Las concentraciones de oxígeno disminuyen conforme aumenta la profundidad (Berner, 1981), lo que generalmente se da, alrededor de los cinco centímetros de profundidad del sedimento (Reimers et al., 1986). Por lo que, otros aceptores de electrones, presentes en los sedimentos, como son los nitritos y nitratos, se utilizan subsecuentemente en su oxidación (Froelich et al., 1979; Straub et al., 2001), manteniendo una secuencia de acuerdo con la cantidad de energía libre asociada, que las bacterias pueden obtener de ellos (Berner, 1981; Canfield et al., 1993). En estos procesos las bacterias logran la formación de ambientes sedimentarios subóxicos y/o anóxicos y bajo estas condiciones, los oxihidróxidos de Fe y Mn se disuelven reductivamente pasando de Fe (III) y Mn (IV) a Fe (II) y Mn (II), respectivamente (Thompson et al., 2001; Zee et al., 2001). Al disolverse estos elementos, se liberan y pueden difundirse en todas las direcciones dentro del sedimento. La porción que emigra hacia los sedimentos superficiales puede reprecipitar, si encuentra condiciones óxicas (Widerlund e Ingri, 1996; Neumann et al., 1997; Huettel et al., 1998), o incorporarse a los oxihidróxidos, que se encuentren presentes, pudiendo ser los óxidos de Mn (Zee et al., 2001), el resto se difundirán hacia las zonas más profundas de los sedimentos, donde, en presencia de suficiente materia orgánica y sulfato disuelto, el Fe (II) forma sulfuros metálicos autigénicos (FeS amorfo, mackinawita, grieguita y pirita), coprecipitando en el proceso cantidades importantes de metales pesados (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Morse y Arakaki, 1993). Con estos procesos de disolución-precipitación, los metales traza que se encuentran asociados con las fases oxidadas (oxihidróxidos

de Fe y Mn) se disuelven reductivamente, por lo que son 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). Existen varias formas de asociación de los metales traza presentes en el medio con los oxihidróxidos de Fe y Mn, pudiendo ser, la coprecipitación donde el Cd, Co y Ni coprecipitan con goetita (Zachara et al., 2001); la adsorción donde el Cd se adsorbe sobre los oxihidróxidos de Fe; la formación de complejos superficiales, donde el Pb se asocia con la goetita y el sulfato (Elzinga et al., 2001); el intercambio iónico que se da de Ni y Co con  $MnO_2$  (Shaw, 1990) y la penetración de la red cristalina donde el Cr sustituye al Fe presente en la goetita (Manceau et al., 2000).

Durante el proceso de disolución el Fe y Mn disueltos emigran, hacia los sedimentos profundos, donde llegan a la zona de reducción de sulfato y es donde se da la formación de  $H_2S$ , formándose así, un ambiente anóxico sulfídico ( $H_2S$ )  $10^{-6}$  M, Berner; 1981). El cual titula al Fe (II) disuelto, formando a los monosulfuros de Fe también conocidos como sulfuros volátiles en ácido (AVS por sus siglas en inglés), constituidos por FeS amorfo, mackinawita y grieguita (Morse y Cornwell, 1987). Debido a que los monosulfuros de Fe son metaestables, gradualmente se transforman a pirita (Berner, 1981; Luther, 1991; Morse y Wang, 1997; Butler y Richard, 2000). La pirita es el mineral más abundante y estable en ambientes sedimentarios anóxicos (Morse et al., 1987); sin embargo, puede sufrir disolución oxidativa, causada posiblemente por los oxihidróxidos de Fe que se encuentren presentes (Bottrell et al., 2000).

A pesar de su importancia potencial como sumidero de metales traza, los sulfuros de Fe pueden también actuar como una fuente de estos contaminantes. De acuerdo a Morse (1994), los minerales de sulfuro de Fe sedimentario metaestables y una fracción considerable de pirita sedimentaria (típicamente ~20% o más) pueden ser rápidamente oxidados cuando los sedimentos anóxicos son expuestos al agua de mar óxica. Estos resultados sugieren la posibilidad de

que la resuspensión de sedimentos o la migración temporal de la redoxclina con respecto a la interfaz agua-sedimento (con la consiguiente oxidación de minerales de sulfuro de Fe tiene como resultado la liberación de metales potencialmente bioacumulables o tóxicos para los organismos marinos.

La pirita formada en estas reacciones es termodinámicamente estable bajo condiciones reductoras y representa uno de los minerales autigénicos más importantes encontrados en sedimentos marinos anóxicos-sulfídicos (Berner, 1981). Una vez piritizado, el Fe puede ser preservado en los sedimentos reducidos, especialmente si las tasas de sedimentación son elevadas, como en el caso de las zonas de influencia de los deltas, en donde los ríos pueden aportar importantes cantidades de Fe a los sedimentos de la región.

Sin embargo, no todo el Fe aportado o presente en los sedimentos es utilizado en las reacciones diagenéticas que eventualmente llevan a la formación de pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Generalmente se acepta que únicamente el llamado Fe *lábil* o *reactivo* es el que participa en estas reacciones, el cual generalmente incluye óxidos y oxihidróxidos de hierro amorfo, posiblemente a algunos óxidos de Fe cristalinos, y AVS (Canfield, 1989), pero que excluye al Fe unido a los silicatos (Leventhal y Taylor, 1990). Sin embargo, todavía existe controversia en cuanto a la manera de medir este Fe lábil. Aunque generalmente se acepta que una digestión con HCl 1N es capaz de extraer la mayor parte de esta clase de hierro (Huerta-Díaz y Morse, 1990), también se ha encontrado que 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  $\text{FeS}_2$ , lo cual sugiere que este tipo de hierro pudiera ser equivalente al Fe-lábil. 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).

En donde el término "Fe-lábil" se puede referir a cualquiera de los hierros mencionados anteriormente, dependiendo cual sea la fracción operacional de Fe que se utilice en esta ecuación. 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 lábil, y para determinar hasta que punto el Fe-lábil 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 lábil en sedimentos subóxicos y anóxicos.

Posteriormente este concepto fue ampliado para otros metales por Huerta-Díaz y Morse (1990), quienes introdujeron el concepto de grado de piritización de metales traza (DTMP).

### Magnetismo ambiental

Desde el punto de vista magnético, el Fe es un metal ferromagnético, que se encuentra presente en casi todos los materiales naturales por lo que es de gran utilidad en el estudio de rocas, suelos y sedimentos. Los sedimentos marinos pueden tener una gran significancia, debido a sus minerales magnéticos. Los óxidos de hierro componen las asociaciones minerales más importantes en los sedimentos, los cuales en términos de comportamiento magnético, se pueden dividir en ferromagnéticos (magnetita, magemita); imperfectos antiferromagnéticos (hematita, goetita) y paramagnéticos (lepidocrocita y ferrihidrita) (Thompson y Olfield, 1986).

La magnetita generalmente domina las propiedades magnéticas de los sedimentos en muchos ambientes, es inestable bajo condiciones reductoras y tiene capacidad de disolución reductiva (Canfield y Berner, 1987).

Algunas de las técnicas empleadas para este tipo de estudios son: la susceptibilidad magnética en términos de masa ( $\chi$ ), la cual puede medirse en altas

y bajas frecuencias y ayuda a interpretar el comportamiento de los minerales magnéticos. La diferencia de frecuencias ( $\chi_{fd\%}$ ), permite tener una aproximación de la concentración de minerales paramagnéticos, así como del tamaño de partícula y el Magnetismo Natural Remanente (MRN) que es la resultante de todas las magnetizaciones que se encuentran presentes en un material, misma que depende de la mineralogía, de la concentración y tamaño de partícula de los minerales magnéticos presentes en la muestra. Estas técnicas permiten determinar el tamaño y concentración de los minerales magnéticos, así como su distribución, las fases mineralógicas. Además, presentan ventajas sobre otras técnicas empleadas, como por ejemplo, los análisis geoquímicos, ya que son rápidas, no destructivas, económicas y confiables.

Tomando en consideración que el río y la zona comprendida por el puerto de Coatzacoalcos son considerados como la región más contaminada de México (Botello-Vázquez et al. 1996). Que presentan una intensa actividad de la industria petrolera y petroquímica y donde se desecha una gran cantidad de metales pesados en la región debido a las características de los procesos industriales que se llevan a cabo, las concentraciones de metales (Cu, Zn, Cd, Fe, Ni, Cr, Al y Mn) en los sedimentos deberían de ser altos. Sin embargo, estudios recientes muestran que la región del río y la zona del puerto de Coatzacoalcos no están fuertemente impactadas (Bahena-Manjares, 1999; Ortiz-Zamora, 2000). De aquí que exista la posibilidad de que el sistema de ríos y el puerto sean exportadores netos de contaminantes hacia la región costera, ya sea a través de flujos de metales disueltos (principalmente durante la temporada de lluvias) o a través de la exportación del material sólido producido por el dragado de la zona.

## **OBJETIVOS**

**Conocer el comportamiento diagenético del hierro, así como algunas de las propiedades magnéticas de los sedimentos marinos, en la región de influencia del Río Coatzacoalcos.**

Metas:

1. Conocer los cambios en las concentraciones de hierro (Fe) con la profundidad en los sedimentos de la zona.
2. Conocer la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), la diferencia de frecuencia ( $\chi_{fd\%}$ ) y el magnetismo natural remanente (MRN) para identificar algunos de los minerales férricos presentes en núcleos de sedimentos marinos.
3. Conocer los cambios en las concentraciones de metales traza con la profundidad de los sedimentos, especialmente de aquellos elementos que son importantes desde el punto de vista de contaminación o diagenético ( Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn)
4. Comparar los resultados obtenidos geoquímica y geofísicamente.

## **2. - ANTECEDENTES**

Uno de los problemas de los sistemas fluviales del mundo, consiste en el alto grado de contaminación que presentan, generado por el desarrollo urbano, agrícola e industrial. En nuestro país, el auge demográfico e industrial en las áreas costeras, es causa de serias alteraciones en el medio, tales como el aumento de la materia orgánica y de los niveles de compuestos químicos, lo que llega a ocasionar mortalidad de la flora y fauna acuática, entre otros (Toledo et al.1988).

La región de Coatzacoalcos ha sido descrita como una zona en la cual los niveles de metales pesados son críticos. Sin embargo, los últimos estudios indican que la región del río y el puerto tienen un alto nivel de auto depuración, esto más los constantes dragados hacen que los contaminantes sean exportados rápidamente, quedando la zona costera como el posible receptor.

Los oxihidróxidos de hierro y manganeso son constituyentes naturales de los sistemas acuáticos, los cuales juegan un papel predominante en los ciclos de los elementos traza tóxicos, en ambientes sedimentarios marinos y de aguas dulces (Belzile et al., 1989). Así, el conocer la distribución de los elementos traza entre las principales fracciones geoquímicas de sedimentos marinos es muy importante, debido a que esta asociación es la que determinará si los metales se preservaran en los sedimentos o serán reciclados de nuevo a la columna de agua (Nava-López y Huerta-Díaz, 2001).

La reducción de hierro y manganeso en los sedimentos marinos juega un papel importante en los ciclos biogeoquímicos de muchos elementos como el carbono, azufre, fósforo y de varios elementos traza, así como los tiempos de residencia de los metales traza en el medio marino. Estas reacciones de reducción afectan muchos ciclos, a diferentes escalas (Burdige, 1983).

El grado de asociación de los metales con la pirita sedimentaria en la desembocadura y zona Costera del Río Coatzacoalcos no ha sido estudiado, a pesar de que existe un considerable número de estudios sobre las concentraciones de metales traza en esta región (Figueroa, 1986; Botello y Paéz, 1986; Gallegos, 1986; Bahena-Manjares, 1999; Ortiz-Zamora 2000). Estos estudios sólo incluyen las concentraciones de metales traza totales, que proveen información significativa en relación con los antecedentes, el enriquecimiento y el agotamiento de metales traza en sedimentos acuáticos, pero no dan información en relación con su distribución en las diferentes fases minerales presentes en los sedimentos (Francois, 1988). Dependiendo de la fase mineral con la que se encuentren asociados, los metales traza en los sedimentos pueden poseer diferentes grados de reactividad y labilidad hacia la formación, incorporación, o disolución de nuevos minerales, y/o hacia su incorporación en la materia viva (Nava-López y Huerta-Díaz, 2001).

Diversos estudios han abordado el problema de la acumulación de metales pesados en sedimentos de sistemas fluviales y marinos. Trabajos realizados en la región tropical de India por Ramanathan *et al.* (1996) en el río Cauvery, muestran la variación de acumulación de metales en sedimentos causados por los aportes antropogénicos en los últimos 100 años. De acuerdo con estos autores las variaciones en las concentraciones de metales pesados y el incremento en la entrada al sistema de metales, tales como el Pb, Cu, Cd y Zn, es debido a la influencia de fertilizantes, aguas negras, desechos de la industria de textiles, entre otros.

Nava-López y Huerta-Díaz (2001), analizaron sedimentos de un núcleo recolectado en la costa del Pacífico, aproximadamente 45 Km de la costa de Tijuana B.C. y a 1 257 m de profundidad, para determinar el contenido de metales traza en dos fracciones operacionalmente definidas, HCl y pirita. Sus resultados indican la presencia de una transferencia de  $Cu > Ni > Zn \gg Hg$  y  $Ag$  de la fracción HCl a la fase pirítica. Esta transferencia aparentemente está en función de

los productos de solubilidad de los sulfuros metálicos y de la abundancia relativa de metales en la fracción HCl, como sugiere la correlación altamente significativa ( $p < 0.001$ ) observada entre estos dos parámetros y los grados de piritización de metales traza (DTMP) de varios metales.

Passier et al. (1998) colectaron un núcleo de 19 m de longitud en el Mediterráneo entre las islas de Creta y Chipre, el cual contenía una gran cantidad de capas de materia orgánica. Sus resultados en la parte superior del núcleo, mostraron como los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn presentes en la frontera óxica-anóxica se desmagnetizaron fácilmente con campos alternos con respecto a los obtenidos a mayor profundidad, proceso que los autores atribuyeron a un origen detrítico de los oxihidróxidos. Asimismo, se encontró que en las muestras obtenidas por debajo de los 2 m con respecto al piso marino, las intensidades magnéticas se reducían significativamente, posiblemente debido a la reducción y disolución de los oxihidróxidos de Fe y la subsecuente formación de pirita.

Zhang (2001) en su estudio sobre la diagénesis de los óxidos de hierro en sedimentos intermareales del estuario Yangtze en China, combinando métodos magnéticos ambientales y geoquímicos. Encontró que las propiedades magnéticas de los sedimentos están dominados por magnetita ferromagnética. El contenido de hierro DCB (bicarbonato-citrato-ditionito) y el hierro extraído con AOD (oxalato de amonio en la oscuridad) se correlacionan positivamente con la concentración de magnetita de grano fino cerca del límite entre el dominio sencillo y superparamagnético (SP/SSD  $0.03 \mu\text{m}$ ), con los minerales antiferromagnéticos (hematita/goethita). Los parámetros magnéticos indican un decremento en la concentración de magnetita aproximadamente 20 cm desde la superficie, así como, un cambio en la distribución de tamaño de grano de minerales magnéticos hacia los gruesos, lo cual sugiere una disolución selectiva de granos finos de magnetita. Bajo condiciones reductoras, la reducción de óxidos de hierro de acuerdo a los resultados magnéticos, coincide con un decremento similar en la concentración de Fe y Mn y un bajo cociente Mn/Fe. Los resultados de los análisis

de metales pesados sugieren que la disolución de los óxidos de hierro tiene un efecto directo sobre los ciclos de los metales pesados. Estos resultados indican que el análisis de minerales magnéticos da información útil relacionada con la diagénesis temprana en sedimentos intermareales e, indirectamente, sobre el comportamiento de metales pesados en ambientes costeros.

En el Río y región costera de Coatzacoalcos, Ver. Varias instituciones han realizado estudios de diferente índole entre los que destacan el Instituto Mexicano del Petróleo y Petróleos Mexicanos (estudios de carácter confidencial), además de instituciones académicas como el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, La Universidad Veracruzana y el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. El objetivo central de estos trabajos ha sido evaluar la contaminación presente en el río y la zona del puerto.

En la zona costera, las actividades que más han impactado a la región son: 1) las eventuales alteraciones por los abundantes drenes originados por la industria petroquímica y sus emisores de aguas residuales; 2) el constante tráfico de buques con su carga y descarga, 3) el continuo dragado del río y 4) la agricultura y el aporte de las aguas residuales procedentes de las actividades humanas (Figueroa, 1986; Botello y Paéz, 1986; Gallegos, 1986). Tales actividades pueden provocar alteraciones sobre las comunidades acuáticas y/o en las características físico-químicas del área, causando mortandad de la fauna acuática, emisiones a la atmósfera de productos orgánicos e inorgánicos, lluvias ácidas y alto índice de corrosión (Botello-Vázquez et al 1996). De acuerdo a dicho autor en el área de estudio existen concentraciones elevadas de metales pesados, tales como níquel, zinc y hierro que rebasan hasta diez veces los límites marcados para áreas costeras no contaminadas. Los ríos Coatzacoalcos y Tonalá, muestran concentraciones más elevadas que en cualquier área costera mexicana estudiada hasta ahora y pueden calificarse como los sitios más contaminados del litoral mexicano (Botello-Vázquez et al. 1996).

González Macias et al. (1994) analizan el efecto de los dragados en el Río Coatzacoalcos, lo que provocan diversas modificaciones de los patrones de circulación y transporte local. El comportamiento de los contaminantes en agua y sedimentos en la dársena y el canal de navegación muestran condiciones asociadas con las actividades industriales. Sin embargo, consideran que las actividades de dragado no han afectado el sistema y que la región está influenciada por la temporalidad y el patrón de corrientes y modificado radicalmente por la presencia de nortes.

Estudios recientes muestran que los sedimentos superficiales de la parte baja y la zona del Puerto de Coatzacoalcos no están fuertemente impactados respecto a Cd, Cu, Ni y Cr (Bahena, 1999; Ortiz-Zamora 2000).

### **3. ÁREA DE ESTUDIO**

En el corredor industrial del Río Coatzacoalcos (Cosoleacaque, Minatitlán, Pajaritos, La Cangrejera y Morelos), se presentan más de 65 plantas con una producción superior a los 15 millones de toneladas anuales de productos petroquímicos (García, 1996). Este proceso de industrialización en la zona ha creado problemas de contaminación al ambiente (Botello-Vázquez et al., 1996). Así, el Río Coatzacoalcos funciona como proveedor de agua para las actividades industriales y al mismo tiempo como receptor de los productos residuales.

La región baja del Río Coatzacoalcos, presenta un área estuarina, la cual por sus características, sirve como sitio de acumulación de metales pesados. En estos sistemas, los sedimentos actúan como un depósito de los metales acarreados por el río y por consiguiente, funciona como fuente de dichos elementos para la capa de agua de fondo, que está en contacto con el sedimento (Förstner y Wittmann, 1979). Entre los mayores compartimentos estuarinos de metales pesados los sedimentos son cuantitativamente los más importantes.

Como respuesta a eventos naturales y/o como consecuencia de los cambios estacionales, la entrada de compuestos al sistema está dada por el acarreo en los escurrimientos. Durante un ciclo anual, la calidad del agua y la composición de los sedimentos de los ríos (composición granulométrica, forma de transporte, etc.), pueden presentar amplias variaciones. En consecuencia, la concentración de compuestos tóxicos puede presentar amplias perturbaciones.

El área de estudio se ubica en la región costera del Río Coatzacoalcos en el estado de Veracruz. Esta es una región, que ha sido influenciada por los aportes constantes y crecientes de contaminantes producidos por el corredor industrial del mismo nombre. Su localización geográfica está entre los 17° 46' y 18° 10' N y los 94° 25' y 94° 31' W (figura 1). Este río pertenece a la región hidrológica 29B cuya superficie aproximada es de 26,691 km<sup>2</sup> (SAHOP, 1979). A partir de datos de la

Comisión Nacional del Agua (CNA), para el Río Coatzacoalcos, el volumen en conjunto de las descargas contabilizadas se ha calculado en cerca de  $15 \times 10^9 \text{ m}^3\text{año}^{-1}$ , aunque en un ciclo de muestreo anual se han podido detectar variaciones importantes que van de  $1,251 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  en septiembre,  $294 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  en enero,  $129 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  en abril y  $968 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  en agosto (Ortiz-Zamora et al., 2002).

El Río Coatzacoalcos se caracteriza por formar uno de los sistemas estuarinos más grandes de México, ya que durante la temporada de secas, la influencia de la cuña de mar es detectable a 35-40 km río arriba, es decir, corriente arriba de la población de Minatitlán. Este río es el principal receptor de aguas residuales y desechos industriales que se producen en el área de Minatitlán, Cosoleacaque, Nanchital y Coatzacoalcos siendo por esto considerado como un estuario con características de deterioro irreversible (Bozada y Páez, 1987). Como sistema, desempeña un papel de vital importancia para las comunidades biológicas estuario dependientes, ya que, existen áreas con diferentes tipos de vegetación (manglar, palmar, etc.), las cuales son el sostén y refugio de la fauna existente en la región tanto de vertebrados como de invertebrados terrestres o acuáticos que dependen del río para el desarrollo de su ciclo de vida.

Este río, desemboca en el Golfo de México, el cual está situado en la zona subtropical entre las latitudes  $18^\circ$  y  $30^\circ \text{ N}$  y las longitudes  $82^\circ$  y  $98^\circ \text{ W}$ . El cual es una cuenca semi-cerrada que se comunica con el Océano Atlántico y con el Mar Caribe por el Estrecho de Florida y por el Canal de Yucatán, respectivamente. La batimetría en el Golfo de México, varía mucho y llega a tener profundidades cercanas a los 4 000 m en su parte central.

El intercambio entre las masas de aire frío y seco que provienen del continente y las masas de aire del golfo de origen marítimo y tropical provocan una fuerte frontogénesis, conocidas comúnmente con el nombre de Nortes, estas producen condiciones atmosféricas especiales del Golfo de México principalmente entre los meses de octubre a abril (Monreal Gómez y Salas de León, 1997). En el verano la

región se ve afectada por tormentas tropicales, de las cuales el 60 % presentan intensidades de huracán, de estos el 80 % se forma fuera del golfo y su centro se desplaza hacia la península de Florida o hacia la costa noroeste de América (Monreal Gómez y Salas de León, 1997).

El transporte asociado al flujo que entra a través del Canal de Yucatán es el mecanismo principal de forzamiento de la circulación en el Golfo de México, mismo que sale por el Estrecho de Florida; así tanto el viento como el transporte de masa que sale y entra al golfo por las fronteras abiertas, condiciona su dinámica (Monreal Gómez y Salas de León, 1997). Según estos autores las características más importantes en la circulación en el Golfo de México son:

- a) La corriente de Lazo ( $\approx 44 \text{ cm s}^{-1}$ ), que se presenta en la porción este del golfo y en las vecindades de las fronteras abiertas.
- b) El giro anticiclónico que se desprende de la Corriente de Lazo y que se traslada hacia el oeste del golfo.
- c) La circulación ciclónica, sobre todo en las plataformas de Texas-Louisiana, Florida y en la Bahía de Campeche.
- d) Una corriente intensa de frontera oeste ( $\approx 28 \text{ cm s}^{-1}$ ) paralela a la costa oeste del golfo.
- e) Los frentes oceánicos que se encuentran principalmente en las vecindades de la Corriente de Lazo, donde se presentan las condiciones óptimas para su formación.

Con respecto a la hidrografía del Golfo de México, se han clasificado las masas de agua de la capa superficial en cinco tipos, de los cuales tres son costeros, caracterizados por salinidades y temperaturas elevadas, además de que la variación anual de la densidad está dominada por la variación anual de la salinidad (Monreal Gómez y Salas de León 1997).

Excepto en Nortes la convección vertical es débil en la totalidad del golfo, por lo que se observa una estratificación vertical bien definida. El paso de los frentes fríos trae como consecuencia la mezcla convectiva que produce disminución en la salinidad y pérdida de calor sensible y latente en las capas superiores. Los giros anticiclónicos que se mueven hacia el oeste del golfo pueden contribuir a la formación de Agua Subtropical Subsuperficial del Golfo de México (AsSsGM), mediante una mezcla vertical intensa que se presenta en invierno y afecta el agua de los giros en la capa de los 200 m (Monreal Gómez y Salas de León 1997).

En general la estación más lluviosa en el sur del Golfo de México es el verano, pues los meses de máxima precipitación son de junio a septiembre, no obstante que prácticamente ocurren lluvias en todos los meses del año, con valores mínimos en primavera. La precipitación del mes más seco es menor de 60 mm y el porcentaje de lluvia invernal oscila entre 5 y 10.2 %. El clima es cálido húmedo sin estación invernal bien definida con una temperatura media anual de 25.5° C, la temperatura promedio más baja se registra en enero con 22.2° C y la más alta a mediados de junio y llega hasta 28° C (García, 1988), presentándose los meses de mayor temperatura desde abril hasta septiembre. La evaporación como valor promedio anual en Coatzacoalcos corresponde a 2,510 mm, octubre es el mes con los registros más altos, con un promedio de 522 mm y se debe a la influencia ciclónica que perturba el Golfo de México. Se presenta un 82 % de días nublados, lo cual es consecuencia de las características de la circulación regional de la atmósfera que es influenciada por la presencia del mar, lo cual se refleja en la humedad del ambiente, cuyo valor es de 80 % como promedio anual con vientos dominantes del norte (Botello y Páez 1986).

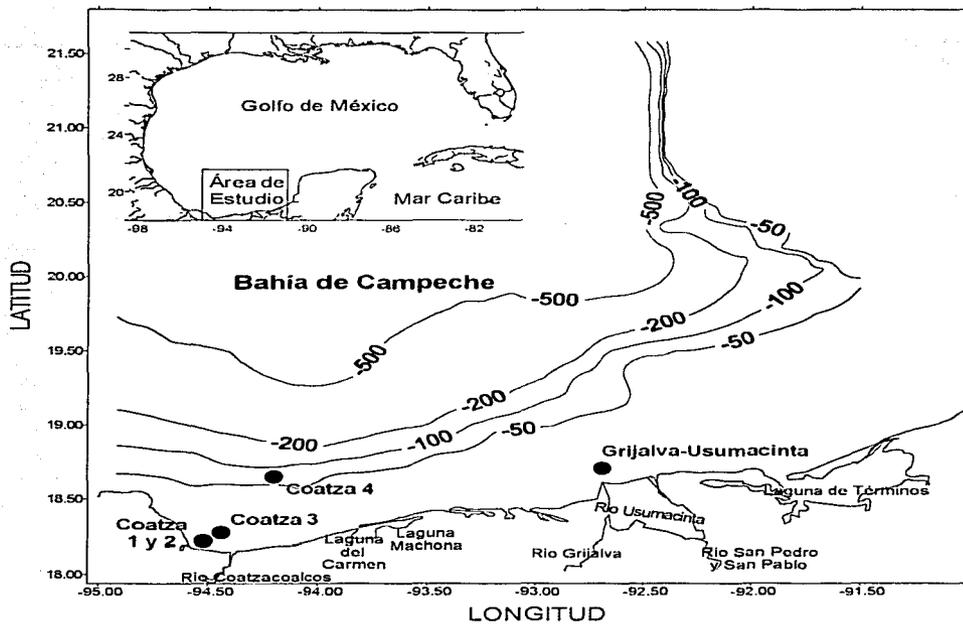


Figura 1. – Área de Estudio, zona de influencia del Río Coatzacoalcos y del sistema de ríos Grijalva - Usumacinta.

## **4. MARCO TEÓRICO**

El origen del material sedimentario marino tiene tres fuentes de proveniencia; la tierra, el océano y la atmósfera; la mayor contribución proviene de la tierra. Ya en el medio marino, las substancias disueltas pasan a formar parte del sistema bioquímico o bien permanecen como integrantes de este sistema o son depositados en el fondo oceánico. Los constituyentes en suspensión en su mayor parte terminan asentándose como fragmentos rocosos o minerales (detritus) para formar material sedimentario detrítico. Los factores físicos, químicos y biológicos controlan la naturaleza de estos depósitos

### **4.1 Diagénesis**

Von Gümbel, en 1864, fue quién propuso el término de Diagénesis, pero no fue hasta 1868 que se generalizó con Walter en su libro "Lithogenesis der Gegenwart", siendo el primer libro sistemático que trata sobre la actual sedimentología, litificación y diagénesis; Fairbridge en 1967 propuso el concepto de fases diagenéticas (Fairbridge y Bourgeois, 1978).

La Diagénesis temprana se define como "la suma total de procesos que conllevan cambios en un sedimento o roca sedimentaria inmediatamente después de su depositación en agua" (Berner, 1980).

#### **4.1.1. Ambientes diagenéticos**

A diferencia de otros contaminantes, los metales pueden existir en los diferentes ambientes de forma natural. Las fuentes de aporte de estos elementos son (Förstner y Wittmann, 1979):

1. Intemperismo geológico
2. Industria metalúrgica



3. Empleo de metales en diversas industrias (producción de fertilizantes, textil, azucarera, etc.)
4. Lixiviación a partir de descargas de desechos sólidos
5. Excreciones humanas y de animales

Un sedimento puede ser fraccionado en diferentes fases geoquímicas específicas en las cuales los metales pesados se distribuyen (Gibbs, 1979) Se acepta que las principales fases geoquímicas se encuentran asociadas a fracciones operacionalmente definidas de acuerdo al reactivo químico utilizado para extraerlas. Salomons y Förstner (1984) propusieron las siguientes cinco categorías, basadas en su esquema de extracción secuencial:

- 1.- Adsorbidos y en las posiciones intercambiables, asociado al sedimento o algunos constituyentes mayoritarios (adsorbido en arcillas, óxidos hidratados de Fe y Mn, ácidos húmicos, etc.)
- 2.- Asociados a la fase carbonatada de los sedimentos (calcita, aragonita, dolomita, rodocrosita, etc.).
- 3.- Unidos a la fase reducible como lo son los óxidos de Fe y Mn.
- 4.- Asociados a la materia orgánica (material húmico u otros) y a sulfuros (pirita, mackinowita, etc.)
- 5.- Unidos a las fracciones detríticas o residuales contenidas dentro de la estructura cristalina de los minerales.

Estas categorías tienen diferentes comportamientos con respecto a los cambios en las condiciones ambientales, como son pH y Eh (Förstner, 1985).

El análisis de metales pesados en sedimentos es útil para evaluar la contaminación de los sistemas acuáticos pero no es suficiente determinar los niveles totales de los metales, es necesario analizar efecto que causan estos sobre el ambiente.

Para evaluar los procesos de impacto ambiental causado por metales pesados, es necesario cuantificar los niveles totales de cada metal, y determinar su distribución en las diferentes fracciones geoquímicas, para conocer la forma química en que se encuentra el elemento asociado a los sedimentos. De esta forma se puede saber en que fracción se encuentra más fácilmente disponible para causar algún impacto al ambiente (Tessier et al., 1979). Además, bajo condiciones favorables, los aportes pueden ser detectados después de que el vertimiento haya sido efectuado, determinando su evolución a través del estudio de los estratos de núcleos sedimentarios.

Las partículas del sedimento y el fluido intersticial, son los componentes en los cuales se llevan a cabo los procesos diagenéticos. Los factores que influyen son:

El potencial ion hidrógeno (pH)

El potencial oxido – reducción (Eh)

La adsorción de iones

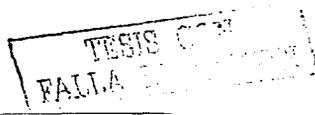
La temperatura

La presión

#### **4.1.2. El proceso de Diagénesis**

Subsecuente a la depositación, el sedimento puede ser removido por corrientes, organismos o temblores; alterando el sedimento y generando bioturbación, migraciones de fluidos entre los sedimentos, etc.

Los principales procesos que afectan la concentración de un componente sedimentario a una profundidad dada son: La difusión, la advección y la reacción química, ya que estos tres procesos en conjunto componen las reacciones diagenéticas. Los flujos difusivos se producen mediante movimientos al azar de las partículas o iones obedeciendo a las leyes de difusión de Fick. Los flujos advectivos, son unidireccionales. La advección es el flujo de sólidos totales o de



agua intersticial con relación a un marco de referencia. En sedimentos de grano fino generalmente se presenta una advección diferencial de partículas y de agua intersticial, la cual ocurre en la mayoría de los casos debido a procesos de compactación

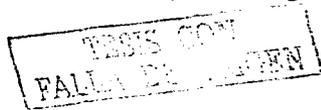
De acuerdo a la difusión en los sedimentos se tienen tres categorías

- 1.- Difusión molecular que es la difusión dentro de una sola fase de sus constituyentes atómicos (átomos, iones y moléculas).
- 2.- Dispersión la cual esta dada por el mezclado por corrientes.
- 3.- Bioturbación (cuando es modelada como un proceso de difusión) mezclado de sedimentos por organismos. La difusión molecular en sólidos es mínima a temperaturas sedimentarias, mientras que la difusión molecular en soluciones acuosas se lleva a cabo de acuerdo a las leyes de difusión de Fick.

Berner (1980) agrega que las aguas intersticiales están dispersas a través de todo el sedimento y la tasa de difusión de un soluto a través de ellas es menor que en agua sola, esto se debe a la presencia de sólidos (efecto de porosidad) ya que los solutos que se difunden tienen que moverse por caminos que corren alrededor de los granos de sedimento. El término de tortuosidad es usado para describir la razón de la longitud del camino sinuoso de difusión al de la distancia en línea recta.

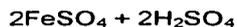
#### **4.1.3. Abundancia y carácter geoquímico del Hierro**

El hierro es el principal de una serie de elementos que incluye al titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel que tienen los números atómicos del 22 al 28. Goldschmidt en 1929 llamó a esta serie la familia del hierro. El nombre adoptado por Landergren en 1943 es el de férricos. La incorporación de nuevos electrones en los férricos se verifica en las capas profundas, mientras que las exteriores quedan intactas. Esta propiedad origina la semejanza química bien definida de los elementos pertenecientes a dichas series. En el ciclo del hierro, el paso más importante es la oxidación de la forma ferrosa a la férrica por el oxígeno



atmosférico. La oxidación es la causa de la precipitación del hierro y puede originar extensos yacimientos de este metal. Los factores primarios que influyen sobre la forma de migración del hierro son la presencia o ausencia de oxígeno y de dióxido de carbono (Rankama y Sahama, 1954). En ausencia de oxígeno, el hierro ferroso se disuelve con facilidad en el agua que contiene dióxido de carbono, formando el bicarbonato ferroso  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ .

Cuando se oxidan los sulfuros de hierro, los primeros productos que se forman son el sulfato ferroso y el ácido sulfúrico:



El hidróxido está disociado parcialmente. Los iones  $(\text{FeOH})^{2+}$  son más importantes que el  $\text{Fe}^{3+}$ . La solución sólo puede contener ion  $\text{Fe}^{3+}$  en cantidades notables cuando el pH es menor que 3. Sin embargo, el hidróxido férrico forma con facilidad soluciones coloidales. De este modo el hierro es transportado al mar, bien como solución de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en presencia de oxígeno, o como iones  $\text{Fe}^{2+}$  en ausencia de oxígeno y en presencia simultánea de dióxido de carbono. El transporte en forma de iones  $\text{Fe}^{2+}$  tiene más importancia que en forma de hidróxido férrico coloidal, pero menos que en forma de coloides orgánicos o adsorbido en ellos (Rankama y Sahama, 1954).

La magnetita y la ilmenita son bastante estables frente a la meteorización, los óxidos de hierro se convierten, parte en hidróxido férrico por la acción del dióxido de carbono y el agua, así forma carbonato ferroso como producto intermedio. En la meteorización laterítica que se verifica en condiciones tropicales y subtropicales, se acumula el hierro en forma de hidróxido férrico en los residuos de la meteorización, junto con el hidróxido aluminico. (Rankama y Sahama, 1954)

El hierro sólo puede existir en presencia de oxígeno en forma de iones férricos, en soluciones ácidas. Estas soluciones de pH menor que 3 son bastante raras en la

naturaleza. En los demás casos el  $\text{Fe}^{3+}$  se precipita en forma de hidróxido férrico, al principio como un coloide. Atkins en 1930 señaló que la precipitación del hidróxido ferroso se inicia al  $\text{pH} = 5.1$ . Sin embargo el hidróxido ferroso es inestable y no se conoce en forma de mineral, sólo se encuentra mezclado con el hidróxido férrico. Debido a que la precipitación del hidróxido ferroso es todavía incompleta a  $\text{pH} = 7$ , las aguas naturales pueden trasportar cantidades considerables de sales ferrosas, pero no de sales férricas. El  $\text{pH}$  de las aguas de lagos y ríos oscila entre 6.5 y 7.0, excepto en las regiones calizas, en las que es de 8.0 - 8.4. El  $\text{pH}$  del agua de mar suele variar entre 8.0 y 8.4. Por tanto el hierro ferroso no es estable en disolución en el agua de las regiones calizas ni en la del mar. (Rankama y Sahama, 1954)

En una solución ácida y en condiciones reductoras, el hierro tiende a disolverse. Las soluciones alcalinas y las condiciones oxidantes son las más favorables para la precipitación del hierro en forma de hidróxido férrico, lo mismo que el manganeso, el hierro precipita de preferencia en un medio oxidante en presencia de materia caliza.

El hierro ferroso predomina sobre el férrico en todas las clases de rocas ígneas ya que la cantidad de oxígeno disponible en la litosfera superior no es suficiente para oxidar hasta el grado máximo la cantidad total de elementos electropositivos. Por el contrario el hierro férrico predomina en los sedimentos y en las rocas sedimentarias. Con pocas excepciones, los sedimentos se depositan en medios oxidantes, lo que explica su contenido relativamente grande en hierro férrico.

El gran contenido en hierro de los hidrolizados se debe, en parte, a la precipitación del hidróxido férrico. El sol de este compuesto está cargado positivamente y en consecuencia, floclula con los coloides de carga negativa como son la sílice y los complejos húmicos. Por reacción entre la sílice y el hidróxido férrico coloidal puede producirse en último término la nontronita y otros minerales arcillosos ferríferos, la nontronita es un componente común de varias arcillas.

El hierro también se precipita en forma de sulfuro en las aguas estancadas en presencia de ácido sulfhídrico, con lo que se puede incorporar a los hidrolizados. Los procesos que producen sulfuro de hidrógeno son: la descomposición bacteriana de las sulfoproteínas, la reducción bacteriana de los sulfatos y la acción bacteriana sobre el azufre libre. Los sulfuros pueden reaccionar con el dióxido de carbono y el agua, dando ácido sulfhídrico. Los compuestos de hierro disueltos, por ejemplo el sulfato ferroso como el hidróxido férrico coloidal y precipitado reaccionan con el ácido sulfhídrico, produciendo sulfuro de hierro. Esto indica que el ciclo del hierro está ligado con el del azufre.

El hidróxido férrico y el carbonato ferroso son las formas más comunes e importantes del hierro re-precipitado en el ciclo exogénico (también se precipita el hierro en forma de sulfuro, de silicatos ferrosos, férricos hidratados y de fosfato, por ejemplo la livianita). La magnetita se puede encontrar como un producto raro de oxidación del sulfato ferroso en la zona de oxidación. La hematita es un producto común de la meteorización de los minerales ferríferos, como la magnetita, la siderita y los óxidos de hierro hidratados.

La habilidad de las especies de Fe para ser oxidadas o reducidas y por lo tanto de ser precipitadas o disueltas une el ciclo del Fe con el del oxígeno (oxidante) y el del carbono (reductor). Así la gran área superficial de las fases sólidas de Fe [Fe (II, III), (hidróxidos, piritita, FeS, silicatos de Fe)] y sus reactividades químicas superficiales facilitan la adsorción de diversos solutos (Berner, 1980).

La reducción de hierro también ocurre en las columnas de aguas marinas estratificadas como las de el fiordo de Saanich Inlet, en la Columbia Británica en Canadá (Emerson et al., 1983) y en la columna de agua de muchos lagos estratificados (Davidson, 1985).

Tabla 1.- Principales minerales de Fe (Huerta-Díaz, 1989)

<b>MINERAL</b>	<b>FÓRMULA</b>
<b>Oxihidróxidos y óxidos</b>	
Gohetita	$\alpha$ -FeOOH
Lepidocrocita	$\gamma$ -FeOOH
Feroxihita	$\delta'$ -FeOOH
Akaganeita	$\beta$ -FeOOH
Hematita	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Maghemita	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Ferrihidrita	Fe <sub>5</sub> HO <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O
<b>Sulfuros, sulfatos, fosfatos y carbonatos</b>	
Pirita, Marcasita	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
Greigita	Fe <sub>9</sub> S <sub>8</sub>
Mackinawita	Fe <sub>9</sub> S <sub>8</sub>
Jarosita	KFe <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Vivianita	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O
Siderita	FeCO <sub>3</sub>

Bajo condiciones bajas de Eh y pH, se da la reducción de hierro (generalmente Fe<sup>2+</sup>) favorecidas termodinámicamente sobre sus formas oxidizadas (generalmente Fe<sup>3+</sup>), los cuales se encuentran en la naturaleza como óxidos y oxihidróxidos sólidos (Stumm y Morgan, 1981). La reducción de hierro se define como la reducción de óxidos de hierro u oxihidróxidos a Fe<sup>2+</sup>.

Dada la dificultad de medir en ambientes naturales el Eh en los sedimentos (Stumm y Morgan, 1981; Lindberg y Runnells, 1984), la presencia/ausencia de oxígeno es siempre tomada como la principal variable que define las condiciones ambientales que favorecen la reducción del hierro y del manganeso.



La reducción del Fe se presenta principalmente mediada por bacterias, las cuales catalizan el proceso. Los procesos de reducción abiótica son realmente raros ya que son sumamente lentos.

#### **4.1.4 Química de la oxidación y reducción de hierro en sedimentos**

Las fases minerales de los óxidos de hierro incluyen la goetita  $\alpha$ -FeOOH, ferrihidrita  $\text{Fe}_5\text{HO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y lepidocrocita  $\gamma$ -FeOOH (Burns y Burns, 1977 y 1981). Otro óxido de hierro mineral que se encuentra en sedimentos marinos es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). En sedimentos la magnetita es un detrítico derivado del intemperismo de las rocas continentales o del volcanismo submarino. Por lo tanto la magnetita autigénica se puede presentar en presencia o ausencia de oxígeno (Blakemore, 1975; Karlin et al., 1987; Lovley, 1990). El producto final más común en la reducción del hierro es  $\text{Fe}^{2+}$ . En contraste con el  $\text{Mn}^{2+}$ , el hierro ferroso es menos soluble y forma fases insolubles como la siderita,  $\text{FeCO}_3$ , pirita  $\text{FeS}_2$ , monosulfuros de hierro,  $\text{FeS}$ ; y vivanita  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Suess, 1979; Berner, 1980 y 1984; Postma, 1982).

Los óxidos de Mn y de Fe pueden incorporar una diversidad de elementos de transición (As, Cu, Ni, Zn, Co, Mo y Pb) ya sea por adsorción en la superficie de los óxidos o por la incorporación en la estructura cristalina (Burns y Burns, 1981; Millward y Moore, 1982; Balistrieri y Murray, 1986).

Los compuestos orgánicos e inorgánicos disponibles químicamente para reducir los óxidos de hierro y manganeso son los siguientes reductores:

-Sulfuros (Burdige y Nealson, 1986);

-Nitritos (Burdige, 1993)

- $\text{Fe}^{2+}$  (para los óxidos de manganeso) (Postma, 1985; Myers y Nelson, 1988b; Burdige et al., 1993);

-Ácidos orgánicos como los piruvatos y oxalatos (Stone, 1987a) y ciertos compuestos aromáticos (Stone 1987b; Stone y Ulrich, 1989).

La reducción de óxidos de hierro por sulfatos tiene importantes implicaciones en la formación de la pirita sedimentaria y juega un papel importante en el ciclo del azufre (Berner, 1982, 1984; Garrels y Lerman, 1984).

#### **4.1.5. Reducción microbiana de Fe**

Llamamos reducción disimilatoria (o heterotrófica) de Fe y Mn, al proceso por el cual los microorganismos coordinan la reducción de Fe o Mn con la oxidación de compuestos orgánicos ( $\text{OH}_2$ ) (Ehrlich, 1987; Lovley, 1987 y 1990; Nealson y Myers, 1992). Esta puede ser directa cuando los organismos catalizan los procesos reductivos, o indirecta cuando la reducción ocurre como resultado de la reacción de ciertos productos, por ejemplo ácidos o compuestos reducidos como sulfuros,  $\text{Fe}^{2+}$  y ciertos ácidos orgánicos que posteriormente reaccionan con los óxidos.

La reducción disimilatoria de Mn y Fe presenta las siguientes características: al parecer son procesos estrictamente anaeróbicos, que requieren del contacto directo de la bacteria con la superficie del óxido (Arnold et al., 1988; Myers y Nealson, 1988a), estas bacterias reductoras de Fe y Mn usan únicamente un número limitado de compuestos relativamente simples como su fuente de energía (hidrógeno, lactato, acetato o formato).

Los aspectos generales de la reducción sedimentaria de Fe y Mn están tomados con relación a perfiles hipotéticos de agua intersticial predichos por la utilización sucesiva de compuestos inorgánicos como aceptores terminales de electrones en la descomposición de materia orgánica sedimentaria. Los intervalos en los valores de  $\Delta G^\circ$  para la reducción de Mn y Fe están basados en el tipo de fase mineral que se asume pasa a través de la disolución reductiva (Huerta, 1989).

Así el Mn es reducido del estado de oxidación +4 al +2 cuando las condiciones sedimentarias cambian de "oxidativas" a "reductoras" como un aumento en la profundidad del sedimento (Wangersky, 1962; Lynn y Bonatti, 1965; Bonatti, 1971). La profundidad de la frontera "redox" de Mn en los sedimentos generalmente se asume que ocurre cuando las concentraciones de oxígeno en las aguas intersticiales alcanzan niveles cercanos a cero (Shaw, 1990; Reimers, 1992), por lo que se asume en general que el oxígeno es el oxidante sedimentario fundamental del Mn en aguas intersticiales (Aller, 1988; Reimers, 1992).

El Fe es reducido del estado de oxidación +3 al +2 cuando las condiciones sedimentarias cambian de "oxidativas" a "reductoras" con un aumento en la profundidad del sedimento, la frontera redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  generalmente se presenta por debajo de la frontera redox del Mn en muchos sedimentos (Lyle, 1983).

El  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  disueltos, producidos por las reacciones de reducción pueden precipitar como sulfuros, carbonatos o fosfatos. Asimismo, las reacciones de reducción y precipitación generalmente ocasionan el desarrollo de gradientes y como consecuencia, el desarrollo de procesos de difusión. Por lo que la difusión resultante de estos iones hacia la interfase sedimento agua lleva a su re-oxidación y a la formación de nuevos óxidos.

Este reciclaje interno redox, se lleva bajo condiciones de equilibrio dinámico y en ausencia de bioturbación significativa (Gratton et al., 1990; Rabouille y Gaillard, 1991) y desarrollo picos de fase sólida justo arriba de la frontera redox, la cual se mueve hacia arriba a una razón igual de sedimentación, por consiguiente la frontera redox y los picos de Fe y Mn sólidos permanecen a una profundidad fija en los sedimentos.

#### **4.1.6. El Fe y su relación con la materia orgánica sedimentaria**

En muchos sedimentos, existe una secuencia de aceptores de electrones bien desarrollada que es usada en la oxidación de la materia orgánica sedimentaria, con la zonación biogeoquímica de este proceso de remineralización que aparentemente está controlada por la energía libre producida durante la oxidación de la materia orgánica sedimentaria con cada electrón aceptor (Froelich et al., 1979) Bajo condiciones de equilibrio dinámico, lo anterior lleva a una serie de zonas bien desarrolladas en los sedimentos en donde cada proceso predomina.

La diagénesis procede en una secuencia general en la cuál los oxidantes son utilizados en el orden: oxígeno > nitrato  $\geq$  óxidos de manganeso > óxidos de hierro > sulfato.

Con esta secuencia diagenética, en los sedimentos marinos el  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  (ó  $FeOOH$ ) y  $So_4^{2-}$  son los únicos aceptores de electrones. La materia orgánica representada por la composición de Redfield, es la única donadora de electrones. Los oxidantes son limítrofes, ya que cada reacción se da hasta completarse, antes de que la siguiente pueda comenzar (Huerta, 1989).

#### **4.1.7. Reducción de Fe y Mn en sedimentos costeros y estuarinos**

Debido a que la reducción de sulfato, generalmente, es la ruta dominante por medio de la cual, la materia orgánica es oxidada en estos sedimentos (Jørgensen, 1982; Martens y Klump, 1984; Henrichs y Reeburgh, 1987; Mackin y Swider, 1989), la reducción de Fe y Mn juega un papel menor en la oxidación del carbono orgánico sedimentario.

Debido a la naturaleza e intensidad de la actividad de la macrofauna en muchos de estos sedimentos (bioturbación), los procesos anóxicos y óxicos, parecen coexistir en los sedimentos superficiales. Esta relación producida por la actividad

de los organismos crea un mosaico de microambiente biogeoquímicos en lugar de la distribución vertical estratificada. Así, este tipo de fenómeno puede llevar a una situación donde las fases sólidas de sulfuros son atraídas en contacto con los óxidos de Mn, por lo que bajo estas circunstancias, la reducción de Mn puede estar acoplada a la oxidación de estos sulfuros por bacterias quimiolitotróficas (Aller y Rude, 1988; Canfield, 1996).

Debido a la asociación de diversos elementos traza (como por ejemplo Cu, Zn, Co, As y las tierras raras); el ciclo del Fe y Mn sedimentarios, puede jugar papeles importantes en los ciclos de estos elementos en ambientes cercanos a la costa (Westerlund, 1986; Sholkovitz y Elderfield, 1988). Dada la cercana proximidad de las zonas de reducción de Fe y Mn a la interfase sedimento/agua, estos procesos pueden producir flujos bentónicos de elementos traza (Cu, Zn, Co, As y las tierras raras) asociados a los flujos bentónicos de Fe y Mn.

#### **4.1.8. Fases minerales de sulfuros**

La concentración de minerales de sulfuro de Fe ha sido dividida en dos clases. Los llamados sulfuros volátiles en ácido (AVS), por sus siglas en inglés o monosulfuros de hierro, los cuales son solubles en HCl que en general se considera que incluye al sulfuro de Fe amorfo (FeS), mackinawita (FeS), pirrhotita (FeS), y greigita (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) los cuales pueden ser muy abundantes en cuencas anóxicas y fiordos, y la pirita (su polimorfo marcasita), la cual no es soluble en HCl y es el mineral más abundante en los sedimentos marinos recientes. Los sulfuros de Fe son los minerales autigénicos más comunes en sedimentos anóxicos marinos y pueden actuar como una trampa importante para muchos metales traza.

#### **4.1.9. Fe lábil o reactivo, grado de Piritización (DOP) y grados de Piritización de Metales Traza (DTMP).**

Estudios realizados por Canfield (1989) indican que la formación de pirita se realiza preferencialmente por la transformación del Fe amorfo (ferrihidrita y lepidocrocita) en  $\text{FeS}_2$ . El Fe reactivo o lábil es el utilizado en las reacciones diagenéticas que eventualmente llevan a la piritización. 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) para evaluar la cantidad de Fe presente como pirita, en relación con el llamado "Fe reactivo" (Fe-pirita + Fe-HCl).

Los grados de piritización indican la reactividad del Fe hacia el sulfuro sedimentario, establece si el sedimento se encuentra limitado por la disponibilidad de Fe lábil o para determinar hasta que punto el Fe lábil ha sido transferido a la fase pirítica.

Posteriormente este concepto fue ampliado para otros metales por Huerta-Díaz y Morse (1990), quienes introdujeron el concepto de grado de piritización de metales traza (DTMP).

La pirita constituye un sumidero importante para muchos metales traza en los sedimentos (Huerta-Díaz y Morse, 1992). El grado de asociación de los metales con la pirita sedimentaria da información en relación con su distribución en las diferentes fases minerales de los sedimentos (Francois, 1998).

## **4.2. Magnetismo ambiental**

A finales de los años 80 comenzaron a aplicarse de manera sistemática las técnicas de magnetismo de rocas en materiales recientes (sedimentos lacustres y marinos, secuencias de loess y paleosuelos, suelos, etc.) relacionando a los minerales magnéticos y sus propiedades con efectos ambientales. Esta nueva línea de investigación llamada Magnetismo Ambiental ha sido de gran aplicación en las ciencias ambientales.

Thompson y Olfield (1986), establecen el magnetismo ambiental como un campo de estudio. Mostrando como ciertos parámetros magnéticos se pueden usar para la interpretación de cambios ambientales magnéticos, infiriendo los materiales originales y/o sus mecanismos de transporte. Dado que las condiciones ambientales influyen en los procesos de transformación, transporte y depósito de los minerales, estos determinan la concentración, tipo y tamaño de ellos y en particular de los conjuntos de minerales magnéticos que pueden ser determinados por las características de ciertos materiales originales y/o sus mecanismos de transporte.

En los sedimentos marinos se ha establecido la existencia de la fuente de origen de los sedimentos, su alteración, los procesos de transporte y deposicionales y los registros de las propiedades magnéticas (Thompson y Olfield, 1986).

También se han desarrollado trabajos de monitoreo de partículas contaminantes en aguas costeras, donde han relacionado las mayores fuentes de descarga de partículas con altas concentraciones de óxidos ferrimagnéticos (Thompson y Olfield, 1986) los que pueden ser fácilmente identificadas con variaciones en la susceptibilidad.

#### 4.2.1 LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La susceptibilidad magnética ( $k$ ) es una medida de la capacidad con la que un cuerpo puede magnetizarse ( $M$ ), bajo la presencia de un campo magnético externo ( $H$ ). Donde  $k$  es adimensional y las unidades de  $M$  y  $H$  se muestran en la tabla 2.

La susceptibilidad magnética refleja la intensidad con la que penetra el campo al mineral así como el grado de magnetización (orientación) de estos con respecto al campo (intensidad menor a 0.1 mT). Se mide en altas ( $X_{hf}$  o  $K_{hf}$  a 0.465 Hz) y bajas ( $X_{lf}$  o  $K_{lf}$ , con 4.65 Hz) frecuencias  $X_{lf}$  y  $X_{hf}$  son valores normalizados en función de la masas, así como ( $k$ ) lo está en función del volumen. La susceptibilidad  $K$  se utiliza generalmente con material que se encuentra consolidado, mientras que la susceptibilidad de  $X$  se utiliza para materiales no consolidados. Con esto se obtiene una primera aproximación de la concentración de minerales paramagnéticos así como del tamaño de partícula.

Tabla 2. Principales unidades empleadas en magnetismo (Jiles, 1991)

Cantidad	Notación	SI Sommerfeld	SI Kennelly	Cgs o Gaussiana
Campo	H	A/m	A/m	Oersted
Inducción	B	Tesla	Tesla	Gauss
Magnetización	M	A/m	-	Emu/cc
Intensidad de Magnetización	I	-	Tesla	-

#### 4.2.2. Dominios

Los campos magnéticos de las partículas tienen su origen por las cargas en movimiento, los átomos, en un material magnético se agrupan en regiones magnéticas microscópicas, las cuales son conocidas como "dominios", definidos como unidades de volumen, donde cada uno presenta un polo positivo y uno negativo en extremos opuestos, se encuentran separados por paredes delgadas

donde la orientación de los espines de los electrones varía de dirección de un dominio a otro. Cuando no existen fuerzas externas que los mantengan alineados se acomodan minimizando su energía magnetostática. Se considera que todos los átomos dentro de un dominio están magnéticamente polarizados a lo largo del eje cristalino, por lo contrario en un material no magnetizado, los dominios presentan una orientación aleatoria.

#### **4.2.3. Propiedades magnéticas de la materia**

Las propiedades magnéticas de la materia dependen del comportamiento de las partículas con carga eléctrica en movimiento en su estructura atómica: de la órbita y spin de los electrones. Estos llevan asociado un momento magnético, cuya resultante, es el momento magnético total del átomo (Thompson y Olfield, 1986). Algunos de los factores que influyen en la determinación de las propiedades magnéticas son:

- 1.- Contenido de hierro en los sedimentos, lo que dictará el comportamiento magnético de la materia.
- 2.- Tamaño de grano.
- 3.- Composición química, asociada directamente a la composición mineralógica y al contenido de hierro.
- 4.- Intemperismo químico, donde se modifica la composición mineralógica original, liberando hierro y presentándose los procesos de oxidación y reducción.
- 8.- Lixiviación, relacionado con el intemperismo, los materiales liberados en este proceso pueden ser removidos o lavados, modificando así su composición química
- 9.- Carbonatación.

**Tabla 3.-Comportamientos magnéticos de algunos minerales y rocas.**

<b>Tipo de material</b>	<b>Susceptibilidad</b>
<b>Ferromagnético</b>	<b>Valores altos y positivos</b> Fe, Ni, Co y rocas Igneas.
<b>Ferrimagnético</b>	<b>Valores altos y positivos</b> Óxidos y sulfuros de Fe Magnetita, Magemita, Pirrotita y Greigita
<b>Antiferromagnéticos</b>	<b>Valores moderados positivos</b> Óxidos de Fe Hematita y Goetita
<b>Paramagnéticos</b>	<b>Valores débiles positivos</b> Minerales y sales de Fe Biotita, Olivino, sulfatos de Fe, Ilmenita, Ulvoespinela, Ilita, Siderita, Piroxeno, Chamosita, Nontronita, Amfibol, Epidota, Pirita, Lepidocrocita, Proclorita, Vermiculita, Bentonita, Esmecita, Calcopirita, Atapulgita, Dolomita y rocas Metamórficas.
<b>Diamagnéticos</b>	<b>Valores débiles negativos</b> Agua, materia orgánica, plásticos, Cuarzos, Feldespatos, Carbonatos de Calcio, Halita, Kaolinita y rocas Sedimentarias.

#### **4.2.4. Clasificación de los cuerpos por su magnetismo**

Los materiales de acuerdo a su comportamiento magnético se clasifican en: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos.

##### **Cuerpos diamagnéticos**

Hay dos tipos de magnetización: Si desaparece al retirar el campo externo, como sucede en los materiales paramagnéticos y diamagnéticos se le denomina inducida y si permanece aún después de retirado el campo magnético, se le denomina remanente (H). Esta última se da debido a que el campo magnético (H) provoca alteraciones irreversibles de la energía interna del cuerpo expuesto, misma que se tiene en los materiales *ferromagnéticos s.l. (sensu lato)*, en condiciones ambientales. Por lo tanto, cada material puede alcanzar un máximo

valor de magnetización, inducida o remanente, la magnetización de saturación remanente (MRS) y la magnetización de saturación (S). Los materiales diamagnéticos presentan una magnetización denominada negativa muy débil, presentan polos positivos (dipolos orientados negativamente), en los puntos de entrada de las líneas de fuerza del campo exterior y son los más numerosos. Aquí se encuentran la mayoría de los gases (menos el oxígeno), el agua, los óxidos, el oro, plomo, zinc, cobre, cadmio, mercurio, plata, las sales de los metales alcalinos, los principales minerales formadores de rocas: cuarzo, feldespato, calcita y casi todos los compuestos orgánicos. El yeso, la sal, y algunos silicatos, son débilmente diamagnéticos. Al igual que los paramagnéticos, pierden su polarización en el momento en que el campo aplicado desaparece (Fig. 3).

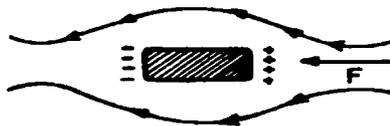


Figura 3. - Cuerpo diamagnético (Lasfargues, 1995).

Consecuentemente tenemos la formación de sustancias diamagnéticas las cuales no tienen un momento magnético permanente. El resultado de este diamagnetismo es que el campo magnético es menor en el interior de estos cuerpos y se tiene que la susceptibilidad magnética ( $k$ )  $K < 0$ . Esto es debido a que sus átomos tienen un gran número de electrones dispuestos con una asimetría tal que el momento resultante del átomo no tiene ningún valor apreciable.

### **Cuerpos paramagnéticos**

Los materiales paramagnéticos presentan una magnetización proporcional al campo inductor, siempre positiva, débil y proporcional al campo,  $K > 0$  que desaparece cuando el campo inductor desaparece. Este comportamiento depende de la temperatura; ya que los minerales paramagnéticos a temperatura ambiente

son fáciles de magnetizar pero sólo son capaces de retener un magnetismo remanente a bajas temperaturas. Pueden ser gases o sólidos, son los del grupo de metales alcalinos, el platino, el paladio. Los minerales con este comportamiento son los que contienen Fe y Mn: olivino, piroxeno, granate, biotita, pirita; los carbonatos de Fe y Mn; sales derivadas de los metales ferrosos y paramagnéticos.

### **Los cuerpos ferromagnéticos**

Los cuerpos ferromagnéticos son los menos abundantes y están caracterizados por presentar grandes valores de magnetización. Los ferromagnéticos pueden alcanzar sus magnetizaciones bajo la acción de campos magnéticos con intensidades muy débiles y conservan una parte de su magnetización si se suprime el campo magnetizante. Todos se presentan en estado sólido, por ejemplo, el Fe, Ni, Co, sus aleaciones y el gadolinio, etc. El cromo y el magnesio (paramagnéticos en estado libre) forman con numerosos metaloides combinaciones ferromagnéticas. Como ejemplos tenemos a la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la ilmenita ( $\text{FeOTiO}_2$ ), la pirrotita ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), la Magemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la hematita roja ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (oligisto) o café ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ ) que es paramagnética en granulometría inferior a  $1\mu$ , pero ferromagnética por arriba de este límite (Collinson, 1983). Las rocas pueden contener porcentajes importantes de minerales ferromagnéticos como son la magnetita, titanomagnetita, ilmenita pirrotita. En estos cuerpos la magnetización es positiva. La magnetización no es proporcional a este campo, por lo general no presenta la misma dirección (sólo cuando se acerca a la saturación). La magnetización depende de los campos que han actuado anteriormente como son los tratamientos magnéticos, mecánicos y térmicos que ha tenido la muestra. Estas consecuencias de la historia anterior son designadas con el nombre de fenómenos de histéresis (Fig. 4).

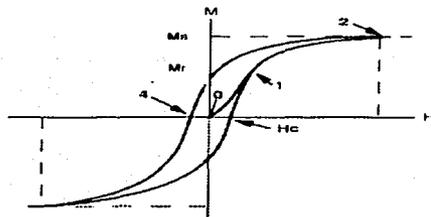


Figura. -4 Ciclo de histéresis de un material ferromagnético (Butler, 1992 Butler?)

Los materiales ferromagnéticos se dividen de acuerdo con la dirección de los momentos magnéticos intrínsecos de los electrones en: Ferromagnéticos “*sensu stricto*”, materiales en los que los espines interactúan fuertemente entre ellos, alineándose paralelamente unos con otros de manera que la energía de dos dipolos vecinos es menor cuando están alineados paralelamente que en cualquier otra posición. Los átomos o moléculas de una sustancia ferromagnética poseen un momento magnético permanente y por tanto, aún en ausencia de todo campo exterior son capaces de retener una magnetización remanente paralela y en la misma dirección que el campo que la originó, debido a que tienen incompleta la capa electrónica d (con capacidad de hasta 10 electrones). Los elementos susceptibles de ser portadores de tal momento presentan una cierta asimetría. Esta magnetización proviene de la acción de ciertas fuerzas:

- A) fuerzas interatómicas de intercambio de electrones,
- B) fuerzas magneto-cristalinas, las cuales en presencia a una agitación térmica suficientemente débil, tienden a orientarse en una misma dirección al momento magnético de los átomos.

A bajas temperaturas la agitación térmica es mínima y todos los átomos están orientados. Cuando la temperatura crece, la magnetización espontánea sufre bajo la acción del campo una rotación que tiende a orientarla paralelamente a este

Último. Con un campo suficientemente fuerte, se logra la desaparición de las últimas paredes y se observa la saturación de la sustancia (Fig.5).

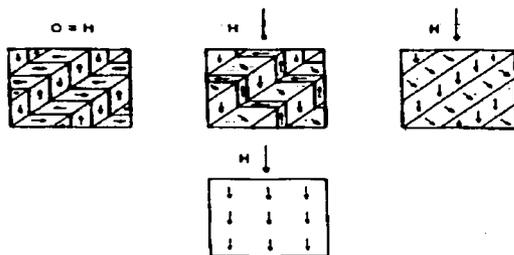


Figura 5. - Saturación de una sustancia (Lasfargues, 1995).

Si se calienta progresivamente un cuerpo ferromagnético en un campo dado, la magnetización adquirida, así como la magnetización espontánea, disminuyen constantemente hasta desaparecer prácticamente en el punto de Curie (temperatura característica para cada mineral). Más allá el cuerpo se convierte en paramagnético, con una susceptibilidad  $k$  muy pequeña.

### Los cuerpos antiferromagnéticos

Los materiales antiferromagnéticos, son aquellos en los que los momentos están divididos en dos grupos con sentidos opuestos (orientados en arreglos no paralelos). Si su dirección es totalmente paralela, el momento magnético resultante es nulo y son capaces de retener una magnetización remanente bajo una temperatura crítica (temperatura Curie o Néel). Sin embargo, ligeras imperfecciones en la red cristalina ocasionan inclinaciones en el arreglo de los espines modificando el arreglo ferromagnético básico y produciendo una débil magnetización parásita que pueden retener. Este comportamiento es el antiferromagnetismo imperfecto y los minerales que lo presentan son la hematita, limonita (débilmente magnéticas) goetita y ulvoespinela. Por lo que ciertas

substancias como la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tienen susceptibilidades del orden de magnitud de los paramagnéticos ( $10^{-6}$ ).

### **Los cuerpos ferrimagnéticos**

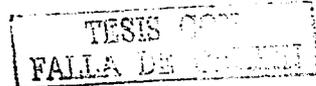
Los materiales ferrimagnéticos también son propuestos por Néel (1948). En ellos se da una dirección predominante y algunos en sentido opuesto, así la suma de los momentos magnéticos apunta hacia la dirección del campo. Minerales con este comportamiento son los óxidos de Fe con estructura de espinel como la magnetita y pirrotitas con estructura monoclinica, por lo que podemos decir que es una especie de antiferromagnetismo imperfecto en el cual las dos sublátices magnetizadas en sentido opuesto no son iguales, de manera que subsiste una magnetización espontánea no nula. Las ferritas son compuestos cristalizados de fórmula  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , donde M representa un metal bivalente (Mg, Fe, Co, Mn), con la misma estructura cristalina que las espinelas  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Estos cuerpos son sumamente importantes ya que la magnetización de las rocas proviene esencialmente de constituyentes tales como la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la ilmenita  $\text{FeTiO}_3$ , las cuales son ferrimagnéticas.

#### **4.2.5. Magnetización y remanencia**

Cuando se produce una alineación de los dipolos magnéticos del material paralelamente a la dirección del campo en un cuerpo dado debido a la exposición de este a un campo magnético exterior (H), se dice que el cuerpo adquiere una magnetización (M), proporcional a dicho campo (H) y cuya constante de proporcionalidad es la susceptibilidad, así la magnetización puede ser expresada

$$M = kH = k (B/\mu_0)$$

Donde: M (grado de alineación de los dipolos magnéticos) es el momento del dipolo magnético por unidad de volumen (en A/m), H es la intensidad del campo



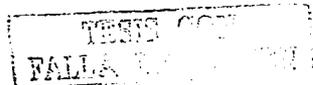
magnético exterior (en A/m),  $B$  es el campo de inducción magnética (en T= teslas) y  $\mu_0$  es la permeabilidad en el vacío.

Los dipolos magnéticos son el resultado de los movimientos de los electrones (escala atómica), en particular del *spin* o momento magnético del electrón.

### **Magnetización remanente**

En ciertos materiales denominados ferromagnéticos, el campo inducido en el material por un campo externo puede ser muy grande, debido a la interacción entre los momentos magnéticos asociados al spin de los electrones no apareados de sus átomos, cuya interacción es muy intensa. En estos materiales, la magnetización aumenta al aumentar el campo externo hasta un valor  $M_s$  que corresponde a la magnetización de saturación. Al disminuir el campo externo  $H$ ,  $M$  disminuye, pero no se anula totalmente al anularse el campo inductor. A la magnetización  $M_R$  que permanece al anularse el campo externo se la denomina magnetización remanente (Collinson, 1983).

La magnetización remanente natural depende de la mineralogía, concentración y tamaño de la partícula de magnetita de la muestra, que indica la magnetización remanente resultante dentro de los sedimentos. Las propiedades magnéticas de las rocas dependen de los minerales ferromagnéticos que se encuentran dispersos en una mezcla muy fina, con el resto de los materiales que forman la roca que tienen propiedades diamagnéticas o paramagnéticas. La roca así constituida por una matriz de material día o paramagnético y una dispersión de material ferromagnético presenta en su conjunto propiedades ferromagnéticas. Desde el punto de vista del paleomagnetismo, interesa el magnetismo remanente, adquirido por la roca en la época de su formación que mantiene sus características aunque cambie el campo inductor. Para que este magnetismo pueda dar información importante sobre el campo magnético de la Tierra en el pasado, debe ser estable y conservar la magnetización de cuando se formó la



roca. Su dirección debe ser la del campo inductor y debe conocerse el tiempo en que adquirió esta magnetización (Collinson, 1983).

Las más comunes en la naturaleza son el magnetismo remanente térmico, detrítico y químico, también reproducibles en laboratorio, mientras que la isoterma, puede presentarse ocasionalmente en la naturaleza debido a descargas eléctricas de los relámpagos durante tormentas y en condiciones de laboratorio.

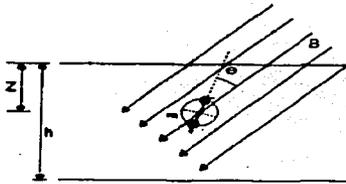
Todas las magnetizaciones remanentes son sólo adquiridas por minerales ferromagnéticos *s.l.*, cada una depende del contenido, tipo, proporción de minerales ferromagnéticos, tamaño del grano y tipo de dominio magnético. En todos los casos, los granos ferrimagnéticos SD y PSD son los portadores más efectivos de las remanencias (Stephenson y Potter, 1989).

### **Magnetización remanente deposicional (MRD)**

En algunas de estas rocas se encuentran minerales ferromagnéticos finamente pulverizados. Los granos de estos minerales, al depositarse y sedimentarse en agua bajo la presencia de un campo magnético, se orientan estadísticamente en la dirección de éste, adquiriendo así la roca sedimentaria que se forma, una magnetización en la dirección del campo inductor.

Una vez que los granos de mineral ferromagnético se depositan y se consolida la roca, sus momentos magnéticos quedan orientados en la dirección del campo inductor. Al perder su libertad de reorientarse, la roca queda así con una magnetización estable remanente, que no cambiará aunque cambie la dirección del campo inductor. Este mecanismo explica la magnetización remanente de las rocas sedimentarias. Como la forma de los granos no es esférica, y la consolidación puede hacer variar el ángulo con que se deposita el grano, pueden introducirse errores a veces notables en el ángulo de inclinación del magnetismo total de la roca (Fig. 6).





**Figura 6.-** Orientación de un grano esférico magnetizado durante su caída en una capa líquida, en presencia del campo magnético  $B$  (Valencio, 1980).

### **Magnetización química**

Se presenta en las rocas como consecuencia de reacciones químicas que dan lugar a la formación de nuevos minerales magnéticos. Este proceso puede efectuarse muy por debajo del punto de Curie de los minerales formados. Este tipo de magnetización tiene la orientación del "campo ambiente". La magnetización química interviene en ciertos sedimentos después de su consolidación (Collinson, 1983).

#### **4.2.6. Minerales magnéticos**

Las propiedades ferromagnéticas de las rocas se deben a los minerales ferromagnéticos dispersos en ellas, siendo el resto de la roca de propiedades diamagnéticas. El hierro es el más abundante de todos los minerales magnéticos naturales en la corteza terrestre y en el universo. Se combina con oxígeno y sílice para constituir y formar minerales (Thompson y Olfield, 1986).

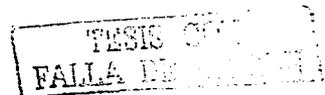
Los principales portadores de propiedades magnéticas de las rocas son óxidos de hierro tal como la magnetita, titanomagnetita, hematita y magemita. Estos óxidos de hierro son un pequeño porcentaje del volumen de la roca y en la mayoría de las mismas están bien dispersos a través de minerales félsicos. Las propiedades magnéticas de las rocas dependen principalmente de estos óxidos de **hierro**; sin embargo, pueden ser escasos y es cuando los sulfuros de hierro y óxidos de manganeso pueden ser importantes. El débil paramagnetismo de los silicatos o

hidróxidos que contienen los iones  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , o  $\text{Mn}^{2+}$  es generalmente encubierto por el fuerte magnetismo de los óxidos de hierro menos abundantes, pero se pueden distinguir bajo condiciones especiales (Thompson y Olfield, 1986).

**Óxidos de hierro.** Los óxidos de hierro pueden ser tratados como cristales iónicos, que consisten en un marco de oxígeno con cationes en los intersticios. En estudios de minerales magnéticos naturales hay dos grupos principales de interés, uno de ellos consiste de minerales como la magnetita que cristaliza con una estructura de espinel. El otro grupo está formado por minerales tales como la hematita la cual cristaliza con una estructura de corindón.

**Grupo del espinel (óxidos de Fe cúbicos).** Un gran número de óxidos de hierro cristalizan con la estructura de espinel, que es una estructura muy flexible en términos de los cationes que puede aceptar. La unidad del espinel es un cubo de cara centrada. Los óxidos de espinel contienen 32 iones de oxígeno en la celda, la cual forma un cubo cercano a un marco de empaque cerrado, los cationes ocupan 16 sitios de octaedros y ocho de tetraedros dentro del marco de los oxígenos. En los espineles los sitios de los cationes son fijos y las posiciones de los 32 oxígenos pueden variar. El marco de los oxígenos se puede expandir o contraer en tamaño o en orden, para colocar los cationes de varios radios. Esta gran flexibilidad del marco de los oxígenos lleva a un gran número de elementos a ocupar importantes cationes en los óxidos de espineles naturales o para los lugares que ocurren en el látice del espinel (Thompson y Olfield, 1986).

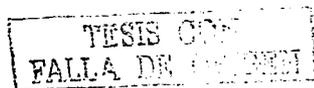
**Magnetita (mineral ferromagnético s.l.).** Este mineral presenta una alta susceptibilidad, ocurre frecuentemente en forma de granos pequeños y algunas veces en masas irregulares, en mayor proporción en rocas ígneas y en menor en las sedimentarias como detritos o biogénicamente. Presenta comportamiento ferrimagnético y anisotropía de forma con magnitudes menores a las de la hematita y a la mayoría de los paramagnéticos. Es el óxido férrico ( $\alpha\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que cristaliza en el sistema cúbico, a la temperatura de 118 °C que produce un cambio



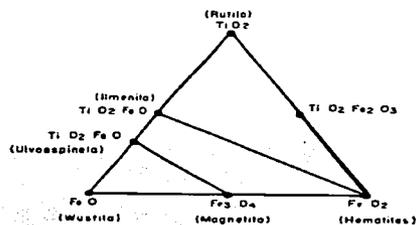
de fase, cristalizando en el ortorómbico; proceso que está acompañado por un cambio en sus propiedades magnéticas. Las rocas que contienen magnetita, enfriadas por debajo de la temperatura de cambio de fase y vueltas a calentar en ausencia de campo exterior, retienen una pequeña magnetización remanente. Su temperatura de Curie es de 578° C (Collinson, 1983).

La magnetita es un extremo de la serie titanomagnetita (solución sólida), en la que el  $\text{Fe}^{3+}$  es remplazado por el  $\text{Ti}^{4+}$  en los sitios octaédricos de la red cristalina, el otro extremo de la serie es el ulvoespinel ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ), el cual es antiferromagnético. La temperatura de Curie de ambos extremos de la serie decrece casi linealmente de 578 °C a 153 °C. Por arriba de los 560 °C los cristales de esta serie tienen una composición única cercana a la de la magnetita ( $\text{Fe}_{3.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_4$ ). La magnetita es químicamente estable en condiciones moderadas de oxidación de los sedimentos no consolidados, aunque puede llegar a cambiar a magemita en condiciones especiales de Eh y oxidación lenta. Se convierte en inestable a medida que las condiciones cambian a las de reducción. El ulvoespinel se oxida comúnmente a ilmenita y magnetita (Tarling y Hrouda, 1993; Nagata, 1953; Stacey y Banerjee, 1974; O'Reilly, 1984; Thompson y Oldfield, 1986).

**Magemita (mineral ferromagnético s.l.).** Es el óxido férrico ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y cristaliza en el sistema cúbico. Es un mineral común de la lodolitas (Nagata, 1953) y es el constituyente de las cintas magnéticas reproductoras comerciales. Sus propiedades son muy similares a las de la magnetita en virtud a su misma estructura cristalina, no obstante que su composición es la de la hematita. Puede producirse por oxidación lenta a baja temperatura a partir de las titanomagnetitas y se convierte a hematita a temperaturas entre 300 y 350 °C. Igual que la magnetita y titanomagnetita, el tamaño de grano y estado magnético influyen en sus propiedades anisotrópicas (Tarling y Hrouda, 1993; Nagata, 1953; Stacey y Banerjee, 1974; O'Reilly, 1984; Thompson y Oldfield, 1986).



**Minerales del grupo óxidos de titanio-ferrosos-férrico.** A este grupo pertenecen minerales compuestos por  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\text{FeO}$  (wustita) y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematitas) en diferentes proporciones. Su composición puede escribirse en la forma  $X\text{TiO}_2$ ,  $Y\text{FeO}$ ,  $Z\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cumpliéndose que  $X + Y + Z = 1$ . Si consideramos un triángulo equilátero, en el que la altura es la unidad, la composición de un mineral determinado viene representada por un punto del triángulo en el que las distancias a cada lado son X, Y, Z. Cada punto del triángulo, corresponde a una composición distinta, aunque no necesariamente exista (Fig.8).



**Figura 8 .-** Diagrama de composición de los minerales ferromagnéticos de la familia de los óxidos de hierro y titanio. (Valencio, 1980).

Los minerales denominados titanomagnetitas y titanohematitas forman dos series. La primera está representada por puntos sobre la recta que une los minerales Ulvoespinela y Magnetita y los de la segunda sobre la que une la Ilmenita y la Hematita. Existen otras variedades pero generalmente no juegan un papel importante en el magnetismo remanente de las rocas.

Grupo del Corindón (óxidos de Fe romboédricos). En el grupo del corindón su unidad cristalográfica es romboédrica, la Hematita y la Ilmenita forman una serie de soluciones sólidas de los minerales romboédricos. En la Hematita todas las capas de cationes están hechas por iones de  $\text{Fe}^{3+}$  donde las capas de Ilmenita  $\text{Fe}^{2+}$  alternan con las capas de  $\text{Ti}^{4+}$  (Thompson y Olfield, 1986).

La Hematita es un óxido férrico ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), es un extremo de la serie ilmenohematita de solución sólida, es un material de comportamiento

fundamentalmente antiferromagnético imperfecto, debido a imperfecciones dentro de los latices cristalinos por impurezas o vacantes en la red cristalina. Estas imperfecciones producen una variabilidad en sus propiedades, como su temperatura de Curie de 680° C que llega a alcanzar valores de hasta 720°C. Presenta algunas propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente y cristaliza en el sistema romboédrico.

Los minerales de esta serie presentan una magnetización y susceptibilidad menor que la magnetita, pero sus fuerzas coercitivas y su anisotropía son mucho más altas. La ilmenita pura tiene menor susceptibilidad y es muy resistente al intemperismo, mientras que la hematita es también mucho más estable en condiciones de oxidación que la magnetita. La hematita ocurre como autigénica microcristalina recubriendo minerales; o como pseudomorfa de magnetitas (martita). La Especularita, forma masas y láminas de contornos hexagonales (anisotropía cristalina estrechamente relacionada con la forma) o hematita micácea, formando hojuelas parecidas a las micas.

La estructura de dominio de la hematita es fuertemente dependiente del tamaño y la forma; en granos equidimensionales, el tamaño de dominio es de 1 a 1.5  $\mu\text{m}$  y en granos elongados de 10 a 15  $\mu\text{m}$  o más. El comportamiento superparamagnético empieza a ser importante en granos  $< 0.3 \mu\text{m}$ . A diferencia de la magnetita, no se observa inversión de fábricas entre los granos SD (o PSD) y los MD.

### **Hidróxidos de hierro y oxihidróxidos**

**Goetita.** ( $\alpha\text{FeOOH}$ ) es el único hidróxido de Fe ferromagnético s./., los restantes son paramagnéticos, (Tabla 4). Es un antiferromagnético imperfecto debido a que uno de sus latices se encuentra por lo regular inclinado, su magnetización es mayor que la de la hematita pero menor que la de la magnetita, presenta una alta coercitividad comparable con la de la hematita. Es ortorrómbica de color marrón amarillento a rojizo. Ocurre principalmente en sedimentos no consolidados y se



deshidrata a hematita conforme el sedimento se litifica y luego a magnetita frecuentemente con pseudomorfos de su forma original. Es un mineral muy común típicamente formado como un producto de intemperismo en suelos y rocas, donde comúnmente aparece derivada de magnetita, pirita, carbonatos de Fe o por hidratación de la hematita. Es un óxido de hierro estable en suelos de climas húmedos. La mayoría de las Goetitas son antiferromagnéticas pero presentan espines no compensados, producidos por los iones de oxígeno libres. Algunas Goetitas son pobremente magnéticas, con una temperatura Néel de 120° C. En laboratorio su deshidratación para formar hematita a temperaturas entre 80 y 140° C no siempre se observa sino hasta temperaturas de 260 a 360° C y puede cambiar directamente a magnetita a temperaturas por arriba de 380° C (Thompson y Oldfield, 1986). Sus propiedades anisotrópicas no son muy bien comprendidas y existen evidencias de que la orientación de sus ejes anisotrópicos puede ser perpendicular a la esperada para una anisotropía de forma.

**Lepidocrosita.** ( $\gamma$ FeOOH) tiene un color marrón y una estructura ortorrómbica. Es menos común que la Goetita tiene una temperatura de Néel de -196 °C y no posee remanencia magnética a temperaturas normales. Al calentarse se rompe para formar Magemita a temperaturas entre 250 y 350 °C (Thompson y Oldfield, 1986).

**Limonita.** Es un término geológico de campo para los óxidos de hierro hidratados o pobremente cristalinos, de carácter amorfo. Consiste principalmente de Goetita, criptocristalina o lepidocrosita. Los edafólogos prefieren el término ferrihidrita (Thompson y Oldfield, 1986).

**Pirrotita (FeS) y los sulfuros de hierro** Los minerales magnéticos más importantes después de los óxidos de hierro son los sulfuros de hierro. El más magnético de estos sulfuros es la Pirrotita ( $\text{FeS}$  a  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), ferrimagnético con una estructura monoclinica y una composición aproximada de FeS. Estos siempre contienen menos hierro que el sugerido por su fórmula química, una composición natural común es  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . La mayoría de las pirrotitas naturales tienen



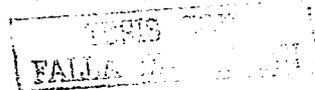
composiciones dentro del intervalo  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  a  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ . Los lugares desocupados en orden en estas estructuras de pirrotita, llevan al desequilibrio en los iones magnéticos en los sublátices paridos antiferromagnéticos resultando en momentos ferrimagnéticos. Presenta dos comportamientos magnéticos asociados a sus formas cristalinas:

Estructura hexagonal y comportamiento antiferromagnético, similarmente a la hematita.

Estructura monoclinica o pseudo hexagonal y comportamiento ferrimagnético.

Magnéticamente es más fuerte que la hematita. Ocurre preferentemente en rocas metamórficas y en volcánicas básicas (Ellwood y Crick, 1988). Sus formas de ocurrencia más común son como grano anhedral o en forma masiva con granos policristalinos, en cuyo caso muestra anisotropías similares a las de la magnetita. Es químicamente inestable al calentamiento, en el laboratorio a temperaturas cercanas a  $320^\circ\text{C}$ , se descompone a magnetita o a hematita, si es que hay suficiente oxígeno disponible. El  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  tiene una temperatura de Curie de  $320^\circ\text{C}$ , mientras que el  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  tiene una temperatura de Curie ligeramente menor a los  $290^\circ\text{C}$ , por la adición de impurezas tales como el níquel dentro del látice de la pirrotita lo que causa que la temperatura de Curie disminuya.

La **Greigita** ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) es otro sulfuro de Fe importante, puede ser considerada como el análogo azufrado de la magnetita por lo tanto, es altamente ferrimagnético. La presencia de hierro y azufre oxidados indica que la formación de greigita a partir de mackinawita requiere la presencia de un agente oxidante (e.g.,  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}^\circ$ , óxidos de Fe). Ha sido raramente encontrada en muestras naturales, presentándose solamente como un mineral autigénico en algunos sedimentos de aguas dulces en donde el sulfuro disuelto está ausente (depósitos orgánico-lacustres) y salobres en algunos marinos (sedimentos de marismas) en donde el exceso de Fe remueve el sulfuro en solución (Thompson y Olfield, 1986). Tiende a oxidarse al exponerse al aire. Sus propiedades son poco conocidas, aparentemente similares a las de la pirrotita y magnetita (Skinner *et al.*, 1964; Dekkers, 1988), su temperatura Curie es



de 350° C. Tiene una composición intermedia entre la Pirrotita y la Pirita (FeS<sub>2</sub>), esta última común y paramagnética.

**Tabla 4.** Susceptibilidad de masa temperatura de Curie para algunos minerales. Los valores son sólo indicativos, pues dependen también del tamaño del grano y su forma.

<b>Mineral</b>	<b>Susceptibilidad De masa <math>\chi(10^{-6} \text{ SI/kg})</math></b>	<b>Temp. Curie (° C)</b>
Magnetita $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	578	575
Magemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	500	350
Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25	680
Goetita $\alpha\text{-FeOOH}$	0.5 – 1.5	120 – 130
Pirrotita Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	0.1 – 20	320
Ilmenita FeTiO <sub>3</sub>	100 – 200	
Lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$	0.7	

**Otros minerales magnéticos.** Pocos minerales naturales son capaces de acarrear la remanencia magnética.

**Hierro.** El arquetipo ferromagneto, se encuentra ocasionalmente en muestras naturales, tiende a restringirse a muestras extraterrestres, tales como meteoritos o muestras lunares. El hierro siendo ferromagnético tiene una alta saturación de magnetización, una alta temperatura de Curie y puede acarrear un fuerte remanente de magnetización (Thompson y Oldfield, 1986).

**Minerales de ferromanganeso.** Algunos óxidos de ferromanganeso e hidróxidos pueden acarrear magnetización **remanente**. La Jacobsita sólida y sus series en solución, partes de Hausmanita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) son conocidos como ferrimagnéticos. La temperatura de Curie disminuye continuamente con el incremento de contenido de manganeso, donde la saturación de la magnetización da un valor máximo a la composición intermedia de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La Jacobsita es un mineral relativamente raro (Thompson y Oldfield, 1986).



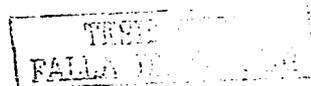
Los oxihidróxidos de manganeso tal como la Todorokita y la Birnesita son capaces de acarrear un remante, cuando han sido formados con un cristal bien desarrollado. Sin embargo, poco trabajo experimental o teórico ha sido realizado en estas propiedades magnéticas y no se han encontrado estos oxihidróxidos como acarreadores de remanentes. Los óxidos de ferromanganeso autígenicos y los hidróxidos forman costras o nódulos en ambientes acuáticos. Los oxihidróxidos ricos en manganeso cristalinos tienden a ser más abundantes en ambientes de mar profundo, mucho del material en depósitos lacustres son pobremente cristalinos o amorfos y es paramagnético no ferrimagnético (Thompson y Olfield, 1986).

#### **4.2.7. Minerales Paramagnéticos**

Son menos comprendidas las propiedades de los minerales paramagnéticos, la mayoría de ellos dan lugar bajo condiciones naturales (diagénesis, metamorfismo) a minerales ferromagnéticos (s.l.) autígenicos: hematita, maghemita, magnetita o goletita, donde las orientaciones cristalinas y formas con frecuencia imitan a la de los minerales reemplazados. Tal es el caso de algunas kaolinitas, sideritas, marcasitas, glauconitas, ankerita y otros. Bajo condiciones de oxidación en laboratorio también pueden favorecer cambios similares.

#### **4.2.8. Minerales Diamagnéticos**

Los minerales diamagnéticos más importantes son el cuarzo y la calcita, los feldespatos alcalinos y la materia orgánica como el carbón. Generalmente tienen suficientes impurezas paramagnéticas o ferromagnéticas como para que sus propiedades se oculten. Las propiedades diamagnéticas son significativas en una roca a partir de que los ferromagnéticos estén presentes en proporciones < 0.001% y los paramagnéticos < 10%, aunque para que realmente sus propiedades sean importantes no deben de tener ferromagnéticos y los paramagnéticos casi nulos < 1%. La fabrica de los diamagnéticos puede ser reproducida si es



reemplazada por introducción de minerales ferromagnéticos y paramagnéticos durante el metamorfismo o metasomatismo.

#### **4.2.9. Sedimentos**

Los sedimentos pueden presentar una fábrica primaria relacionada con los procesos de depositación de partículas en suspensión en medios subacuáticos, pero también puede ser adquirida, resaltada o modificada por los procesos inmediatamente posdeposicionales de compactación y diagénesis temprana.

## 5. -MATERIALES Y METODOS

### 5.1 ACTIVIDADES DE CAMPO

Se obtuvieron núcleos de sedimentos usando una draga Smith de 60 por 60 cm; la muestras fueron tomadas usando el B/O Justo Sierra de la UNAM, durante las campañas oceanográficas PROMEBIO III y IV, las cuales tuvieron lugar en abril del 2000 y en abril del 2001 respectivamente.

Durante la campaña de PROMEBIO III, se obtuvo un núcleo de 28 cm de largo, en la estación Coatzacoalcos 4 el cual a su vez, se submuestreó cada 2.5 cm para obtener la susceptibilidad magnética, el factor de diferencias de frecuencias y la Magnetización Remanente Natural (NRM) Posteriormente el núcleo se congelo para su traslado a las instalaciones del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) para procesarlo geoquímicamente.

Durante la campaña oceanográfica PROMEBIO IV, se obtuvieron 4 núcleos de 10 a 32 cm de longitud en las estaciones Coatzacoalcos, 1, 2, 3 y Grijalva (Tabla 5.1), los cuales se submuestrearon cada centímetro. Los núcleos fueron procesados geoquímicamente y se obtuvo la susceptibilidad magnética a altas y bajas frecuencias, el factor de diferencia de frecuencias y la Magnetización Remanente Natural (MNR).

Estación	Latitud Grados	Latitud Minutos	Longitud Grados	Longitud Minutos	Profundidad (m)	Temp.- (°C)
Coatzacoalcos 1	18	13,705	94	31,459	25	25
Coatzacoalcos 2	18	13,705	94	31,459	25	25
Coatzacoalcos 3	18	34,9650,	94	25,299	88	30
Coatzacoalcos 4	18	39.851	94	10.032	143	26
Grijalva-Usumacinta	18	42,35	92	40,169	14	26

Tabla 5.- - Localización de los núcleos y algunas características ambientales en el momento de la colecta

Cuatro núcleos más de sedimento fueron tomados simultáneamente del centro del muestreador, evitando el contacto con las paredes metálicas de la caja. Para esto se utilizaron tubos de policarbonato de 7.2 cm de diámetro interior y 60 cm de longitud. Los cuatro núcleos colectados en las estaciones Coatzacoalcos 1, 3, 4 3

y 75 tuvieron una longitud de 20, 22, 28 y 40 cm respectivamente. Fueron inmediatamente seccionados cada centímetro con una espátula de plástico y cada sección transferida a tubos de polipropileno para centrifuga de 50 mL de capacidad, mismos que fueron almacenados a  $-20^{\circ}$  C hasta su posterior análisis en el laboratorio.

## **5.2 ACTIVIDADES DE LABORATORIO**

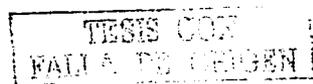
### **5.2.1 MÉTODOS ANALÍTICOS GEOQUÍMICOS**

Las muestras de sedimentos y agua intersticial fueron procesadas en las instalaciones y del IIO de la UABC. Los núcleos fueron seccionados a intervalos regulares (cada 2.5 cm, núcleo Coatzacoalcos 4 y cada cm el resto de los núcleos) en atmósfera inerte de nitrógeno para evitar la oxidación del Fe (II) y su posterior precipitación.

El material fue previamente lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada, y dejado durante 24 h en una solución de HCl al 10 %. Para posteriormente ser enjuagado tres veces con agua grado Milli-Q y dejado semicerrado para su secado a temperatura ambiente. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o superior. Las muestras colectadas de los núcleos en las estaciones (9, 21, 203 y 75) fueron utilizadas para todos los análisis. Para fines prácticos en este trabajo, todos los metales asociados a los sedimentos se denomina "metales traza" independientemente de su nivel de concentración. A cada muestra se le determinó el tamaño de grano, donde todas las concentraciones en los sedimentos se reportan sobre la base de peso seco, con un analizador de tamaño de partículas láser Horiba LA-910.

#### **5.2.1.1 Determinación de Fe en agua intersticial**

El agua intersticial se separo de la fase sólida (sedimentos) por medio de centrifugación a 4,900 rpm durante 30 min. Se utilizaron tubos sellados (para evitar la entrada de oxígeno) debidamente lavados con ácido. Una vez centrifugada el agua, fue succionada con una jeringa de plástico y filtrada a través de una membrana de 0.25  $\mu\text{m}$  de diámetro de esteres mixtos de celulosa (Membra-Fil) y 0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y fue acidificada para su posterior análisis de Fe, por medio del método de la ferrozina (Gibbs, 1979) el cual es específico para medir Fe (II).



### 5.2.1.2 Determinación de monosulfuros de Fe (AVS)

Para la determinación de AVS o monosulfuros, se utilizo la metodología propuesta por Cornwell y Morse (1987), misma que consiste en la utilización de 3 a 5 g de sedimento fresco y húmedo, que se colocaron inmediatamente después de ser pesados en un tubo de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad (tubo de reacción), el tubo fue tapado y purgado con nitrógeno durante media hora. La tapa del tubo consistió en 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 fluye el nitrógeno hacia el tubo de reacción, mientras que el segundo se utilizó para introducir 20 mL de HCl 1N desaireado, el cual fue inyectado a la muestra por medio de una jeringa de plástico de 50 mL de capacidad. El H<sub>2</sub>S producido por la descomposición de los AVS salio a través del tercer orificio y fue 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<sub>2</sub>S al precipitarlo como ZnS. La digestión de la muestra se realizó aproximadamente durante dos horas, durante las cuales se mantuvo la reacción en ambiente inerte. Terminada la digestión, el precipitado fue disuelto con 8 mL del reactivo de Cline (1969) el cual produjo la formación del azul de metileno, cuya concentración es directamente proporcional a la concentración del H<sub>2</sub>S. Posteriormente el volumen fue aforado a 100 mL, después se deajo reposar durante media hora, la concentración del H<sub>2</sub>S se determino 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 Sulfuro de Sodio (Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O). El límite de detección del método, de acuerdo a Cline (1969) es de 0.03 µM, equivalente a 3 nmol-AVS g<sup>-1</sup> 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.



### **5.2.1.3 Digestión total de metales en sedimentos**

La digestión total fue efectuada de acuerdo al método de Carignan y Tessier (1988), 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, redisuelta 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.

### **5.2.1.4 Normalización de metales totales.**

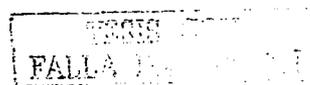
Como una aproximación para disminuir la variabilidad ocasionada por diferencias en el tamaño de grano o en el aporte de arcillas, se normalizaron las concentraciones de todos los metales totales con Al. Este elemento ha sido utilizado anteriormente como agente normalizador de concentraciones de metales en diversos tipos de sedimentos en el sur de California y Baja California Sur; (Chow et al., 1973; Huh et al., 1992). También se ha sugerido utilizar al Fe como agente normalizador pero, de acuerdo a Schiff y Weisberg (1999), existe una posible limitación para utilizar a este metal como elemento de referencia debido a su gran potencial de reducción en sedimentos anaeróbicos, como los que fueron encontrados en los sedimentos del núcleo bajo estudio.

### **5.2.1.5 Extracción de oxihidróxidos de Fe amorfos ( $Fe_{am}$ ) y Fe cristalinos ( $Fe_{cr}$ )**

La concentración de oxihidróxidos de Fe amorfos ( $Fe_{am}$ ) se determinó después de la extracción de 0.1 g de sedimento seco con 25 mL de oxalato de amonio 0.2 M en ácido oxálico 0.1 M a pH 2, ajustado con HCl concentrado (Canfield, 1989; con el volumen indicado por Chao y Zhou, (1983). La digestión fue hecha en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad, con agitación continua durante 2 h a temperatura ambiente y en la oscuridad. Dado que durante el secado del sedimento los AVS son oxidados y transformados a óxidos de Fe amorfos (Canfield, 1989), la concentración real de  $Fe_{am}$  se calculó sustrayendo la concentración de AVS ( $Fe_{AVS}$ ) al Fe extraído con el Oxalato ( $Fe_{oxa}$ ). La concentración de oxihidróxidos de Fe cristalinos ( $Fe_{cr}$ ) se determinó después de la extracción de 0.25 g de sedimento seco durante media hora con 10 mL de citrato de sodio 0.265 M en bicarbonato de sodio 0.111 M, a la cual se le agregaron 0.25 g de Ditionito de sodio un total de tres veces a intervalos de 10 min (Lord, 1982). La digestión fue hecha en tubos de centrifuga de plástico de 50 mL de capacidad, los cuales fueron agitados durante media hora en un baño termorregulado a 75°C. Esta digestión extrae tanto los Fe amorfos como los cristalinos, la concentración de  $Fe_{cr}$  es calculada sustrayendo la concentración de  $Fe_{oxa}$  al hierro extraído con el Ditionito ( $Fe_{dit}$ ).

### **5.2.1.6 Extracciones secuenciales en sedimentos (ácido clorhídrico, silicatos y pirita).**

Se realizó una extracción secuencial para obtener las fracciones operacionalmente definidas de ácido clorhídrico, silicatos, y pirita. Una descripción breve de este método 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 10 M (fracción silicatos), finalmente la disolución del residuo resultante (fracción pirita) con 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado durante una hora. La fracción de silicatos fue desechada en virtud de que los metales traza asociados con ella son esencialmente no reactivos hacia la formación de pirita durante la diagénesis temprana (Huerta-Díaz y Morse, 1990).

Los resultados de las fracciones de HCl y pirita para el Fe (Fe-HCl y Fe-pirita, respectivamente) se combinaron para calcular el grado de piritización (DOP) de los sedimentos (Berner, 1970). Con lo que se evaluó la cantidad de Fe presente como pirita, en relación con el llamado "Fe reactivo" (Fe-pirita + FeHCl), el cual puede ser definido de acuerdo a Canfield, (1989) como "la fracción del hierro en los sedimentos marinos que reacciona rápidamente con los sulfuros (como producto disimilatorio de la reducción de sulfato)".

#### 5.2.1.7. Grado de piritización y metales traza piritizados

Posteriormente se calculó el grado de piritización del Fe (DOP) mediante la siguiente ecuación:

$$DOP = \left[ \frac{Fe - pirita}{Fe - pirita + Fe - HCl} \right] \times 100$$

Después se obtuvo el grado de piritización de los metales traza (DTMP) mismo que se calculó como Huerta-Díaz, (1989).

$$DTMP = \left[ \frac{Me - pirita}{Me - pirita + Me - HCl} \right] \times 100$$

Se midieron las concentraciones de los metales (Al, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn) con un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) Termo Jarrell Ash modelo Smith Hieftje 12 con corrector de fondo. Se calculó el límite más bajo de



detección (LLD) para las fracciones HCl y pirita como tres veces la desviación estándar del estándar menos concentrado (Bruland et al., 1979).

### **5.3. MÉTODOS ANALÍTICOS MAGNÉTICOS**

Los sedimentos obtenidos durante las diferentes campañas se procesaron en el laboratorio de paleomagnetismo del Instituto de Geofísica de la UNAM, los cuales fueron submuestreados en cubos de 8 cm<sup>3</sup> para realizar las mediciones respectivas.

#### **5.3.1 Susceptibilidad Magnética**

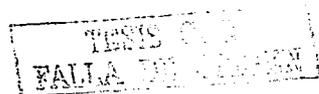
Las mediciones de susceptibilidad magnética, se realizaron en todos los núcleos, por medio de un susceptibilímetro Bartington modelo MS2, se obtuvo la susceptibilidad a baja (0.47 kHz) y alta (4.7 kHz) frecuencia de cada muestra, posteriormente estos valores fueron divididos entre la masa y se elaboraron gráficas contra la profundidad, para su posterior interpretación.

#### **5.3.2. Coeficiente de dependencia de la frecuencia**

Se calculó para cada muestra en los núcleos, el coeficiente de dependencia de la frecuencia con la siguiente ecuación

$$(Xf\% = 100 \cdot ((Xl - Xh) / Xl))$$

Con la que se obtiene la diferencia entre susceptibilidades (baja menos alta), normalizada por la baja, y se elaboraron las gráficas contra profundidad (Maher y Taylor 1988).



### **5.3.3. Magnetización Remanente Natural**

En los núcleos correspondientes a las estaciones Coatzacoalcos 1, 2, 3, 4 y Grijalva-Usumacinta se midió la Magnetización Remanente Natural (MRN) en un magnetómetro de giro MOLSPIN y se construyeron gráficas de MRN contra la profundidad.

## 6. RESULTADOS

### 6.1. Concentraciones de Fe en agua intersticial y AVS.

El análisis de hierro disuelto en el agua intersticial del núcleo Coatzacoalcos 1 (Fig. 6.1) muestra un intervalo en sus concentraciones de 0.03 a  $1.17 \mu\text{mol L}^{-1}$  alcanzando su valor máximo de  $1.17 \mu\text{mol L}^{-1}$ , en la profundidad de 5.5 cm, a partir de esta profundidad presenta máximos y mínimos relativos. En los resultados obtenidos en el núcleo Coatzacoalcos 3 (Fig. 6.1) se muestra un intervalo en las concentraciones de 0.07 a  $0.75 \mu\text{mol L}^{-1}$  y se localiza, el máximo absoluto ( $0.75 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) a los 5.5 cm, a partir de dicha profundidad decrece y aumenta en forma oscilatoria. Los dos perfiles muestran una tendencia a aumentar con la profundidad.

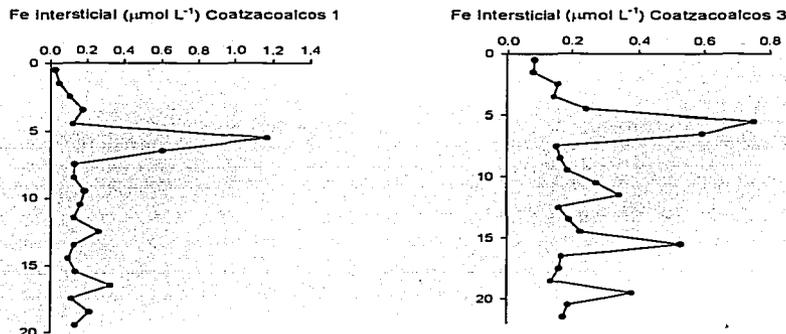


Fig. 6.1. Concentración de Fe disuelto en agua intersticial de los núcleos Coatzacoalcos 1 y 3 de sedimentos colectados en la desembocadura del Río Coatzacoalcos, Ver.

Por lo que se refiere a AVS en el núcleo Coatzacoalcos 1 (Fig. 6.2) el intervalo de concentraciones es de 0.022 a  $0.047 \mu\text{mol g}^{-1}$  y presenta su valor mínimo a 1 cm de profundidad mientras que se encuentra el máximo en el fondo del perfil. En el perfil de la estación Coatzacoalcos 3, el valor mínimo se localizó a los 17.5 cm y

fue de  $0.009 \mu\text{mol g}^{-1}$  y el máximo fue de  $0.029 \mu\text{mol g}^{-1}$  a los 9 cm. El núcleo de la estación Coatzacoalcos 1, presenta una tendencia a aumentar con la profundidad, contrariamente la estación Coatzacoalcos 3 la cual disminuye.

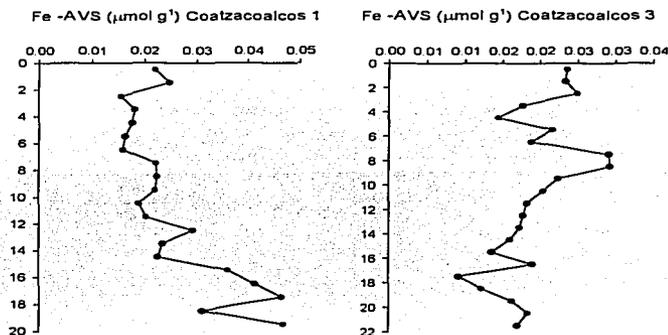


Fig. 6.2. Concentración de Sulfuros volátiles (AVS) de los núcleos Coatzacoalcos 1 y 3 de sedimentos colectados en la desembocadura del Río Coatzacoalcos, Ver.

## 6.2. Concentraciones de metales totales y normalizados con aluminio

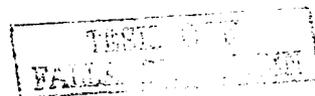
Los resultados para el Fe se presentan primero debido a su abundancia, actividad diagénética y por ser el elemento que controla generalmente la distribución de los elementos traza. Por lo que posteriormente se presentarán los resultados correspondientes a los otros metales.

Los valores promedio de las concentraciones de Fe total en los núcleos (Fig. 6.3), fueron de  $807 \pm 87 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Coatzacoalcos 1),  $716 \pm 60 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (Coatzacoalcos 3);  $145 \pm 24 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (Coatzacoalcos 4) y  $712 \pm 181 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Grijalva-Usumacinta) encontrándose el valor máximo en el núcleo Grijalva-Usumacinta ( $1437 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) y el mínimo en Coatzacoalcos 4 ( $79.92 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). Sin

embargo el promedio para todos los núcleos combinados fue de  $(586 \pm 286 \mu\text{mol g}^{-1})$ . En cuanto a tendencias se refiere, se observa, que las concentraciones de Fe total tendieron a disminuir conforme se alejan las estaciones de la costa y en la mayoría de los núcleos se observó una tendencia a disminuir con la profundidad.

Se normalizaron las concentraciones del Fe total con Al total (Fe/Al), con el propósito de evaluar la influencia de posibles variaciones en las tasas de depositación sedimentaria en la zona de estudio, para tratar de compensar el efecto mineralógico y la variabilidad granular de los metales traza en los sedimentos (Loring, 1991). El aluminio se seleccionó como normalizador, ya que, generalmente covaría en proporción a las concentraciones de ocurrencia natural de los metales a normalizar, es estable a influencias del ambiente sedimentario (reacciones redox, procesos de porción y no se ve afectado por los aportes antropogénicos, Schiff y Weisberg, 1999). También se puede observar que el valor de Fe/Al (razón molar) de 0.29 obtenido por Turekian y Wedepohl (1961) para la corteza terrestre, es mayor que el valor promedio de  $0.26 \pm .13$  ( $n=109$ ) obtenido en este estudio. Las principales diferencias entre los perfiles de Fe total y Fe normalizado se observan en los primeros centímetros en los núcleos Grijalva-Usumacinta y Coatzacoalcos 3, mientras que para Coatzacoalcos 1 y 4 se observaron comportamientos opuestos a partir de los 4cm.

En los niveles de Mn total (Fig. 6.4), correspondientes a la estación Coatzacoalcos 1, la cual es la más cercana a la desembocadura del Río Coatzacoalcos, se observan concentraciones con valores promedio de  $9.9 \pm 1.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una desviación estándar relativa (DER) del orden del 11.9% a lo largo del núcleo. Como en todos los casos la distribución vertical del manganeso total aparentemente no fue afectada por cambios en los aportes de arcillas o en el tamaño de grano, ya que fundamentalmente se observan las mismas tendencias en la distribución de metales una vez que éstos son normalizados con Al.



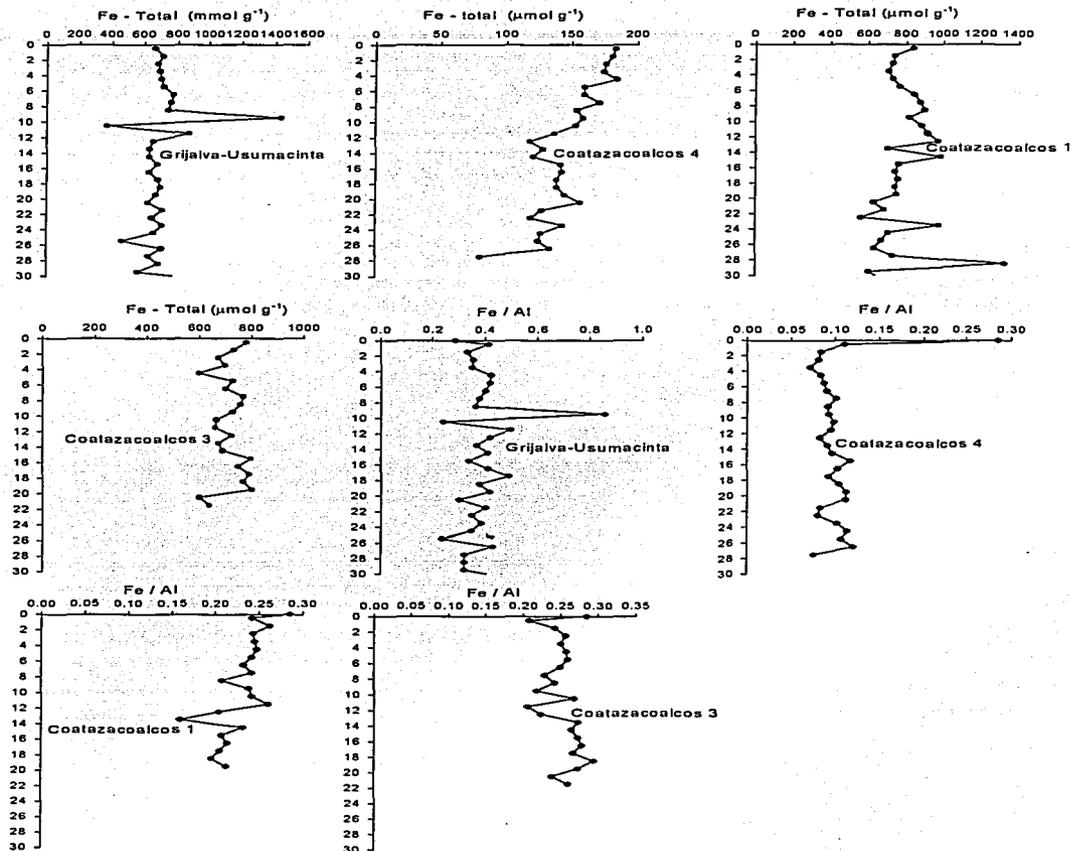
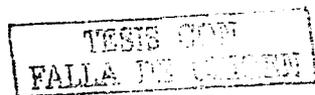


Fig. 6.3. Concentraciones de Fe total ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) y de Fe total normalizado con Al ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) en función de la profundidad, estaciones Coatzacoalcos 1, 3, 4 y Grijalva. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, son los valores de arcillas "promedio" propuestos por Turekian y Wedepohl (1961).

Para los niveles de Mn total (Fig. 6.4), correspondientes a la estación Coatzacoalcos 3, se muestran concentraciones que presentan valores promedio de  $9.3 \pm 1.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una desviación estándar relativa (DER) del orden del 12 % a lo largo del núcleo. La distribución vertical del manganeso total muestra cambios en la zona cercana a la interfase-agua.

Los niveles de Mn total (Fig. 6.4), de la estación Coatzacoalcos 4, correspondiente a la región más alejada a la desembocadura del Río Coatzacoalcos, muestran concentraciones promedio ( $\pm$  una desviación estándar) de  $5.2 \pm 0.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ , lo que indica que la concentración total promedio de este elemento tuvo una variabilidad en términos de la desviación estándar relativa (DER) del orden del 11 % a lo largo del núcleo. La distribución vertical del manganeso total aparentemente fue afectada por cambios en los aportes de arcillas o en el tamaño de grano, entre los 24-25 cm de profundidad.



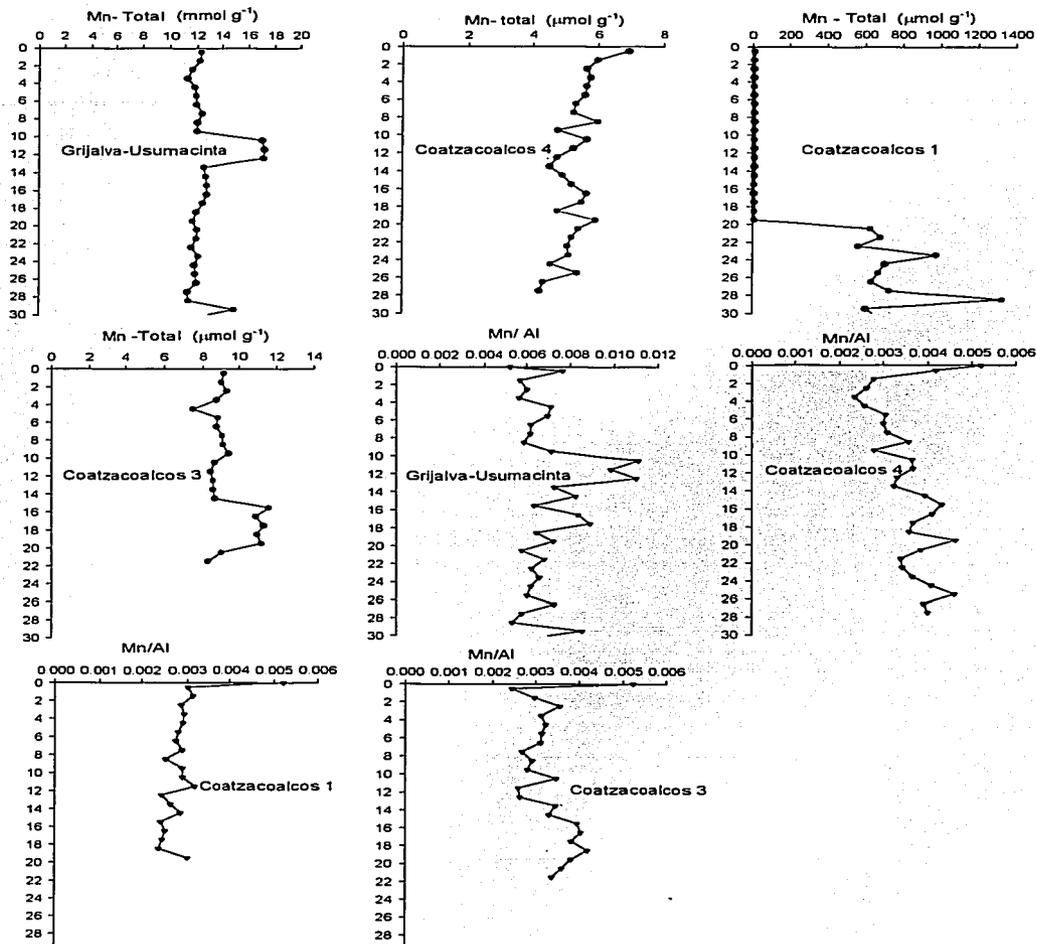
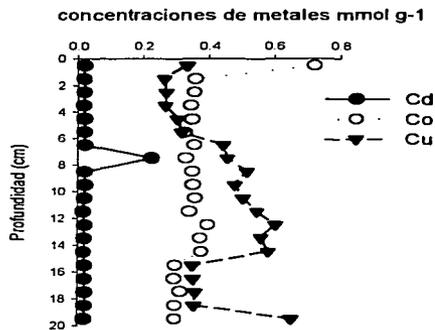


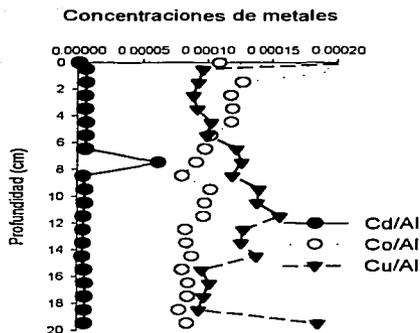
Fig. 6.4. Concentraciones de Mn total ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) y de Mn total normalizado con ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) en función de la profundidad, estaciones Coatzacoalcos 1, 3, 4 y Grijalva. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, son los valores de arcillas "promedio" propuestos por Turekian y Wedepohl (1961).



**Fig. 6.5.** Concentraciones de metales traza totales (Cd, Co y Cu)  $\mu\text{mol g}^{-1}$  en función de la profundidad Coatzacoalcos 1.

En la estación Grijalva-Usumacinta correspondiente a la desembocadura del sistema de ríos Grijalva-Usumacinta los niveles de Mn total (Fig. 6.4.), muestran concentraciones promedio ( $\pm$  una desviación estándar) de  $12 \pm 1.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ , lo que indica que la concentración total promedio de este elemento tuvo una variabilidad en términos de la desviación estándar relativa (DER) del orden del 13 % a lo largo del núcleo. La distribución vertical del manganeso total aparentemente no fue afectada por cambios en los aportes de arcillas o en el tamaño de grano, ya que fundamentalmente se observan las mismas tendencias en la distribución de metales una vez que éstos son normalizados con Al, excepto entre los 36-37 cm de profundidad.

En general, las concentraciones de metales traza (Me) normalizadas con Al (Figs. 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8.) sugieren que los aportes de arcillas o el tamaño de grano no afectaron las distribuciones verticales de estos elementos (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V y Zn), ya que los perfiles de Me/Al son similares a los mostrados por los metales totales correspondientes. En las Figs. 6.6 y 6.8 se incluyen los valores de referencia, normalizados, con Al (razón molar  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ), de concentraciones de arcillas promedio tomadas de la compilación de Turekian y Wedepohl (1961).



**Fig. 6.6.** Concentraciones de metales traza totales (Cd, Co y Cu) normalizados con Al (razón molar) en función de la profundidad Coatzacoalcos 1. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, son los valores de arcillas "promedio" propuestos por Turekian y Wedepohl (1961).

Los datos de referencia que fueron utilizados para este trabajo, ya que se aproximan al tipo de sedimento presente en la zona de estudio (anóxico y arcilloso) y muestran, como se puede observar en las Figs. 6.5. a 6.8, un aparente enriquecimiento en Cd, Pb y V en la Coatzacoalcos 1, región cercana a la desembocadura del Río Coatzacoalcos, a lo largo de todo el núcleo. En el caso de los metales Co, Ni y Zn, los valores superiores sólo se encuentran en sitios puntuales. Para el resto de los metales Cu, Fe, Mn, los valores de referencia se encuentran por arriba de los obtenidos en el núcleo sedimentario para esta estación.

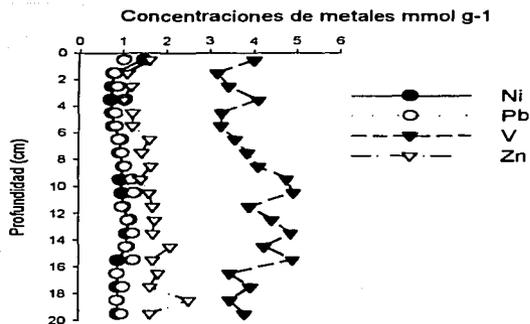


Fig. 6.7 Concentraciones de metales traza totales (Ni, Pb, V y Zn)  $\mu\text{mol g}^{-1}$  en función de la profundidad Coatzacoalcos 1.

El Cd fue el que mostró menor variabilidad con la profundidad ya que las concentraciones totales se mantienen constantes aumentando únicamente a los 7cm de profundidad, que es aquí donde alcanza su valor máximo (Fig. 6.5), todos los valores están por arriba del límite de detección. Las concentraciones promedio de este elemento son de  $0.03 \pm 0.02 \mu\text{mol/g}$ , con intervalos de concentración abarcando de 0.16 a  $0.23 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Co (Fig. 6.5) no mostró mucha variabilidad ( $0.36 \pm 0.09 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), sus concentraciones van de 0.30 a  $0.72 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Para el Cu se observó una mayor variabilidad en sus concentraciones totales aumentando con la profundidad hasta los 14 cm donde disminuye y se mantiene constante para finalmente volver a aumentar (Fig. 6.5); su valor promedio fue de  $0.43 \pm 0.12 \mu\text{mol g}^{-1}$ , mostrando un intervalo de valores que abarcó de 0.26 a  $0.65 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Las concentraciones de Ni total se mantuvieron relativamente constantes a lo largo del núcleo ( $0.95 \pm 0.17 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), con una DER fue de únicamente el 18 %; los intervalos de concentración observados abarcaron de 0.74 a  $1.47 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Por otro lado, las concentraciones de este elemento mostraron un gradual descenso

en el primer centímetro y a partir de esta profundidad se pueden observar ligeras oscilaciones con una tendencia a disminuir con la profundidad (Fig. 6.7).

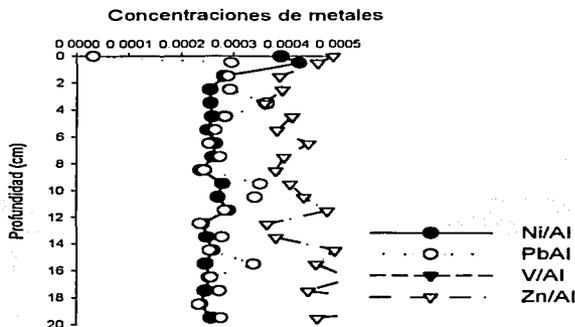


Fig. 6.8. Concentraciones de metales traza totales (Ni, Pb V y Zn) y normalizados con Al (razón molar) en función de la profundidad Coatzacoalcos 1. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, son los valores de arcillas "promedio" propuestas por Turekian y Wedepohl (1961).

El Pb total (Fig. 6.7), mostró valores relativamente constantes con suaves aumentos y disminuciones a lo largo del todo el núcleo. Los valores promedio de este metal fueron  $1.01 \pm 0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER de 14 % y un intervalo de valores de 0.82 a  $1.25 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Las concentraciones de V a lo largo del núcleo tienden a aumentar con la profundidad (Fig. 6.7) y muestran la variabilidad más elevada con concentraciones promedio de  $3.98 \pm 0.57$ , una DER de 14.3% y un intervalo de valores de 3.17 a  $4.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Zn tiende a aumentar a lo largo del núcleo con la profundidad (Fig. 6.7), con concentraciones promedio de  $1.6 \pm 0.35$ , una DER de 22% y un intervalo de valores de 1.04 a  $2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ . De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $\text{Cd} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{V} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ .

Pruebas paramétricas de correlación Pearson aplicado a los valores de metales totales analizados (Tabla 6.1) indica la presencia de correlaciones significativas entre 11 pares de elementos, con 6 de ellas altamente significativas ( $n = 20$ ;  $p \leq 0.001$ ).

**Tabla 6.1.** Tabla de resultados de la correlación de Pearson para las concentraciones de metales totales del núcleo de la estación Coatzacoalcos 1 ( $n = 20$ ).

Profundidad	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Al	1									0.73
Cd		1			0.74		0.79			
Co			1							
Cu				1			0.78			
Fe					1		0.89			
Mn						1	0.74			
Ni							1	0.71		
Pb								1		
V									1	
Zn										1

En general, en la estación Coatzacoalcos 3 los resultados de metales totales para las concentraciones de metales traza (Me) normalizadas con Al (Figs. 6.9., 6.10., 6.11. y 6.12.) sugieren los aportes de arcillas o el tamaño de grano no afectaron las distribuciones verticales de estos elementos (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V y Zn), ya que los perfiles de valores normalizados con aluminio (Me/Al) son similares a los mostrados por los metales totales correspondientes. También en las Figs. 6.12 y 6.14 se incluyen los valores de referencia, normalizados con Al (razón molar).

Como se puede observar en las Figs. 6.9 a 6.12, aparentemente hay un enriquecimiento de Cd, Pb y V, principalmente dentro de los metales medidos en la zona de influencia del Río Coatzacoalcos, ya que los valores de referencia estuvieron por debajo de los niveles obtenidos para esta región, excepto en los casos del Co, Fe, Mn, Ni y Zn. Mientras que en el caso de Cu solo en las profundidades de 11 al 13 cm se encontraron valores por arriba de los de referencia.

Las concentraciones totales de Cd se mantuvieron constantes a lo largo de la columna sedimentaria y por encima de los valores de referencia (Fig. 6.9). Las concentraciones promedio de este elemento a lo largo del núcleo fueron de  $0.2 \pm 0.005 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER 27.8% con intervalos de concentración abarcando de 0.00 a  $0.025 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Co (Fig. 6.9) no mostró mucha variabilidad en sus concentraciones totales ( $0.25 \pm 0.07 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), con DER 28% con intervalos en su concentración que van de 0.19 a  $0.54 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Un comportamiento similar al del Co fue observado para el Cu ( $0.38 \pm 0.09 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), DER 25% el cual exhibió relativamente poca variabilidad con la profundidad (intervalo de concentraciones de 0.28 a  $0.62 \mu\text{mol g}^{-1}$ , y con pequeños máximos y mínimos subsuperficiales a lo largo del núcleo (Fig. 6.9).

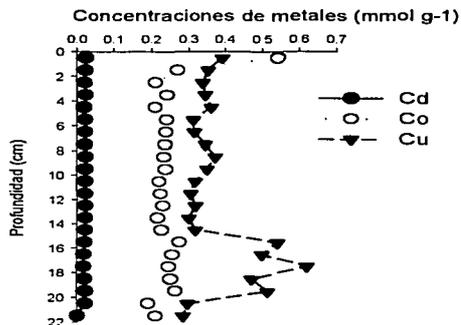
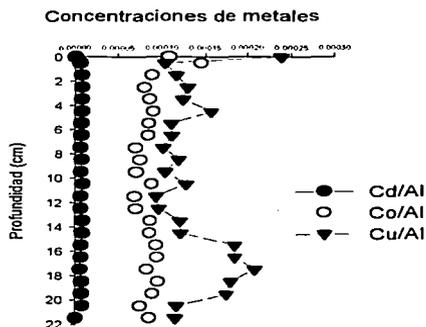


Fig. 6.9. Concentraciones de metales traza totales (Cd, Co y Cu) en función de la profundidad, Coatzacoalcos 3.

Para el Ni se observó un poco más de variabilidad en sus concentraciones totales con la profundidad, observándose también pequeños máximos y mínimos subsuperficiales a diversas profundidades (Fig. 6.11); su valor promedio fue de  $0.77 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 3.4% mostrando un intervalo de valores que abarcó de 0.73 a  $0.83 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Pb total elemento que presentó la menor

variabilidad a lo largo del núcleo ( $0.84 \pm 0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), ya que su DER fue de únicamente el 16%; los intervalos de concentración observados a lo largo del núcleo abarcaron de 0.64 a  $1.11 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Por otro lado, las concentraciones de este elemento mostraron un gradual descenso hasta los 29 cm de profundidad, después de los cuales las concentraciones comenzaron a aumentar hasta alcanzar valores ligeramente por arriba de los medidos cerca de la interfase sedimento-agua (Fig.6.11).



**Fig. 6.10.** Concentraciones de metales traza totales (Cd, Co y Cu) normalizados con Al (razón molar) en función de la profundidad, Coatzacoalcos 3. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, y corresponden los valores de arcillas "promedio" propuestas por Turekian y Wedepohl (1961).

El V total (Fig. 6.11) mostró valores elevados cerca de la interfase sedimento-agua, en la parte media (11-12 cm), y en las partes más profundas del sedimento (35-36 cm). Los valores promedio de este metal fueron  $3.18 \pm 0.55 \mu\text{mol/g}$ , con una DER de 17% y un intervalo de valores de 2.35 a  $4.29 \mu\text{mol/g}$ . El Zn fue el elemento que mostró la variabilidad más elevada a lo largo del núcleo (Fig. 6.11), con concentraciones promedio de  $1.36 \pm 0.17$  una DER de 13% y un intervalo de valores de 1.10 a  $1.83 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Asimismo se pueden observar alrededor de tres máximos subsuperficiales en su perfil de concentración, los 14-15 cm, 19-20 cm, y 36-37 cm de profundidad. De acuerdo con los promedios y desviaciones estándar



obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia es  $Cd < Co < Cu < Ni < Pb < Zn < V < Mn < Fe < Al$ .

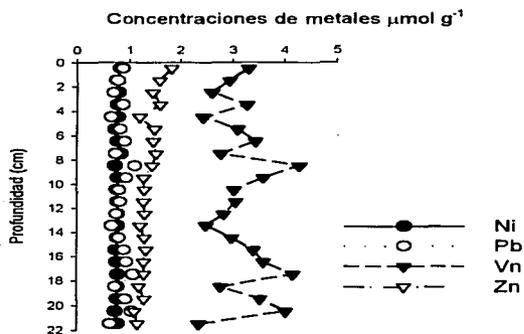


Fig. 6.11. Concentraciones de metales traza totales (Ni, Pb, V y Zn) en función de la profundidad, Coatzacoalcos 3.

### Concentraciones de metales

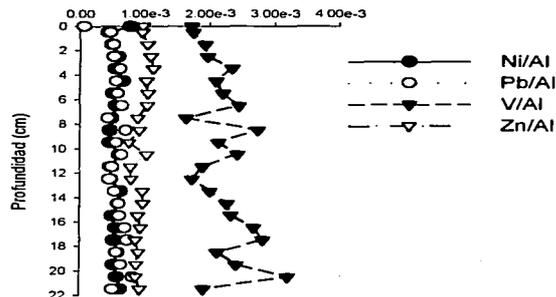


Fig. 6.12. Concentraciones de metales traza totales (Ni, Pb, V y Zn) en función de la profundidad, Coatzacoalcos 3. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, corresponden a los valores de arcillas "promedio" propuestas por Turekian y Wedepohl (1961).

Un análisis estadístico de correlación de Pearson aplicado a todos los metales totales analizados (Tabla 6.2) indica la presencia de correlaciones significativas entre 11 pares de elementos, con 5 de ellas altamente significativas ( $n = 22$ ;  $p \leq 0.001$ ).

Tabla 6.2. Resultados de la correlación de Pearson para las concentraciones de metales totales del núcleo de la Coatzacoalcos 3 ( $n = 22$ ). Los valores en negrilla representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

	Profundidad	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Profundidad	1										<b>-0.79</b>
Al		1									
Cd			1								
Co				1							<b>0.69</b>
Cu					1	<b>0.70</b>	<b>0.90</b>				
Fe						1	<b>0.75</b>				
Mn							1				
Ni								1			
Pb									1		
V										1	
Zn											1

Al igual que en los núcleos anteriores en estación Coatzacoalcos 4 las concentraciones de metales traza (Me) normalizadas con Al (Figs. 6.13 y 6.16) sugieren que los aportes de arcillas o el tamaño de grano no afectaron las distribuciones verticales de estos elementos (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V y Zn), ya que los perfiles de Me/Al son similares a los mostrados por los metales totales correspondientes. También en las Figs. 6.13. y 6.16. se incluyen los valores de referencia, normalizados con Al (razón molar) de las concentraciones de arcillas "promedio" tomadas de la compilación de Turekian y Wedepohl (1961). Al igual que en las estaciones anteriores estos sedimentos fueron utilizados como referencia ya que se aproximan al tipo de sedimento de la presente estación (anóxico y arcilloso). Como se puede observar en las Figs. 6.13 a 6.16. Aparentemente hay un enriquecimiento en la mayoría de los metales medidos en la zona de influencia del Río Coatzacoalcos, a lo largo de todo el núcleo, ya que los valores de referencia generalmente estuvieron por debajo de los niveles obtenidos para esta estación, excepto en el caso del Cu y Co que se encontraron por arriba de los valores determinados en el núcleo sedimentario (Fig. 6.13), mientras que para Cd y Pb todos los valores obtenidos a lo largo del núcleo de esta región se encontraron por encima de los valores de referencia. En los casos del Ni, Pb, V y Zn las concentraciones se incrementan con la profundidad a partir de los cms. 7.0, 8.0 y 23.5 respectivamente para cada metal en comparación a los valores de referencia (Fig. 6.16).

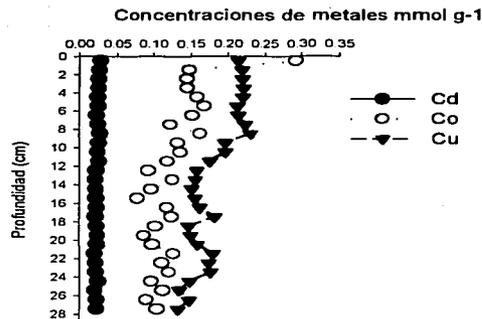
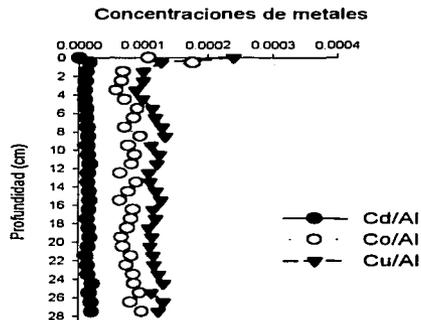


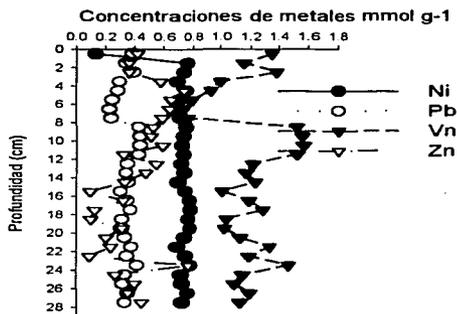
Fig. 6.13. Concentraciones de metales traza totales (Cd, Co y Cu) en función de la profundidad, Coatzacoalcos 4.

Las concentraciones totales de Cd se mantuvieron constantes con la profundidad presentando su valor máximo 0.028 en la interfase sedimento-agua (Fig. 6.13.). Las concentraciones promedio ( $\pm$  una desviación estándar) de este elemento a lo largo del núcleo fueron de  $0.02 \pm 0.00 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con intervalos de concentración abarcando de 0.019 a  $0.027 \mu\text{mol g}^{-1}$ , y es el elemento que mostró menos variabilidad con una DER del 9.2%. El Co (Fig. 6.13) no mostró mucha variabilidad a lo largo del núcleo con concentraciones totales de  $0.13 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con intervalos en su concentración que van de 0.08 a  $0.29 \mu\text{mol g}^{-1}$  y una DER de 32%. Para el Cu se observó un poco más de variabilidad en sus concentraciones totales con la profundidad, observándose también pequeños máximos y mínimos a diversas profundidades (Fig. 6.13). Su valor promedio fue de  $0.18 \pm 0.031 \mu\text{mol g}^{-1}$  mostrando un intervalo de valores que abarcó de 0.133 a  $0.23 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER de 17%. El Ni total fue el elemento que presentó de las menores variabilidades a lo largo del núcleo ( $0.71 \pm 0.12 \mu\text{mol/g}$ ), ya que su DER fue de únicamente el 16%; los intervalos de concentración observados a lo largo del núcleo abarcaron de 0.13 a  $0.78 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

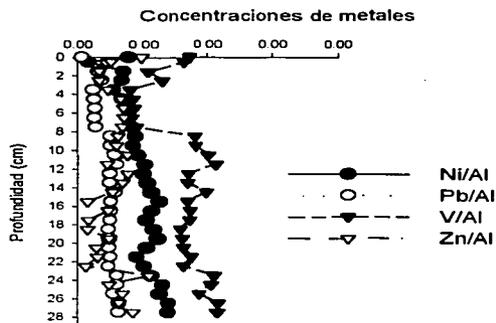


**Fig. 6.14.** Concentraciones de metales traza totales (Cd, Co y Cu) y normalizados con Al (razón molar) en función de la profundidad, Coatzacoalcos 4. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, son los valores de arcillas "promedio" (Turekian y Wedepohl, 1961).

Por otro lado, las concentraciones de este elemento se mantuvieron constantes con la profundidad (Fig. 6.15). El Pb total (Fig. 6.15) mantiene los valores constantes con la profundidad, teniendo pequeños máximos y mínimos. Los valores promedio de este metal fueron  $0.35 \pm 0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER de  $17\% \pm$  y un intervalo de valores de  $0.135$  a  $0.423 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El V mosto una variabilidad baja a lo largo del núcleo (Fig. 6.15) con concentraciones promedio de  $1.18 \pm 1.23$ , una DER de  $20\%$  y un intervalo de valores de  $0.$  a  $1.57 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Zn fue del elemento que mostró la variabilidad más elevada a lo largo del núcleo (Fig. 6.15), con concentraciones promedio de  $0.41 \pm 0.19$ , una DER de  $47\%$  y un intervalo de valores de  $0.09$  a  $0.76 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Asimismo se pueden observar alrededor de los primeros 8 cm una tendencia a disminuir para luego mantenerse con pequeños máximos y mínimos a lo largo del núcleo. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia es  $\text{Cd} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{V} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ .



**Fig. 6.15.** Concentraciones de metales traza totales (Ni, Pb, V y Zn) en función de la profundidad, Coatzacoalcos 4.



**Fig. 6.16.** Concentraciones de metales traza totales (Ni, Pb, Zn) y normalizados con Al (razón molar) en función de la profundidad, Coatzacoalcos 4. Los símbolos grandes en el nivel cero se incluyen como referencia, son los valores de arcillas "promedio" (Turekian y Wedepohl, 1961).

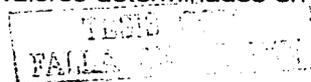
COATZACOALCOS  
 FALLA DE VAREEN

Un análisis estadístico de correlación de Pearson aplicado a todos los metales totales analizados (Tabla 6.3.) Indica la presencia de correlaciones significativas entre 11 pares de elementos, con 18 de ellas altamente significativas ( $n = 28$ ;  $p \leq 0.001$ ). 6.3)

**Tabla 6.3.** Resultados de la correlación de Pearson para las concentraciones de metales totales del núcleo de la estación Coatzacoalcos 4. Los valores en negrillas representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

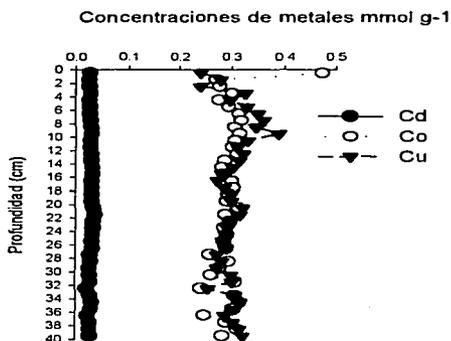
	Profundidad	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Profundidad	1										
Al		1									
Cd			1		<b>0.87</b>	<b>0.79</b>					
Co				1	<b>0.66</b>	<b>0.66</b>					
Cu					1	<b>0.67</b>	<b>0.60</b>	<b>0.70</b>	<b>-0.81</b>		
Fe						1	<b>0.62</b>				
Mn							1				
Ni								1			
Pb									1		
V										1	
Zn											1

En el núcleo de la estación Grijalva-Usumacinta, correspondiente a la Desembocadura del Sistema de Ríos Grijalva-Usumacinta, las concentraciones de metales traza (Me) normalizadas con Al (Figs. 6.17 y 6.20) sugieren que los aportes de arcillas o el tamaño de grano no afectaron las distribuciones verticales de estos elementos (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V y Zn), ya que los perfiles de Me/Al son similares a los mostrados por los metales totales correspondientes. También en las Figs. 6.17 y 6.20 se incluyen los valores de referencia, normalizados con Al (razón molar) de las concentraciones de arcillas "promedio" tomadas de la compilación de Turekian y Wedepohl (1961). Al igual que en las estaciones anteriores estos sedimentos fueron utilizados como referencia ya que se aproximan al tipo de sedimento de la presente estación (anóxico y arcilloso) Como se puede observar en las Figs 6.17 a 6.20 aparentemente hay un enriquecimiento en la mayoría de los siguientes metales Cd, Co, Pb, Zn, a lo largo de todo el núcleo, ya que los valores de referencia generalmente estuvieron por debajo de los niveles obtenidos para esta estación excepto en el caso del Cu que sólo a el cm 36 de profundidad se encontraron por arriba de los valores determinados en el



núcleo sedimentario (Fig. 6.17), mientras que para Ni y V en sitios puntuales los valores obtenidos a lo largo del núcleo de esta región se encontraron por encima de los valores de referencia

Las concentraciones totales de Cd no mostraron mucha variabilidad ya que su DER es de 11% y se mantienen constantes con la profundidad teniendo pequeños máximos y mínimos a lo largo de la columna sedimentaria (Fig. 6.17). Las concentraciones promedio ( $\pm$  una desviación estándar) de este elemento a lo largo del núcleo fueron de  $0.03 \pm 0.00 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con intervalos de concentración abarcando de  $0.21$  a  $0.37 \mu\text{mol g}^{-1}$ .



**Fig. 6.17.** Concentraciones de metales traza totales (Cd, Co y Cu) en función de la profundidad, Grijalva-Usumacinta. Todos los valores se encuentran por encima del límite de detección.

El Co (Fig. 6.17) no mostró mucha variabilidad en sus concentraciones totales ( $0.30 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), en la interfase sedimento-agua se encontró el valor más elevado, a partir del cual se mantiene más o menos constante con pequeñas variaciones de máximos y mínimo, con intervalos en su concentración que van de  $0.24$  a  $0.47 \mu\text{mol g}^{-1}$ , y con una DER 12%, que es de las menores obtenidos. El Cu ( $0.30 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), también exhibió relativamente poca variabilidad con la

profundidad (intervalo de concentraciones de 0.24 a 0.39  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ), con pequeños máximos y mínimos a lo largo de la columna sedimentaria (Fig. 6.17) y con una DER del 10%. Para el Ni igualmente se observó en la interfase sedimento-agua un aumento en la concentración hasta la profundidad de 1.5 cm a partir de la cual disminuye para mantenerse más o menos constante, observándose también pequeños máximos y mínimos a diversas profundidades (Fig. 6.19); su valor promedio fue de  $0.83 \pm 0.17 \mu\text{mol g}^{-1}$ , mostrando un intervalo de valores que abarcó de 0.68 a 1.86  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 21%. El Pb total fue el elemento que presentó la menor variabilidad a lo largo del núcleo ( $0.42 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), ya que su DER fue de únicamente 7%; los intervalos de concentración observados a lo largo del núcleo abarcaron de 0.35 a 0.48  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (Fig. 6.19). El V total (Fig. 6.19) mostró valores más o menos constantes a lo largo de la columna sedimentaria, presentando al igual que en los casos anteriores mínimos y máximos, aunque estos más pronunciados. Los valores promedio de este metal fueron  $1.48 \pm 0.12 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER de 8% y un intervalo de valores de 1.193 a 1.709  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El Zn fue del elemento que mostró la variabilidad más elevada a lo largo del núcleo (Fig. 6.19), con concentraciones promedio de  $1.26 \pm 0.31$ , una DER de 25% y un rango de valores de 1.3 a 4.2  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . Asimismo, se pueden observar que en los primeros 13 cms se encuentran las mayores concentraciones a partir de los 13 cm se nota una marcada disminución de este elemento presentando máximos y mínimos muy amplios y en los 29 cm de profundidad se observa un máximo similar al de los primeros centímetros. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia es  $\text{Cd} < \text{Co} \approx \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{V} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ .

Concentraciones de metales

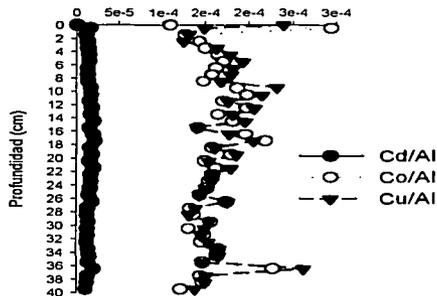


Fig. 6.18. Concentraciones de metales traza totales (Cd, Co y Cu) normalizados con Al (razón molar) en función de la profundidad. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, son los valores de arcillas "promedio" (Turekian y Wedepohl, 1961).

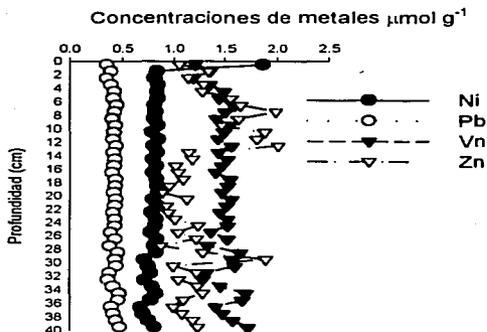
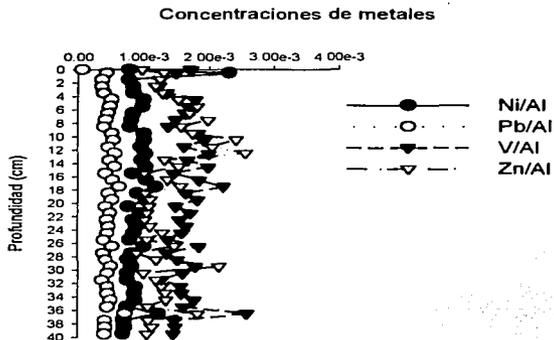


Fig. 6.19. Concentraciones de metales traza totales (Ni, Pb, V y Zn) en función de la profundidad, Grijalva-Usumacinta.

TESIS CON  
FALLA DE CUBRIMIENTO



**Fig. 6.20.** Concentraciones de metales traza totales (Ni, Pb, Zn) y normalizados con Al (razón molar) en función de la profundidad, Grijalva-Usumacinta. Los símbolos en el nivel cero se incluyen como referencia, son los valores de arcillas "promedio" (Turekian y Wedepohl, 1961).

Un análisis estadístico de correlación de Pearson aplicado a todos los metales totales analizados (Tabla 6.4) indica la presencia de correlaciones significativas entre 11 pares de elementos, con 3 de ellas altamente significativas ( $n = 40$ ;  $P \leq 0.001$ ).

**Tabla 6.4.** Resultados de la correlación de Pearson para las concentraciones de metales totales del núcleo de la Grijalva-Usumacinta ( $n = 40$ ). Los valores en negrilla representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

	Profundidad	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Profundidad	1										
Al		1									
Cd			1								
Co				1							
Cu					1			<b>0.87</b>			
Fe						1					<b>0.51</b>
Mn							1				<b>0.68</b>
Ni								1			
Pb									1	1	
V										1	
Zn											1

### 6.3. Concentraciones de metales en las fracciones HCl y pirita

En la estación Coatzacoalcos 1, las concentraciones de Fe en la fracción HCl (Fe-HCl; Fig. 6.21) mostraron una tendencia a disminuir con la profundidad, hasta los 8 cm, a partir del cual se presentan máximos y mínimos y alcanzo su valor máximo entre los 19 y 20 cm. Las concentraciones de este elemento abarcaron un intervalo de 62 a 317  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , con concentraciones promedio de  $134 \pm 70 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER = 52%). Las concentraciones de Cd-HCl en función de la profundidad fueron relativamente variables (DER = 27%), aunque sus niveles en general se mantuvieron alrededor de un valor promedio de  $0.003 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con un intervalo de valores localizado entre los 0.00 a  $0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Fig. 6.22). Las concentraciones de Co-HCl (Fig. 6.22), aunque variables (DER = 25%) se mantuvieron aumentaron con la profundidad donde obtuvieron su valor máximo. El Cu-HCl mostró concentraciones variables con la profundidad, con valores promedio de  $0.17 \pm 0.07$  (DER = 41%) y un intervalo de concentraciones abarcando de 0.06 a  $0.32 \mu\text{mol g}^{-1}$ ; este último valor corresponde al máximo localizado al final del núcleo (Fig. 6.22). El Mn en la fracción HCl (Fig. 6.23) presentó su concentración máxima en la parte inferior del núcleo, los valores mínimos se localizaron en general en la parte superior del mismo; la concentración promedio de este metal fue de  $8.09 \pm 2.35 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER = 29%). El perfil de Ni-HCl vs. la profundidad (Fig. 6.24) muestra valores que se mantuvieron en alrededor de  $0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$  a lo largo de la columna sedimentaria, sin embargo, siempre aumentaron gradualmente. El promedio de concentración para este metal fue de  $0.14 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER = 27%), con valores a lo largo del núcleo en el intervalo de 0.08 a  $0.25 \mu\text{mol g}^{-1}$

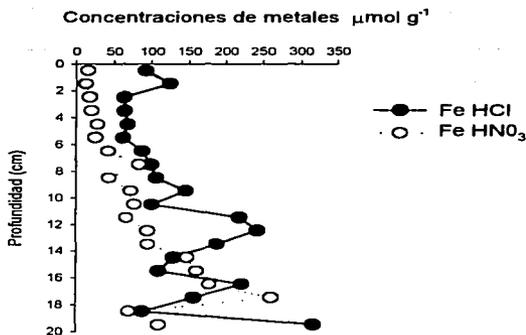


Fig. 6.21. Concentraciones de Fe-HCl y Fe-pirita en función de la profundidad, Coatzacoalcos 1.

El perfil del Pb-HCl (Fig. 6.23) muestra un aumento gradual en sus concentraciones a lo largo del núcleo. El promedio de concentraciones para este metal fue de  $0.06 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER = 34%), con un intervalo de concentraciones de 0.03 a  $0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El V-HCl (Fig. 6.23) muestra un máximo ( $0.75 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) a los 9-11 cm de profundidad, con valores mínimos cerca de la interfase sedimento-agua ( $0.24 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), y valores promedio de  $0.46 \pm 0.18 \mu\text{mol/g}$ . (DER = 38%) y un intervalo de concentraciones de 0.024 a  $0.75 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Zn-HCl (Fig. 6.23) presenta concentraciones que aumentan con la profundidad, con valores promedio de  $0.56 \pm 0.22 \mu\text{mol g}^{-1}$ . (DER = 40%) y un intervalo de concentraciones del orden de 0.30 a  $1.33 \mu\text{mol g}^{-1}$ . De acuerdo con los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de los elementos es  $\text{Cd} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ .

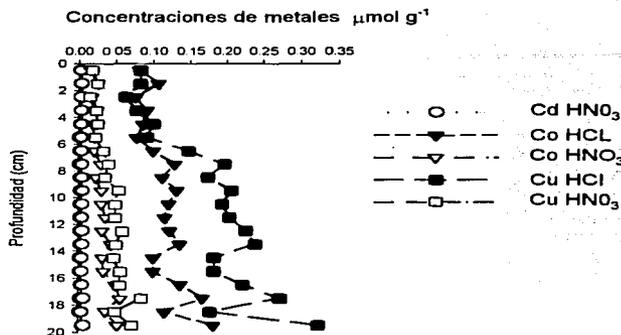


Fig. 6.22. Concentraciones de metales traza (Cd, Co y Cu) en la fracción -HCl y en la fracción pirita en función de la profundidad, Coatzacoalcos 1.

Para el caso de los metales asociados a la fracción HCl se encontraron únicamente 10 pares de elementos que mostraron 34 correlaciones significativas ( $p \leq 0.001$ ), como se puede ver en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Resultados de la correlación de Pearson para las concentraciones de metales asociados a la fracción HCl del núcleo de la Coatzacoalcos 1 ( $n = 20$ ). Los valores en negrilla representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

Profundidad	Profundidad	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Profundidad	1	0.71	0.73	0.87		0.74	0.77	0.83		
Al		1	0.84	0.88	0.90	0.85	0.90	0.89		0.91
Co			1	0.92	0.77	0.97	0.98	0.97		0.84
Cu				1	0.80	0.92	0.95	0.98		0.82
Fe					1	0.81	0.81	0.82		0.82
Mn						1	0.96	0.95		0.82
Ni							1	0.98		0.90
Pb								1		0.85
V									1	
Zn										1

El Fe-pirita (Fig. 6.21) en la estación Coatzacoalcos 1, presentó una tendencia a aumentar con la profundidad, con concentraciones promedio de  $81 \pm 65 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER del 80% con un intervalo de concentraciones de 12.23 a  $262 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Cd-pirita (Fig. 6.21) abarcó un intervalo de concentraciones de 0.002 a 0.007

$\mu\text{mol g}^{-1}$ , con concentraciones promedio de  $0.004 \pm 0.001 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una DER 27%. El Co-pirita (Fig. 6.22) presento un ligero incremento con la profundidad, con concentraciones promedio de  $0.03 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER 38% y un intervalo de concentraciones de  $0.02$  a  $0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil de Cu fracción pirita (Fig. 6.22) presento una tendencia general de aumentar con la profundidad, con máximos y mínimos a lo largo de todo el perfil registrando su valor máximo entre los 19 y 20 cm. Las concentraciones promedio para el Cu-pirita son de  $0.04 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 43% y un intervalo de concentraciones de  $0.01$  a  $0.08 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Mn-pirita (Fig. 6.23) presentó un promedio de concentraciones de  $0.09 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER de 27% con un intervalo de concentraciones de  $0.05$  a  $0.13 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

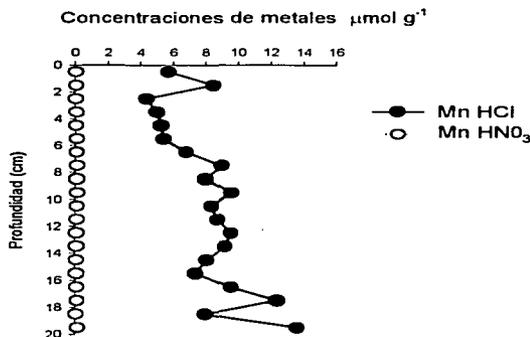
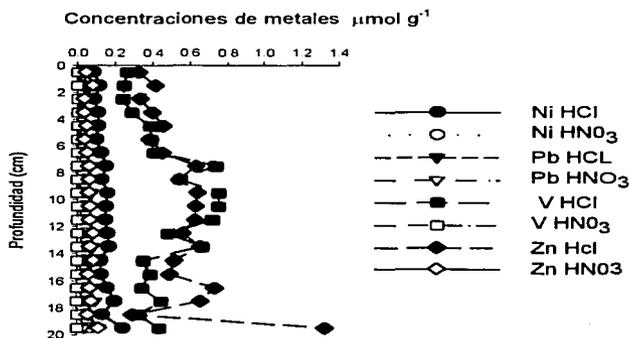


Fig. 6.23. Concentraciones de Mn-HCl y Mn-pirita en función de la profundidad, Coatzacoalcos 1.

El perfil de níquel-pirita (Fig. 6.24) presento una ligera tendencia a aumentar con la profundidad con concentraciones promedio de  $0.04 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , una DER 36% y un intervalo de concentraciones de  $0.02$  a  $0.07 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Pb-pirita también presenta una tendencia ligera a aumentar con la profundidad siendo su concentración promedio de  $0.02 \pm 0.006 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una DER 30% y un intervalo de concentraciones de  $0.01$  a  $0.38 \mu\text{mol g}^{-1}$ . En el caso del V-pirita todos los

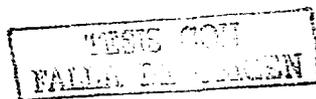
valores se encontraron por debajo del límite de detección y para el Zn fracción pirita se encontró como concentración promedio  $0.07 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una DER 30%.

Se observó que en general las concentraciones de metales en la fracción HCl fueron más elevadas que las medidas en la fracción pirita, excepto para el caso del Cd. De acuerdo con los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $V < Cd < Pb < Co < Ni < Cu < Zn < Mn < Fe < Al$ .



**Fig. 6. 24.** Concentraciones de metales traza (Ni, Pb, V y Zn) en la fracción -HCl y en la fracción pirita en función de la profundidad, Coatzacoalcos 1. Casi todos los valores se encuentran por encima del límite de detección, salvo en el caso del V-pirita en el cual todos los valores están por debajo del límite de detección.

Para el caso de los metales asociados a la fracción pirita, de 7 pares de elementos no se encontraron correlaciones significativas ( $p \leq 0.001$ ).



En la estación Coatzacoalcos 3, las concentraciones de Fe en la fracción HCl (Fig. 6.25) abarcaron un intervalo de 96.0 a 200  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , con concentraciones promedio de  $140 \pm 21 \mu\text{mol/g}$  (DER = 15%). Las concentraciones de Cd-HCl (Fig. 6.26) siempre estuvieron por debajo del límite de detección, mientras que en la fracción pirita estuvieron por encima pero al límite de detección. Las concentraciones de Co HCl, cuya concentraciones promedio fue de  $0.13 \pm 0.020$ , mostraron poca variabilidad (DER = 15%) con intervalos de concentración que abarcaron de 0.08 a  $0.18 \mu\text{mol g}^{-1}$  y con una tendencia a disminuir con la profundidad. El Cu-HCl (Fig. 6.26) muestra un comportamiento similar al del cobalto – HCl aunque en menor concentración. El intervalo de concentración para el Cu-HCl estuvo entre los 0.06 y  $0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con valores promedio de  $0.10 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$  y una DER de 17%. Este núcleo muestra mayores concentraciones en el Mn-HCl (Fig. 6.26) como un promedio de  $5.7 \pm 1.09$  con una DER de 19% y presentando un comportamiento bastante regular, ya que se observan claramente pequeños máximos y mínimos que se mantienen con la profundidad. Las concentraciones para Ni-HCl (Fig. 6.28) presenta pocas variaciones, con concentraciones promedio de  $0.16 \pm 0.2$  con una DER 15%, este perfil se mantiene más o menos constante ya que presenta pequeños máximos y mínimos a lo largo del núcleo, aunque una ligera tendencia a aumentar con la profundidad.

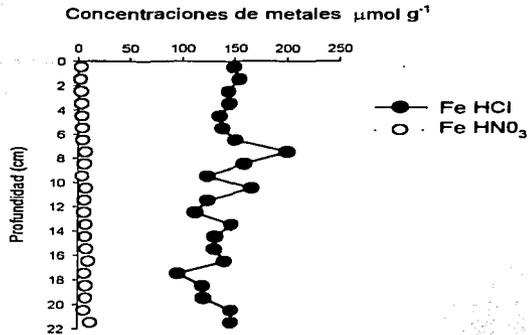
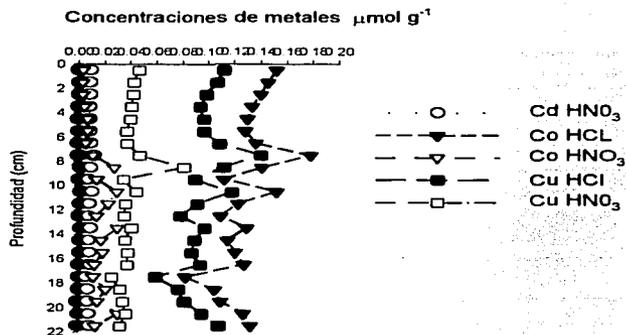


Fig. 6.25. Concentraciones de Fe-HCl y Fe-pirita en función de la profundidad, Coatzacoalcos 3.

En el caso del Pb-HCL el incremento en las concentraciones en esta fracción es evidente ya que presentan concentraciones promedio de  $0.10 \pm 0.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 17%, con un comportamiento bastante homogéneo a lo largo de la columna sedimentaria con pequeños máximos y mínimos. El perfil de V- HCL (Fig. 6.28) presento concentraciones más o menos constantes con máximos y mínimos a largo del mismo con concentraciones promedio de  $0.26 \pm 0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER = 25%), con un intervalo de concentraciones de 0.13 a  $0.45 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Zn -HCL (Fig. 6.28) presentó el promedio de concentraciones de  $0.41 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER = 19%), con un intervalo de concentraciones de 0.25 a  $0.60 \mu\text{mol g}^{-1}$  conservando una tendencia de máximos y mínimos con la profundidad y valor mayor en el fondo. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia es  $\text{Cd} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ .



**Fig. 6.26.** Concentraciones de metales traza (Cd, Co y Cu) en la fracción -HCl y en la fracción pirita en función de la profundidad, Coatzacoalcos 3. Casi todos los valores se encuentran por encima del límite de detección, salvo en el caso del Cd-pirita en el que todos los valores están por debajo del límite de detección.

Para el caso de los metales asociados a la fracción HCl se encontraron únicamente 10 pares de elementos que mostraron 33 correlaciones significativas ( $p \leq 0.001$ ), como se puede ver en la Tabla 6.6.

**Tabla 6.6.** Resultados de la correlación de Pearson para las concentraciones de metales asociados a la fracción HCl del núcleo de la Coatzacoalcos 3 ( $n = 22$ ). Los valores en negrilla representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

	Profundidad	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Profundidad	1									
Al		1	<b>0.82</b>	<b>0.83</b>	<b>0.76</b>	<b>0.69</b>	<b>0.81</b>	<b>0.77</b>		<b>0.78</b>
Co			1	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>	<b>0.89</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.82</b>	<b>0.78</b>
Cu				1	<b>0.97</b>	<b>0.87</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.83</b>	<b>0.80</b>
Fe					1	<b>0.88</b>	<b>0.96</b>	<b>0.95</b>	<b>0.80</b>	<b>0.72</b>
Mn						1	<b>0.85</b>	<b>0.84</b>	<b>0.79</b>	
Ni							1	<b>0.92</b>	<b>0.85</b>	<b>0.81</b>
Pb								1	<b>0.80</b>	<b>0.71</b>
V									1	
Zn										1

El perfil de Fe-pirítico (Fig. 6.25) en la Coatzacoalcos 3, presenta concentraciones promedio de  $6.4 \pm 2.7 \mu\text{mol g}^{-1}$ , una DER de 42% y un intervalo de concentraciones de 2.41 a  $13.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil del Cd pirítico (Fig. 6.26)

presento concentraciones promedio de  $0.084 \pm 0.0012$  y una DER de 14% con intervalos de concentración de  $0.006$  a  $0.012 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Co fracción pirita (Fig. 6.26) presentó un incremento con la profundidad contrariamente a la fracción HCl que disminuyo con la profundidad, sugiriendo la existencia de una transferencia de masas entre estas dos fracciones con una concentración promedio de  $0.015 \pm 0.009 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 62% y un intervalo de concentraciones de  $0.003$  a  $0.031 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Cu-pirita (Fig. 6.26) presento una tendencia a disminuir con la profundidad mostrando concentraciones promedio de  $0.04 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER de 26% con un intervalo en sus concentraciones de  $0.03$  a  $0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ . En el caso de Mn-pirita, se observa un ligero incremento con la profundidad (Fig. 6.27). El perfil de Ni-pirita (Fig. 6.28) muestra relativamente pocas variaciones (promedio de  $0.03 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER = 19%, intervalo  $0.02$  -  $0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). Las concentraciones de Pb-pirita (Fig. 6.28) presentaron concentraciones que van de  $0.01$  a  $0.120.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con valores promedio de  $0.02 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ . (DER = 28%).

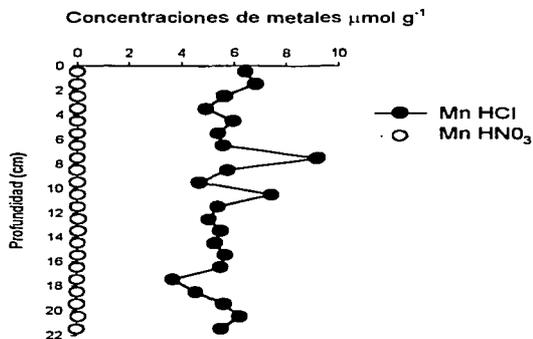
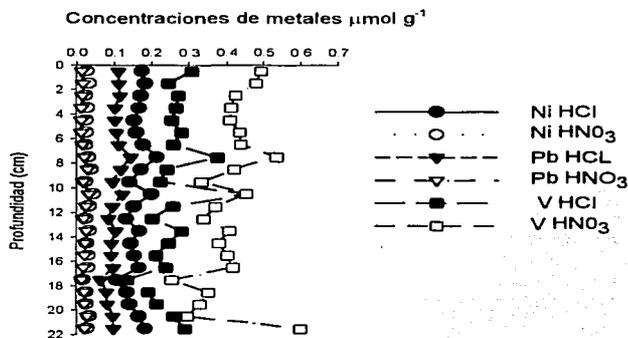


Figura 6.27. Concentraciones de Mn-HCl y Mn-pirita en función de la profundidad, Coatzacoalcos 3.

El perfil de V-pirita (Fig.6.28), presentó todos sus valores por debajo del límite de detección, En el caso del Zn-pirita (Fig.6.28) las concentraciones siempre

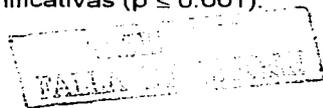
estuvieron por debajo del límite de detección a todo lo largo del núcleo. Se observó que en general las concentraciones de metales en la fracción HCl fueron más elevadas que las medidas en la fracción pirita, excepto para el caso del Cd. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $Zn = V < Cd < Co < Pb < Mn < Ni < Cu < Fe < Al$ .



**Figura 6.28.** Concentraciones de metales traza (Ni, Pb, V y Zn) en la fracción -HCl y en la fracción pirita en función de la profundidad. Coatzacoacoas 3.

El perfil de V-pirita (Fig.6.28), presentó todos sus valores por debajo del límite de detección. En el caso del Zn-pirita (Fig.6.28.) las concentraciones estuvieron por debajo del límite de detección a todo lo largo del núcleo. Se observó que en general las concentraciones de metales en la fracción HCl fueron más elevadas que las medidas en la fracción pirita, excepto para el caso del Cd. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $Zn = V < Cd < Co < Pb < Mn < Ni < Cu < Fe < Al$ .

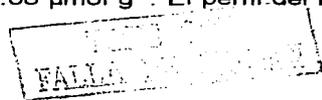
Para el caso de los metales asociados a la fracción pirita (Tabla 6.7), se encontró que había 9 pares de elementos con 5 correlaciones significativas ( $p \leq 0.001$ ).



**Tabla 6.7.** Resultados de la correlación (Pearson) para las concentraciones de metales asociados a la fracción pirita del núcleo de la estación Coatzacoalcos 3 (n = 22). Los valores en negrillas representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

	Profundidad	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
Profundidad	1					<b>0.84</b>			
Al		1	<b>0.72</b>						
Cd			1						
Co				1			<b>0.74</b>		<b>0.91</b>
Cu					1				
Fe						1			
Mn							1		
Ni								1	<b>0.79</b>
Pb									1

En la estación Coatzacoalcos 4, las concentraciones de Fe en la fracción HCl (Fig.6.29) mostraron una tendencia a disminuir con la profundidad a lo largo de todo el núcleo. Las concentraciones de este elemento abarcaron un intervalo de 47 a 91  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , con concentraciones promedio de  $74 \pm 9.8 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una DER 47%. El comportamiento del Cd-HCl (Fig.6.30) presentó valores que se encuentran por arriba del límite de detección, manteniéndose a lo largo de la columna sedimentaria en forma más o menos constante, con pequeños máximos y mínimos que continúan hasta el final del núcleo, el intervalo de las concentraciones de Cd-HCl fue de 0.005 a 0.008  $\mu\text{mol g}^{-1}$  con concentraciones promedio de  $0.007 \pm 0.001 \mu\text{mol g}^{-1}$ , y (DER de 9%) lo que indicó poca variabilidad a lo largo de la columna. Las concentraciones de Co-HCl (Fig.6.30) se encontraron por encima del límite de detección, con concentraciones promedio de  $0.05 \pm 0.007 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER 16%) y un intervalo de concentraciones de 0.03 a 0.06  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . Sin embargo, el rasgo principal de este perfil es que cuando la concentración de una de las fracciones aumenta la otra disminuye sugiriendo la existencia de una transferencia de masa entre estas dos fracciones. El perfil de Cu-HCl (Fig.6.30) presentó una tendencia a disminuir con la profundidad, con concentraciones promedio de  $0.5 \pm 0.007 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 14% y un intervalo de concentraciones de 0.036 a 0.067  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El Mn-HCl (Fig.6.31) presentó una tendencia a aumentar con la profundidad, con ligera oscilación a lo largo de todo el núcleo, las concentraciones promedio fueron de  $0.05 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , una DER 31% con un intervalo de concentraciones de 0.02 a 0.08  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil del Ni-



HCl (Fig.6.32) presentó una tendencia a aumentar con la profundidad, aunque a lo largo del perfil con máximos y mínimos relativos. Su intervalo de concentraciones es de 0.02 a 0.10  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , con concentraciones promedio de  $0.08 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ , una DER 19%. Las concentraciones promedio para Pb-HCl (Fig.6.32) fueron de  $0.06 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 28% y un intervalo de concentraciones de 0.03 a 0.10  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . La Fracción de V-HCL (Fig.6.32) presentó concentraciones promedio de  $0.19 \pm 0.05 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER 26%), con un intervalo de concentraciones de 0.06 a 0.26  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . Con una tendencia a aumentar con la profundidad, aunque presenta a lo largo de todo el núcleo máximos y mínimos. El Zn-HCl (Fig.6.32) presentó todos sus valores por debajo del límite de detección. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia es  $\text{Zn} < \text{Cd} < \text{Mn} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Ni} < \text{V} < \text{Fe} < \text{Al}$ .

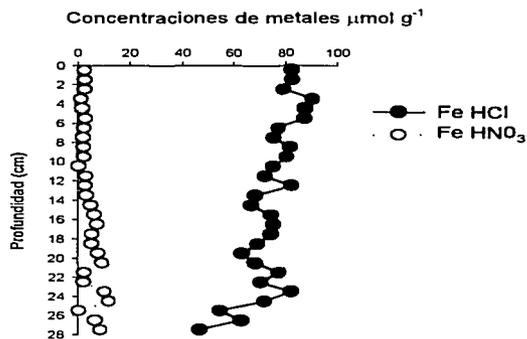


Figura 6.29. Concentraciones de Fe-HCl y Fe-pirita en función de la profundidad, Coatzacoalcos 4.

Para el caso de los metales asociados a la fracción HCl se encontraron únicamente 10 pares de elementos que mostraron 17 correlaciones significativas ( $p \leq 0.001$ ), como se puede ver en la Tabla 6.8.



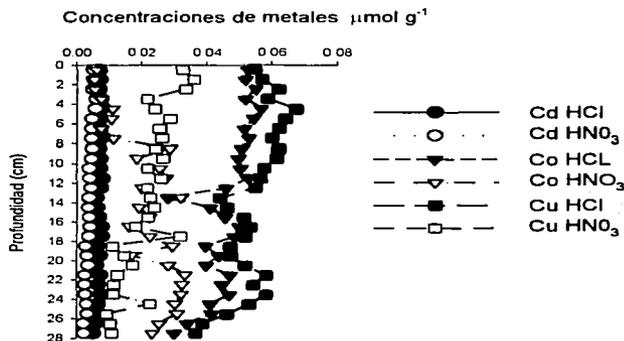
**Tabla 6.8.** Resultados de la correlación (Pearson) para las concentraciones de metales asociados a la fracción HCl del núcleo de la estación Coatzacoalcos 4 (n = 28). Los valores en negrilla representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

Profundidad	Profundidad	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
	1								
<b>Al</b>		1		<b>0.74</b>	<b>0.78</b>	<b>0.81</b>			<b>0.75</b>
<b>Cd</b>			1	<b>0.79</b>	<b>0.67</b>				
<b>Co</b>				1	<b>0.89</b>	<b>0.77</b>			<b>0.77</b>
<b>Cu</b>					1	<b>0.85</b>			<b>0.68</b>
<b>Fe</b>						1			<b>0.76</b>
<b>Mn</b>							1		
<b>Ni</b>								1	
<b>Pb</b>									1
<b>V</b>									

En la estación Coatzacoalcos 4, las concentraciones de Fe en la fracción pirita (Fig.6.29.) mostraron una tendencia a aumentar con la profundidad. Las concentraciones de este elemento abarcaron un intervalo de 0.26 a 11.81  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , con concentraciones promedio de  $4.3 \pm 3.07 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una DER 71%. El comportamiento del Cd-pirita (Fig.6.30) presentó valores que se encuentran por arriba del límite de detección manteniéndose a lo largo de la columna sedimentaria en forma más o menos constante con pequeños máximos y mínimos que continúan con hasta el final del núcleo, el intervalo de las concentraciones fue de 0.002 a 0.006  $\mu\text{mol g}^{-1}$  con concentraciones promedio de  $0.004 \pm 0.001 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (DER de 26%). Las concentraciones de Co-pirita (Fig.6.30) se encontraron por arriba del límite de detección, con concentraciones promedio de  $0.02 \pm 0.01 \mu\text{mol c g}^{-1}$  (DER 46%), un intervalo de concentraciones de 0.01 a 0.03  $\mu\text{mol/g}$ . Sin embargo, el rasgo principal de este perfil es que cuando la concentración de una de las fracciones aumenta la otra disminuye sugiriendo la existencia de una transferencia de masas entre estas dos fracciones. El perfil de Cu-pirita (Fig.6.30) presentó una tendencia a disminuir con la profundidad, con concentraciones promedio de  $0.02 \pm 0.007, \mu\text{mol g}^{-1}$  y una DER de 37% y un intervalo de concentraciones de 0.01 a 0.04  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El Mn-pirita (Fig.6.31) presentó una tendencia a disminuir con la profundidad con las concentraciones promedio de  $0.024 \pm 0.019 \mu\text{mol g}^{-1}$ , una DER 80% con un intervalo de concentraciones de 0.000 a 0.06  $\mu\text{mol/g}$ . El perfil del Ni-HCl (Fig.6.32) presentó todos los valores por debajo del límite de detección. Las concentraciones promedio para Pb-pirita

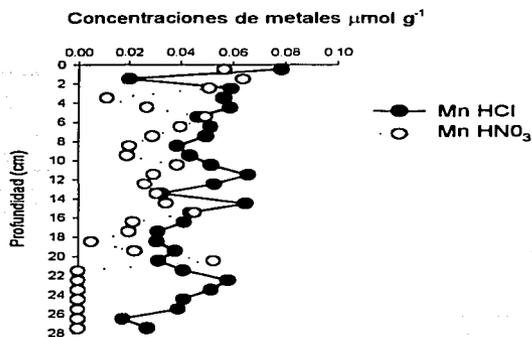
FALLA

(Fig.6.32) fueron de  $0.016 \pm 0.005 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 32% y un intervalo de concentraciones de 0.01 a  $0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Con una tendencia a disminuir con la profundidad. La Fracción de V-pirita presentó todos sus valores por debajo del límite de detección. El Zn-pirita (Fig.6.32) presentó la mayoría de sus valores por debajo del límite de detección, salvo en las profundidades 4-5; 7-8 y 12-13 en las cuales estuvieron muy cerca del límite de detección. Se observó que en general las concentraciones de metales en la fracción HCl fueron más elevadas que las medidas en la fracción pirita, excepto para el caso del Zn ya que en ambas fracciones los valores se encontraron por debajo del límite de detección. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $\text{Ni} = \text{V} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ .

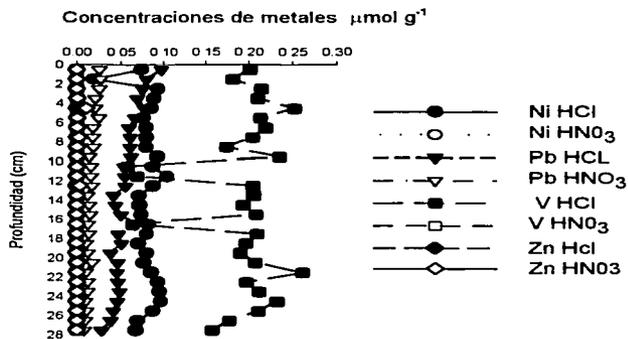


**Figura 6.30.** Concentraciones de metales traza (Cd, Co y Cu) en la fracción -HCl y en la fracción pirita en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



**Figura 6.31.** Concentraciones de Mn-HCl y Mn-pirita en función de la profundidad. Coatzacoalcos 4.



**Figura 6.32.** Concentraciones de metales traza (Ni, Pb, V y Zn) en la fracción-HCl y en la fracción pirita en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

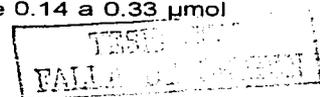
Para el caso de los metales asociados a la fracción pirita (Tabla 6.9), se encontró 6 pares de elementos con 11 correlaciones significativas ( $p \leq 0.001$ ).



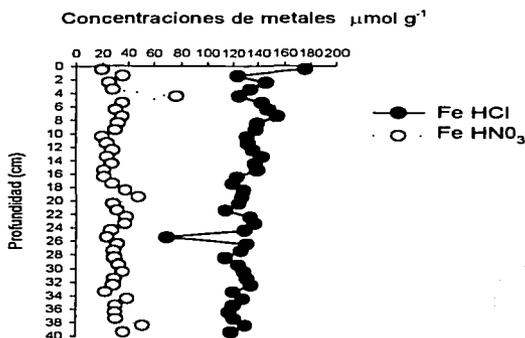
**Tabla 6.9.** Resultados de la correlación (Pearson) para las concentraciones de metales asociados a la fracción pirita del núcleo Coatzacoalcos 4 (n = 28). Los valores en negrillas representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

	Profundidad	Co	Cu	Fe	Mn	Pb
Profundidad	1	<b>0.79</b>		<b>0.61</b>		
Co		1				
Cu			1		<b>0.76</b>	<b>0.79</b>
Fe				1		
Mn					1	<b>0.81</b>
Pb						1

La estación Grijalva-Usumacinta, perteneciente a la desembocadura del sistema de ríos Grijalva-Usumacinta, mostró en sus concentraciones de Fe fracción HCl (Fig.6.33) una tendencia a disminuir con la profundidad a lo largo de todo el núcleo. Las concentraciones de este elemento abarcaron un intervalo de 70 a 176  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , con concentraciones promedio de  $130 \pm 15 \mu\text{mol/g}$  con una DER 12 %. El comportamiento del Cd- HCl (Fig. 6.34) presentó valores que se encuentran por arriba del límite de detección manteniéndose a lo largo de la columna sedimentaria en forma más o menos constante hasta el final del núcleo, el intervalo de las concentraciones de Cd-HCl fue de 0.0073 a 0.012  $\mu\text{mol g}^{-1}$  con concentraciones promedio de  $0.009 \pm 0.001 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (DER de 11%) lo que indicó poca variabilidad a lo largo de la columna. Las concentraciones de Co-HCl (Fig.6.34) presentan una tendencia a aumentar con la profundidad con oscilaciones a lo largo de todo el perfil y concentraciones promedio de  $0.09 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una DER 35% y un intervalo de concentraciones de 0.006 a 0.11  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil de Cu-HCl (Fig.6.34) presentó una tendencia a aumentar con la profundidad, con concentraciones promedio de  $0.08 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 35% y un intervalo de concentraciones de 0.04 a 0.10  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El Mn-HCL (Fig. 6.35) presentó una tendencia a aumentar con la profundidad y oscilaciones en sus valores a lo largo de todo el núcleo, las concentraciones promedio fueron de  $4.5 \pm 0.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (DER de 14%) con un intervalo de concentraciones de 3.3 a 5.9  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil del Ni-HCl (Fig. 6.36) disminuyo durante el primer centímetro para luego aumentar y a partir de los 3.5 cm de profundidad, disminuyó para mantenerse constante con concentraciones promedio de  $0.14 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ , a lo largo de toda la columna. El intervalo de concentraciones es de 0.14 a 0.33  $\mu\text{mol}$



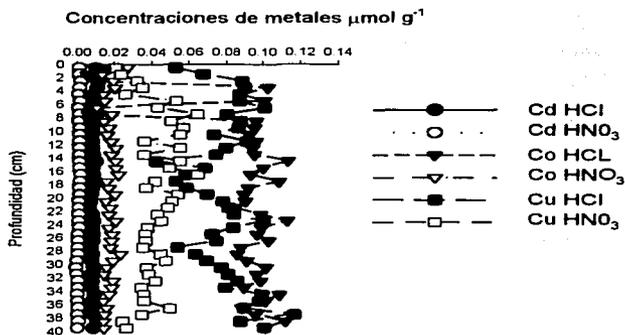
$\text{g}^{-1}$ , una DER 22%. Las concentraciones promedio para Pb-HCl (Fig.6.36) fueron de  $0.07 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con DER 16% y un intervalo de concentraciones de 0.03 a  $0.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ , el perfil mostró una tendencia a aumentar con la profundidad, observándose a lo largo del núcleo pequeños máximos y mínimos. La Fracción de V-HCL (Fig.6.36) presentó concentraciones promedio de  $0.26 \pm 0.06 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (DER 18%) con un intervalo de concentraciones de 0.07 a  $0.32 \mu\text{mol g}^{-1}$ , asimismo este perfil mostró una tendencia a disminuir con la profundidad, aunque presenta a lo largo de todo el núcleo variaciones.



**Figura 6.33.** Concentraciones de Fe-HCl y Fe-pirita en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

La Fracción de Zn-HCL (Fig. 6.36) presentó concentraciones promedio de  $0.32 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (DER de 13%) con un intervalo de concentraciones de 0.017 a  $0.39 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una tendencia a aumentar con la profundidad, presentando oscilaciones a lo largo de todo el perfil. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $\text{Cd} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{V} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ .





**Figura 6.34.** Concentraciones de Fe-HCl y Fe-pirita en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

Para el caso de los metales asociados a la fracción HCl se encontraron únicamente 11 pares de elementos, 6 de ellas altamente significativas ( $p \leq 0.001$ ), como se puede ver en la Tabla 6.10.

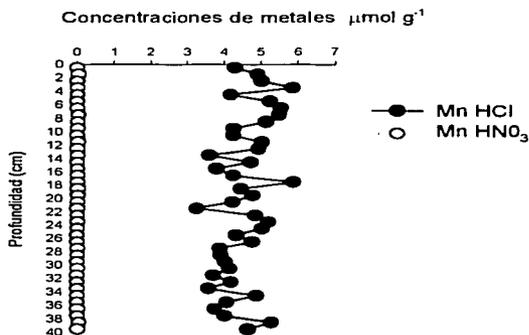
**Tabla 6.10.** Resultados de la correlación (Pearson) para las concentraciones de metales asociados a la fracción HCl del núcleo de la estación Grijalva-Usumacinta ( $n = 40$ ). Los valores en negrillas representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

Profundidad	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
<b>Al</b>	1		<b>0.54</b>							<b>0.53</b>
<b>Cd</b>		1								
<b>Co</b>			1				<b>0.64</b>			
<b>Cu</b>				1						
<b>Fe</b>					1		<b>0.51</b>			
<b>Mn</b>						1				
<b>Ni</b>							1			
<b>Pb</b>								1	<b>1.00</b>	
<b>V</b>									1	
<b>Zn</b>										1

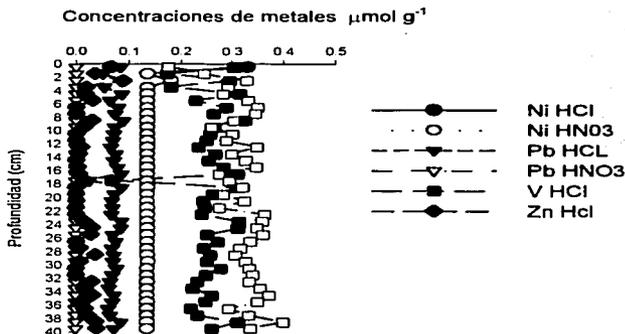
En lo que respecta al Fe en la fracción pirita para la estación Grijalva-Usumacinta (Fig.6.33) se observa una tendencia a aumentar con la profundidad, presentando máximos y mínimos relativos a lo largo de todo el perfil. Las concentraciones de

este elemento abarcaron un intervalo de 19.5 a 76.5  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , con concentraciones promedio de  $31.6 \pm 9.98 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una DER 32%. El comportamiento del perfil del Cd-pirita (Fig. 6.34) se mantiene constante con la profundidad y presentó valores que se encuentran por arriba del límite de detección pero muy cercanos a él, manteniéndose a lo largo de la columna sedimentaria en forma más o menos constante con pequeños máximos y mínimos que continúan con hasta el final del núcleo, el intervalo de las concentraciones fue de 0.0004 a 0.0026  $\mu\text{mol g}^{-1}$  con concentraciones promedio de  $0.0016 \pm 0.0005 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER de 31%. Las concentraciones de Co-pirita (Fig. 6.34) se encontraron por arriba del límite de detección, con concentraciones promedio de  $0.018 \pm 0.003 \mu\text{mol g}^{-1}$  con una DER 17% y un intervalo de concentraciones de 0.01 a 0.03  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil de Cu-pirita (Fig. 6.34) presentó una tendencia a disminuir con la profundidad, con concentraciones promedio de  $0.04 \pm 0.011 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER 26% y un intervalo de concentraciones de 0.02 a 0.06  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El Mn-pirita (Fig. 6.35) se mantiene constante con la profundidad, muy cerca del límite de detección, las concentraciones promedio fueron de  $0.04 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , una DER 28 % con un intervalo de concentraciones de 0.02 a 0.07  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil del Ni-pirita presentó (Fig. 6.36) hasta los 2.5 cm de profundidad una tendencia a aumentar, y a partir de este disminuye, para mantenerse constante a lo largo de todo el perfil con concentraciones promedio de  $0.14 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , iguales a las encontradas en el Ni-HCL, con una DER 10% y un intervalo de concentraciones de 0.07 a 0.18  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . Las concentraciones promedio para Pb-pirita (Fig. 6.36) estuvieron por abajo del límite de detección. La Fracción de V-pirita (Fig. 6.36) presentó todos sus valores por debajo del límite de detección. La Fracción de Zn-pirita (Fig. 6.36) presentó, un intervalo de concentraciones de 0.00 a 0.08  $\mu\text{mol/g}$ , no se puede hablar de una tendencia general en este perfil ya que durante los primeros 11 cms disminuye, y a partir de esta profundidad y hasta los 22 cm. se mantiene constante y muy cercano al límite de detección o por debajo de este, a partir de esta última aumenta hasta el final del núcleo presentando máximos y mínimos a lo largo de todo el perfil. Se observó que en general las concentraciones de metales en la fracción HCl fueron más elevadas que las medidas en la fracción pirita, excepto

para el caso del Ni que después del primer cm se mantienen iguales. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $Pb = V = Cd < Zn < Co < Mn < Cu < Ni < Fe < Al$ .



**Figura 6.35.** Concentraciones de metales traza (Mn) en la fracción HCl y en la fracción pirita en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.



**Figura 6.36.** Concentraciones de metales traza (Ni, Pb, V y Zn) en la fracción HCl y en la fracción pirita en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

Para el caso de los metales asociados a la fracción pirita, no se encontraron elementos con correlaciones significativas ( $p \leq 0.001$ ).

#### 6.4. Concentraciones de metales en la fracción reactiva

El perfil de Fe reactivo en la estación Coatzacoalcos 1 (Fig. 6.37), nos indica que sus concentraciones se mantuvieron variables y aumentando siempre con la profundidad ( $215 \pm 115 \mu\text{mol/g}$ ), con una DER en el orden del 54% y valores mínimos y máximos abarcando el intervalo  $81\text{-}427 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Cd mostró un promedio de concentraciones de  $0.007 \pm 0.002 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER = 26%; (Fig. 6.38) y un intervalo de concentraciones de  $0.005$  a  $0.01 \mu\text{mol/g}$ . Manteniéndose constante con la profundidad. Los niveles de Co reactivo se mantuvieron aumentaron con la profundidad (Fig.6.38), con valores promedio de  $0.15 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (DER = 27%) y valores mínimos y máximos en el intervalo de  $0.09$  a  $0.24 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Los niveles de Cu reactivo aumentaron siempre con la profundidad ( $0.22 \pm 0.09 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER = 41%; (Fig. 6.38), con un intervalo de concentraciones abarcando de  $0.08$  a  $0.40 \mu\text{mol g}^{-1}$ . En el caso del Mn en la fracción reactiva, su intervalo de concentraciones se situó entre los  $4.41$  y  $13.69 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Fig. 6.39) las concentraciones siempre aumentaron con la profundidad, con un promedio de concentraciones de  $8.18 \pm 2.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (DER = 29%).

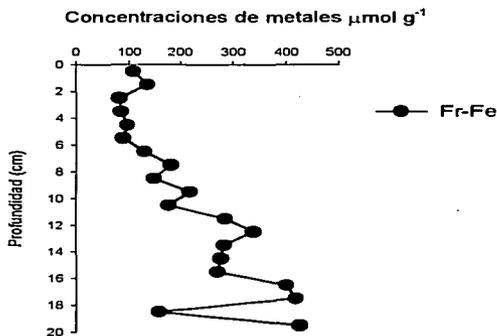


Figura 6.37. Concentraciones de Fe reactivo en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1.

Las concentraciones de Ni reactivo (Fig. 6.40), se incrementaron gradualmente con la profundidad, pasando de  $0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$  cerca de la interfase sedimento-agua, a  $0.32 \mu\text{mol g}^{-1}$ , en la parte más profundas del núcleo. El promedio de concentraciones de este elemento fue de  $0.18 \pm 0.05 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER = 29%), mostrando una gama de valores que abarcaron desde  $0.10$  a  $0.32 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil de Pb reactivo  $0.08 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER = 32%; con un intervalo de concentraciones de  $0.045$  a  $0.15 \mu\text{mol g}^{-1}$ , cerca de la interfase sedimento-agua (Fig. 6.40), presentó características muy similares a las de Ni reactivo aumentando paulatinamente con la profundidad. La concentración promedio del V reactivo (Fig. 6.40), a lo largo del núcleo fue de  $0.46 \pm 0.18$  (DER = 39%), el perfil de este elemento muestra dos zonas relativamente bien definidas, la primera hasta los 7 cm donde se mantuvo aumentando constantemente y la segunda hasta el fondo del núcleo donde disminuyó con la profundidad mostrando máximos y mínimos relativos, con un intervalo de valores de  $0.24$  a  $0.75 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

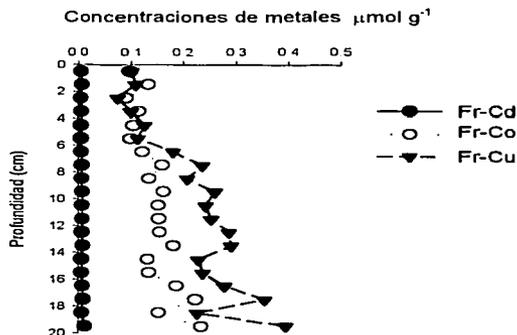
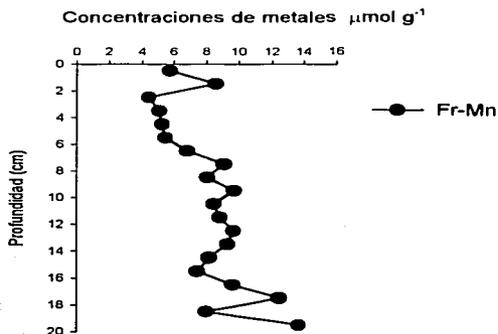


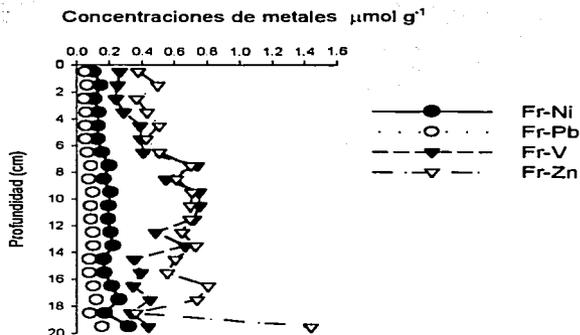
Figura 6.38. Concentraciones de metales traza (Cd, Co, Cr, Cu) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1.

El Zn reactivo (Fig.6.40), mostró un comportamiento similar al del Vanadio reactivo a lo largo del núcleo, con concentraciones que oscilaron alrededor de los  $0.62 \pm 0.24 \mu\text{mol g}^{-1}$ , mostrando una DER relativamente baja (39%) y un intervalo de concentraciones de  $0.36$  a  $1.44 \mu\text{mol g}^{-1}$ . De acuerdo a los promedios y

desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $Cd < Pb < Co < Ni < Cu < V < Zn < Mn < Fe$ .



**Figura 6.39.** Concentraciones de metales traza (Mn) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1.



**Figura 6.40.** Concentraciones de metales traza (Ni, Pb, V y Zn) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1

Si se considera que la fracción reactiva (Me-reactivo) de los sedimentos representa una parte de las concentraciones totales (Me-total), entonces esta

fracción también puede ser expresada como un porcentaje de la fracción total (%FR-Me):

$$\%FR - Me = \left( \frac{Me - \text{reactivo}}{Me - \text{total}} \right) \times 100 \quad (6.1)$$

Este valor nos estaría indicando la porción del total de un metal dado que potencialmente puede ser disuelto, transformado a otro mineral, o incorporado a organismos marinos y, por extensión, el porcentaje del elemento total que no es reactivo. La Figura 6.41 nos muestra la distribución de %FR-Fe con la profundidad, en la cual se puede observar la tendencia del porcentaje a aumentar con la profundidad, pasando de 11% cerca de la interfase sedimento-agua, a 57% a los 20 cm de profundidad. El promedio de %FR-Fe a lo largo del núcleo se mantuvo en  $26.8 \pm 15.0\%$  (DER = 57%), con valores abarcando el intervalo entre 11 y 57%.

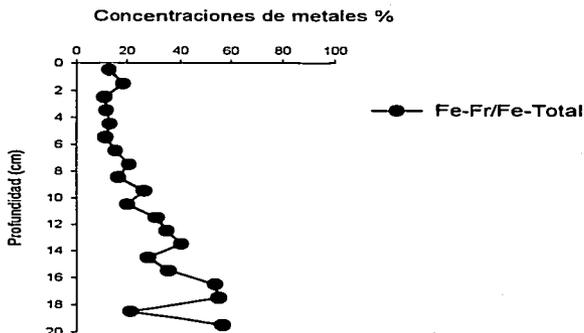
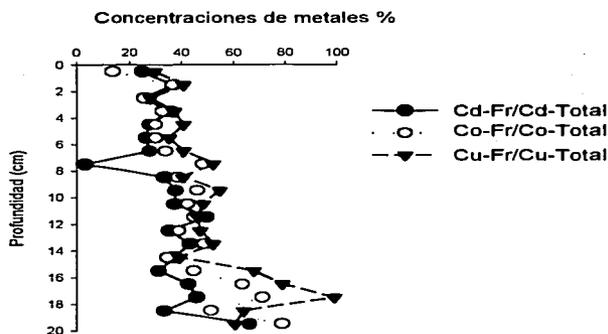
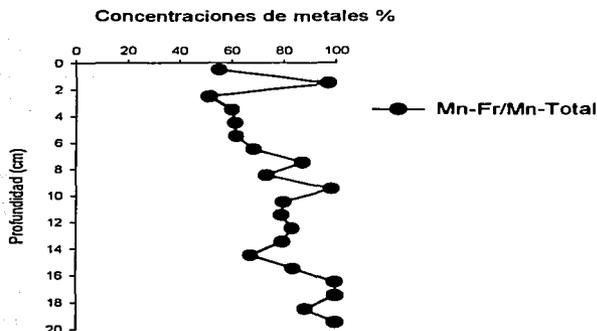


Figura 6.41. Porcentajes de Fe-reactivo/Fe-total en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1



**Figura 6.42.** Porcentajes de Me-reactivo/Me-total para los metales traza (Me) Cd, Co y Cu en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1.

En el caso del %FR-Cd (Fig. 6.42), en el fondo del núcleo el valor máximo alcanzado fue de 67%, con un valor mínimo 3% cercano a la interfase sedimento-agua y un promedio a lo largo del núcleo de  $36 \pm 12\%$ , DER de 35%. El %FR-Co (Fig. 6.42) mostró una tendencia a aumentar con la profundidad con un valor máximo en la parte final del núcleo, y el valor más bajo en la parte superior del perfil. En general los valores de este elemento fueron variables, el porcentaje máximo alcanzado por este elemento fue de 79% y el mínimo de 14%, con valores promedio de  $42.85 \pm 15.34$ , DER de 36%. El %FR-Cu (Fig.6.42) mostró valores ligeramente elevados cerca de la interfase sedimento-agua, los cuales disminuyeron relativamente rápido entre los 4 y 6 cm de profundidad. Sin embargo, a partir de esta última profundidad los porcentajes de Cu comenzaron a incrementarse hasta alcanzar niveles superiores a los encontrados cerca de la superficie en las zonas más profundas del núcleo. El promedio de % FR-Cu fue de  $50.3 \pm 17.22\%$ , con DER de 34%, con un intervalo de valores situado entre 28 y 99%, alcanzando su máximo valor a los 17cm de profundidad, a partir de la cual disminuye.



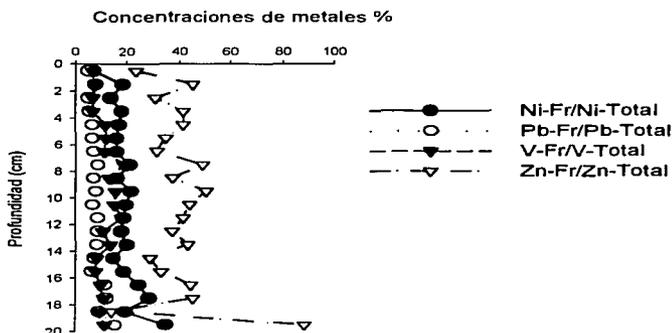
**Figura 6.43.** Porcentajes de Mn-reactivo /Mn-total en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1.

El perfil de %FR-Mn (Fig. 6.43) muestra valores variables a lo largo del núcleo, alcanzando su mínimo (51%) en el tercer centímetro de profundidad. A partir de este, la tendencia es de aumentar con la profundidad, presentando oscilaciones a lo largo de todo el perfil, los porcentajes de Mn aumentan hasta alcanzar sus máximos (100%) a los 16, 17 y 19 cm de profundidad. El promedio de valores para el %FR-Mn fue de  $78.89 \pm 15.91\%$ , con DER de 29%.

Los %FR-Ni (Fig. 6.44) fueron en general bajos (intervalo de valores de 7.04 a 34.9%), mostrando un decremento gradual en sus porcentajes a lo largo de todo el perfil, los valores mayores se localizan al final del núcleo, siendo su promedio de  $19.18 \pm 5.64\%$ ; DER = 29%. El %FR-Pb (Fig. 6.44), presentan una tendencia gradual a aumentar con la profundidad, (valor mínimo de 5%) con una concentración promedio de  $8.18 \pm 2.57$ , con DER de 31%. El % de FR-V (Fig. 6.44) muestra una ligera tendencia a aumentar hasta los 8 cm de profundidad, a partir del cual se mantiene más o menos constante hasta los 13 cm a partir de la cual su tendencia es a disminuir con la profundidad, el valor mínimo es de 6.54 con un máximo de 19.08 una DER de 32% y un promedio de concentraciones de  $11.42 \pm 3.66 \%$ . El perfil del %FR-Zn (Fig. 6.44) muestra una tendencia a aumentar con la profundidad, presentando a lo largo de todo el núcleo



oscilaciones. El porcentaje mínimo para este elemento fue de 14.17%, con un valor promedio de  $40.38 \pm 14.48\%$ , con DER de 36 %. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $Pb < V < Ni < Fe < Cd < Zn < Co < Cu < Mn$ .



**Figura 6.44.** Porcentajes de Me-reactivo/Me-total para los metales traza (Me) Ni, Pb, V y Zn en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1.

El análisis estadístico de correlación aplicado a todos los metales analizados de la fracción reactiva en la estación 9 (Tabla 6.11.) mostró 10 pares de elementos con 38 correlaciones altamente significativas ( $p \leq 0.001$ ).

**Tabla 6.11.** Resultados de la correlación (Pearson) para las concentraciones de metales asociados a la fracción reactiva del núcleo de la estación Coatzacoalcos 1 ( $n = 20$ ). Los valores en negrilla representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

Profundidad	Profundidad 1	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
		<b>0.72</b>	<b>0.79</b>	<b>0.88</b>	<b>0.83</b>	<b>0.74</b>	<b>0.79</b>	<b>0.82</b>		<b>0.60</b>
<b>Cd</b>		1	<b>0.95</b>	<b>0.83</b>	<b>0.83</b>	<b>0.93</b>	<b>0.97</b>	<b>0.97</b>		<b>0.93</b>
<b>Co</b>			1	<b>0.93</b>	<b>0.88</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>		<b>0.83</b>
<b>Cu</b>				1	<b>0.91</b>	<b>0.92</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.50</b>	<b>0.81</b>
<b>Fe</b>					1	<b>0.87</b>	<b>0.87</b>	<b>0.90</b>		<b>0.76</b>
<b>Mn</b>						1	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>		<b>0.84</b>
<b>Ni</b>							1	<b>0.99</b>	<b>0.45</b>	<b>0.90</b>
<b>Pb</b>								1		<b>0.89</b>
<b>V</b>									1	
<b>Zn</b>										1

El perfil de Fe reactivo (Fig. 6.45) en la estación Coatzacoalcos 3, nos indica que las concentraciones se incrementaron con la profundidad hasta los 7.5 cm a partir del cual se mostró una clara tendencia a disminuir distinguiéndose máximos y mínimos relativos a lo largo de todo el perfil, sus concentraciones promedio fueron de  $146.8 \pm 21.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una DER en el orden del 15% y valores mínimos y máximos abarcando el intervalo 103-208  $\mu\text{mol g}^{-1}$ .

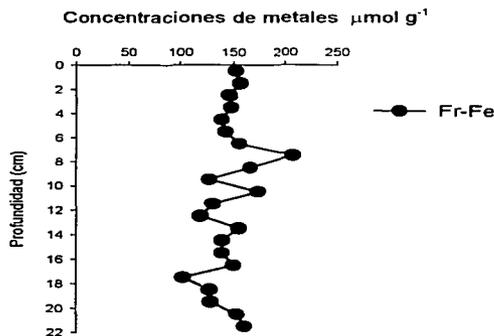
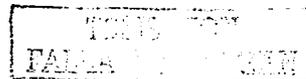
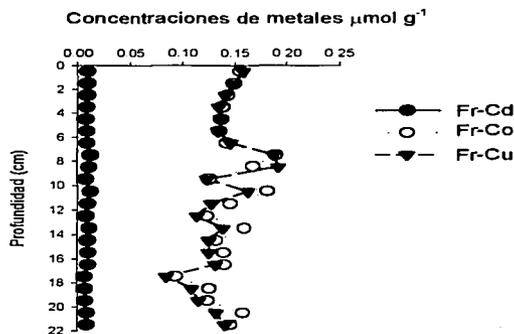


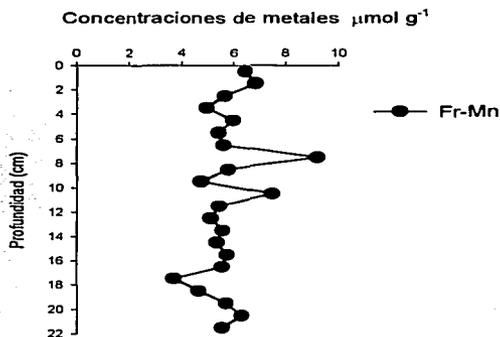
Figura 6.45. Concentraciones de Fe reactivo en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3.

El Cd mostró poca variabilidad ya que se mantuvo constante a lo largo del perfil, con concentraciones promedio de  $0.009 \pm 0.001 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 15%; (Fig. 6.46) y un intervalo de concentraciones de 0.007 a 0.012  $\mu\text{mol/g}$ . Los niveles de Co reactivo se mostraron una tendencia a disminuir con la profundidad, presentando máximos y mínimos a partir de los 6 cm (Fig. 6.46), con valores promedio de  $0.14 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER de 14%) valores mínimos y máximos relativos en el intervalo de 0.09 a 0.19  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El comportamiento del Cu en la fracción reactiva, fue muy similar al del Co, su intervalo de concentraciones se situó entre los 0.09 y 0.19  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (Fig. 6.46), las concentraciones promedio de este elemento fueron de  $0.14 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 17%.





**Figura 6.46.** Concentraciones de metales traza (Cd, Co, Cr, Cu) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3.

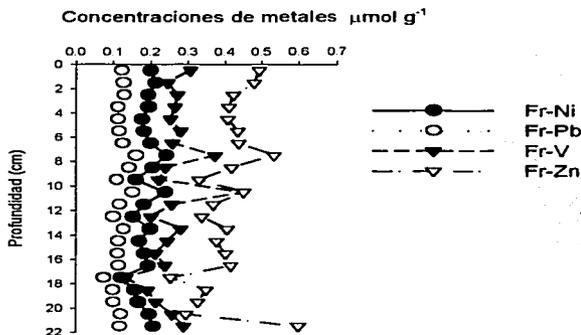


**Figura 6.47.** Concentraciones de metales traza (Mn,) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3.

Los niveles de Mn reactivo fueron relativamente variables ( $5.76 \pm 1.09 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 19%, Fig. 6.47), mostrando una tendencia general a disminuir con la profundidad, observándose claramente máximos y mínimos a lo largo de todo el

TESIS CON  
FALLA EN EL PROCESO

perfil, el valor más bajo se localizo a los 7 cm de profundidad, con un intervalo de concentraciones abarcando de 3.70 a 9.22  $\mu\text{mol g}^{-1}$ .



**Figura 6.48.** Concentraciones de metales traza (Mn,) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3.

Las concentraciones de Ni reactivo se incrementaron gradualmente con la profundidad, pasando de 0.12  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , cerca de la interfase sedimento-agua, a 0.24  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , en las partes más profundas del núcleo (Fig. 6.48). El promedio de concentraciones de este elemento fue de  $0.19 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (DER de 15%), mostrando una gama de valores que abarcaron desde 0.12 a 0.24  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil de Pb reactivo presentó concentraciones variables con la profundidad, y con un comportamiento similar al del Ni-FR, ( $0.12 \pm 0.018 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 15%; Fig. 6.48), presentando un intervalo de valores de 0.08 a 0.16  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . La concentración promedio del V reactivo a lo largo del núcleo fue muy variable y se situó en  $0.26 \pm 0.06$  con una DER de 25% (Fig.6.48) con un intervalo de valores de 0.13 a 0.45  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , en este perfil se notó claramente que las mayores concentraciones se ubican en la parte central del núcleo. El Zn reactivo, aunque variable a lo largo del núcleo, mostró concentraciones que oscilaron alrededor de los  $0.41 \pm 0.08 \mu\text{mol g}^{-1}$ , mostrando una DER relativamente baja de 19% (Fig. 6.48) y un intervalo de concentraciones de 0.25 a 0.60  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , presentando sus

máximas concentraciones en la zona más profunda del perfil. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos elementos, el orden de abundancia de los elementos es  $Cd < Pb < Cu < Co < Ni < V < Zn < Mn < Fe$ .

En la distribución de % FR-Fe (Fig. 6.49), se puede observar la tendencia del porcentaje a aumentar con la profundidad. El promedio de % FR-Fe a lo largo del núcleo se mantuvo en  $21 \pm 3.6$  %, DER de 17%, con valores abarcando el intervalo de 13 - 27%.

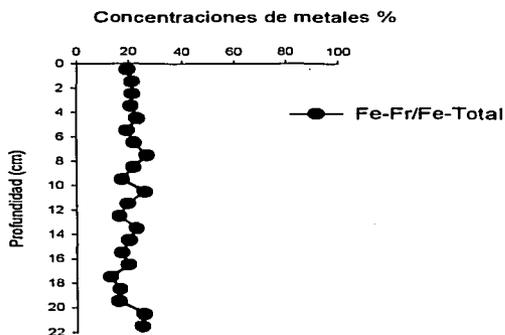
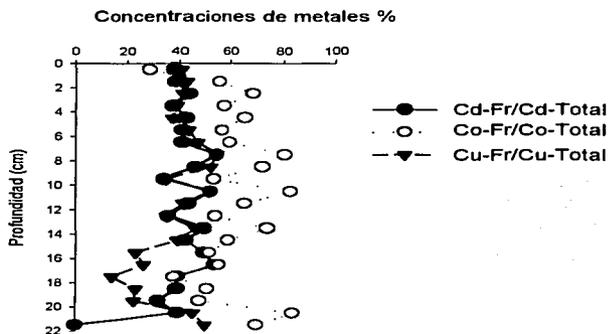


Figura 6.49. Porcentajes de Fe-reactivo/Fe-total en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3.

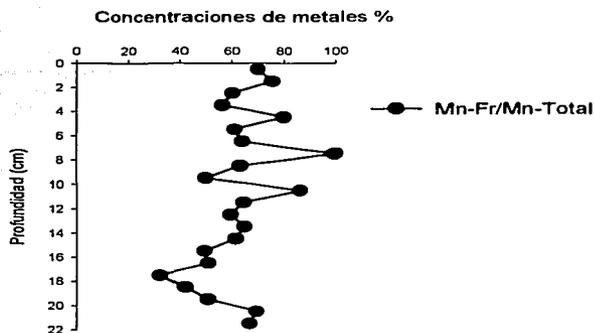
En el caso del %FR-Cd (Fig. 6.50), en el fondo del núcleo el valor mínimo alcanzado fue de 0.0 % mientras que el valor máximo (de 54%), se localizo entre el los 7 y 8 cm de profundidad, el promedio a lo largo del núcleo fue de  $40 \pm 11$  % con DER de 27%. El % FR-Co (Fig. 6.50) mostró una tendencia a aumentar con la profundidad con un valor máximo 83% hacia la parte final del núcleo, estando el valor más bajo (29%) en la parte superior del perfil. En general los valores de este elemento fueron variables, con valores promedio de  $60.20 \pm 13.78$ , DER de 27%. El %FR-Cu (Fig. 6.50) se mantuvo variable a lo largo del perfil, hasta los 8 cm se notó un aumento en las concentraciones, a partir de este se mantienen constantes con aumentos y disminuciones hasta el cm 15, donde a partir de este se inicia una

disminución hasta los 20 cm, para luego nuevamente aumentar. El promedio de %FR-Cu fue de  $38.57 \pm 10.73\%$ , DER de 28%, con un intervalo de valores situado entre 14 y 54%, alcanzando su máximo entre los 7 y 8 cm de profundidad.



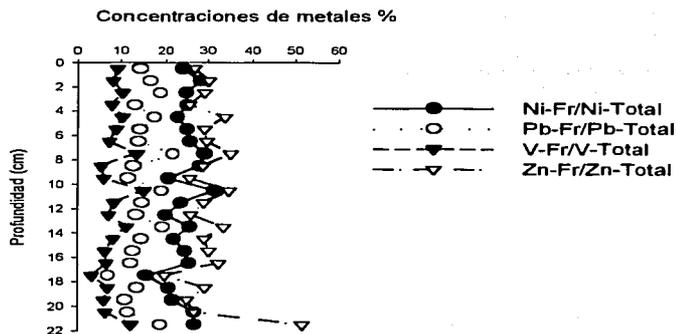
**Figura 6. 50.** Porcentajes de Me-reactivo/Me-total para los metales traza (Me) Cd, Co y Cu en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3

El perfil de %FR-Mn (Fig. 6.51) muestra valores variables a lo largo del núcleo, alcanzando su mínimo (33%), a los 17.5 cm. Sin embargo, la tendencia general de este elemento es de aumentar hasta los 7.5 cm que es donde encuentra su máximo (100%) a partir de este, la tendencia es de disminuir con la profundidad, presentando oscilaciones a lo largo de todo el perfil. El promedio de valores para el %FR-Mn fue de  $62.79 \pm 14.71\%$  (DER = 23%).



**Figura 6.51.** Porcentajes de Mn-reactivo/Mn-total en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3.

El %FR-Ni (Fig. 6.52) con un intervalo de valores de 15.56 a 31.59%, mostró una tendencia bastante homogénea, aunque siempre con máximos y mínimos a lo largo de todo el perfil, el valor más elevado se localizó entre los 10 y 11 cm del núcleo, los valores promedio son de  $24.51 \pm 3.57\%$  y DER de 15%. El %FR-Pb (Fig. 6.52), presenta una tendencia gradual a aumentar con la profundidad, (valor mínimo de 6.99%), presentando máximos y mínimos relativos bastante uniformes a lo largo de todo el perfil, con una concentración promedio de  $14.64 \pm 21.80$ , DER de 23%. El % de FR-V (Fig. 6.52) se comportó en forma muy similar al plomo, el mínimo es de 3.20% con un máximo de 14.95% una DER de 33%, un promedio de concentraciones de  $8.47 \pm 2.79 \%$ . El perfil del %FR-Zn (Fig. 6.52) muestra una tendencia a aumentar con la profundidad, presentando a lo largo de todo el núcleo máximos y mínimos, su máximo 51.63%, se encontró en la parte final del perfil, mientras que el mínimo para este elemento fue de 19.73%, con un valor promedio de  $30.15 \pm 5.99\%$  (DER de 6%). De acuerdo a los promedios y desviaciones estándar obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia es  $V < Pb < Fe < Ni < Zn < Cu < Cd < Co < Mn$ .



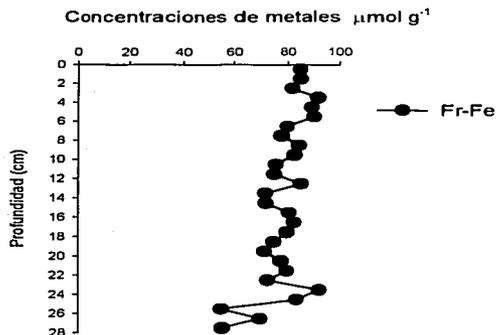
**Figura 6.52.** Porcentajes de Me-reactivo/Me-total para los metales traza (Me) Ni, Pb, V y Zn en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3.

El análisis estadístico de correlación aplicado a todos los metales analizados de la fracción reactiva en la estación Coatzacoalcos 3 (Tabla 6.12) mostró 10 pares de elementos con 31 correlaciones altamente significativas ( $p \leq 0.001$ ).

**Tabla 6.12.** Resultados de la correlación (Pearson) para las concentraciones de metales asociados a la fracción reactiva del núcleo de la estación Coatzacoalcos 3 ( $n = 22$ ). Los valores en negrilla representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

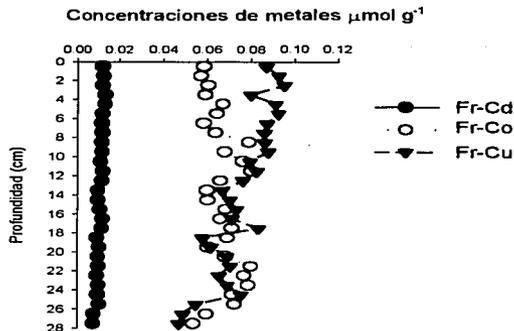
Profundidad	Profundidad	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
	1									
<b>Cd</b>		1	<b>0.89</b>	<b>0.79</b>	<b>0.83</b>	<b>0.73</b>	<b>0.82</b>	<b>0.88</b>	<b>0.74</b>	
<b>Co</b>			1	<b>0.89</b>	<b>0.93</b>	<b>0.86</b>	<b>0.94</b>	<b>0.96</b>	<b>0.85</b>	
<b>Cu</b>				1	<b>0.90</b>	<b>0.77</b>	<b>0.87</b>	<b>0.93</b>	<b>0.71</b>	<b>0.68</b>
<b>Fe</b>					1	<b>0.87</b>	<b>0.95</b>	<b>0.94</b>	<b>0.80</b>	<b>0.74</b>
<b>Mn</b>						1	<b>0.85</b>	<b>0.85</b>	<b>0.78</b>	
<b>Ni</b>							1	<b>0.94</b>	<b>0.86</b>	<b>0.76</b>
<b>Pb</b>								1	<b>0.84</b>	
<b>V</b>									1	
<b>Zn</b>										1

El perfil de Fe reactivo en la estación Coatzacoalcos 4 (Fig.6.53) nos indica que sus concentraciones se mantuvieron relativamente constantes con la profundidad ( $81 \pm 9 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), con una DER en el orden del 11%, con una tendencia a disminuir con la profundidad y valores mínimos y máximos abarcando el intervalo 55-92  $\mu\text{mol g}^{-1}$ .



**Figura 6.53.** Concentraciones de Fe reactivo en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

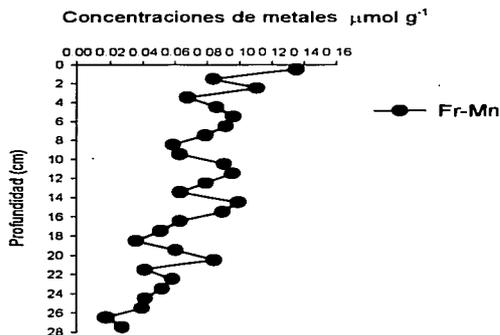
El Cd mostró una variabilidad relativamente constante  $0.011 \pm 0.001 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 12% (Fig. 6.54) y un intervalo de concentraciones de 2.1 a  $5.9 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Los niveles de Co reactivo presentaron oscilaciones lo largo de todo el perfil (Fig. 6.54), con valores promedio de  $0.066 \pm 0.008 \mu\text{mol g}^{-1}$  y DER de 12%, con mínimos y máximos en el intervalo de 0.054 a  $0.080 \mu\text{mol/g}$ . En el caso del Cu en la fracción reactiva, su intervalo de concentraciones se situó entre los  $0.047$  y  $0.095 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con una tendencia a disminuir con la profundidad (Fig. 6.54), su valor promedio fue de  $0.080 \pm 0.013 \mu\text{mol g}^{-1}$  y DER de 17%.



**Figura 6.54.** Concentraciones de metales traza (Cd, Co, Cr, Cu) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

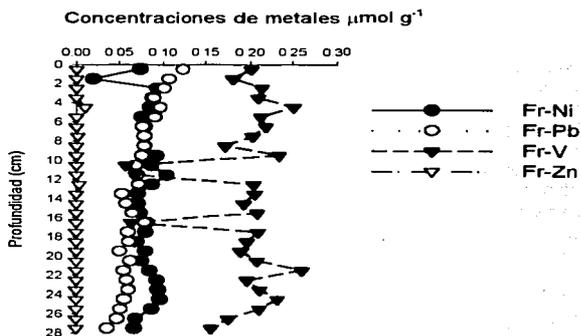
Los niveles de Mn reactivo fueron relativamente variables con la profundidad  $0.078 \pm 0.027 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 34%; (Fig.6.55), con los valores más bajos localizados en la parte final del perfil, y un intervalo de concentraciones abarcando de  $0.018$  a  $0.135 \mu\text{mol g}^{-1}$ .

Las concentraciones de Ni reactivo se incrementaron gradualmente con la profundidad, pasando de  $0.020 \mu\text{mol g}^{-1}$ , cerca de la interfase sedimento-agua, a  $0.104 \mu\text{mol g}^{-1}$  en las partes más profundas del núcleo (Fig. 6.56). El promedio de concentraciones de este elemento fue de  $0.079 \pm 0.015 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 19%, mostrando una gama de valores que abarcaron desde  $0.020$  a  $0.104 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El perfil de Pb reactivo presentó concentraciones de  $(0.076 \pm 0.020 \mu\text{mol g}^{-1}$  DER de 26%); (Fig. 6.56), con valores que decrecieron gradualmente a lo largo de todo el núcleo, presentando un valor máximo en la interfase sedimento agua de  $0.123 \mu\text{mol g}^{-1}$  y un mínimo de  $0.036 \mu\text{mol/g}$  en el fondo del perfil.



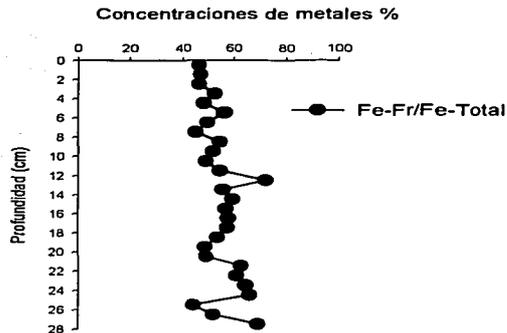
**Figura 6.55.** Concentraciones de metales traza (Mn) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

La concentración promedio del V reactivo a lo largo del núcleo fue de  $0.189 \pm 0.050$  (DER de 26%). La concentración de este elemento mostró oscilaciones a lo largo de todo el perfil (Fig. 6.56) con un máximo de  $0.261 \mu\text{mol g}^{-1}$  entre los 21 y 22 cm; y un mínimo de  $0.057 \mu\text{mol g}^{-1}$  entre los 10 y 11 cm de profundidad. El Zn reactivo (Fig.6.56), mostro un intervalo de concentraciones de  $0.000$  a  $0.010 \mu\text{mol g}^{-1}$ . De acuerdo a los promedios y desviaciones estándares obtenidos, el orden de abundancia es:  $\text{Zn} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Pb} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{V} < \text{Fe}$ .



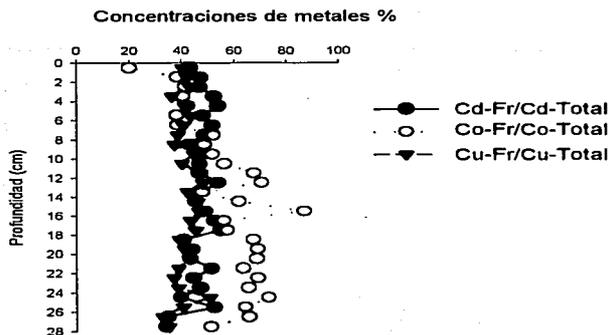
**Figura 6.56.** Concentraciones de metales traza (Ni, Pb, V y Zn) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

La distribución de %FR-Fe con la profundidad (Fig. 6.57), muestra la tendencia del porcentaje a aumentar a lo largo de todo el perfil, pasando de 45% cerca de la interfase sedimento-agua, a 69% al final del núcleo. El promedio de %FR-Fe a lo largo del núcleo se mantuvo en  $54.93 \pm 7.36\%$ , DER de 13%, con valores abarcando el intervalo 44 -72%. En el caso del %FR-Cd (Fig. 6.58), se mantiene más o menos constante con la profundidad, presentando a lo largo de todo el perfil máximos y mínimos relativos entre  $47 \pm 5\%$  con DER de 11%. El %FR-Co (Fig. 6.58) mostró una tendencia a aumentar con la profundidad, hasta los 16 cm a partir de la cual disminuye presentando máximos y mínimos relativos hasta el final del núcleo. El porcentaje máximo alcanzado por este elemento fue de 87% y el mínimo de 20%, con valores promedio de  $56 \pm 14$  con DER de 26%. El perfil del %FR-Cu (Fig. 6.58) mostró algunos máximos y mínimos a lo largo de todo el perfil con un intervalo de valores de 33-51%, aunque en general los valores fluctuaron alrededor del promedio de  $41.8 \pm 4.1\%$  y DER de 10%. El %FR-Mn (Fig.6.59) mostró valores ligeramente elevados cerca de la interfase sedimento-agua, los cuales disminuyeron relativamente rápido con la profundidad. El promedio de % FR-Mn fue de  $1.31 \pm 0.44\%$  con DER de 34%, con un intervalo de valores situado entre 0.41 y 2.03%.

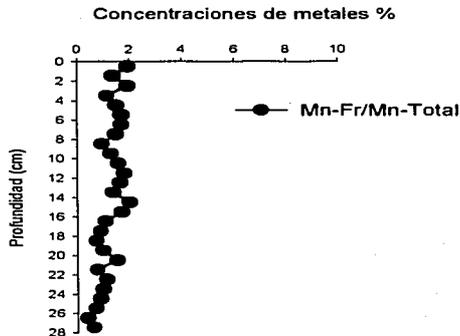


**Figura 6.57.** Porcentajes de Fe-reactivo/Fe-total en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

El perfil de %FR-Ni (Fig.6.60.) muestra el máximo en la interfase sedimento agua (55%) a partir del cual decrece bruscamente alcanzando su mínimo entre los 1 y 2 cm, que es de 2.57 %, a partir del siguiente centímetro el porcentaje se mantiene aproximadamente constante con la profundidad. El promedio de valores para el %FR-Ni fue de  $12.55 \pm 8.54\%$  y DER de 68%. El %FR-Pb (Fig.6.60) presentó un intervalo de valores de 10.96 a 36.59%, mostrando un decremento gradual en sus porcentajes a lo largo de todo el perfil. Los valores fluctuaron alrededor de  $21.26 \pm 7.44\%$ ; DER de 35%. El promedio de valores para el %FR-V fue de  $17.10 \pm 6.25$  y su DER de 37%. Con una tendencia de aumento hasta los 7 cm a partir de la cual disminuye con la profundidad presentando máximos y mínimos a lo largo de todo el perfil su intervalo de valores fue de 3.65 a 29.92 % (Fig.6.60). El perfil del %FR-Zn muestra únicamente tres valores por arriba de 0 y es en la profundidad de 4.5 cm donde alcanza su máximo de 1.41% y a los 7.5 cm con un valor de 0.30%. El promedio es  $0.08 \pm 0.29\%$  y una DER de 350% (Fig.6.60). De acuerdo a los promedios y desviaciones estándares obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es:  $Zn < Mn < Ni < V < Pb < Cu < Cd < Fe < Co$ .

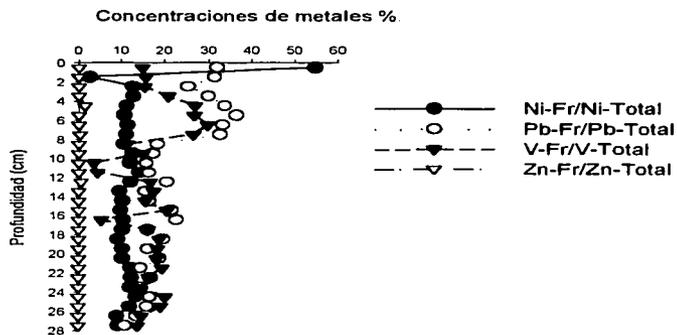


**Figura 6.58.** Porcentajes de Me-reactivo/Me-total para los metales traza (Me) Cd, Co y Cu en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.



**Figura 6.59.** Porcentajes de Mn-reactivo/Mn-total en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

TESIS CON  
 FALLA DE MARGEN



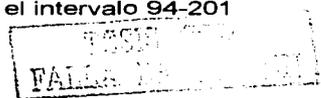
**Figura 6.60.** Porcentajes de Me-reactivo/Me-total para los metales traza (Me) Ni, Pb, V y Zn en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

El análisis estadístico de correlación de Pearson aplicado a todos los metales analizados de la fracción reactiva (Tabla 6.13) muestra la presencia de 14 correlaciones altamente significativas ( $p \leq 0.001$ ) entre 9 pares de elementos.

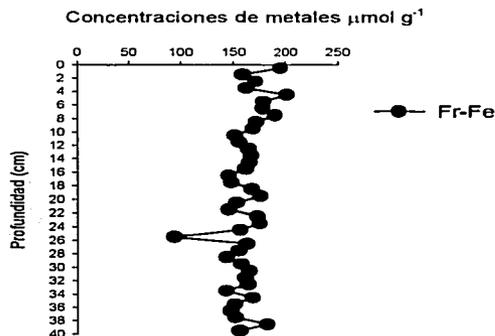
**Tabla 6.13.** Correlaciones (Pearson) para las concentraciones de metales asociados a la fracción reactiva del núcleo de la estación Estación Coatzacoalcos 4 ( $n = 28$ ). Los valores en negrilla representan correlaciones altamente significativas con  $p \leq 0.001$ .

Profundidad	Profundidad	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V
	1	<b>-0.84</b>							
Cd		1							
Co			1						
Cu				1	<b>0.72</b>	<b>0.71</b>			
Fe					1				
Mn						1			
Ni							1		
Pb								1	
V									1

El perfil de Fe reactivo en la estación Grijalva-Usumacinta (Fig. 6.61) nos indica que sus concentraciones se mantuvieron relativamente constantes con la profundidad ( $161.83 \pm 17.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), con una DER de 11%, con una tendencia a disminuir con la profundidad y valores mínimos y máximos en el intervalo 94-201



$\mu\text{mol g}^{-1}$ . El Cd mostró una variabilidad relativamente constante  $0.01 \pm 0.00 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con DER de 10% (Fig. 6.62) y un intervalo de concentraciones de 0.01 a  $0.01 \mu\text{mol/g}$ . Los niveles de Co reactivo presentaron máximos y mínimos relativos a lo largo de todo el perfil (Fig. 6.62), con valores promedio de  $0.11 \pm 0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ , con DER de 29% y valores mínimos y máximos en el intervalo de 0.02 a  $0.14 \mu\text{mol g}^{-1}$ . En el caso del Cu en la fracción reactiva, su intervalo de concentraciones se situó entre los 0.07 y  $0.15 \mu\text{mol g}^{-1}$ , las concentraciones aumentan marcadamente durante los primeros 4 cm para luego mantenerse constantes con la profundidad (Fig. 6.62), su valor promedio fue de  $0.12 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 14%. Los niveles de Mn reactivo fueron relativamente variables con la profundidad presentando oscilaciones a lo largo de todo el perfil ( $4.58 \pm 0.65 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 14%; Fig. 6.63) y un intervalo de concentraciones abarcando de 3.31 a  $5.92 \mu\text{mol g}^{-1}$ .



**Figura 6.61.** Concentraciones de Fe reactivo en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

TESIS CON  
FALLA DE DEFENSA

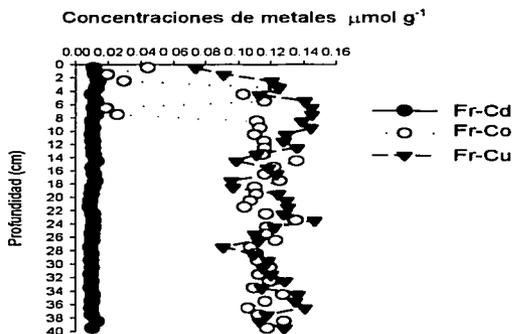


Figura 6.62. Concentraciones de metales traza (Cd, Co, Cr, Cu) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

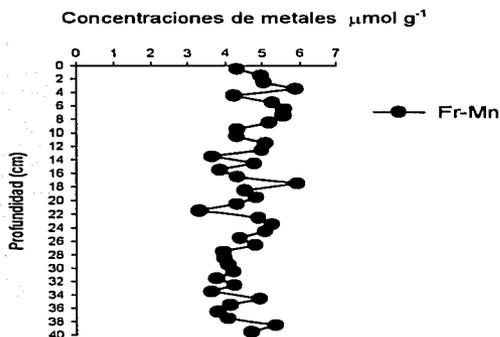
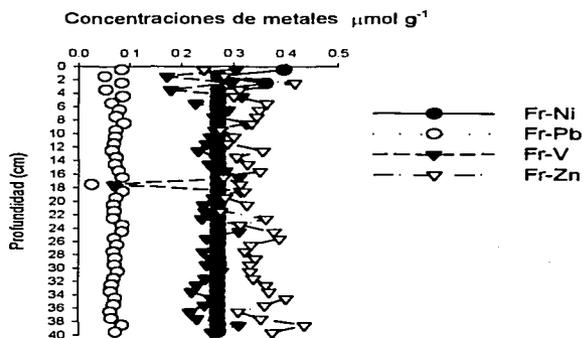


Figura 6.63. Concentraciones de metales traza (Mn) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

Las concentraciones de Ni reactivo disminuyeron hasta los 3 cm a partir de dicha profundidad se mantienen constantes hasta el final del perfil pasando de su valor máximo ( $0.40 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), en la interfase sedimento-agua, a  $0.27 \mu\text{mol g}^{-1}$  a partir de los 3.5 cm donde el valor mínimo se mantiene constante hasta el final del

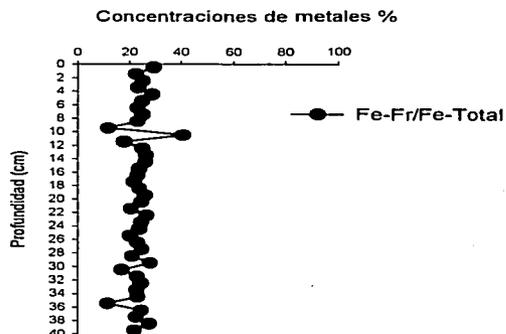
núcleo (Fig. 6.64). El promedio de concentraciones de este elemento fue de  $0.28 \pm 0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$  (DER de 8%). El perfil de Pb reactivo presentó concentraciones de  $0.07 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ , DER de 16% (Fig. 6.64), con valores que decrecieron gradualmente a lo largo de todo el núcleo, desde un máximo de  $0.09 \mu\text{mol g}^{-1}$  a un mínimo de  $0.03 \mu\text{mol g}^{-1}$ . La concentración promedio del V reactivo a lo largo del núcleo fue de  $0.26 \pm 0.05$ , DER de 18%, el perfil de este elemento mostró máximos y mínimos relativos a lo largo de todo el perfil (Fig. 6.64), con un máximo absoluto de  $0.33 \mu\text{mol g}^{-1}$  entre los 8 y 9 cm y un mínimo de  $0.07 \mu\text{mol g}^{-1}$  entre los 17 y 18 cm. El Zn reactivo, aunque variable a lo largo del núcleo, mostró una tendencia a aumentar con la profundidad con concentraciones que oscilaron alrededor del  $0.34 \pm 0.04 \mu\text{mol g}^{-1}$ , mostrando una DER relativamente baja de 12% (Fig.6.64) y un intervalo de concentraciones de 0.24 a  $0.44 \mu\text{mol g}^{-1}$ . De acuerdo a los promedios y desviaciones estándares obtenidos para estos mismos elementos, el orden de abundancia de los elementos es:  $\text{Cd} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{V} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Fe}$ .



**Figura 6.64.** Concentraciones de metales traza (Ni, Pb, V y Zn) en la fracción reactiva en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

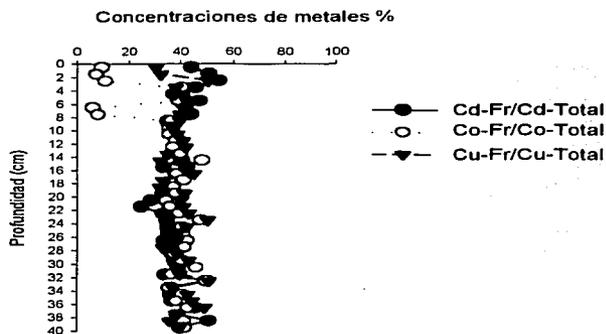
La estación Grijalva Usumacinta, presentó una distribución de %FR-Fe con la profundidad (Fig.6.65), en la cual se puede observar la tendencia del porcentaje

a mantenerse constante con la profundidad presentando oscilaciones a lo largo de todo el perfil estando su mínimo de 11% entre los 35 y 36 cm, su máximo de 41% entre los 10 y 11 cm. El promedio de %FR-Fe a lo largo del núcleo se mantuvo en  $24 \pm 4.66\%$  (DER de 20%). En el caso del %FR-Cd (Fig. 6.66), se presenta una tendencia general a disminuir con la profundidad, presentando a lo largo de todo el perfil máximos y mínimos con un promedio de  $39.11 \pm 6.02\%$ , DER de 15%. El %FR-Co (Fig. 6.66) mostró una tendencia a aumentar con la profundidad y presento oscilaciones hasta el final del núcleo. El porcentaje máximo alcanzado por este elemento fue de 50% y el mínimo de 6%, con valores promedio de  $36 \pm 11$  con DER de 31%. El perfil del %FR-Cu (Fig. 6.66.) mostró máximos y mínimos a lo largo de todo el perfil con un intervalo de valores de 31-51%, aunque en general los valores fluctuaron alrededor del valor promedio de  $40.11 \pm 4.88\%$  (DER de 12%). El %FR-Mn (Fig. 6.67) mostró valores que se mantienen más o menos constantes con la profundidad. El promedio de %FR-Mn fue de  $37.83 \pm 6.29\%$  con DER de 17%, con un intervalo de valores situado entre 25.20 y 52.33 %.

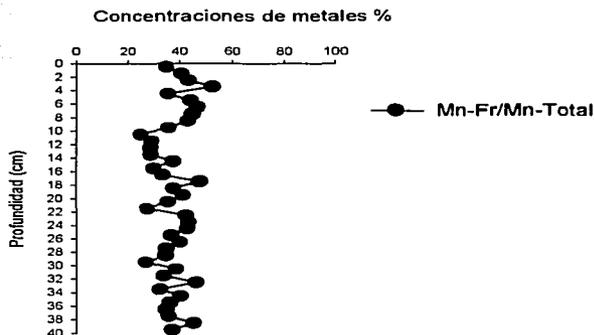


**Figura 6.65.** Porcentajes de Fe-reactivo/Fe-total en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

TESIS CON  
FALLA DE CALIDAD



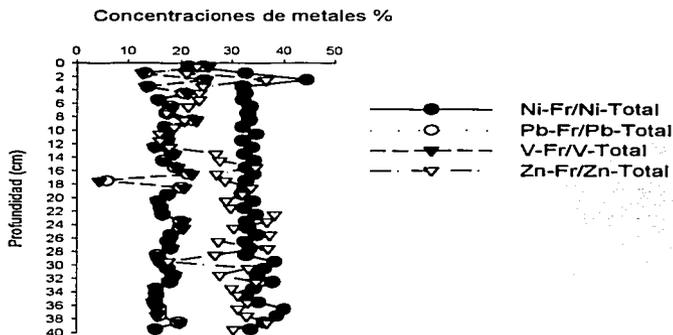
**Figura 6.66.** Porcentajes de Me-reactivo/Me-total para los metales traza (Me) Cd, Co y Cu en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta



**Figura 6.67.** Porcentajes de Mn-reactivo/Mn-total en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

El perfil de %FR-Ni (Fig. 6.68) muestra el mínimo en la interfase sedimento agua (21%) a partir de éste aumenta hasta los 3 cm, para decrecer nuevamente y mantenerse más o menos constante hasta los 29 cm, donde vuelve a aumentar, presenta máximos y mínimos relativos hasta el fondo del núcleo. El valor

máximo lo presentó entre los 2 y 3 cm con 45%. El promedio de valores para el %FR-Ni fue de  $33.92 \pm 3.27\%$  con DER de 68%. Los %FR-Pb (Fig. 6.68) se comportó muy similar a la del V, el Pb presentó un intervalo de valores de 6.02 a 24.37%, con un comportamiento más o menos constante con la profundidad, los valores fluctuaron alrededor de  $17.43 \pm 3.08\%$  con DER de 18%. El promedio de valores para el %FR-V fue de  $17.49 \pm 3.50$  (DER = 18%) y su intervalo de valores fue de 6.02 a 24.37 %. El perfil del %FR-Zn mostró su mínimo de 16.09 % entre los 10 y 11 cm y el máximo de 38.18% entre los 22 y 23 cm, con máximos y mínimos a lo largo de todo el perfil y una tendencia general a aumentar con la profundidad; el promedio de  $28 \pm 6.55\%$  y una DER de 23%. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándares obtenidos para estos elementos, el orden de abundancia de los elementos es:  $<Pb < V < Fe < Zn < Ni < Co < Mn < Cd < Cu$ .



**Figura 6. 68.** Porcentajes de Me-reactivo/Me-total para los metales traza (Me) Ni, Pb, V y Zn en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

El análisis estadístico de correlación de Pearson aplicado a todos los metales analizados de la fracción reactiva (Tabla 6.14) en el núcleo de la estación 75, indicó la presencia de dos correlaciones altamente significativas ( $p \leq 0.001$ ) entre 9 pares de elementos.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGINAL

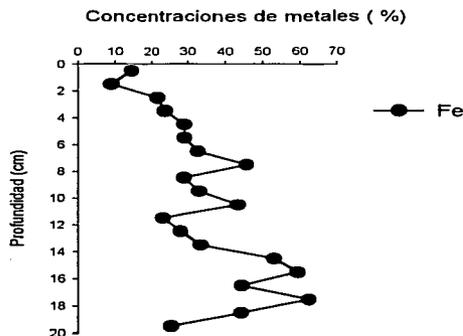
**Tabla 6.14.** Tabla de correlación (Pearson) para las concentraciones de metales asociados a la fracción reactiva del núcleo de la estación Grijalva-Usumacinta (n = 40). Los valores en negrillas representan correlaciones significativas con  $p \leq 0.001$ .

	Profundidad	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Profundidad	1		0.52							
Cd		1				0.70				
Co			1							
Cu				1						
Fe					1					
Mn						1				
Ni							1			
Pb								1		
V									1	
Zn										1

TESIS CON  
FALLA DE TIPO

### 6.5. Grados de piritización (DOP) y de piritización de metales traza (DTMP)

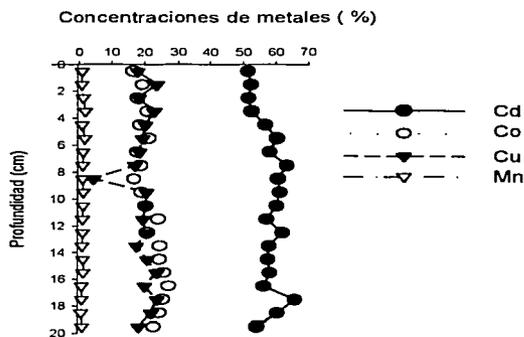
Los grados de piritización del Fe-DOP, en la estación Coatzacoalcos 1 (Fig. 6.69) muestran los valores más bajos cerca de la interfase sedimento-agua (8.9-14.5%), los porcentajes más elevados (44-62%) se encuentran hacia la parte final del núcleo (14-19 cm). El promedio de DOP fue de  $34.3 \pm 14.2\%$ , con una DER elevada de 41%.



**Figura 6.69.** Grado de piritización (DOP) del Fe en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 1.

El DTMP-Cd (Fig. 6.70) mostró el valor más bajo (51.30%), en la interfase sedimento agua y los valores más elevados, con porcentajes medidos de hasta 65.89%, a los 19 cm de profundidad, el porcentaje promedio fue de  $57.88 \pm 4.05\%$  el más elevado de todos los elementos medios mientras que la DER fue de 7%, la más baja de las medidas en todos los elementos. El perfil de DTMP-Co (Fig. 6.70) muestra el valor más bajo inmediatamente debajo de la interfase sedimento-agua (16.45%), este porcentaje aumenta paulatinamente con la profundidad, hasta llegar al máximo de 27%, a los el 16 cm, el núcleo mostró un promedio de piritización de  $21.24 \pm 3.24\%$  con una DER de 15%. En el caso del DTMP-Cu (Fig. 6.70), sus valores disminuyeron y aumentaron de

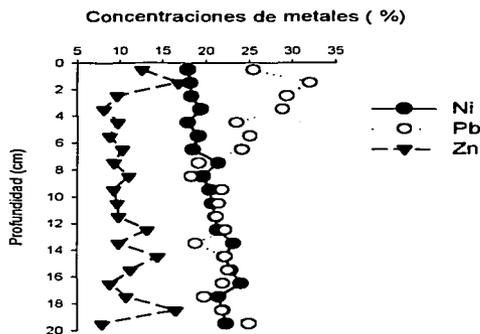
manera irregular con la profundidad a todo lo largo del núcleo, con un mínimo de 16.81% en el centímetro 8 y un máximo de 23.61% en el centímetro 17. El promedio de valores para este elemento fue de  $20 \pm 2.19\%$ , con una DER equivalente al 11%. El Mn (Fig. 6.70) se mantuvo bastante constante con la profundidad, el intervalo de valores fue de 0.62 a 0.98%, siendo el elemento con menor grado de piritización, mostró el valor promedio de DTMP más bajo ( $1.13 \pm 0.32\%$ ) y una DER de 28%.



**Figura 6.70.** Grados de piritización de metales traza (DTMP) para los elementos Cd, Co, Cu y Mn en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1.

En el caso del DTMP-Ni, su perfil se mantuvo bastante constante aunque con una ligera tendencia a aumentar con la profundidad en el núcleo (Fig. 6.71), presentó un intervalo de valores de 17.86 a 24.06%, el promedio fue de  $20.62 \pm 9.28\%$  (DER = 9.28%), que se situó dentro de las más bajas de todos los elementos analizados. El perfil de DTMP-Pb (Fig. 6.71) muestra una pequeña tendencia a concentrar los valores más elevados en la parte superior del núcleo, en la interfase sedimento-agua a los 7 cm de profundidad, aunque es importante mencionar que hacia la parte final vuelve a aumentar, pero no supera los valores registrados en la parte superficial del sedimento. El intervalo de valores fue de

18.33 a 32.09 %, el promedio de DTMP- Pb fue de  $23.28 \pm 15.5\%$  (DER = 16. El V no se encuentra piritizado.



**Figura 6.71.** Grados de piritización de metales traza (DTMP) para los elementos Ni, Pb, V y Zn en función de la profundidad. Coatzacoalcos 1.

El perfil de DTMP-Zn, mostró numerosos máximos y mínimos a todo lo largo del núcleo (Fig. 6.71). Después del V el cual no se piritizo y el Mn el Zn es el metal que mostró el promedio de piritización más bajo de todos los elementos analizados  $10.91 \pm 2.58\%$  (DER de 23.6%), con intervalos de DTMP abarcando tan solo de 7.90 a 16.82%. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándares observados para estos elementos el orden en la magnitud de la piritización fueron de  $V < Mn < Zn < Cu < Ni < Co < Pb < Fe < Cd$ .

Los grados de piritización del Fe-DOP (Fig. 6.72) muestran los valores más bajos cerca de la interfase sedimento-agua (1.54%), el porcentaje más elevado (8.33%) se encuentra en la parte final del núcleo (21 cm). El promedio de DOP fue muy bajo, ya que estuvo en  $4.45 \pm 1.90\%$ , con una DER elevada del orden del 43%.

TESIS CON  
FALLA EN EL SEREN

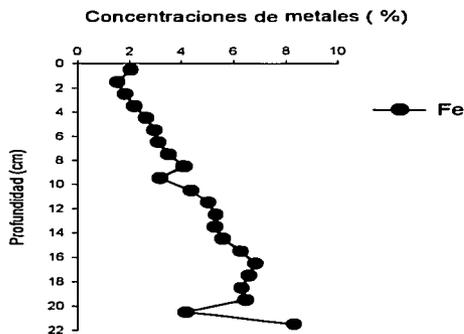
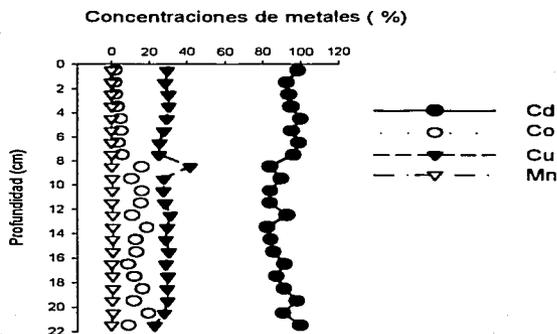


Figura 6. 72. Grado de piritización (DOP) del Fe en función de la profundidad. Coatzacoalcos 3.

El DTMP-Cd (Fig. 6.73) mostró un perfil más o menos constante con la profundidad, ya que el valor más bajo 82.50 %, se presentó a los 13 cm y los valores más elevados, con porcentajes medidos de hasta 100%, en puntos muy alejados (4 y 21 cm), el porcentaje promedio fue de  $91.84 \pm 5.77\%$  el más elevado de todos los elementos medios mientras que la DER fue del 6%, la más baja de las medidas en todos los elementos. El perfil de DTMP-Co (Fig. 6.73) muestra los valores más bajos inmediatamente debajo de la interfase sedimento-agua (1.93%) y hasta los 7 cm de profundidad, después de esta profundidad aumenta fuertemente, hasta llegar al máximo de 19.42%, hacia el final del perfil. El núcleo mostró un promedio de piritización de  $10.07 \pm 5.69\%$  con una DER de 56.5%. En el caso del DTMP-Cu (Fig. 6.73), sus valores se mantuvieron constantes con la profundidad salvo al final del núcleo donde presentó su mínimo (22.88%) y a los 8 cm donde se localizó el máximo (41.89%). El promedio de valores para este elemento fue de  $29 \pm 3.45\%$ , con una DER equivalente al 12%.

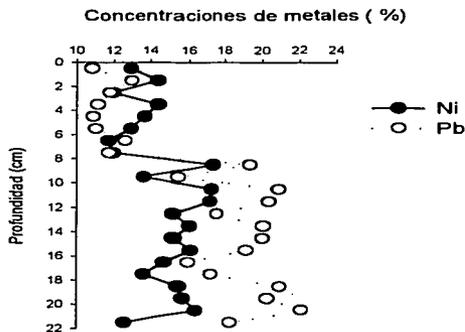




**Figura 6. 73.** Grados de piritización de metales traza (DTMP) para los elementos Cd, Co, Cu y Mn en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 3.

El Mn (Fig. 6.73) se mantuvo bastante constante con la profundidad, el mínimo fue de 0.09 y se presentó en los 4 y 21 cm mientras que el máximo fue de 0.93%, y se localizó a los 20 cm fue el elemento con menor grado de piritización, mostrando el valor promedio de DTMP más bajo ( $0.42 \pm 0.31\%$ ) y una DER muy alta del (73%). En el caso del DTMP-Ni, se mantuvo más o menos constante hasta los 7 cm a partir de ese punto aumenta bruscamente para después oscilar con máximos y mínimos relativos a lo largo de todo el perfil (Fig. 6.74). Presentó un intervalo de valores de 11.72 a 17.35 %, el promedio fue de  $14.56 \pm 1.77\%$ , y una DER de 12%, que se situó dentro de las más bajas de todos los elementos analizados. El perfil de DTMP-Pb (Fig. 6.74) muestra una tendencia similar a la del níquel ya que hasta el centímetro 7 se mantuvo constante para posteriormente aumentar y presentar máximos y mínimos hasta el final del núcleo, el intervalo de valores fue de 10.84 a 22.10%, el promedio de DTMP- Pb fue de  $16.40 \pm 4.01\%$ , con una DER de 24 %. El V al igual que el Zn no se encuentra piritizado por lo que todos sus valores fueron de 0.0 (Fig. 6.74). De acuerdo a los promedios y desviaciones estándares observados para estos elementos el orden en la magnitud de la piritización fue de  $V = Zn < Mn < Fe < Co < Ni < Pb < Cu < Cd$ .





**Figura 6. 74.** Grados de piritización de metales traza (DTMP) para los elementos Ni, Pb, V y Zn en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 3.

Los grados de piritización de Fe, de Coatzacoalcos 4 (Fig. 6.75.) muestran los valores más bajos cerca de la interfase sedimento-agua (0.35%), mientras que los porcentajes más elevados (15.57%) se encuentran concentrados hacia la parte final del núcleo (14-19 cm). El promedio fue bajo de  $5.60 \pm 4.16\%$ , con una DER elevada del orden del 74%. El DTMP-Cd (Fig. 6.76) mostró una tendencia a disminuir con la profundidad, el valor más bajo (25.98%), se localizó a los 23 cm y el valor más elevado, con un porcentaje medido de 46.19%, en el centímetro 3. El porcentaje promedio fue de  $36.58 \pm 5.53\%$  el más elevado de todos los elementos medidos con una DER de las más bajas 15%. El perfil de DTMP-Co (Fig.6.76) muestra el valor más bajo cercano a la interfase sedimento-agua (9.13%), este porcentaje aumenta con la profundidad, presentando su máximo de 53%, a los 13 cm. El núcleo mostró un promedio de piritización de  $30.22 \pm 12.8\%$  con una DER de 43%. En el caso del DTMP-Cu (Fig. 6.76), sus valores disminuyeron y aumentaron de manera irregular con la profundidad a todo lo largo del núcleo, con un mínimo de 15.75% en el centímetro 23 y un máximo de 38.65% cerca de la interfase sedimento-agua. El promedio de



valores para este elemento fue de  $27.46 \pm 6.64\%$ , con una DER equivalente al 24%.

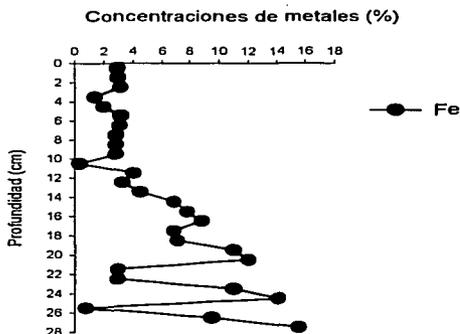


Figura 6.75. Grado de pirritización (DOP) del Fe en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

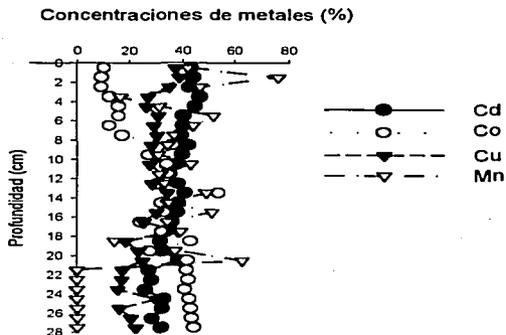
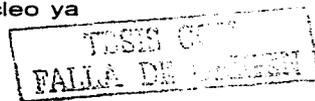


Figura 6.76. Grados de pirritización de metales traza (DTMP) para los elementos Cd, Co, Cu y Mn en función de la profundidad. Coatzacoalcos 4.

El Mn (Fig. 6.76) mostró una tendencia general a disminuir con la profundidad con oscilaciones a lo largo de la mayor parte del núcleo ya



que en el centímetro 20 disminuye notoriamente de 63% a de 0.0%, el intervalo de valores fue de 0.0 a 76.05%, con un promedio de DTMP bajo ( $29.87 \pm 20.77\%$ ) y una DER de 70%. El perfil de DTMP-Pb (Fig. 6.77) mostró varios máximos y mínimos relativos a lo largo de todo el perfil, con un intervalo de valores de 16.26 a 27.55 %, el promedio de DTMP- Pb fue de  $22.25 \pm 2.77\%$ , y su DER de 13%. El V no se encuentra piritizado por lo que todos sus valores fueron de 0.0. El perfil de DTMP-Zn, mostró numerosos máximos y mínimos a todo lo largo del núcleo (Fig. 6.77). El Ni, V y Zn no se encuentran piritizados por lo que todos sus valores fueron de 0.0 (Fig. 6.77). De acuerdo a los promedios y desviaciones estándares observados para estos elementos el orden en la magnitud de la piritización fue de  $Ni = V = Zn < Fe < Pb < Cu < Mn < Co < Cd$ .

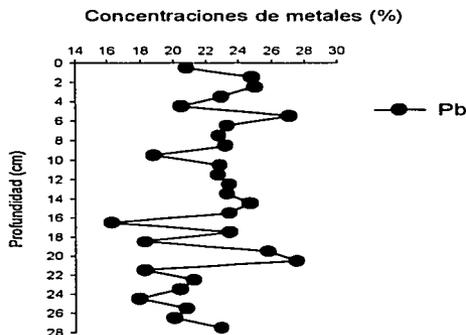
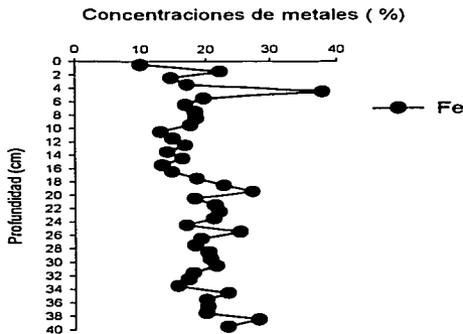


Figura 6.77. Grados de piritización de metales traza (DTMP) para los elementos Ni, Pb, V y Zn en función de la profundidad. Estación Coatzacoalcos 4.

Los grados de piritización del Fe (DOP, Figura 6.78) en la estación Grijalva-Usumacinta, muestran una tendencia general de oscilaciones de máximos y mínimos relativos a lo largo de todo el perfil. El valor más bajo se localizó cerca de la interfase sedimento-agua (9.98%), el porcentaje más elevado fue 37.95% y



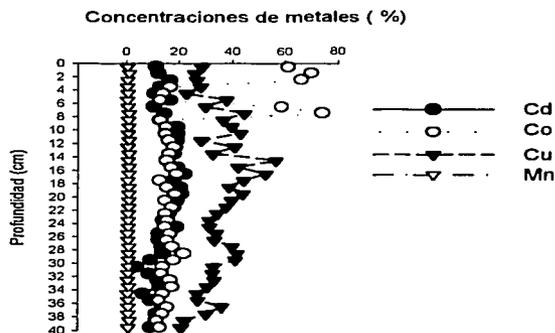
se localizó en el cm 4. El promedio de DOP fue de  $19.48 \pm 4.84\%$ , con una DER del orden del 25 %.



**Figura 6.78.** Grado de piritización (DOP) del Fe en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

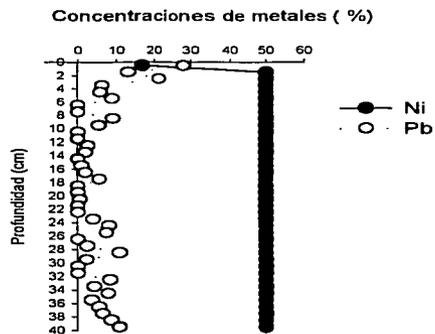
El DTMP-Cd (Fig. 6.79) mostró el valor más bajo 4.05%, estando a los 30 cm, y el más elevado, con un porcentaje de 21.95%, en el centímetro 16, aunque el porcentaje promedio fue de  $14.56 \pm 4.21\%$ , la tendencia general es de disminuir con la profundidad (DER del 29%). El perfil de DTMP-Co (Fig. 6.79) muestra el valor más bajo 11.88%, hacia la parte final del núcleo, mientras que el máximo, de 74.24%, se registro a los 7 cm, el núcleo mostró un promedio de piritización de  $22.05 \pm 17.08\%$  con una DER de 77%. En el caso del DTMP-Cu (Fig. 6.79), sus valores presentaron máximos y mínimos con una tendencia general a aumentar con la profundidad hasta el centímetro 16, a partir del cual disminuye hasta el final del núcleo, mostrándo un mínimo de 21% en el último centímetro y un máximo de 57% a los 14 cm. El promedio de valores para este elemento fue de  $34.95 \pm 7.88\%$ , con una DER de 23%. El Mn (Fig. 6.79) se mantuvo constante con la profundidad, su intervalo de valores fue de 0.39 a 1.28%, fue el elemento con menor grado de piritización; mostró el valor promedio de DTMP más bajo ( $0.80 \pm 00.21\%$ ) y una DER de 26%.





**Figura 6.79.** Grados de piritización de metales traza (DTMP) para los elementos Cd, Co, Cu y Mn en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

En el caso del DTMP-Ni, se observó que a partir del primer centímetro aumenta y se mantuvo igual hasta el final del núcleo (Fig. 6.80), presentó un valor mínimo en la interfase sedimento-agua de 16.70 a partir del cual se mantuvo constante. El máximo fue de 50%, el promedio de  $49.17 \pm 5.27\%$ , (DER = 11%), que lo situó dentro de las más bajas de todos los elementos analizados. Tanto el perfil de DTMP-Pb, como de V no se encontró piritizado por lo que todos sus valores fueron de 0. El perfil de DTMP-Zn, mostró numerosos máximos y mínimos a todo lo largo del núcleo (Fig. 6.80), fue el metal que mostró uno de los promedios de piritización más bajos ya que tan solo fue inferior el del Mn, con intervalos de DTMP que abarcaron de 0.00 a 28.17%. De acuerdo a los promedios y desviaciones estándares observados para estos elementos el orden en la magnitud de la piritización fue de  $Pb = V < Mn < Zn < Cd < Fe < Co < Cu < Ni$ .



**Figura 6.80.** Grados de piritización de metales traza (DTMP) para los elementos Ni, Pb, V y Zn en función de la profundidad. Estación Grijalva-Usumacinta.

## 6.6. Concentraciones de oxihidróxidos de hierros amorfos y cristalinos

Los valores promedio de concentraciones de Fe amorfo en los núcleos (Fig. 6.81) fueron de  $20.8 \pm 1.2 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Coatzacoalcos 1),  $15 \pm 1.5 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Coatacoaclos 3),  $30 \pm 19 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Coatzacoalcos 4) y  $44 \pm 6 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Grijalva-Usumacinta), presentaron la máxima y la mínima concentración en el núcleo Coatzacoalcos 4 ( $92 \mu\text{mol g}^{-1}$  y  $7.74 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). En la estación Coatzacoalcos 3 las concentraciones disminuyeron con la profundidad y presentaron las concentraciones más elevadas en los primeros centímetros de profundidad. No así los núcleos Coatzacoalcos 4 y Grijalva-Usumacinta donde las concentraciones aumentaron con la profundidad y presentaron las concentraciones mayores hacia el final del perfil. Coatzacoalcos 1 presentó máximos y mínimos a lo largo de todo el núcleo.

Las concentraciones promedio de Fe cristalino en los núcleos (Fig. 6.81), fueron de  $147 \pm 47 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Coatzacoalcos 1),  $133 \pm 29 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Coatzacoalcos 3),  $107 \pm 37 \mu\text{mol g}^{-1}$ , (Coatzacoalcos 4),  $74 \pm 20 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Grijalva-Usumacinta). La concentración máxima y mínima se presentó en Coatzacoalcos 4 ( $188 \mu\text{mol g}^{-1}$  y  $13 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). Los perfiles para este oxihidróxido (Fig. 6.81) en Coatzacoalcos 1 y Grijalva-Usumacinta, muestran que las mayores cocentraciones se localizan hacia la parte central del perfil. Mientras que en Coatzacoalcos 3 y 4 las mayores concentraciones se encuentran en la parte superior del perfil

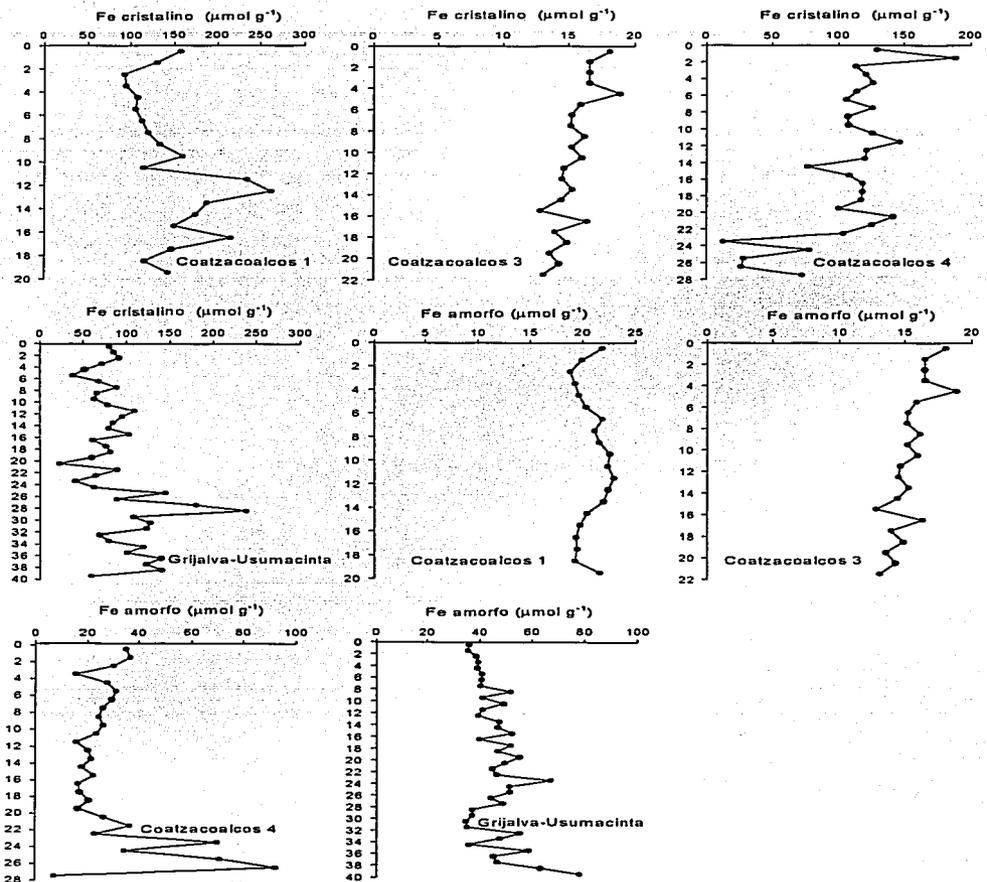


Figura 6.81. Oxihidróxidos de hierros amorfos y cristalinos de todas las estaciones.

TESIS COMPLETA  
FALLA DE CALIFICACION

## 6.7. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

El perfil del núcleo Coatzacoalcos 1 presenta un intervalo de valores para  $I_f$  de 8 a  $17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  y para  $h_f$  de 7 a  $16 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Los valores más altos se sitúan a los 3 y los 10 cm de profundidad a partir del cual decrecen, hasta los 15 cm donde se observa un suave aumento (Fig. 6.82).

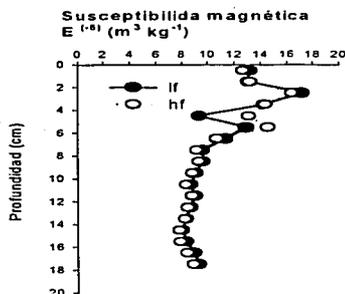


Figura 6.82.- Susceptibilidad magnética estación Coatzacoalcos 1.

La susceptibilidad en el núcleo Coatzacoalcos 2, muestra una tendencia de aumento con la profundidad. Su máximo valor se observa a los 11 cm (Fig. 6.83). El intervalo de valores para  $I_f$  y  $h_f$  fue de 7 y  $14 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ .

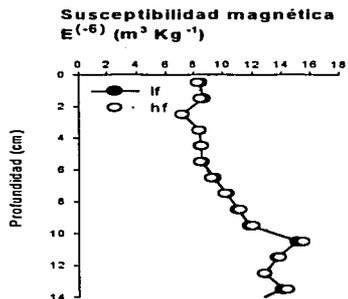
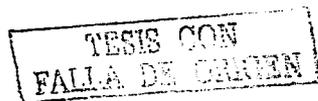


Figura 6.83.- Susceptibilidad magnética estación Coatzacoalcos 1.



En la estación Coatzacoalcos 3 (Fig. 6.84) el intervalo de valores para  $I_f$  fue de 3 a  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  y para  $h_f$  de 1 a  $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , los valores se mantienen constantes con la profundidad, salvo en algunos puntos, donde se disparan.

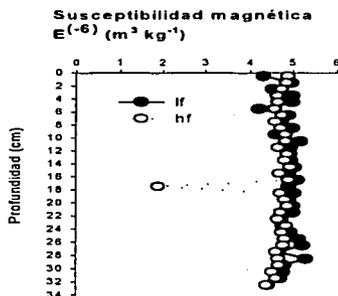


Figura 6.84.- Susceptibilidad magnética estación Coatzacoalcos 3.

Se observa en la estación Coatzacoalcos 4, un aumento de la susceptibilidad con la profundidad, asimismo, es en esta estación donde se registraron los valores menores con respecto al resto de las estaciones de la zona de influencia del Río Coatzacoalcos (Fig. 6.85). El intervalo de valores para  $I_f$  fue de 3 a  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  y para  $h_f$  de 3 a  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ .

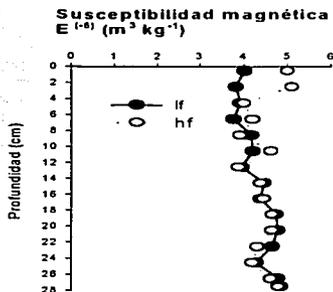


Figura 6.85.- Susceptibilidad magnética a alta y baja frecuencia de la estación Coatzacoalcos 4.

En el núcleo perteneciente a la estación Grijalva-Usumacinta, se observa una tendencia de disminución de la susceptibilidad con respecto a la profundidad, sin embargo es importante notar el aumento entre los 10 cm y la superficie (Fig. 6.86), el intervalo de valores para  $I_f$  fue de 1 a  $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  y para  $h_f$  de 1 a  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ .

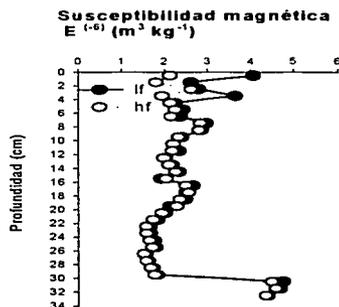


Figura 6.86.- Susceptibilidad magnética núcleo Grijalva-Usumacinta.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 6.8. Coeficiente de dependencia de la frecuencia ( $Xf\%$ ).

En la figura correspondiente al núcleo Coatzacoalcos 1, se observa una tendencia general con valores cercanos al cero, misma que mantiene a lo largo de todo el perfil, destacando únicamente el valor del cm cinco, el cual disminuye notoriamente con respecto al resto de los valores (Fig. 6.87), el intervalo de valores fue de -40 a 6.

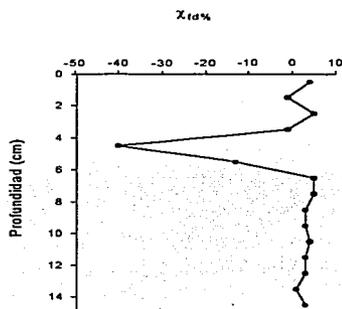


Figura 6.87. - Factor de frecuencia, núcleo Coatzacoalcos 1.

Los resultados perteneciente al núcleo Coatzacoalcos 2 (Fig. 6.88), obtenido en la misma estación que el núcleo anterior, se observa una tendencia generalizada de los valores a disminuir con la profundidad, sin embargo, a lo largo de todo el núcleo presenta oscilaciones correspondientes a máximos y mínimos relativos, el intervalo de valores fue de -3 a 2.

Por lo que corresponde a la estación Coatzacoalcos 3, los valores se mantienen bastante constantes con la profundidad, salvo en la parte media entre (16 y 18 cm de profundidad) donde se observan fuertes cambios tanto hacia los positivos como hacia los negativos (Fig. 6.89), el intervalo de valores fue de - 45 a 63.

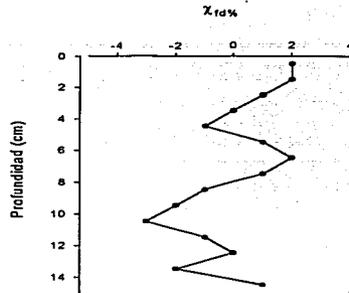


Figura 6.88.- Factor de frecuencia, núcleo Coatzacoalcos 2.

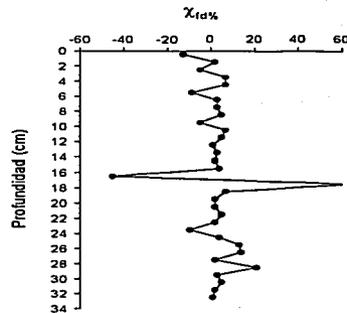


Figura 6.89.- Factor de frecuencia, estación Coatzacoalcos 3.

La estación Coatzacoalcos 4, muestra claramente una tendencia de aumento en los valores desde la superficie hasta el final del perfil, (Fig. 6.90) el intervalo de valores fue de -33 a 7.



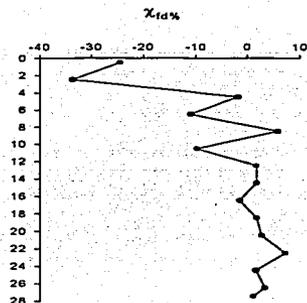


Figura 6.90.- Factor de frecuencia, estación Coatzacoalcos 4.

En el núcleo correspondiente a la estación Grijalva-Usumacinta, el gráfico muestra los valores mas altos en la parte superior del perfil; a partir de los 5 cm de profundidad la tendencia es constante (Fig. 6.91), el intervalo de valores fue de -6 a 48.

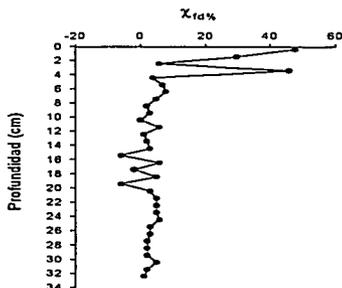


Figura 6.91.- Factor de frecuencia, núcleo Grijalva-Usumacinta.

## 6.9. Magnetismo natural remanente (MNR)

Con respecto al magnetismo remanente natural (MNR). En el núcleo Coatzacoalcos 1, se puede observar que el intervalo de valores va de 3 a 13 mA/m (Fig. 5.92), asimismo se nota una clara tendencia de aumento en los valores con la profundidad hasta los 13 cm a partir del cual disminuyen hasta el fondo del perfil, sin embargo, presentan oscilaciones a lo largo del todo el núcleo.

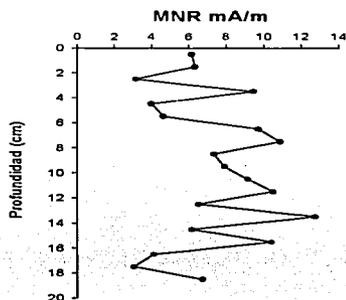


Figura 6.92.- Magnetización remanente natural, estación Coatzacoalcos 1.

En el núcleo Coatzacoalcos 2 los valores variaron de 0.55 a 17 mA/m a lo largo de todo el perfil, donde se puede observar como los valores aumentan desde la superficie hasta los 5 cm de profundidad, a partir del cual disminuyen (Fig. s 6.93.)

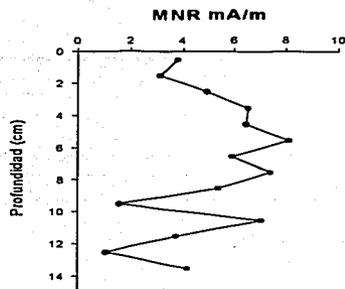


Figura 6.93.- Magnetización remanente natural, estación Coatzacoalcos 2.

El núcleo obtenido en la estación Coatzacoalcos 3, presento un intervalo de valores de 2.03 a 8.63 mA/m, con fuertes oscilaciones a lo largo de toda la columna sedimentaria (Fig. 6.94).

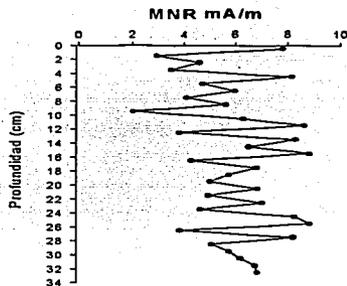


Figura 6.94.- Magnetización remanente natural, estación Coatzacoalcos 3.

En la estación Coatzacoalcos 4, el núcleo obtenido (Fig. 6.95) muestra una tendencia a aumentar con la profundidad registrando su máximo valor en la parte final del perfil, (0.55 a 5.64 mA/m).



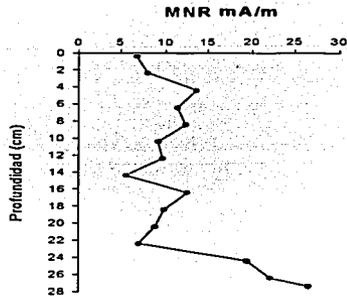


Figura 6.95.- Magnetización remanente natural, estación Coatzacoalcos 4.

El núcleo correspondiente a la estación Grijalva-Usumacinta, presenta valores bajos en comparación a los encontrados en las estaciones Coatzacoalcos 1 y 2 que van de los 0.66 a los 6.40 mA/m con un enriquecimiento hacia la superficie (Fig. 6.96).

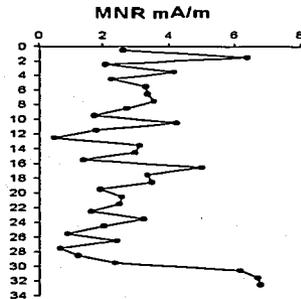


Figura 6.96.- Magnetización remanente natural, estación Grijalva-Usumacinta.

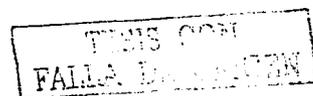
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 7.- Discusión

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.

La concentración de Fe total promedio de la combinación de todos los núcleos ( $586 \pm 286 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), presentó valores más bajos que los reportados por otros autores para sedimentos costeros del pacífico. En sedimentos de la costa del sur de California, EUA, Bruland et al (1974) y Bertine y Golderg (1997) reportaron concentraciones para Fe total de 770 y 657  $\mu\text{mol g}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, los perfiles de Fe total (Figura 3) y los de óxidos de Fe amorfos y cristalinos (Figura 81), correspondientes a las estaciones Coatzacoalcos 3 y 4 no permanecen constantes con la profundidad del sedimento, ya que los perfiles correspondientes a estos núcleos presentan máximos superficiales, posiblemente debido a la movilidad diagenética de este metal (Canfiel, 1989), lo que pudiera estar dado, por la presencia de oxihidróxidos detríticos, formados con anterioridad e incorporados al medio marino y /o preformados anteriormente a su depósito por medio de las reacciones autigénicas que ocurren en el agua de mar (Winderlund e Ingri, 1996). Otra posible explicación para el caso exclusivo del Fe amorfo, debido, al enriquecimiento producido por la migración hacia la superficie del Fe disuelto reductivamente en las partes profundas del sedimento y precipitado, ya que este es el primero en formarse bajo condiciones óxicas en las partes cercanas a la superficie de los sedimentos (Canfield, 1989). La capa óxica se encuentra localizada generalmente en los primeros 5 cm del sedimento, a partir de la cual se presentan las condiciones subóxicas en la columna sedimentaria. Conforme los procesos de sedimentación hundían la capa

superficial del sedimento, esta, llega a la zona reductora subóxica, donde se da inicio a los procesos de disolución de los Fe amorfos como y Fe cristalinos. La disminución de Fe amorfo, se puede deber, a la disolución reductiva de estos óxidos, durante el enterramiento, debido a su baja cristalinidad y mayor área superficial pro lo cual son los primeros en ser disueltos (Canfield, 1989). Por otra parte puede ser también un indicador de que el Fe amorfo se transforma gradualmente en óxidos de Fe cristalinos (Canfield, 1989). El Fe cristalino disminuye conforme aumenta la profundidad posiblemente debido al ambiente subóxico del sedimento que impide la formación de Fe-amorfo hacia las fases cristalinas en las parte mas profundas del sedimento, además de que el Fe cristalino conforme se profundiza en la columna sedimentaria, se acentúa el proceso de disolución reductivo (Canfield, 1989). Un comportamiento diferente es el que mostró la estación Coatzacoalcos 1, ya que si observamos los perfiles de Fe total (Figura 3), Fe cristalino y Fe amorfo (Figura 81) se aprecian claramente, importantes máximos y mínimos a lo largo del perfil. Una posible explicación, pudiera ser, debido, a que en algunas áreas del delta del Río Coatzacoalcos, se vierten volúmenes importantes de sedimentos provenientes del dragado de la dársena portuaria Pajaritos, los cuales podrían estar preformados anteriormente a su deposito por medio de las reacciones autigénicas (Winderlund e Ingri, 1996), originadas en el lugar de proveniencia. Un claro ejemplo de ellos es el perfil de Fe amorfo (Figura 81), en el cual, se aprecian varias etapas de disoluciones reductivas con la profundidad, las cuales, se ven interrumpidas con incrementos similares a los superficiales, por consiguiente el comportamiento de este perfil, pudiera ser, debido a una interrupción en los procesos diagenéticos. En la estación Grijalva-Usumacinta, el perfil de Fe total (Figura 3), se mantiene relativamente constante con la profundidad. Sin embargo, en esta estación se detectaron, las concentraciones más elevadas de Fe amorfo ( $44 \pm 6 \mu\text{mol g}^{-1}$ ; ferrihidrita y lepidocrocita). En forma contraria, se observaron las concentraciones de Fe cristalino (calculado como la diferencia entre Fe-ditionito y fe oxalato; Ortiz, et al., 2002) más bajas



de todas las estaciones analizadas ( $74 \pm 20 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). Este comportamiento pudiera estar dado por el aporte de una gran cantidad de materia orgánica lábil. Es importante resaltar que el Fe que participa en los procesos diagenéticos tempranos es básicamente el denominado Fe reactivo, este valor dado en porcentaje, es el hierro que se considera capaz de participar en las reacciones diagenéticas tempranas a través de las cuales se distribuye en las diferentes fases minerales de los sedimentos (Canfield, 1989; Widerlund e Ingri, 1996). Este Fe se encuentra en la parte superficial de sedimento (Porción óxica) como Fe (III) en forma de Fe amorfo o Fe cristalino.

Las concentraciones encontradas en el Fe en el agua intersticial ( $< 1.12 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), correspondiente a los núcleos de las estaciones Coatzacoalcos 1 y 3 (figura 1) colectados en la zona de influencia del río Coatzacoalcos, están relacionados con sedimentos anóxico-sulfídicos. Huerta-Díaz (1992) reportó concentraciones similares para el Green Canyon (localizado al oeste del Delta del río Mississippi), como un ambiente sedimentario anómalo (producido por hidrocarburos). Por lo que una posible explicación, pudiera ser, debido a que en algunas áreas del delta del Río Coatzacoalcos, se vierten volúmenes importantes de sedimentos provenientes del dragado de la dársena portuaria Pajaritos (petroquímica básica), además de ubicarse en la región la Terminal Marítima Pajaritos.

Tradicionalmente se ha considerado al Fe asociado a la fracción HCl (fracción operacional representada especialmente por carbonatos, AVS y oxihidróxidos de Fe; Huerta Díaz y Morse, 1990) como el reservorio de Fe reactivo capaz de transformarse en Fe pirítico (Berner; 1981b; Luther, 1991), sin embargo, la tendencia en la disminución gradual de Fe amorfo y cristalino a lo largo del sedimento en los núcleos Coatzacoalcos 1, 3 y 4 (figura 81), sugieren que la formación de Fe pirítico o de Fe AVS (Morse et al., 1987), se realiza a expensas de los oxihidroxidos de Fe, básicamente a partir del Fe amorfo (Canfield et al., 1993). Lo que se ve reforzado si tomamos en consideración que las concentraciones de AVS (Figura 2) son muy bajas ( $< 0.05 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) en



comparación a los niveles medidos de Fe-pirita a lo largo de los perfiles, por lo que podemos inferir, que el Fe (II), producto de la disolución reductiva de los óxidos de Fe, son transferidos esencialmente hacia la formación de pirita (Howarth, 1978; Luther et al., 1982; Raiswell, 1982; Morse y Cornwell, 1987; Morse y Wang, 1997), o bien que la transformación de Fe AVS a fe pirita ocurre inmediatamente después de la formación de AVS (Wilkin y Barnes, 1996; Butler y Rickard, 2000), impidiendo que está ultima fase mineral se acumule en los sedimentos. Valores bajos en AVS ( $<0.46 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) fueron reportados para la costa del Pacífico de Baja California, México por Nava-López y Huerta-Díaz (2001).

La formación de pirita en sedimentos recientes se da por, el enterramiento poco profundo entre minerales de Fe y  $\text{H}_2\text{S}$ . Por la reducción de sulfuros disueltos ocasionados por las bacterias que utilizan materia orgánica como agente reductor y por una fuente energética que produce el  $\text{H}_2\text{S}$ . Los productos iniciales de estas reacciones son los monosulfuros de hierro metaestables, los cuales durante los primeros estadios de diagénesis se pueden transformar a pirita, como ya se menciona antes. Excepto en ambientes euxínicos (ausencia total de  $\text{O}_2$  y presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ ) todas las aguas profundas contienen oxígeno disuelto, por lo cual el proceso de piritización se forma debajo de la interfase sedimento-agua.

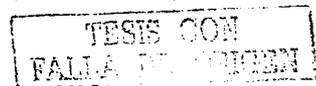
La fracción operacional de Fe pírta, generalmente tiende a aumentar sus concentraciones de manera gradual y poco pronunciada con la profundidad del sedimento (figuras 25 y 29), característica que ha sido reportada para diversos sedimentos marinos considerados como normales (Raiswell y Berner, 1985), asimismo en sedimentos hemipelágicos anóxicos no-sulfídicos en el Golfo de México (Huerta-Díaz y Morse, 1992). En la mayoría de las estaciones (Figuras (25, 29 y 33) las concentraciones de Fe pirita disminuyen en los primeros centímetros, lo que pudiera indicar una disolución oxidativa de la pirita (detrítica) catalizada por las poblaciones de microorganismos oxidantes del S y del Fe

presentes en el sedimento, las cuales al disolver la pirita forman óxidos de Fe y sulfato disuelto, como productos intermedios de la oxidación del S (McGuire et al., 2001), o bien una oxidación hacia la pirita por parte del O<sub>2</sub> presente en las capas superiores de los sedimentos (Schippers y Jorgensen, 2001 y 2002).

Una gran sedimentación en aguas ricas en nutrientes con una gran cantidad de materia orgánica y con un rápido enterramiento, permiten que los componentes y la materia orgánica reaccionen y estén disponibles para la reducción de sulfuros por parte de las bacterias a profundidad, como consecuencia los niveles de H<sub>2</sub>S se retienen, produciendo una mayor piritización. El núcleo Grijalva Usumacinta, presentan un fuerte incremento de el Fe HNO<sub>3</sub>, con la profundidad a diferencia del perfil de Fe-HCl, el cual muestra un fuerte decremento con la profundidad (figura 33); esto pudiera indicar una transferencia de Fe de una fracción a la otra. Por lo que respecta a las estaciones Coatzacoalcos 3 y 4 en los perfiles de Fe HNO<sub>3</sub> se aprecia un ligero incremento con la profundidad mientras que el Fe HCl, disminuye lentamente, lo que nos pudiera indicar que prácticamente no existe un proceso de transferencia de una fracción a la otra, por lo que el proceso de piritización es muy bajo en esta región (Figuras 25 y 29).

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. El DOP puede ser calculado utilizando las concentraciones de Fe – HCL (Berner, 1970).

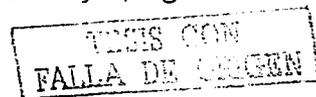
Los grados de piritización para los núcleos cercanos al delta del Río Coatzacoalcos 1, 3 y 4 (Figura 69, 72 y 75) aumentaron conforme aumentó la profundidad del sedimento, a diferencia del Río Grijalva-Usumacinta (Figura 78), en el cual sus grados de piritización permanecieron esencialmente constantes con la profundidad (19 ± 5% a 40 ± 7% dependiendo del Fe-lábil utilizado; Tabla 2). La razón de aumento en los grados de piritización con la profundidad para



sedimentos bajo la influencia del Río Coatzacoalcos, calculada con una simple regresión lineal, muestra incrementos que van de aproximadamente  $0.27 \pm 0.03$  a  $1.6 \pm 0.4$  %DOP/cm de profundidad cuando se calculan con Fe-HCl.

En general, los resultados indican que los mayores grados de piritización promedio se obtuvieron consistentemente en las estaciones Coatzacoalcos 1 y Grijalva-Usumacinta, las cuales son las más cercanas a las desembocaduras de los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta. En el caso particular del Río Coatzacoalcos se puede observar que el núcleo más cercano a su desembocadura (Coatzacoalcos 1, figura 79) fue en el que los valores de DOP aumentaron más rápidamente con la profundidad.

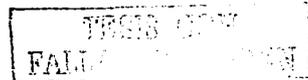
La Figura 97(a) presenta los diferentes grados de piritización promedio obtenidos en los cuatro núcleos analizados en este estudio, junto con los valores obtenidos por Huerta-Díaz y Morse (1992) para el delta del Mississippi en base a extracciones con HCl 1N (incluyendo la Bahía de Atchafalaya), y con ditonita y oxalato (en base a las extracciones efectuadas por Canfield, 1989). Como referencia adicional también se incluyen valores de DOP para la plataforma continental del Golfo de México calculados por Huerta-Díaz y Morse (1992). Como se puede apreciar en esta figura, los sedimentos deltáicos presentaron los valores más elevados, mientras que los sedimentos de la plataforma continental fueron los más bajos de la serie. Particularmente interesante es observar que las estaciones más cercanas a la desembocadura de los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta (núcleos Coatzacoalcos 1 y Grijalva-Usumacinta, respectivamente) presentaron los valores más elevados de DOP, independientemente. Fuera del Golfo de México, la información existente sobre valores de DOP en deltas es escasa, excepto para los casos de los ríos Amazonas y St. Lawrence, cuyos grados de piritización (1-4% y 0.2-1.8%, respectivamente; Aller y Blair, 1996; Gagnon et al., 1995) son bajos comparados con los obtenidos para los núcleos Coatzacoalcos 1 y Grijalva-Usumacinta (aunque similares a los obtenidos para los núcleos Coatzacoalcos 3 y 4; Figura



97(a). Asimismo se puede observar que la presencia de estos valores se debe fundamentalmente a un enriquecimiento de pirita en los deltas mexicanos (Figura 97b) en relación a los otros sitios incluidos como referencia.

Los factores limitantes para la producción de pirita sedimentaria son las concentraciones de carbono orgánico lábil, de Fe reactivo y de sulfato disuelto (Berner, 1980). Sin embargo, los enriquecimientos de pirita observados en los deltas de los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta no pueden ser explicados en base a concentraciones diferenciales de carbono orgánico o del hierro extraído con HCl (Fe reactivo), ya que ninguno de estos dos parámetros es muy diferente a los medidos en el Delta del Río Mississippi (Bahía de Atchafalaya incluida) o incluso a los sedimentos de la plataforma continental del Golfo de México, como se puede apreciar en la Figura 4(b). Por otro lado, los niveles de sulfato disuelto en los sedimentos del delta del Río Mississippi distan mucho de ser limitantes, ya que Canfield (1989) midió concentraciones de aproximadamente 22 mM a 35 cm de profundidad. Aunque se sabe que en algunas áreas del Delta del Río Coatzacoalcos se vierten volúmenes importantes de sedimentos provenientes del dragado de la dársena portuaria de Pajaritos, una parte importante de los cuales podrían estar reducidos y, por consiguiente, contener cantidades importantes de pirita, esta explicación no parece ser la adecuada ya que los valores de DOP para el delta del Río Grijalva-Usumacinta también son elevados en relación a los del Río Mississippi, a pesar de que en esta zona no se depositan sedimentos provenientes de obras de dragado.

El clima uniforme, el alto nivel del agua de las tierras (formaciones de pantanos), las aguas temporales salinas en la tierra, las tierras de alto contenido orgánico de grano fino, así como las tierras secas y arenosas en donde antes crecieron selvas, son propicias para que exista un aporte importante de material orgánico lábil a los sedimentos de nuestros sistemas deltáicos tropicales, en contraste con el clima subtropical de la mayor parte de la cuenca del Río Mississippi, que podría aportar material orgánico menos lábil (o tal vez menos abundante).



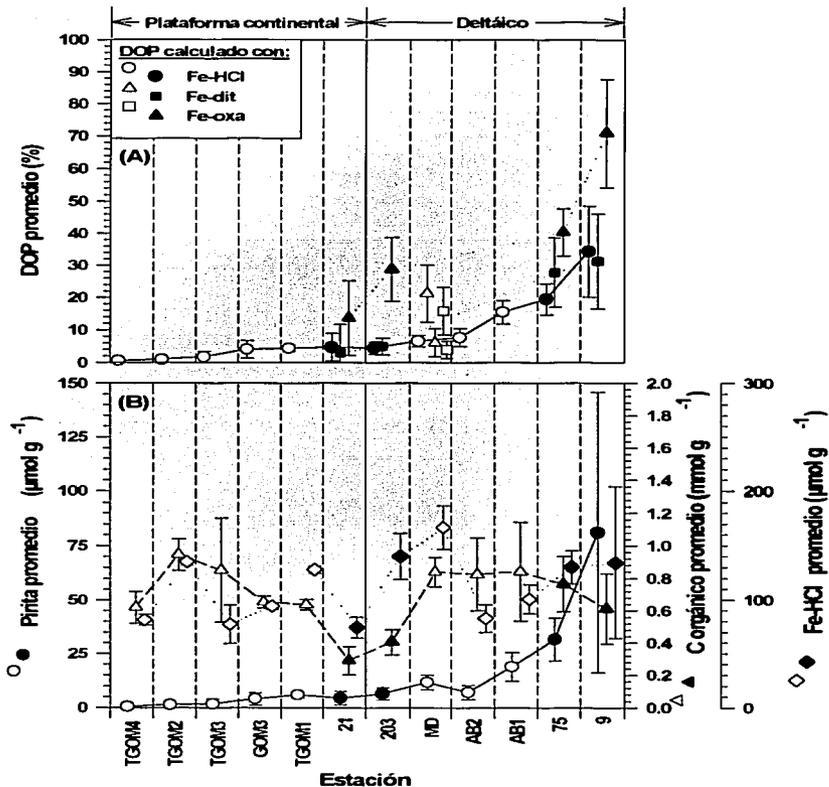
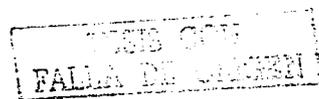


Fig. 97.- (a) Grados de piritización (DOP) promedio calculados en base a diferentes fracciones de Fe lábil y (b) valores promedio de pirita, carbono orgánico y Fe-HCL, en función de la estación analizada. Las estaciones TGOM y GOM corresponden a la plataforma continental del Golfo de México, mientras que las estaciones MD y AB corresponden a los ríos Mississippi y Athafalaya, respectivamente. Los símbolos oscuros representan los valores obtenidos en este estudio, mientras que los blancos representan datos tomados de Huerta-Díaz y Morse (1992), excepto los valores de DOP calculados con ditionita y oxalato para la estación MD, que fueron tomados de CANfield (1989).



Desafortunadamente, los datos existentes en la literatura y los obtenidos en este trabajo no permiten verificar esta hipótesis, por lo que investigaciones futuras sobre grados de piritización en estos (y otros) deltas posiblemente deberían estar enfocadas en esta dirección. Independientemente de la explicación que se pueda tener para los valores elevados de DOP, nuestros datos sugieren que los sedimentos de las zonas deltáicas tropicales pudieran ser regiones importantes de preservación de S y Fe en forma de pirita. Esta conclusión se encuentra apoyada por los resultados obtenidos de calcular valores de DOP utilizando tres diferentes fracciones operacionales de Fe-lábi (Ortiz, et al., 2002).

En las regiones costeras cercanas a áreas urbanas e industriales, los sedimentos son los depósitos principales y una fuente potencial de contaminantes metálicos en el medio marino. La normalización procura compensar la variabilidad de metales traza en sedimentos, de modo que, cualquier contribución antropogénica de metales puede ser detectada y cuantificada (Loring, 1991). El aluminio es el elemento más ampliamente utilizado para la normalización de datos de concentraciones de metales traza en materiales, en suspensión marina y en sedimentos. Se asume que el aluminio ha alcanzado un estado estable ya que actualmente no está siendo acumulado por los suelos y es derivado sólo de erosión terrestre (Schropp, 1990).

Los valores normalizados con Al, obtenidos para todas las estaciones fueron comparados con los existentes en la literatura (Turekian y Wedepohl, 1961) y sugieren enriquecimiento de algunos metales con relación a los reportados. La estación Coatzacoalcos 1, muestra un posible enriquecimiento de Cd, Pb y V a lo largo de todo el perfil; mientras que las concentraciones para Co se localizaron sólo en los primeros cinco cms, no así para el caso del Zn que mostró un aparente enriquecimiento en el centímetro 14 (Figuras 3, 4, 6 y 8). Resultados similares se obtuvieron para la estación Coatzacoalcos 3, los metales que indican un probable enriquecimiento son: Cd, Pb y V a lo largo de todo el perfil y Co sólo en el primer centímetro, Cu en los 11 y 12 cm mientras



que Zn del 1 al 7 y del 11 al 14 cm (Figura 3, 4, 14 y 16). La estación Coatzacoalcos 4, presenta algunos metales cuyos valores sugieren enriquecimiento a lo largo del núcleo como son, Cd y Pb en todo el perfil; Ni a partir de los 7 cm y hasta el final del núcleo; Co sólo el primer centímetro; V de los 8 a los 12; en los 14 y 16 cm y del 23 a los 28 cm; Zn sólo a los 23 cm (Figura 6, 4, 14 y 16). La estación Grijalva-Usumacinta, al igual que en el caso anterior muestra un aparente enriquecimiento, en, Cd, Co, Fe, Mn, Pb y Zn a lo largo de toda la columna sedimentaria. El Ni no mostró enriquecimiento en los 1, 20, 28 cm y de los 30 a los 32 cm; ni en los 35 cm y de los 37 a los 40 cm. Por otro lado los valores de V que no rebasan a los mostrados en la literatura se observan en los 9,10,12,14,16,17, 19, 29, 34,36 cm (Figuras 3, 4, 18 y 20).

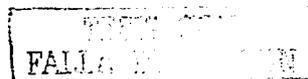
Los análisis estadísticos de correlaciones de Pearson aplicados a todos los metales totales proporcionan información sobre las asociaciones geoquímicas de los elementos y la movilidad de los metales, en las tablas 1 a 4 se muestran los resultados de las correlaciones para las estaciones Coatzacoalcos 1, 3, 4 y Grijalva-Usumacinta respectivamente. La estación Coatzacoalcos 1, muestra altas correlaciones entre Al y Cu, Mn, lo que pudiera implicar que estos dos metales están presentes en la matriz cristalina de los aluminosilicatos (arcillas) en una proporción constante, por lo que a su vez estos dos metales se encuentran correlacionados entre sí. La alta correlación obtenida entre la profundidad y el Zinc, pudiera explicarse debido a una posible disminución de los aportes de Zinc en los últimos años. Mientras que Co con el Ni pudiera deberse a su tendencia a asociarse a elementos calcófilos como es el Mn, lo que a su vez pudiera explicar la alta correlación Mn y Ni, indicando que pudiera tratarse de metales que provienen de la misma fuente. La alta correlación entre Cu y Mn; pudiera indicar la adsorción de Cu en hidróxidos u óxidos de Mn, y la buena correlación entre Fe y Mn pudiera indicar que las fases Fe-Mn no están químicamente separadas ya que en ambientes sedimentarios el comportamiento geoquímico del Mn siempre está asociado al del Fe (Berner, 1981b; Förstner y Wittman, 1979). Por lo que en ambientes oxidantes estos metales forman complejos de óxidos/hidróxidos, que

pueden atrapar a otros metales traza presentes en la columna de agua y bajo condiciones reductoras, los metales traza atrapados pueden ser rápidamente liberados a la columna de agua, (Huerta- Díaz y Morse 1992) por lo que los complejos de Fe/Mn tienen una fuerte relación con los patrones de dispersión de otros metales pesados presentes en ambientes acuáticos (Tabla1). Por lo que respecta a la estación Coatzacoalcos 3, las correlaciones altamente significativas y positivas que se encontraron son: entre profundidad y Zinc, lo que pudiera deberse a la disminución de los aportes de Zinc en los últimos años. La asociación entre Co y Zn dada por una alta correlación, puede deberse a la frecuente asociación que presentan estos metales con los minerales sulfurados. Por su parte Cu y Fe y Mn tienen una alta correlación; debido a que los complejos de Fe/Mn tienen una fuerte relación con los patrones de dispersión de otros metales pesados (traza) presentes en ambientes acuáticos, por lo que indican la adsorción de Cu en hidróxidos u óxidos de Fe-Mn. La alta correlación encontrada entre Fe y Mn, pudiera indicar que estas fases no están químicamente separadas (Förstner y Wittman, 1985; Berner; 1981; Huerta y Morse; 1992) (Tabla 2). Para la estación Coatzacoalcos 4, las altas correlaciones que resultaron son: Entre Al y Cu y Fe, posiblemente debido a que este metal se encuentra presente en la matriz cristalina de las arcillas en una proporción constante, lo que sugiere además, una posible fuente de origen similar. Entre Cu y Fe; y Cu y Fe, Mn; así como entre Co y Cu, Fe, Mn; indican una adsorción/adsorción de Cu y Cu en hidróxidos u óxidos de Fe-Mn, debido a la gran afinidad de este elemento por los complejos de Fe/Mn los cuales tienen una fuerte relación con los patrones de dispersión de otros metales pesados presentes en ambientes marinos. La correlación encontrada entre Cd y Co, Cu y Fe; indican la adsorción por parte de los hidróxidos u óxidos de Fe. Mientras que el resultado de la correlación entre Fe y Mn indica que estas fases no están químicamente separadas y sugiere una fuerte relación con los patrones de dispersión de otros metales pesados presentes en este ambiente (Berner, 1981; Huerta y Morse, 1992) (Tabla 3). En la estación Grijalva-Usumacinta las correlaciones altamente significativas y positivas son: Entre Co y Ni por ser

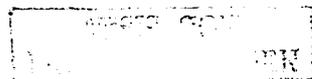


siderófilos (elementos asociados con el hierro) marcadamente concentrados en sulfuros de la misma manera que entre Cu y Zinc que son calcófilos (elementos que prefieren asociarse al azufre) concentrados en sulfuros, lo que también pudiera indicar que posiblemente provienen de la misma fuente. La alta correlación entre Mn y Zn (Tabla 4) es posiblemente debido a que los sedimentos de oxidados ricos en Mn adsorben importantes cantidades de Zn.

Los resultados indican que existe un proceso de transferencia de metales de Cd (Coatzacoalcos 1); de Co y Mn (Coatzacoalcos 4) y de Cu y Ni (Grijalva-Usumacinta) de las fases minerales disueltas en la fracción HCL (carbonatos, óxidos de Fe y Mn y AVS) a la fracción pirítica como lo indican las formas de imagen en espejo de los perfiles de Me-HCL y Me-pirita (figuras 22, 30, 31, 34 y 35). El orden de abundancia de los elementos en la fracción HCL para la estación Coatzacoalcos 1 es de: Cd < Pb < Co < Cu < Ni < V < Zn < Mn < Fe < Al. Para la estación Coatzacoalcos 3 es de: Cd < Cu < Pb < Co < Ni < V < Zn < Mn < Fe < Al. En la estación Coatzacoalcos 4 el orden de abundancia de los elementos en la fracción HCL es de: Zn < Cd < Mn < Co < Cu < Pb < Ni < V < Fe < Al. El orden de abundancia para estos elementos en la fracción HCL del núcleo Grijalva-Usumacinta es de Cd < Pb < Cu < Co < Ni < V < Zn < Mn < Fe < Al. Valores similares fueron encontrados en sedimentos de Green Canyon en el norte del Golfo de México (Huerta-Díaz y Morse, 1992). Estos aparentes enriquecimientos de metales en los sedimentos marinos pueden ser debido a la incorporación de metales a la Fracción Reactiva, principalmente a la Fracción HCL (óxidos de Fe y Mn, carbonatos y monosulfuros de Fe) y en menor grado a la fracción HNO<sub>3</sub> (pirita) como lo muestran las figuras 21 a 36, donde los grados de piritización de metales traza son bajos, menores al 30% a excepción de el Cd y Fe (Figuras 21. y 22) para la Coatzacoalcos 1, el Cd (Figura 6.26.) para Coatzacoalcos 3; Cd, Co, Cu, Mn ; (Figuras 30. y 31) para la estación Coatzacoalcos 4 y el Cu, Ni (Figuras 34. y 36) para la estación Grijalva-Usumacinta.



La fracción  $\text{HNO}_3$  resulto importante en el almacenamiento de Cd en las estaciones Coatzacoalcos 1 y 3 (figuras 22 y 26); Zn para Coatzacoalcos 4 (figura 32) y Ni en un 50 % en la Grijalva-Usumacinta (Figura 36). El orden de abundancia de los elementos en la fracción  $\text{HNO}_3$  vario de estación en estación por lo que para la estación Coatzacoalcos 1 es:  $\text{V} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ . Para Coatzacoalcos 3 es:  $\text{Zn} = \text{V} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Pb} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{Al}$ . Y Coatzacoalcos 4 es:  $\text{Ni} = \text{V} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al}$ . Y para Grijalva-Usumacinta es:  $\text{Pb} = \text{V} = \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Fe} < \text{Al}$ . En lo que respecta a las correlaciones obtenidas para la fracción HCl y Pirita, los sedimentos de las estaciones Grijalva 1 y 3 (Tabla 5 y 7) presentan correlaciones positivas altamente significativas en la mayoría de los elementos, lo que puede sugerir, que todos los elementos tienen mecanismos de incorporación semejantes y una gran afinidad a la fracción HCl. Sin embargo, con respecto a la fracción pirita, la estación Coatzacoalcos 3, mostró correlaciones altamente significativas entre la profundidad y Fe, lo que nos sugiere un cambio de ambientes de óxico a anóxico, ya que este elemento esta siendo piritizado al incrementarse la profundidad, mientras que las correlaciones positivas entre Al y Cd; Co y Mn; Co y Pb, y Ni y Pb, pudieran indicar mecanismos de incorporación semejantes y por ende una afinidad hacia la fracción pirítica o dicho de otra manera una afinidad hacia los ambientes anóxicos como lo demuestra la tabla 6.8. En la estación Coatzacoalcos 4, las altas correlaciones, variaron radicalmente en la fracción HCl, a diferencia de las estaciones anteriores, cuya ubicación se encuentra más cercana a la costa. Se encontraron: Al y Co, Cu, Fe y Pb; Cd y Co, Cu; Co y Cu, Fe y Pb; Fe y Pb; Cu vs Fe y Pb, lo que pudiera indicar una afinidad a esta fase mineral (figura 9). Respecto a la fracción pirita Un análisis estadístico de correlación de Pearson aplicado a todos los metales (tabla 6.10.) las correlaciones altamente significativas entre profundidad y Co y Fe, pudieran indicar que ambos metales tienen afinidad por la fracción pirítica, asimismo las correlacionados entre sí, Cu y Mn y Pb; y Mn vs Pb; pudieran indicar que sus mecanismos de incorporación son semejantes. La estación Grijalva-Usumacinta, presentó correlaciones



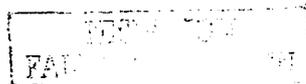
altamente significativas entre la profundidad vs Co y Zn; lo que pudiera reflejar una disminución en los aportes en los últimos años de estos elementos; mientras que los valores de la correlación entre Cd y Mn, y entre Fe y Ni pudieran sugerir mecanismos similares de incorporación a la fracción HCl. La magnitud de esta transferencia pudiera estar en función de las abundancias relativas de los metales en la fracción HCl, como lo indican estudios realizados por Nava-López y Huerta-Díaz (2001) quienes muestran como mientras mayor sea la concentración de un determinado metal traza en la fracción HCl, mayor será su concentración en la fracción pirita. Sin embargo, en términos generales la fracción HCL es más eficiente en el almacenamiento de metales traza como se puede observar de las figuras 21 a la 36. Resultados similares fueron reportados para sedimentos de la costa del Pacífico por Nava-López y Huerta-Díaz (2001). Bajo condiciones reductoras el Fe (III) y el Mn (IV) se solubilizan y reducen a Fe (II) y Mn (II). Una parte de estos elementos, se puede difundir hacia arriba, hasta que son oxidados y reprecipitados como óxidos de Fe o Mn. Otra porción de los constituyentes disueltos se puede difundir hacia abajo y precipitar como monosulfuros de hierro (Mackinawita o FeS amorfos) o pirita. Durante este proceso de disolución y precipitación los elementos normalmente asociados a las fases óxicas se pueden solubilizar y coprecipitar con óxidos de hierro y manganeso (parte óxica del sedimento) o con sulfuros de hierro (parte anóxica del sedimento) con la profundidad. Por ello una porción de los metales traza originalmente guardados en los oxihidróxidos pueden transferirse a la pirita que es la forma mas estable y abundante de sulfuros de hierro (Huerta y Morse, 1992).

En este trabajo el grado de asociación de algunos metales con la pirita puede alcanzar, en algunos casos niveles tan altos como el 100% (Cd Fig. 74), aunque hay otros elementos que no presentan DTMPs (V Fig. 6.81). A pesar de la aparente variabilidad en los grados de piritización, los elementos analizados pueden ser agrupados de acuerdo con sus diferentes niveles de asociación con la pirita por lo que al igual que el DOP los DTMP pueden dividirse en los tres



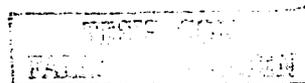
grupos anteriormente mencionados (altos, medios y bajos). El grupo 1 que incluye a los metales Cd ampliamente piritizados con valores promedio de DTMP de 50%, lo que quiere decir que cuando el Fe se comienza a piritizar el Cd se incorpora aproximadamente igual a la pirita. El grupo 2 que incluye a aquellos elementos como son el Co, Cu, Ni y Pb con niveles intermedios de DTMP 15% al 28% que se incorporan mas lentamente que el Fe a la pirita y el grupo 3 en el cual se encuentran muy débilmente piritizados con Mn y Zn de 4% a 8% por lo que son metales que prácticamente no se incorporan a la pirita y no piritizado como es el V, el cual requiere de condiciones fuertemente reductoras para poder piritizarse (Morford y Emerson, 1999). Resultados similares en DTMP obtuvo para Co, Cu, Mn, Ni y Zn Huerta y Morse (1992), para núcleos del delta del Mississippi. El patrón general observado para los DTMP en orden decreciente es: > Cu = Fe > Co > Ni >> Mn > Zn > Pb > Cd (Morse y Luther III, 1999)

Grandes cambios pueden ocurrir en condiciones redox entre aguas óxicas y sedimentos anóxicos, ya que tienen profunda influencia en la especiación y biodisponibilidad de algunos metales traza. En los sedimentos marinos la disponibilidad de minerales de óxido de hierro reactivos pueden poseer diferentes grados de reactividad hacia la incorporación, formación o disolución de nuevos minerales o hacia su incorporación en la materia viva, ya que la reactividad del hierro, ejerce un control importante sobre los niveles de sulfuro disuelto en el agua intersticial, en los sedimentos y se encuentra relacionado con los ciclos biogeoquímicos del C, O<sub>2</sub>, N (Burdige, 1993; Huerta-Díaz y Morse, 1992). Esta forma diagenéticamente compuesta, por lo tanto es muy reactiva y juega un importante papel a través de los procesos de sorción-disorción en el ciclo y biodisponibilidad de los elementos traza como son el Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, y Zn en los sistemas acuáticos (Huerta, 1992; Belzile, 1989; Filby, 1975; Gleim, 1975; Smith, 1975; Yen, 1975; Manning, 1986). Por lo que al ser reoxidado el H<sub>2</sub>S, una fracción significativa reacciona con los sulfuros de Fe la pirita (FeS<sub>2</sub>), y muchos elementos traza coprecipitan, por lo que son adsorbidos por los sulfuros de hierro, los cuales tienden a formar diferentes sulfuros



metálicos, que dan origen a la formación de diversos minerales autigénicos, como son: calcopirita ( $\text{CuFeS}_{1.9}$ ), bornita ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ), bouronita ( $\text{PbCuSbS}_3$ ), bravoita ( $(\text{Ni,Fe})\text{S}_2$ ), cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ) coperita ( $\text{PbS}$ ) entre otros (Morse, 1987).

El Fe es un elemento muy abundante con una gran actividad diagenética, el cual tiene la propiedad de ser estable como Fe (II) y Fe (III) dependiendo del estado redox del sistema. Bajo condiciones óxicas, el Fe (III) estará asociado básicamente a los oxihidróxidos de hierro y en presencia de abundante materia orgánica (deltas), la disolución de los óxidos de hierro puede ser mayor. Bajo condiciones reductoras la magnetita se disuelve siendo la componente más fina, la primera en disolverse, lo cual da como resultado una reducción en la intensidad magnética, acompañada del engrosamiento en el tamaño de grano (Karlin, 1987; Zhang, 2001). En los resultados de susceptibilidad magnética de los núcleos Coatzacoalcos 1 y Grijalva Usumacinta (Figuras 82 y 86) presentan el realce magnético característico de las mediciones de susceptibilidad magnética o dicho de otra manera un incremento en la parte superior el núcleo en la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ); lo que pudiera estar dado por la disolución de la magnetita; ya que entre mas sea reductor un sistema, mayor será la disolución de esta. Contrariamente las estaciones Coatzacoalcos 2, 3 y 4 (Figuras 83, 84 y 85), presentan un aumento de la susceptibilidad ( $\chi$ ) con la profundidad, lo que pudiera indicar un cambio en las condiciones redox del sistema, debido a que en las estaciones más alejadas de la costa, la materia orgánica disminuye, por lo que, la disolución de la magnetita es menor. Resultados similares en los valores de susceptibilidad magnética reportaron Zhang (2001), en sedimentos intermareales del estuario Yangtze en China y Chan (2001) en sedimentos de la Bahía Penny en Hong Kong. Los valores de susceptibilidad obtenidos en este trabajo, se compararon con los reportados por Thompson (1986) y corresponden a esquistos localizados en las estaciones Coatzacoalcos 1 y 2 y pizarras en las estaciones Grijalva-Usumacinta y Coatzacoalcos 3 y 4



Los óxidos de hierro desde el punto de vista magnético componen las asociaciones minerales mas importantes en los sedimentos; en términos de comportamiento magnético, se pueden dividir en minerales ferrimagnéticos (magnetita, magemita greigita), antiferromagnéticos (hematita, goethita) y paramagnéticos (pirita, lepidocrocita y ferrihidrita) Thompson (1986). Los valores de los materiales encontrados en las estaciones Coatzacoalcos 1, 2, 3 y 4, corresponden a minerales ferrimagnéticos (grieguita). Mientras que los observados en el núcleo Grijalva-Usumacinta corresponden a ferrimagnéticos y antiferromagnéticos (hematitas), estos últimos asociados a condiciones óxicas (Berner, 1981). Valores similares a los encontrados en este estudio, son reportados por Dearing (1999), para greigita y hematita.

A los minerales incluyendo los óxidos ferrimagnéticos y los sulfuros de hierro que son formados dentro de las rocas ígneas y que retienen todas o virtualmente todas las propiedades magnéticas, se les conoce con el nombre de minerales primarios. Mientras que los óxidos ferrimagnéticos y sulfuros de hierro, que son formados por otros procesos, como son: incendios, combustión de combustibles fósiles, acción bacteriana, formación de suelos, diagénesis, y autigénesis se les llama minerales secundarios (Dearing, 1999). Los cristales ferrimagnéticos, menores a  $0.035 \mu\text{m}$ . tienen una conducta magnética que muestra un cambio rápido a través del tiempo. Cuando estos son puestos en un campo magnético y después removidos, se pierde la magnetización inducida en un periodo corto cerca ( $1/10\ 000$  seg). Esto se debe a que la energía térmica natural en cristales ultrafinos es lo suficientemente fuerte para superar la energía inducida por un campo magnético, la medición de los materiales en diferentes frecuencias explota este fenómeno, por lo que los valores de  $\chi_{fd}\%$  nos dan una aproximación de la presencia y la cantidad de granos ultrafinos, también llamados SP (minerales superparamagnéticos) magnetita  $< 0.03 \mu\text{m}$  (Maher, 1988; Dearing 1999). Los resultados obtenidos en los núcleos Coatzacoalcos 1, 2 y 4 (Figura 87, 88 y 90 ) al compararlos con los reportados por Dearing (1999) presentan en su mayoría sedimentos que corresponden a mezcla de SP



(superparamagnéticos), gruesos PSD (dominio pseudoserie) y MD (multidominio) y zonas donde no hay presencia de SP. La magnetita presente en estos perfiles pudiera ser de origen primario y/o secundario. Mientras que en los núcleos Coatzacoalcos 3 y Grijalva-Usumacinta (Figuras 89 y 91) los resultados indican que los sedimentos presentes en su mayoría corresponden a una mezcla de SP, PSD y MD (valores de 2 a 10), algunos valores donde no hay presencia de SP; (valores menores a 2) y también indicios de contaminación por metales, ya que se obtuvieron valores superiores a 14. La magnetita presente en estas estaciones pudiera ser de origen primario y/o secundario.

Al comparar los valores de este estudio con los reportados con Thompson, (1986), se encontró que en las estaciones Coatzacoalcos 1, 2, 3 y Grijalva-Usumacinta (Figuras 92, 93, 94 y 96), los valores pertenecen a rocas sedimentarias. Mientras que en la estación Coatzacoalcos 4 los resultados corresponden a arcillas (Fig. 95).

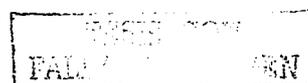
Estudios magnéticos realizados en sedimentos marinos, revelan en muchos casos la presencia de susceptibilidades magnéticas altas, en las capas más superficiales de los sedimentos. Estas son zonas de enriquecimientos magnéticos, causados por la presencia de óxidos de hierro de granos muy finos, derivados de las industrias y las fuentes urbanas (Oldfield, 1991, Zhang 2001). Bajo condiciones de Eh y pH bajos, la forma reducida de hierro (generalmente  $Fe^{2+}$ ) es termodinámicamente favorecida sobre su forma oxidada ( $Fe^{3+}$ ), la cual generalmente es encontrada en la naturaleza en forma de óxidos y oxihidróxidos sólidos. Por ello la presencia/ausencia de oxígeno usualmente es tomada como la variable principal que define las condiciones del ambiente Burdige, (1993). Existen una gran cantidad de estudios sobre la afinidad que presentan algunos metales pesados hacia los óxidos de hierro (Huerta, 1992, Burdige 1993), por lo que los estudios magnéticos en combinación con los geoquímicos pueden ser importantes indicadores de la diagénesis de los óxidos de hierro y la influencia que ejercen sobre los ciclos de los metales pesados en los sedimentos de la



zona de estudio. La disolución de óxidos de hierro, puede ser un indicador de la variación en las concentraciones, en los tamaños de grano y mineralogía de los minerales magnéticos. Esta disolución presenta una distribución vertical complicada, sin embargo los mecanismos aun son especulativos. El gran parecido de algunos perfiles magnéticos con los obtenidos de concentraciones de metales pesados, demuestran como el magnetismo puede dar un registro de la contaminación por metales en los núcleos sedimentarios, además de indicar mecanismos asociados a estos cambios Zhang (2001).

Los perfiles obtenidos en las estaciones Coatzacoalcos 1, 2 y 3 de  $\chi_{lf}$  (Figuras 82, 83 y 84), de  $\chi_{fd\%}$  (Figuras 99, 103 y 107) y de NRM (Figuras 98, 102 y 106) comparados con los obtenidos de Fe intersticial y monosulfuros de Fe (FeS).(Figuras 1 y 2) muestran similitudes en algunos puntos del perfil, lo que pudiera deberse a que tanto el Fe intersticial como el Fe AVS, tan sólo son una parte del hierro presente en los núcleos sedimentarios, por lo que el Fe presente no es representativo al registrado por los parámetros magnéticos.

Los resultados  $\chi_{lf}$  (Figuras 96, 100, 104, 108 y 112), de  $\chi_{fd\%}$  (Figuras 99, 103, 107, 111 y 115) de NRM (Figuras 98, 102, 106, 110 y 114 de los núcleos Coatzacoalcos 2 3, 4 y Grijalva Usumacinta al compararse con el comportamiento del Fe Total (Fig. 3), Fe HCl (Figuras 3, 21, 25 29 y 33), Fe cristalino (Figura 100, 104, 108 y 112) Fe reactivo (Figuras 96, 100, 104, 108 y 112) muestran una gran similitud, por lo que este parámetro puede ser un buen indicador magnético de los contenidos de óxidos de hierro. Sin embargo las tendencias observadas de los perfiles, cambian con la profundidad lo que pudiera atribuirse, a que los núcleos con los que se obtuvieron los resultados de  $\chi_{lf}$ , estuvieron expuestos a condiciones óxicas durante su proceso en laboratorio, mientras que los procesados para Fe total siempre permanecieron bajo condiciones reductoras; por lo que los resultados pudieran estar alterados.



Bajo condiciones reductoras la magnetita se disuelve (Karlin, 1987; Zhang, 2001), y la formación de pirita se realiza preferencialmente a expensas de la transformación de Fe amorfo (Ferrihidrita y Lepidocrocita) en  $\text{FeS}_2$  Canfield (1989). Los perfiles obtenidos en todas las estaciones de  $\chi_{lf}$  (Figuras 82, 83, 84, 85 y 86), de  $\chi_{fd}\%$ , (Figura 99, 107, y 115), de NRM (Figuras 98, 102, 106, y 114) comparados con el Fe extraído con  $\text{HNO}_3$  (Figuras 17, 21, 25, 29 y 33) y Fe extraído con oxalato (Fig. 81) no muestran similitud alguna, debido a que bajo condiciones reductoras se da la formación de minerales sulfurados y con ello la disminución de la señal magnética.

Los perfiles obtenidos en la estación Coatzacoalcos 1 de  $I_f$ ,  $\chi_{fd}\%$  y NRM (Figuras 82, 87 y 92), comparados con los de Fe total, Fe HCl, Fe reactivo y Fe cristalino (Figuras 3, 22, 37 y 82) no presentan similitud alguna, por lo que puede suponerse un error en el almacenamiento del núcleo.

## **Conclusiones**

1.- Las estaciones Coatzacoalcos 1 y 3 presentan valores bajos para el Fe de agua intersticial, por lo que pudieran indicar condiciones anóxicas-sulfídicas, en los sedimentos. De la misma manera las concentraciones de AVS reportadas en este estudio, son muy bajas en comparación a los niveles medidos de Fe-pirita a lo largo del perfil, por lo que podemos suponer que la transferencia de Fe es esencialmente hacia la formación de pirita.

2.- Los resultados obtenidos en concentraciones de metales totales normalizados con aluminio en las estaciones Coatzacoalcos 1 y 3, muestran un aparente enriquecimiento en Cd, Pb y V a lo largo de toda la columna y para ciertos intervalos en Co, Cu y Zn. La estación más alejada a la desembocadura, Coatzacoalcos 4, presenta a lo largo de todo el núcleo enriquecimiento en Cd y Pb y puntualmente para Ni, Co, V y Zn. La desembocadura del Sistema de Ríos Grijalva-Usumacinta, presenta un aparente enriquecimiento de metales totales a lo largo de toda la columna sedimentaria para Cd, Co, Fe, Mn, Pb y Zn y en forma intermitente para Ni.

3.- El mayor grado de piritización (DOP) lo presentan los núcleos de sedimentos de las estaciones más cercanas a las desembocaduras de los dos deltas.

4.- Los grados de piritización para los metales traza (DTMP) pueden dividirse en cuatro grandes grupos (altos (A), medios (M), bajos (B) y no piritizados(NP):

a) El grupo A que incluye a los metales Cd ampliamente piritizados con valores promedio de DTMP de 50%, (hasta un 100%).

b) El grupo M que incluye a aquellos elementos como son el Co, Cu, Ni y Pb con niveles intermedios de DTMP 15% al 28%

c) El grupo B que se encuentran muy débilmente piritizados Mn y Zn de 4% a 8%

d) El V (NP) es el único metal que no se encontró piritizado.

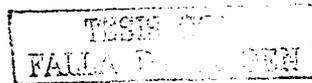


5.- Los resultados de las mediciones de susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), indican que los valores mas elevados se observan en la estación más cercana a la desembocadura de Río Coatzacoalcos (estación Coatzacoalcos 1), y los mas bajos se observan en la desembocadura del Sistema de Ríos Grijalva-Usumacinta (estación Grijalva-Usumacinta). La susceptibilidad magnética presenta valores mayores en los sedimentos superficiales y tiene una tendencia a disminuir en los sedimentos más profundos

6.- Los perfiles de las estaciones de influencia del Río Coatzacoalcos presentan, en su mayoría, sedimentos que contienen mezclas de minerales magnéticos con comportamientos de superparamagnéticos (SP), gruesos dominios pseudoserie (SSD) y multidominio (MD); (estación Coatzacoalcos 1). Mientras que para la estación Coatzacoalcos 2, la mayoría de los valores parámetros magnéticos indican una ausencia de SP. La estación Coatzacoalcos 3 en general presenta mezclas de SP, SSD y MD, aunque también presenta indicios de contaminación por metales, (18, 27 y 29 cm de profundidad). La estación Coatzacoalcos 4 no muestra presencia de superparamagnéticos. El sistema Grijalva-Usumacinta presenta en la mayoría de los puntos, parámetros magnéticos con valores que corresponden a SP, SSD y MD, y presenta algunos puntos de posible contaminación (1,2,4 cm de profundidad).

7.- Los valores de susceptibilidad observados en las diferentes muestras se pueden asociar a dos tipos de rocas diferentes: El primero correspondería a esquistos y se localizan en las estaciones de Coatzacoalcos 1 y 2, con valores de susceptibilidad de  $90.4 - 218.7 \times 10^{-6}$ ,  $94.1$  y  $215.6 \times 10^{-6}$  respectivamente. El segundo grupo corresponde a pizarras, las cuales también pertenecen a la estación Coatzacoalcos 3 y a la estación del Grijalva- Usumacinta con valores de susceptibilidad entre los  $45.7 - 63.2 \times 10^{-6}$  y  $15.6 - 35.1 \times 10^{-6}$ .

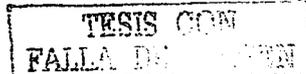
8.- Al comparar los perfiles observados de parámetros magnéticos ( $\chi_{lf}$ ,  $\chi_{rd\%}$  y NRM), con el análisis geoquímico obtenido de Fe intersticial, monosulfuros de Fe



(FeS), Fe extraído con  $\text{HNO}_3$  y Fe extraído con oxalato, no se observan grandes similitudes. Por el contrario los obtenidos con Fe Total, Fe HCl, Fe cristalino y Fe reactivo muestran una gran similitud, por lo que estos últimos, pueden ser un buen indicador magnético de los contenidos de hierro.

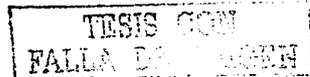
## 9. Literatura Citada

- Aller, R. C. and Rude, P. D., (1988). Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 751-765.
- Aller, R.C. and Blair, N.E. (1996). Sulfur diagenesis and burial in the Amazon shelf – Major control by physical sedimentation processes. *Geo-Mar. Lett.*, 16: 3-10.
- Arnold, R. G., DiChristina, T. J. And Hoffmann, M. R. (1988). Reductive dissolution of Fe (III) oxides by *Pseudomonas* sp, 200. *Biotechnol. Bioeng.*, 32: 1081-1096.
- Bahena, J., (1999). Evaluación espacial y temporal de metales pesados en sedimentos de la parte baja del Río Coatzacoalcos. México. Tesis de maestría, Instituto de Ingeniería, UNAM, México, 117 pp.
- Balestrieri, L. S. and Murray, J. W. (1986). The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: The influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 235-2243.
- Belzile, N., De Vitre R.R. and Tessier A. (1989) *In situ* collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. *Nature* 340, 376-377.
- Bender, M., Jahnke, R., Weiss, R., Martin, W., Heggie, D. T., Orcharado, J. and Sowers, T., (1989). Organic carbon oxidation an benthic nitrogen and silica dynamics in San Clemente Basin, a continental borderland site. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 53, 685-697.
- Berner, R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* 268, 1-23
- Berner, R. A. (1980) *Early Diagenesis. A Theoretical Approach*. Princeton Series in Geochemistry, Princeton University Press, 241 p.
- Berner, R. A. (1981a). A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sedimentary Petrology*, 51(2), 0359-0365.
- Berner, R. A. (1981b) Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments *Fortsch. Miner.*, 59: 117-135.
- Berner, R. A. (1982). Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. *Am. J. Sci.*, 282: 451-473.
- Berner, R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 605-615.
- 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.
- Blakemore, R. P., (1975). Magnetotactic bacteria. *Science*, 190: 377-379.
- Bonatti, E., Fisher, D. E. Joensuu, O. and Rydell, H. S. (1971). Postdepositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 189-201.
- Botello V.A., y Páez F. (1986) El Problema Crucial: La Contaminación. In *Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos* Cecodes, México, 180.
- Botrell, 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.
- Bozada, L. y Páez, M. (1987). El problema crucial: la contaminación. *Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos*. Vol. VIII. México. CECODES -U.V. 25-26 pp.
- 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.
- 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.
- Burdige, D. J. And Neelson, K. H., (1986). Chemical microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrobiol. J.*, 4:361-387.
- Burdige, D.J. and Gieskes J.M. (1983) A pore water/solid phase diagenetic model for manganese. *Am. J. Sci.* 283, 29-47.
- Burdige, D.J. (1993) The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth Sci. Rev.* 35, 249-284.
- Burns, R. G. and Burns, V. (1981). Authigenic oxides In: C. Emiliani (Editor), *The Sea*, 7. The Ocean-Lithosphere. Wiley-Interscience, New York, 875-914.
- Burns, R. G. and Burns, V. M. (1977). Mineralogy G. P. Glasby (editor), *Marine Minerals*, Main Short Course Notes, 6: 1-46.
- 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.
- Buttler, F. R. (1992). Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes. Paper Blackwell Science, pp246.

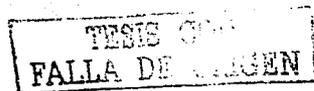


- Canfield D. E. and Berner R. A. (1987) Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 645-659.
- Canfield, D.E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 619-632.
- Canfield, D.E., Jørgensen, B.B., Fossing, H., Glud R., Gundersen, J. Ramsing, N.B. Thamdrup B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P. and Hall P.O.J. (1993) The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57** 3867-3883.
- Canfield, D.E., Lyons T. W. and Raiswell R. (1996) A model for iron deposition to euxinic Black Sea sediments. *Am. Journ. Sc.* **296**, 818-834
- Carignan R. and Tessier A. (1988) The co-diagenesis of sulphur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1179-1188.
- Chan, L. S., NG, S. L., Davis, A. M., Yim, W. W. S. y Yeung, C H. (2001) Magnetic Properties an Heavy-Metal Contents of Contaminated Deabed Sediments of Penny's Bay, Hong Kong. *Mar. Poll. Bull.* **42**,569-583.
- Chao, T.T. and Zhou, L. (1983). Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**: 225-232.
- Chapman, D. y Kimstach, V. 1992. The Selection of Water Quality Variables, *En : Water Quality Assessments*, Chapman D. & Hall Ed., Great Britain 51-119 pp.
- Chow, T. J., Bruland K.W., Bertine K. K., Soutar A., Koide M. and Golderbg E. D. (1973) Lead pollution records in Southern California coastal sediments. *Science* **181**, 551-552.
- Christensen, J. P. (1989). Sulfate reduction and carbon oxidation rates in continental shelf sediments, an examination of offshore carbon transport. *Cont. Shelf Res.* **9**, 223-246.
- Cline J.D. (1969) Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* **14**, 454-458.
- Collinson, D. W. (1983). Methods in Rock Magnetism and Palaeomagnetism. Chapman and Hall, London, G. B.501 pp.
- Cornwell J.C. and Morse J.W. (1987) The characterization of iron sulfide minerals in marine sediments. *Mar. Chem.* **22**, 193-206.
- Davidson, W., (1985). Conceptual models for transport at a redox boundary. In: W. Stumm (Editor), *Chemical Processes in Lakes*. Willey, Chichester, pp. 31-54.
- Dearing, J. A., (1999). *Environmental Magnetic Susceptibility*, Chi Publishing, 2a. edición. England pp54.
- Dekkers, M., (1988). Magnetic properties of natural pyrrhothite Part I: Behaviour of initial susceptibility and saturation-magnetization-related rock-magnetic parameters in a grain-size dependent framework. *Phys. Earth Planet. Insts.*, **52**,376-393.
- Ehrlich, H. L. (1987). Manganese oxide reduction as a form of anaerobic respiration. *Geomicrobiol. J.*, **5**: 423-431.
- Ellwood, B. B., and Crick, R. E. (1988). Paleomagnetism of Paleozoic asphaltic deposits in southern Oklahoma, USA. *Geophys. Res. Letters*, **15**, 436-439.
- 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., Jacobs, L. and Tebo, B. (1983). The behavior of trace metals in marine anoxic waters: Solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface. In: C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg (eds.), *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, New York, pp. 579-608.
- Fairbridge, R. W. and Bourgeois, J. (1978). The encyclopedia of sedimentology. *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, Volume VI. Dowden, Hutchinson & Ross. Inc. Stroudsburg, Pennsylvania. U.S.A.
- Figueroa N. A. (1986). Determinación del metilmercurio en mojarra prieta (*Cichlosoma guttlatum*) y en los sedimentos de los ríos Coatzacoalcos y Uxpanapa del Estado de Veracruz. Tesis Facultad de Ciencias Biológicas, U. V. Jalapa, Veracruz. 49 pp.
- Filby R.H., (1975) The nature of metals in petroleum. In *The Role of Trace Metals in Petroleum* (ed. T.F. Yan) Ann Arbor Science, 31-58.
- Förstner, U. (1985). Chemicals forms and reactivities in sediments. In: R. Leschber, R. D. Davis and P. L. Hermite (Editors), *Chemical Methods for assessing Bio-available Metals in Sludges and Soils*. Elsevier, London, pp 1-31 pp.
- Förstner, U. and Wittmann, G. T. W., 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer Verlag. Berlin Heidelberg.
- Francois, R., (1988). A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn, and Mo) in Saanich Inlet, British Columbia, Canada. *Mar. Geol.*, **83**: 285-308.

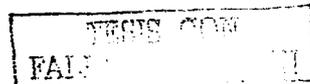
- Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heat, D. Cullen and P. Dauphin (1979) Early oxidation of organic matter in Pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** 1075-1090.
- Gagnon, C., Mucci, A. and Pelletier, E. (1995). Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 2663-2675.
- Gallegos, M. (1986). Petróleo y Manglar. In Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos. Vol. 3 México. CECODES -U.V. 102 pp.
- García, E. (1988). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köeppen (para adaptarlo a las condiciones de la República Mexicana) 4a ed. Instituto de Geografía, UNAM. México. 42 pp.
- García, V. (1996). Análisis comparativo de algunos parámetros fisicoquímicos del río Coatzacoalcos en el tramo correspondiente a Minatitlán Veracruz. IMP Informe Técnico.
- Garrels, R. M. and Lerman, A. (1984). Coupling of the sedimentary sulfur and carbon cycles – an improved model. *Am. J. Sci.*, **284**: 989-1007.
- Gibbs, M.M. (1979) A simple method for the rapid determination of iron in natural waters. *Water Res.* **13**, 295-297.
- Gleim W.K.T., Gatsis J.G. and Perry C.J. (1975) The occurrence of molybdenum in petroleum. In *The Role of Trace Metals in Petroleum* (ed. T.F. Yan) Ann Arbor Science, 161-166.
- Goldhaber M.B. and Kaplan I.R. (1974) The sulfur cycle. In *The Sea* (E.D. Goldberg) Wiley **5**, 562-655.
- González-Macias, M.C., González, L.M.C y García V.V.M. (1994) Efectos de los dragados de mantenimiento en el ambiente costero en Coatzacoalcos, Veracruz. *Oceanología* **1(4)** 109-117 pp.
- Graton, Y., Edenborn, H. E., Silverberg, N. and Sundby, B. (1990). A mathematical model for manganese diagenesis in bioturbated sediments. *Am. J. Sci.* **290**, 246-262.
- Henrichs, S. M. and Reeburgh, W. S. (1987). Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiol. J.* **5**, 191-237.
- Hines, M. E., Bazylinski, D. A., Tugel, J. B. and Lyons, W. B. (1991). Anaerobic microbial biogeochemistry in sediments from two basins in the Gulf of Maine: evidence for iron and manganese reduction. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* **33**, 313-324.
- 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-Díaz 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-Díaz M.A. and Morse J.W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2681-2702.
- Huerta-Díaz, M. A. (1989) Geochemistry of trace metals associated with sedimentary pyrite from anoxic marine environments. Ph. D. thesis, Texas A& M University 299 pp.
- 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.
- Jiles, D. (1991). Introduction Magnetism and Magnetic Materials. Chaman &Hall, 1a edición, London, pp 440.
- Jørgensen, B. B. (1982). Mineralization of organic matter in the sea bed- the role of sulphate reduction. *Nature*, **296**, 643-645.
- Karlin, R., Lyle, M. and Heath, G. R. (1987). Authigenic magnetite formation in suboxic sediments. *Nature*, **326**: 490-493.
- Klump, J. V. and Martens, C. S., (1987). Biogeochemical cycling in a organic-rich marine basin -5. Sedimentary nitrogen and phosphorus budget based upon kinetic models, mass balances, and the stoichiometry of nutrient regeneration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 1161-1173.
- Krom, M. D. and Berner, R. A., (1981). The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**:207-216.
- Lasfargues, P. (1995). El magnetismo en geología y la prospección magnética terrestre. Instituto Politécnico Nacional México 189 pp.
- 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, 743 p.
- Linberg, R. D. and Runnells, D. D. (1984). Ground water redox reactions: and analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. *Science*, **31**: 925-927.



- Linn, D. C. and Bonatti, E., (1965). Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments. *Mar. Geol.*, **3**, 457.
- Lord, C.J., III (1982). A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *J. Sediment. Petrol.*, **52**: 664-666.
- Loring, D. H. (1991). Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES J. mar. Sci.* **48**, 101-115.
- Lovley, D. R. (1987). Organic matter remineralization with the reduction of ferric iron: a review. *Geomicrobiol. J.*, **5**: 375-399.
- Lovley, D. R. (1990). Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction. In: R. B. Frankel and R. P. Blakemore (editors), *Iron Biominerals*. Plenum Press, New York, pp. 151-166.
- 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.
- Lyle, M. (1983). The brown-green color transition in marine sediments: A marker of the Fe (III) - Fe (II) redox boundary. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 1026-1033.
- Mackin, J. E., Aller, R. C. and Ullman, W. J. (1989). Organic matter decomposition pathways and oxygen consumption in coastal marine sediments. *J. Mar. Res.*, **47**, 681-716.
- Maher, B. A. y Taylor, R. (1988). Formation of Ultrafine-Grained Magnetite in Soils. *Nature*. **336**,368-370.
- 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 sythetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(21), 3643-3651.
- Manning D.A.C. (1986) Assessment of the role of organic matter in ore transport processes in low-temperature base-metal systems. *Trans. Instn. Mining. Metall.* **95B**, 195-200.
- Martens, C. S. and Klump, J. V. (1984). Biogeochemical cycling in an organic-rich marine basin -4. An organic carbon budget for sediments dominated by sulfate reduction an methanogenesis: *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1987-2004.
- 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.
- Millward, G. E. and Moore, R. M., (1982). The adsorption of Cu, Mn and Zn by iron oxyhydroxide in model estuarine solutions. *Water Res.*, **16**: 981-985.
- Monreal-Gómez, M. A., y Salas de León, D. A. (1997). Circulación y estructura termohalina del Golfo de México. Contribuciones a la oceanografía física en México. Monografía No. 3, U.G.M.
- Morford J.L. and Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1735-1750.
- Morse J.W. and Luther G.W. III (1999) Chemical influences in trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3373-3378.
- Morse, J. W. (1994). 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. and Arakaki T. (1993) Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3635-3640.
- 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 Wang, Q. (1997). Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Mar. Chem.*, **57**:187-193.
- Myers, C. R. and Nelson, K. H. (1988a). Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron and sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**: 2727-2732
- Myers, C. R., and Nealson, K. H., (1988b). Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor. *Science*, **240**: 1319-1321.
- Nagata, T. 1953. Rock magnetism. Tokyo: Maruzen 276 pp.
- Nava-López, C y Huerta-Díaz, M. A. (2001). Degree of Trace Metal Pyritization in sediments from the pacific coast of Baja California, México. *Ciencias Marinas*, **27**(2): 289-309.
- Nealson, K. H. and Myers, C. R. (1992). Microbial reduction of manganese and iron: new approaches to carbon cycling. *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**: 439-443.



- Néel, L. (1948). Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnetism et antiferromagnetism. *Ann Phys.* 3, 137-98.
- 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.
- O'Reilly, W., (1984). Rock and Mineral Magnetism. Blakie & Son, Glasgow, 220 pp.
- Oifield, F., (1991). Environmental Magnetism—A personal Perspective. *Quaternary Sci.* 10, 73-85.
- Ortiz-Zamora G., Huerta Díaz M.A., Salas- De León D.A., Monreal-Gómez M.A. (2002) Degrees of pyritization in the Gulf of México in sediments influenced by the Coatzacoalcos and the Grijalva-Usumacinta rivers. *Cienc. Mar.* 28, 369-379.
- Ortiz-Zamora, G. (2000). Análisis de la contaminación en sedimentos y bentos en el bajo Río Coatzacoalcos, Veracruz. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias, UNAM. 93 pp
- Passier, H F., M. J. Dekkers, G. J. De Lange. (1998) Sediment chemistry and magnetic properties in an anomalously reducing core from the eastern Mediterranean Sea. *Chemical Geology* 152, 287-306.
- Postma, D. (1982). Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Am. J. Sci.* 282: 1151-1183.
- Rabouillie, C. and Gaillard, J. F. (1991). Towards the EDGE: Early diagenetic global explanation. A model depicting the early diagenesis of organic mater, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Mn and PO<sub>4</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2511-2525.
- Raiswell R. (1982) Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *Ame. J. Sci.* 282, 1244-1263.
- Raiswell, R. and Berner, R. A. (1985), Pyrite formation in exunic and semi-exunic sediments. *Am. J. Sci.* 285, 710-724.
- Raiswell, R. and Plant J. (1980). The incorporation of trace metals into pyrite during diagenesis of black shales, Yorkshire, England. *Econ. Geol.* 75, 684-689.
- 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.
- Ramanathan, A. L.; Subramanian, V. y Das, B.K. (1996). Sediment and heavy metal accumulation in the Cauvery basin, Environmental Geology, 27 March, pp. 155-163.
- Rankama, K y Sahama, Th. G. (1954). Geoquímica. Ed. Aguilar. Madrid.
- Reimers, C. E., R. A. Jahnke and D. C. McCorkle., (1992). Carbon fluxes and burial rates over the continental slope and rise off central California with implications for the global carbon cycle. *Global Biogeochem. Cycles*, 6, 199-224.
- Reimers, C.E., K.M. Fisher, R. Merewether, K.L. Smith Jr. and R. A. Jahnke (1986) Oxygen microprofiles measured in situ in deep ocean sediments. *Nature* 320 (6064), 741-744.
- SAHOP, (1979). Ecoplan del Estado de Veracruz, 216 pp. Secretaría de Asentamientos Humanos y Obras Públicas Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. 1986. In: Botello, A. V. yA. Toledo, 1996. Impacto ambiental de la industria petrolera en el río Coatzacoalcos, Veracruz, p. 541-554.
- Salas-de León, D.A., Monreal-Gómez, M.A., San Vicente-Añorve L., and Flores-Coto C. (1998). Influence of the circulation à long terme sur la répartition des organismes zooplanctoniques dans la baie de Campeche, Mexique. *Oceanol. Acta* 21, 87-93.
- Salomons, W. and Förstner, U. (1984). Metals in the hidrocycle, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg.
- 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. Jorgensen (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. Jorgensen (2002). Biogeochemistry of pirite and iron sulfide oxidation in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (1), 85-92
- Schropp, S. J., Graham Lewis, F., Windom, H. L., Ryan, J. D.; Calder, F. D. and Burney, L. C., (1990). Interpretation of Metal Concentrations in Estuarine Sediments of Florida Using Aluminium as a Reference Element. *Estuaries* 13, 227-235.
- Shaw, T. J., J. M. Gieskes, and R. A. Jahnke. (1990). Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transitions metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1233-1246.
- Sholkovitz, E. R. and Elderfield, H. (1988). Cycling of dissolved rare earth elements in Cheseapeake Bay. *Global Biogeochem. Cycles*, 2, 157-176.
- Skinner, B. J., Erd, R. C. and Grimaldi, F. S., (1964). Greigite, the spinel of iron; a new mineral. *Amer. Mineral*, 49,543-555.



- Smith I.C., Ferguson T.L. and Carson B. L. (1975) Metals in new and used petroleum products and by-products-Quantities and consequences. In *The Role of Trace Metals in Petroleum* (ed. T.F. Yan) Ann Arbor Science, 123-148.
- Stacey, F. D. and Banerjee, S. K., (1974). *The Physical Principles of Rock Magnetism*. Elsevier, Amsterdam, 195 pp.
- Stephenson, A., y Potter, D. K. (1989) Some aspects of the measurements of magnetic anisotropy. *En Geomagnetism and Paleomagnetism*, Lowes, F. J. *et al.*, Editores, Kluwer, Dordrecht, 271-278.
- Stone, A. T. (1987a). Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides: Oxalate and pyruvate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 919-925.
- Stone, A. T. (1987b). Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols. *Environ. Sci. Tech.*, 21: 979-988.
- Stone, A. T. and Ulrich, H. J., (1989). Kinetics and reaction stoichiometry in the reductive dissolution of manganese (IV) dioxide and Co (III) oxide by hydroquinone. *J. Colloid Interface Sci.* 132: 509-522.
- Straub, K.L. M. Benz, and B. Schink (2001) Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. *FEMS Microbiology Ecology*. 34 181-186.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry*. John Wiley, New York, 780 pp.
- Suess, E. (1979). Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic mater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 339.
- Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N, and Mucci, A., 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1129-1145.
- Tarling, D. and Hrouda, F. (1993). *The Magnetic Anisotropy of Rocks*. Chapman & Hall, London, 277 pp.
- Tessier, A., Campbell P. G. S. y Bisson M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
- Thompson, 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.
- Thompson, R. and Olfield, F. (1986). *Environmental Magnetism*. Allen and Unwin, London, UK, 227pp.
- Toledo, A., Botello, V. A, Cházaro, M., Bozada, L.; Paéz, L., Baéz, A. y Contreras, F. (1998). *Petróleo y Ecodesarrollo en el sureste de México*. Centro de Ecodesarrollo, Universidad Veracruzana. 220 pp.
- 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.
- Valencio, D. A. (1980). El magnetismo de las rocas. Editorial Universidad Buenos Aires.
- Vázquez Botello, A., José L. Rojas Galaviz, J.A. Benítez, D. Zárate Lomelí (eds) 1996. *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX. Serie Científica 5 666p.
- Wangersky, P. J. (1962). Sedimentation in three carbonate cores. *J. Geol.* 70,364.
- Westerlung, S. F. G., Anderson, L. G., Hall, P.O. J., Iverfeldt, A., Rutgers van der Loeff, M.M. and Sundby, B. (1986). Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc, and lead in the coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1289-1296.
- Widerlund, A. and Ingrí 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.
- Yen T.F. (1975) Chemical aspects of metals in native petroleum. In *The Role of Trace Metals in Petroleum* (ed. T.F. Yan) Ann Arbor Science, 1-30.
- Zachara J. M., J. K. Fredrickson, S. C. Smith, and P. L. Gassman. (2001) Solubilization of Fe (III) oxide bound trace metals by 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<sub>2</sub><sup>+</sup> and Mn redox cycling in Iberian continental margin sediments (northeast Atlantic Ocean). *Journal of Marine Research*. 59, 133-166.
- Zhang, W., Yu, Lizhong., Hutchinson, S. M. (2001) Diagenesis of magnetic minerals in the intertidal sediments of the Yangtze Estuary, China, and its environmental significance. *Sci Tot. Environmental*. 266, 169-175

