



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Colegio de Ciencias y Humanidades

Unidad Académica de los Ciclos

Profesional y de Posgrado

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

Especialización, Maestría y Doctorado  
en Ciencias del Mar.

03065  
10/1

**ESTUDIO DE LA OCURRENCIA Y DIAGENESIS  
RECIENTE DE MINERALES DE AZUFRE EN LA  
LAGUNA COSTERA TROPICAL.**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR  
(Especialidad Oceanografía Química)  
P R E S E N T A:

**PEDRO ORTEGA ROMERO**

1983

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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 realizada en el Laboratorio de Química  
Marina del Instituto de Ciencias del Mar y Lim-  
nología, Estación Mazatlán, Sinaloa, bajo la  
dirección del Dr. Laurence D. Mee Miller.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE TABLAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	XII
RESUMEN.....	XVII
SUMMARY.....	XIX
INTRODUCCION.....	1
DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO.....	5
METODOS.....	10
Análisis de sulfuros y sulfatos en el sedimento.....	12
Análisis de sulfato y sulfuro disuelto.....	18
Análisis de pirita.....	19
Procedimiento.....	20
Análisis de metales pesados en sedimento.....	21
Análisis de materia orgánica oxidable en sedimento.....	21
Determinación de pH en agua intersticial.....	22
Determinación de humedad.....	22
RESULTADOS.....	23
Porcentaje de agua.....	23
Materia orgánica en sedimento.....	23
pH en agua intersticial.....	28
Sulfuros y sulfatos en agua intersticial.....	28
Sulfuros.....	28
Sulfatos.....	33

	Pág.
Sulfatos y sulfuros en sedimento.....	36
Sulfatos.....	36
Sulfuros.....	38
Pirita (FeS <sub>2</sub> ) en sedimento.....	41
Azufre total en sedimento.....	45
Metales pesados en sedimento.....	54
DISCUSION.....	67
Mecanismo de formación de pirita (FeS <sub>2</sub> ).....	67
Compuestos de azufre.....	70
Modelo descriptivo (carbono orgánico-pirita).....	85
Grado de piritización.....	88
Factores que limitan la formación de pirita en sedimentos marinos.....	93
Tratamiento matemático.....	94
Aplicación de datos experimentales (Muestreo 3).....	100
Cálculo del coeficiente de difusión (D <sub>B</sub> ) del ión sulfato.....	102
Difusión del ión sulfato en estado no estable.....	103
Velocidad de formación de pirita a partir de la reducción de sulfato.....	109
Velocidad de formación de pirita (zona de bioturbación).....	112
Metales pesados.....	113

	Pág.
CONCLUSIONES.....	121
RECOMENDACIONES.....	123
LITERATURA CITADA.....	125
APENDICE.....	138

LISTA DE TABLAS

TABLA	Pág.
1. Descarga del Río Quelite en la laguna costera "El Verde".....	139
2. Gasto ( $m^3$ /seg) máximo y mínimo mensual del Río Quelite para los ciclos anuales de 1980, 1981 y 1982.....	140
3. Promedios climatológicos estacionales durante el año 1981.....	141
4. Concentración promedio obtenida de las diferentes soluciones estandares de sulfuros empleadas.	142
5. Análisis de soluciones estandares de sulfuro, a las cuales se les adicionó concentraciones de $Fe^{3+}$ ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) conocidas.....	143
6. Pruebas analíticas para sulfatos en presencia de sulfuros en el S.D.A. Concentración del estandar de sulfuros de $S^{2-}$ ( $49.1 \mu g/ml$ ).....	144
7. Análisis de soluciones estandares de sulfato, a las cuales se les adicionó concentraciones de $Fe^{3+}$ ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) conocidas.....	145
8. Curvas estandar de sulfuro (concentración molar)	146
9. Porcentaje de agua. Muestreo 1.....	149
10. Porcentaje de agua. Muestreo 2.....	150
11. Distribución de % $H_2O$ , % materia orgánica en sedimento y pH en agua intersticial. Muestreo 3.	151
12. Porcentaje de materia orgánica. Muestreo 1.....	152
13. Porcentaje de materia orgánica. Muestreo 2.....	153
14. pH en agua intersticial de la columna de sedimento. Muestreo 1.....	154
15. pH en agua intersticial de la columna de sedimento. Muestreo 2.....	155
16. Concentración de $S^{2-}$ en agua intersticial (mmoles/ $\ell$ ). Muestreo 1.....	156
17. Concentración de $S^{2-}$ en agua intersticial (mmoles/ $\ell$ ). Muestreo 2.....	157

## TABLA

Pág.

18.	Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$ en agua intersticial (mmoles/l). Muestreo 1.....	158
19.	Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$ en agua intersticial (mmoles/l). Muestreo 2.....	159
20.	Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$ en sedimento ( $\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}$ /g. húmedo). Muestreo 1.....	160
21.	Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$ en sedimento ( $\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}$ /g. húmedo). Muestreo 2.....	161
22.	Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$ en sedimentos ( $\mu\text{g-at-S-SO}_4^{2-}$ /g. seco). Muestreo 1.....	162
23.	Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$ en sedimentos ( $\mu\text{g-at-S-SO}_4^{2-}$ /g. seco). Muestreo 2.....	163
24.	Concentración de $\text{SO}_4^{2-}$ en sedimento. Muestreo 3..	164
25.	Concentración de sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ) en sedimento ( $\mu\text{g-at S}^{2-}$ /g. húmedo). Muestreo 1.....	165
26.	Concentración de sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ) en sedimento ( $\mu\text{g-at S}^{2-}$ /g. húmedo). Muestreo 2.....	166
27.	Concentración de sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ) en sedimento ( $\mu\text{g-at S}^{2-}$ /g. húmedo). Muestreo 3.....	167
28.	Concentración de sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ) en sedimento ( $\mu\text{g-at S}^{2-}$ /g. seco). Muestreo 1.....	168
29.	Concentración de sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ) en sedimento ( $\mu\text{g-at S}^{2-}$ /g. seco). Muestreo 2.....	169
30.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 1, Estación I.....	170
31.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 1, Estación II.....	171
32.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 1, Estación III.....	172
33.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 1, Estación IV.....	173

## TABLA

Pág.

34.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 2, Estación I.....	174
35.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 2, Estación II.....	175
36.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 2, Estación III.....	176
37.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 2, Estación IV.....	177
38.	Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 3.....	178
39.	Comparación de la concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento de El Verde, con otras regiones.....	179
40.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 1, Estación I.....	180
41.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 1, Estación II.....	181
42.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 1, Estación III.....	182
43.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 1, Estación IV.....	183
44.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 2, Estación I.....	184
45.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 2, Estación II.....	185
46.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 2, Estación III.....	186
47.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 2, Estación IV.....	187
48.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 3.....	188

## TABLA

Pág.

49.	Concentración de metales traza en sedimento ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sed. seco). Estación I.....	189
50.	Concentración de metales traza en sedimento ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sed. seco). Estación II.....	190
51.	Concentración de metales traza en sedimento ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sed. seco). Estación III.....	191
52.	Concentración de metales traza en sedimento ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sed. seco). Estación IV.....	192
53.	Concentración de sulfato ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).....	193
54.	Fe pirita/(Fe pirita + Fe sedimento) = P = frac- ción del total de Fe convertido a pirita. Muestreo 1.....	194
55.	Fe pirita/(Fe pirita + Fe sedimento) = P = frac- ción del total de Fe convertido a pirita. Muestreo 2.....	195
56.	Grado de piritización de sedimentos costeros de Connecticut.....	196
57.	Valores de $k_B$ , G, D y $\omega$ comparados a los calcu- lados en el presente estudio.....	197
58.	Velocidad de formación de pirita, para el Mues- treo 3, a diferentes profundidades.....	198

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
1. Area de estudio y localización de estaciones de muestreo.....	6
2. Diagrama de flujo de la fase experimental.....	11
3. Sistema de Digestión Anaerobio (SDA).....	14
4. Procesos y pruebas analíticas en el Sistema de Digestión Anaerobio (SDA).....	16
5. Distribución porcentual de H <sub>2</sub> O en la columna de sedimento. Muestreo 1.....	24
6. Distribución porcentual de H <sub>2</sub> O en la columna de sedimento. Muestreo 2.....	24
7. Distribución porcentual de H <sub>2</sub> O en la columna de sedimento. Muestreo 3.....	25
8. Distribución de materia orgánica en la columna de sedimento. Muestreo 3.....	25
9. Distribución de materia orgánica en la columna de sedimento. Muestreo 1.....	27
10. Distribución de materia orgánica en la columna de sedimento. Muestreo 2.....	27
11. Distribución de pH en agua intersticial. Muestreo 1.....	29
12. Distribución de pH en agua intersticial. Muestreo 2.....	29
13. Distribución de pH en agua intersticial. Muestreo 3.....	30
14. Distribución de S <sup>2-</sup> soluble y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en agua intersticial. Muestreo 1.....	31
15. Distribución de S <sup>2-</sup> soluble y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en agua intersticial. Muestreo 2.....	32
16. Concentración de sulfato y sulfuro en agua intersticial del núcleo L-62.....	37

FIGURA

Pág.

17.	Concentración de sulfato y sulfuro en agua intersticial del núcleo L-154.....	37
18.	Distribución de $S^{2-}$ soluble y $SO_4^{2-}$ en sedimento. Muestreo 3.....	39
19.	Distribución vertical de pirita en sedimentos superficiales. Muestreo 1.....	42
20.	Distribución vertical de pirita en sedimentos superficiales. Muestreo 2.....	43
21.	Distribución vertical de % $FeS_2$ en sedimento. Muestreo 3.....	43
22.	Distribución de $S_{Total}$ en la columna de sedimento para Muestréos 1 y 2.....	46
23.	Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 3.....	47
24.	Distribución de azufre total $S_T$ para Estación I, Muestreo 1.....	49
25.	Distribución de azufre total $S_T$ para Estación I, Muestreo 2.....	49
26.	Distribución de azufre total $S_T$ para Estación II, Muestreo 1.....	50
27.	Distribución de azufre total $S_T$ para Estación II, Muestreo 2.....	50
28.	Distribución de azufre total $S_T$ para Estación III, Muestreo 1.....	51
29.	Distribución de azufre total $S_T$ para Estación III, Muestreo 2.....	51
30.	Distribución de azufre total $S_T$ para Estación IV. Muestreo 1.....	52
31.	Distribución de azufre total $S_T$ para Estación IV. Muestreo 2.....	52

FIGURA

Pág.

32.	Distribución de azufre total $S_T$ para Muestreo 3.....	53
33.	Distribución de Pb en sedimentos superficiales. Muestreo 1.....	55
34.	Distribución de Pb en sedimentos superficiales. Muestreo 2.....	55
35.	Distribución de hierro en sedimentos superficiales. Muestreo 1.....	57
36.	Distribución de hierro en sedimentos superficiales. Muestreo 2.....	57
37.	Distribución de Mn en sedimentos superficiales. Muestreo 1.....	58
38.	Distribución de Mn en sedimentos superficiales. Muestreo 2.....	58
39.	Distribución de Cd en sedimentos superficiales. Muestreo 1.....	60
40.	Distribución de Cd en sedimentos superficiales. Muestreo 2.....	60
41.	Concentración de Cu en sedimentos superficiales. Muestreo 1.....	62
42.	Concentración de Cu en sedimentos superficiales. Muestreo 2.....	62
43.	Distribución de Zn en sedimentos superficiales. Muestreo 1.....	64
44.	Distribución de Zn en sedimentos superficiales. Muestreo 2.....	64
45.	Distribución de Niquel en sedimentos superficiales. Muestreo 1.....	66
46.	Distribución de Niquel en sedimentos superficiales. Muestreo 2.....	66
47.	Vías de óxido-reducción en el mecanismo $SO_4^{2-} \rightarrow FeS_2$ en sedimento.....	70

FIGURA

Pág.

48.	Distribución de la concentración acumulativa	
49.	de $S^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ y $FeS_2 + \overset{\circ}{S}$ para el Muestreo 1.	
50.	Estaciones I, II y III.....	73
51.	Distribución de la concentración acumulativa	
	de $S^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ y $FeS_2 + \overset{\circ}{S}$ para el Muestreo 3.....	74
52.	Cambios en la concentración de $SO_4^{2-}$ , carbono	
53.	orgánico y $FeS_2 + \overset{\circ}{S}$ en la Estación II, para	
54.	los dos primeros muestreos.....	75
55.	Posibles efectos que tienen influencia en la	
	columna de sedimento.....	77
56.	Rapidez de cambio de $SO_4^{2-}$ y $FeS_2$ . Estación	
	II. Muestreo 1.....	78
57.	Rapidez de cambio de carbono orgánico. Estación	
	II. Muestreo 1.....	78
58.	Rapidez de cambio de $SO_4^{2-}$ y $FeS_2$ . Estación I.	
	Muestreo 1.....	79
59.	Rapidez de cambio de carbono orgánico. Estación	
	I. Muestreo 1.....	79
60.	Correlación entre pirita y materia orgánica.	
	Muestreo 1.....	82
61.	Correlación entre pirita y materia orgánica.	
	Muestreo 2.....	83
62.	Relación pirita-materia orgánica para sedimento	
	superficial de Connecticut.....	84
63.	Correlación entre pirita y materia orgánica.	
	Muestreo 3.....	86
64.	Tendencia de $C/FeS_2$ para una diagénesis en	
	estado no estable.....	87
65.	Correlación P(piritización)-materia orgánica.	
	Muestreo 1.....	90
66.	Correlación P(piritización)-materia orgánica.	
	Muestreo 2.....	91

FIGURA

Pág.

67.	Gráfica de P(piritización) contra porcentaje de carbón orgánico para 2 cm de sedimento superficial de la costa de Connecticut.....	92
68.	Comportamiento de $SO_4^{2-}$ en la columna de sedimento para los 3 muestreos realizados.....	106
69.	Comportamiento de sulfato y pirita en la columna de sedimento. Muestreo 3.....	108
70.	Variación de la velocidad de formación de pirita con la profundidad. Muestreo 3.....	111
71.	Relación hierro-materia orgánica. Muestreo 1.....	116
72.	Relación manganeso-materia orgánica. Muestreo 1..	116
73.	Relación zinc-materia orgánica. Muestreo 1.....	117
74.	Relación cadmio-materia orgánica. Muestreo 2.....	117
75.	Relación cobalto-materia orgánica. Muestreo 1....	118
76.	Relación hierro-zinc. Muestreo 1.....	118
77.	Relación hierro-cobalto. Muestreo 1.....	120

## RESUMEN

En la laguna costera El Verde, Sinaloa, México, se estudió la concentración y distribución de sulfuros y sulfatos en las fases líquida y sólida de núcleos cortos (10-70 cm) de sedimento; así como la distribución de pirita. Además, se determinó materia orgánica, potencial de hidrógeno, porcentaje de agua y metales trazas en los núcleos. Se apreció la existencia de cambios espaciales y temporales para sulfatos, sulfuros, pirita.

Se estimó a través de la concordancia en la rapidez de cambio de sulfato, carbono orgánico y pirita en la columna de sedimento, que pirita es autigénica y que el contenido de carbono orgánico tiene dos funciones; controlando en un buen porcentaje el grado de reducción del sistema sedimentario y sirviendo como combustible para la formación de piritas.

Se estudió el grado de piritización (P) del sedimento, encontrándose que relativamente poco hierro del sedimento ha sido transformado a pirita y que no es un factor limitante en la formación de pirita. El proceso de piritización se puede considerar como una trampa para los iones sulfato del agua intersticial.

Se aplicó la ecuación diagenética al ciclo del azufre en un núcleo de 70 cm, con lo cual se calculó la concentración de

carbono orgánico metabolizable ( $G_0 = 3.4 \times 10^{-4}$  moles. $\text{cm}^{-3}$ ), la velocidad de sedimentación ( $\omega = 0.6$  cm.año $^{-1}$ ), la constante de decaimiento para la materia orgánica ( $k = 4.56 \times 10^{-10}$  seg $^{-1}$ ) y el coeficiente de difusión del ión sulfato en el sedimento ( $D_g = 8.36 \times 10^{-6}$  cm $^2$ .seg $^{-1}$ ). Además, se determinó la velocidad de formación (R) de pirita a partir de la reducción de sulfato y se apreció que la velocidad disminuye a medida que se incrementa la profundidad del núcleo.

Se analizaron metales pesados, los cuales fueron complementarios para el presente estudio.

## SUMMARY

In the coastal lagoon El Verde, Sinaloa, Mexico, the concentration and distribution of sulphides and sulphate were studied in the liquid and solid phases of short sediment cores; as was the distribution of pyrite. Furthermore organic matter, the pH, percentage of water and trace metals were determined in the cores. The existence of spatial and seasonal changes were appreciated for sulphates, sulphides and pyrite.

By means of the concordance in the rate of change of sulphate, organic carbon and pyrite in the sediment column, it was estimated that pyrite is authigenic and that the sedimentary organic carbon highly controls the degree of reduction in the sedimentary system functions as a energy source for the formation of pyrites.

The degree of pyritization was studied in the sediment, and it was found that only a small quantity of the iron found in the sediments had been changed in to pyrite, and that iron was thus not a limiting factor in the pyrite formation.

The pyritization process can be considered as a trap for the sulphate ions found in the interstitial water.

The diagenetic equations were applied for the sulphur cycle in a 70 cm core and the concentration of metabolizable

organic carbon was found to be ( $C_0 = 3.4 \times 10^{-4} \text{ moles.cm}^{-3}$ ), the sedimentation rate ( $w = 0.6 \text{ cm.year}^{-1}$ ), the decay constant for organic carbon ( $k = 4.56 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ ) and, the sulphate ion diffusion coefficient ( $D_g = 8.36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$ ).

By means of the sulphate reduction, the formation rate of pyrite was determined and it could be appreciated that this rate decreases while the core depth increases.

The analysis of heavy metals was complementary for this study.

## INTRODUCCION

El proceso de diagénesis se refiere a los procesos (químicos, físicos y/o biológicos) que se producen en el sedimento o roca sedimentaria posterior a su depósito en el agua (Berner, 1980a). Dentro del proceso general diagenético, los compuestos de azufre han sido estudiados debido a su importancia como indicadores de óxido-reducción, en la formación de minerales autigénicos (Price, 1976; Berner, 1980a) y en las variaciones de las condiciones físico-químicas (Cohen, Y. *et al.*, 1977; Jørgensen, B.B. *et al.*, 1979; Parkin y Brock, 1981) y éstos a su vez en los cambios de los ciclos geoquímicos y sistemas biológicos. En los primeros intervienen en la movilización de metales pesados como el Cu, Ni, Pb, Co, Zn, Cd, Fe y Mn; de ahí que la solubilidad de los sulfuros metálicos juega un importante papel en la actividad de estos metales. Numerosos trabajos han demostrado tal aseveración (Murray, 1975a, b y Eaton, 1979).

Respecto a los sistemas biológicos, los compuestos de azufre se han estudiado intensamente en los últimos 30 años, sobre todo en los procesos de sulfato reducción bacteriana, su mineralización y en los mecanismos que median las transformaciones de las especies químicas de azufre en el sistema marino (Kemp y Thode, 1968; Fenchel y Riedl, 1970; Jørgensen y Fenchel, 1974; Howarth y Teal, 1979; Howarth, 1979, entre otros).

En el medio ambiente marino las especies de azufre se encuentran generalmente en forma de sulfatos ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en la columna de agua a excepción de ciertas áreas y cuencas deficientes en oxígeno donde predominan las especies como sulfuros ( $\text{FeS}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ). En los organismos se halla como azufre orgánico formando parte de aminoácidos y otros compuestos nitrogenados (Lehninger, 1981). En los sedimentos podemos tener la presencia de minerales como la mackinawita, greigita y pirita.

Existen diversas vías de entrada de las especies del azufre al medio marino, entre las cuales se pueden mencionar: ríos, atmósfera, vulcanismo marino y descargas residuales. De éstas, el aporte fluvial es el de mayor importancia. Berner (1972) ha estimado que los ríos aportan 360 megaton. al año de sulfatos, el cual viene a ser la especie del azufre más abundante.

Los sulfatos pueden básicamente ser transformados en dos procesos:

- 1) Proceso de precipitación de sulfato de calcio.
- 2) Reducción bacteriana de sulfato a  $\text{H}_2\text{S}$ , el cual posteriormente es precipitado como pirita dependiendo de las condiciones del medio.

La precipitación de sulfato de calcio presente en el sistema marino no es muy significativa, de ahí que el sulfato disuelto sea removido principalmente a través de su reducción hasta la formación de pirita,  $\text{FeS}_2$  en sedimentos marinos (Berner, 1970).

Resumiendo, de los procesos por medio de los cuales la pirita es formada, puede decirse que, la materia orgánica en los sedimentos es destruida dependiendo de factores tales como actividad bacteriana, tipo de sustrato, disponibilidad de nutrientes, bioturbación y condiciones redox (Stanley, 1976). Una vez que el ambiente de depósito presenta condiciones anaeróbicas, el ácido sulfhídrico es producido por la acción de los procesos de sulfato-reducción bacteriana. Este ácido sulfhídrico reacciona parcialmente con hierro detrítico del sedimento dando lugar al monosulfuro de hierro (mackinawita,  $\text{FeS}_2$ , greigita,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ). Otra parte del ácido sulfhídrico es oxidada a azufre elemental a través de bacterias y una porción del azufre elemental producido reacciona con los monosulfuros de hierro formando pirita. El azufre elemental remanente puede ser oxidado bacteriológicamente a sulfato. Para la remoción de sulfato del agua de mar, así como en su etapa de fijación como pirita, se tienen las siguientes limitaciones:

- 1) Disponibilidad de materia orgánica metabolizable.
- 2) Actividad de bacterias sulfato-reductoras.
- 3) Presencia de compuestos de hierro detrítico.
- 4) Aporte de sulfato al sedimento a través de su difusión en la interfase sedimento-agua.

Las diferentes transformaciones químicas de los compuestos de azufre desde sulfato a pirita se llevarán a cabo, según las limitaciones citadas y las condiciones reducidas del sistema.

El sistema de azufre en sedimentos marinos es un ambiente anaerobio de gran complejidad y ampliamente distribuido, está establecido generalmente bajo una zona oxidada de sedimentos de espesor variable, constituyendo un medio anaerobio y químicamente en estado reducido. Se han realizado estudios diversos que incluyen la formación de petróleo y depósitos de azufre (Zobell, 1946; Emery y Rittenberg, 1952; Smith, 1954; Berner, 1967; Hallberg, 1968; Sokolova y Karavaiko, 1968) así como también la distribución y abundancia isotópica de azufre en sedimentos marinos (Thode, *et al.*, 1960; Kaplan, Emery y Rittenberg, 1963) y el tipo de poblaciones que existen en estructuras ecológicas reducidas (Fenchel y Riedl, 1970).

Pocos estudios del azufre se han realizado en la columna sedimentaria en lagunas costeras; las cuales se caracterizan porque la composición de sus aguas y sus condiciones redox están influenciadas por el aporte fluvial, tasas de evaporación y la intervención antropogénica.

El presente trabajo tiene como objetivo primordial el de conocer la distribución, diagénesis y comportamiento químico de diferentes formas del azufre en la capa superficial del sedimento, en una laguna costera tropical localizada en el Noroeste de México, con una marcada variación estacional de precipitación pluvial.

## DESCRIPCIÓN DEL AREA DE ESTUDIO

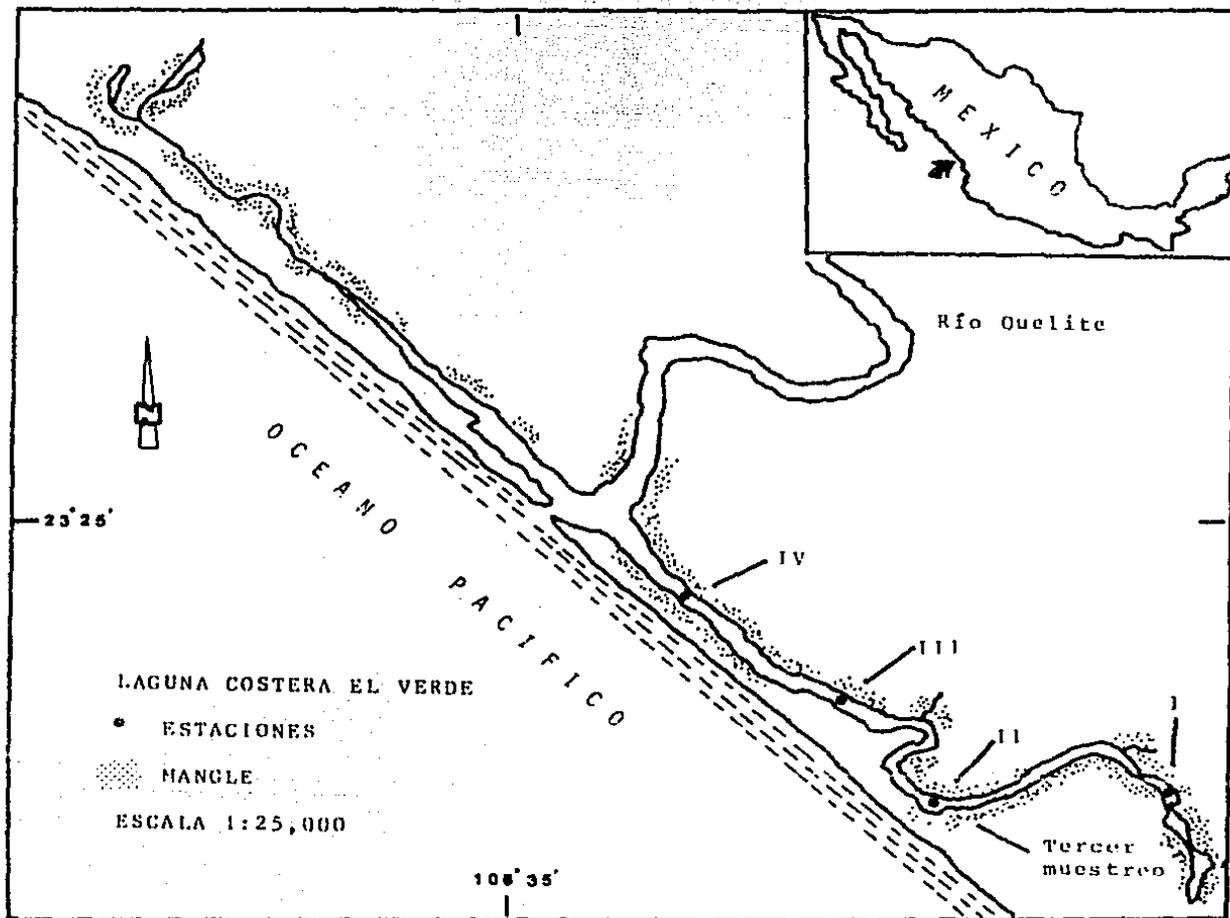
El sistema acuático El Verde, es una laguna costera (Phleger, 1969), con una superficie de  $0.5 \text{ km}^2$  aproximadamente y una longitud de 7.0 km. Se localiza a  $23^{\circ}51'$  de latitud Norte y  $106^{\circ}34'$  de longitud Oeste en la costa del Pacífico del Estado de Sinaloa, México (Fig. 1). Su volumen de agua es aproximadamente  $4.02 \times 10^5 \text{ m}^3$ .

Esta laguna costera puede ser considerada geológicamente como de tipo III-A (barred inner shelf; plataforma interna con barrera) según Lankford, 1977. Este tipo de laguna tiene una barrera producida por el transporte de arena debido a la corriente litoral y este sistema lagunar se ve influenciado además de los procesos litorales, por los vientos y sedimentación principalmente. Se la puede considerar como un ambiente altamente inestable y maduro geológicamente (Mee, 1978), sujeto a procesos de erosión y sedimentación. En general se puede decir que la laguna se encuentra en su primera etapa de maduración, donde los procesos de sedimentación predominan sobre los de erosión y con una energía catalogada como baja.

De acuerdo a su geomorfología, el sistema lagunar se encuentra dividido en tres secciones:

1. Un brazo que nace en la desembocadura del Río Quelite, con dirección Noroeste y con una longitud de 3.0 km y una profundidad de 1.0 m.

Fig. 1 : Area de estudio y localización de estaciones de muestreo.



2. Un segundo brazo con dirección Sureste y cuyo origen es la desembocadura del Río Quelite. La longitud de esta sección es de 4.0 km aproximadamente y una profundidad media de 2.0 m.
3. La tercera sección es la que pertenece al cauce final y desembocadura del Río Quelite y es donde se localiza la actual boca del sistema lagunar. La longitud de esta sección es de 2.0 km y una profundidad de 3.0 a 5.0 m, dependiendo de la época del año.

La anchura de los brazos lagunares es variable, alcanzando un máximo de 25.0 a 40.0 m en las regiones más cercanas a la boca y un mínimo entre 4.0 a 5.0 m en la región Sureste más alejada.

El sistema lagunar presenta dos bocas; una localizada en la región Sureste, la cual se le denomina Boca Vieja y generalmente permanece cerrada debido a la acción del oleaje y corriente litoral. La otra boca (nueva) se ubica en la desembocadura del Río Quelite, permaneciendo cerrada durante la época de sequía (noviembre-mayo) a excepción cuando por medios mecánicos el hombre la abre, y en época de lluvias (julio-octubre) se encuentra abierta, dependiendo de la carga de agua que transporte el río, Tablas 1 y 2 (Apéndice).

En el sistema lagunar, el tipo predominante de fondo es arcillo-  
limoso con sedimentos arenosos en la región cercana a la Boca  
Nueva. La vegetación que predomina en la región lagunar es man-  
glar, principalmente *Rhizophora* sp. y *Laguncularia racemosa*,  
además de pastos marinos como *Spartina* sp. y *Phragmites* sp.  
(Flores F., comunicación personal).

El clima de la región está clasificado como AWO(w)(e) (García,  
1973) lo que significa que es cálido, subhúmedo con lluvias en  
verano y con vientos predominantes del Noroeste en invierno y  
del Suroeste en verano. En la Tabla 3 se pueden apreciar los  
promedios climatológicos estacionales durante el año 1981 para  
el área de estudio.

En la cuenca de captación se tienen rocas de tipo granito,  
granodiorita, monzonita (Carta Geológica de la República  
Mexicana, 1976). Siendo cuarzo, feldespatos y probablemente  
micas y hornblenda los minerales que potencialmente se van a  
incorporar a la cuenca.

De las actividades antropogénicas que se realizan en este sis-  
tema lagunar podemos mencionar las siguientes: 1) actividad  
pesquera, 2) construcción de tapos y 3) actividad agrícola en  
las zonas aledañas, considerando la segunda como la de mayor  
efecto ecológico en el sistema.

Diversos trabajos se han realizado en el área de estudio, entre los cuales podemos mencionar el de tasa de asimilación de nitrógeno en la columna de agua (Escalona, 1981 en preparación), el de tasa de regeneración de nutrientes en sedimento y agua (Escalona, 1982 en prensa), acerca de la productividad y dinámica de los nutrientes en el sistema lagunar (Galindo, 1981), entre otros.

## METODOS

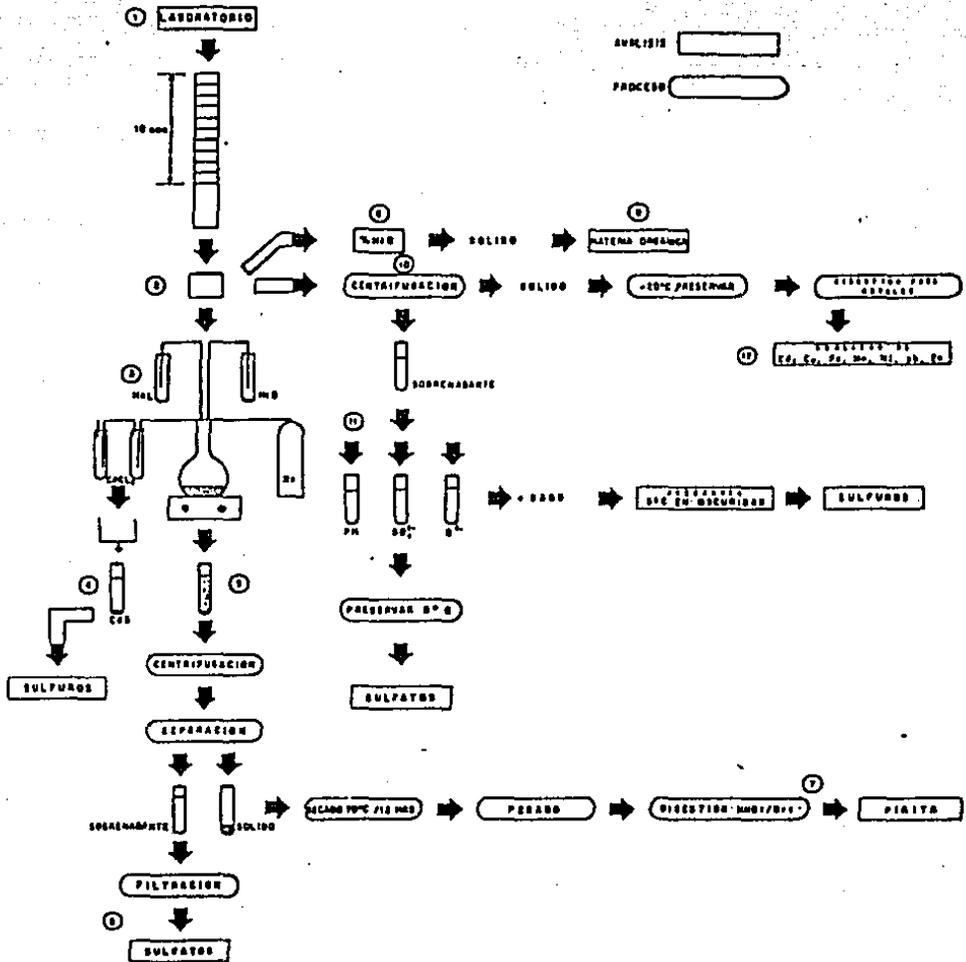
Se efectuaron tres muestreos en el sistema lagunar, el primero en época de sequía (junio 1981), el segundo posterior a la época de lluvias (octubre) y el tercer muestreo durante el mes de octubre de 1982, en las estaciones que se señalan en la Fig. 1

En cada una de las estaciones, se colectaron núcleos de sedimento por medio de buceo. Las dimensiones de los núcleos tomados fueron de 5 cm de diámetro por 25 cm de longitud para los primeros dos muestreos y de 6.6 cm de diámetro y 70.0 cm de longitud para el tercer muestreo.

Una vez realizado el muestreo, los núcleos fueron envueltos en bolsas de polietileno y se conservaron a baja temperatura (5°C), procurando minimizar contacto del núcleo con el aire y luz durante su manejo y traslado al laboratorio.

En la Fig. 2 se presenta en forma esquemática, el procesamiento de las muestras de sedimento desde su obtención hasta su análisis. En el laboratorio (1), los núcleos fueron divididos en secciones transversales de 1.0 cm a partir de la capa superficial de sedimento hasta los 10.0 cm de profundidad. A cada sección de sedimento (2) se le siguió tres vías de análisis, las cuales se pueden apreciar en la Fig. 2 y que a continuación se mencionan:

Fig. 2 : Diagrama de flujo de la fase experimental.



- Vía (2+7). Una cantidad previamente pesada de sedimento se añadió al sistema de digestión anaerobio (3) con la finalidad de determinar la cantidad de sulfuros (4), sulfatos (6) y pirita (7).
- Vía (2+9). Parte del sedimento se pesó y se le determinó el porcentaje de agua y materia orgánica.
- Vía (2+12). Cierta cantidad de sedimento fue centrifugada (10) y al sobrenadante (11) se le determinó el pH, concentración de sulfatos y sulfuros, y al sólido (12) metales trazas.

#### Análisis de sulfuros y sulfatos en sedimento

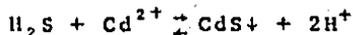
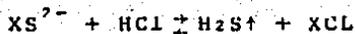
El método de análisis de sulfuros es esencialmente el utilizado por Kolthoff y Sandell (1952); Kaplan *et al.* (1963); Berner (1964a) y Jørgensen y Fenchel (1974). El método consiste en añadir suficiente HCl 4N a la muestra en un sistema cerrado. La suspensión acidificada es calentada y agitada dando lugar a la liberación de los sulfuros como H<sub>2</sub>S el cual es atrapado en columnas de CdCl<sub>2</sub> 2%, precipitando el azufre como CdS el cual es analizado por métodos iodométricos, Orland (1965) y Golterman (1971).

Posterior a la extracción de sulfuros solubles, el sedimento se lavó con HCl 0.5 N y fue centrifugado; el sobrenadante se

filtró y se le determinó la cantidad de sulfatos según metodología de Howarth (1978), la cual consiste en precipitar los sulfatos presentes como BaSO<sub>4</sub> en solución ácida de EDTA y el precipitado es disuelto en un exceso de EDTA a pH alto, el cual es titulado con MgCl<sub>2</sub>.

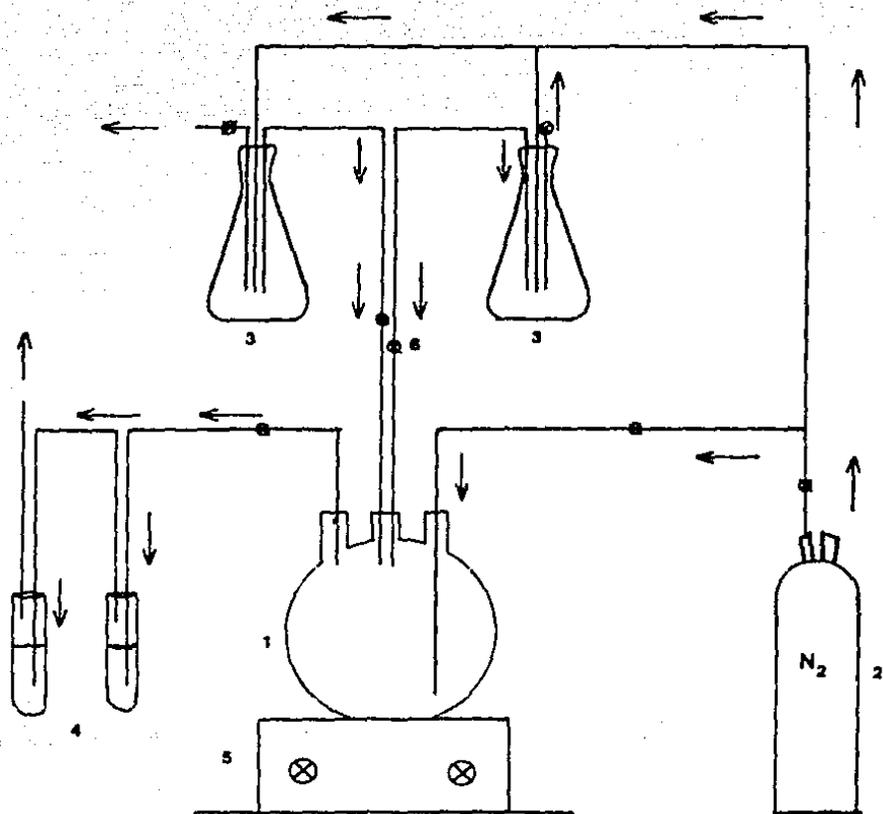
Para la extracción de sulfuros y análisis de sulfatos, se diseñó un sistema de digestión anaerobio (S.D.A.), Fig. 3 que a continuación se describe:

El sistema consta de un vaso de reacción (1), el cual está conectado a una línea de flujo de N<sub>2</sub> (2) y a dos recipientes que contienen HCl 4N y H<sub>2</sub>O (3). A su vez el vaso de reacción está acoplado a columnas de CdCl<sub>2</sub> (4) que captan el azufre liberado de la muestra.



Se probó el sistema de digestión anaerobio mediante la realización de análisis de muestras de cantidades conocidas de sulfuro y sulfato. Para estudiar posibles interferencias, se investigó la influencia de varias concentraciones de hierro sobre los análisis de compuestos de azufre.

Fig. 3 : Sistema de Digestión Anaerobio (SDA).



(1) Vaso de reacción

(4) Columnas de Cd Cl<sub>2</sub> 2Z

(2) Nitrógeno (N<sub>2</sub>)

(5) Parrilla para temperatura y agitación.

(3) Recipientes HCl y H<sub>2</sub>O

(6) Llaves de flujo

En la Fig. 4 se tiene un esquema de los procesos y pruebas analíticas que se realizaron en el sistema de digestión anaerobio (S.D.A.) y que a continuación se describen:

#### PROCESO I

Procedimiento previo al análisis. Antes de añadir la muestra para extraer los sulfuros, al S.D.A. se le aplicó  $N_2$  gas por espacio de 30 a 40 min., con la finalidad de desplazar al oxígeno disuelto del  $CdCl_2$ ,  $HCl$  y  $H_2O$ , utilizados durante el proceso de extracción disminuyendo así la capacidad oxidante de estas soluciones.

#### PROCESO II

Digestión-extracción. Se añadió al vaso de reacción de 2 a 3 g. de sedimento (continuando con el flujo de  $N_2$ ). Posteriormente se adicionó  $HCl$  al recipiente de reacción con agitación (agitador magnético) y calentamiento a  $35^\circ C$ .

La reacción del  $HCl$  con el sedimento, hizo que todo el sulfuro soluble de la muestra se liberara en forma de gas ( $H_2S$ ), el cual fue captado en las columnas de  $CdCl_2$ , precipitando al azufre como  $CdS$ .

Con el fin de detectar posibles fugas de sulfuros en el S.D.A. se utilizó papel filtro impregnado con solución saturada de acetato de plomo.

Fig. 4 : Procesos y pruebas analíticas en el Sistema de Digestión Anaerobio (SDA).

I ○ PREPARACION PREVIA AL ANALISIS DEL SISTEMA DE DIGESTION ANAEROBIO (SDA)

II ○ DIGESTION-EXTRACCION

III

● ANALISIS DE SULFUROS

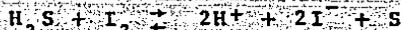
IV

● ANALISIS DE SULFUROS Y SULFATOS

ANALISIS ●

PROCESO ○

Una vez captado los sulfuros como CdS, éstos fueron analizados por re-acidificación, usando solución de iodo 0.01N con HCl y KCl. El exceso de iodo fue titulado con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01 N usando almidón como indicador. Orland (1965) y Golterman (1971).



Posterior a la extracción de sulfuros solubles, el sedimento fue lavado con 20.0 ml de HCl 0.05N y se procedió a una centrifugación. El sobrenadante fue filtrado (membrana de 0.45µ) y al líquido se le determinó la cantidad de sulfatos.

El sedimento remanente fue secado (70°C/12 hrs), pesándose una cantidad entre 0.5 - 1.0 g. la cual se utilizó para análisis de pirita.

La Sección III y IV de la Fig. 4 , corresponde a las pruebas analíticas para sulfuros y sulfatos en el sistema de digestión anaerobio (S.D.A.). En estas pruebas analíticas se prepararon una serie de soluciones estandares de Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a las cuales se les cuantificó la cantidad de sulfuros y sulfatos en el S.D.A. por diferentes vías, las cuales se pueden observar en las Tablas 4, 5, 6 y 7 (apéndice).

### Análisis de sulfato y sulfuro disuelto

Los sulfatos fueron cuantificados a través de una titulación indirecta, aplicando el método de Howarth (1978).

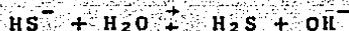
A 1 ml de muestra previamente pesada, se le agregó  $\text{BaCl}_2$  al 10% en solución ácida de EDTA precipitando los sulfatos como  $\text{BaSO}_4$ . Una vez separado, se le añadió al precipitado EDTA 0.01 M y  $\text{NH}_4\text{OH}$  para disolver el  $\text{BaSO}_4$  y tener un pH básico. El exceso de EDTA es titulado con  $\text{MgCl}_2$  0.025 M, usando Eriocromo negro-T como indicador.

La concentración de sulfuros en agua, se cuantificó con un electrodo  $\text{Ag}/\text{S}^{2-}$  Berner (1963), usando un aparato Orion 701-A digital. Se aplicó la metodología de Midgley y Torrance (1968).

Obtenida la muestra de agua proveniente del sedimento, se trató con una solución antioxidante (Frant y Ross, 1970), la cual se añadió con la finalidad de disminuir cualquier efecto oxidante sobre los compuestos de azufre que se encuentran en solución.

Se prepararon una serie de soluciones de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , con diferentes concentraciones de ión sulfuro, a las cuales se les determinó los potenciales (mV) con el electrodo de  $\text{Ag}/\text{S}^{2-}$ ; para la elaboración de una curva standard.

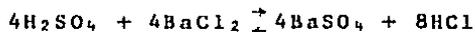
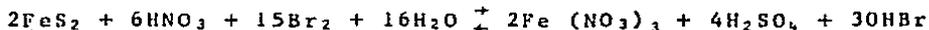
Hidrólisis del ión sulfuro:



En la Tabla 8 (apéndice) se pueden observar las relaciones existentes entre la concentración de las soluciones estandar de sulfuros y los potenciales (mV).

#### Análisis de pirita

La determinación de pirita en sedimentos se basó en la oxidación del compuesto  $FeS_2$  a sulfato, a través de digestiones de Bromo de tetracloruro de carbono,  $HNO_3$  concentrado y  $HCl$  concentrado, Kolthoff y Sandell (1952), Vogel's (1978). Finalizada las digestiones se procede a cuantificar la concentración de  $SO_4^{2-}$  como medida indirecta de la concentración de  $FeS_2$ .



## Procedimiento

A una cantidad de sedimento seco (0.5-1.0 g) se añadió 1.0 ml de bromo líquido y 1.5 ml de tetracloruro de carbono, se agitó y se dejó en reposo por 15 a 20 minutos. Posteriormente, se adicionó a la digestión 5.0 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado (purificado por destilación) dejándose en reposo por 15 minutos. El vaso de reacción se calentó a  $90^\circ\text{C}$  hasta que todo el bromo haya sido expelido; procediendo después a evaporar la muestra hasta sequedad. Una vez evaporada, se adicionó 50 ml de  $\text{HCl}$  concentrado al vaso de reacción y se digirió a  $90^\circ\text{C}$  hasta su evaporación completa. Al residuo, se le añadió 1.0 ml de  $\text{HCl}$  concentrado y se dejó en reposo por 5 minutos, procediendo a diluir la muestra con 25 ml de agua destilada caliente, libre de metales. Se digirió nuevamente la muestra entre  $90^\circ$  a  $100^\circ\text{C}/10$  minutos, dejándose enfriar por 5 a 10 minutos y posteriormente se añadió aluminio en polvo (0.05-0.1 g), se agitó y se dejó en reposo por espacio de 20 minutos.

La solución fue filtrada, utilizando papel Whatman No. 540, haciéndose lavados con agua destilada caliente. El filtrado fue aforado a 50 ml y se tomó una muestra de esta solución para la determinación de sulfatos (Howarth, 1978), e indirectamente cuantificar el contenido de pirita.

### Análisis de metales pesados en sedimento

Los sedimentos fueron secados a 110°C durante 12 horas. Se tomaron muestras de 1.0 g de sedimento, las cuales se sometieron a digestión con 25 ml de ácido nítrico 2M a una temperatura de 110°C, en recipiente de teflón, hasta casi sequedad. Posteriormente se volvió añadir ácido (15 ml) y se colocó en digestión, hasta una evaporación casi completa, agregando al extracto final, 5 ml de ácido. Se centrifugó y el sobrenadante se recuperó, al remanente se le aplicó lavados sucesivos con agua libre de metales, se centrifugó y el sobrenadante se agregó al sobrenadante obtenido anteriormente aforándose a 25 ml con agua libre de metales. A cada una de las muestras se le determinó el contenido de metales pesados, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Varian Techtron, modelo 200, de acuerdo al método utilizado por Loring y Rantala (1977) y Lively et al. (1979).

### Análisis de materia orgánica oxidable en sedimento

La determinación de materia orgánica oxidable se llevó a cabo por oxidación y calentamiento exotérmico utilizando dicromato de potasio y ácido sulfúrico concentrado en una muestra de sedimento. Posteriormente la muestra es diluida con agua destilada, 10 ml de  $H_3PO_4$ , 0.2 g de NaF y se tituló con solución  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  0.5N el exceso de dicromato, utilizando

difenilamina como indicador. El método utilizado es similar al descrito por Walkley y Black (1934), Jackson (1958) y modificado por Gaudette et al. (1974).

#### Determinación de pH en agua intersticial

La determinación del potencial de hidrógeno (pH) se realizó con un potenciómetro Orion modelo 701 A, utilizando un electrodo de vidrio-calomel.

#### Determinación de humedad

Se pesó una cantidad de sedimento (1.0 g) y se colocó en una estufa a 65°C/12 hrs. La cantidad de agua del sedimento se calculó por diferencias de peso, anterior y posterior al calentamiento.

## RESULTADOS

### Porcentaje de agua

El porcentaje de agua en los núcleos de sedimento se puede apreciar en las Tablas 9, 10 y 11 (apéndice) para los tres muestreos realizados. Se observa que el porcentaje de agua para los muestreos 1 y 2 es de aproximadamente 70%, aunque hay una ligera tendencia a disminuir a medida que la profundidad aumenta, esto se puede apreciar en las Figuras 5 y 6.

Respecto al tercer muestreo, correspondiente al núcleo de 70.0 cm de longitud, en la Tabla 11 (apéndice) y Figura 7 se presentan los porcentajes de agua a diferentes profundidades. El valor de este parámetro varía desde 70% en la superficie hasta 52% a 67.0 cm.

Las diferencias en porcentaje de agua con respecto a la profundidad, se puede deber al grado de compactación y granulometría del sedimento. El proceso de compactación, además de producir cambios apreciables en el contenido de agua, puede cambiar la porosidad del sedimento, así como influenciar en procesos diagenéticos como difusión.

### Materia orgánica en sedimento

La cantidad de materia orgánica en el sedimento, varió de acuerdo al lugar de muestreo, esto se puede apreciar en las Tablas

Fig. 5 : Distribución porcentual de H<sub>2</sub>O en la columna de sedimento. Muestreo 1.

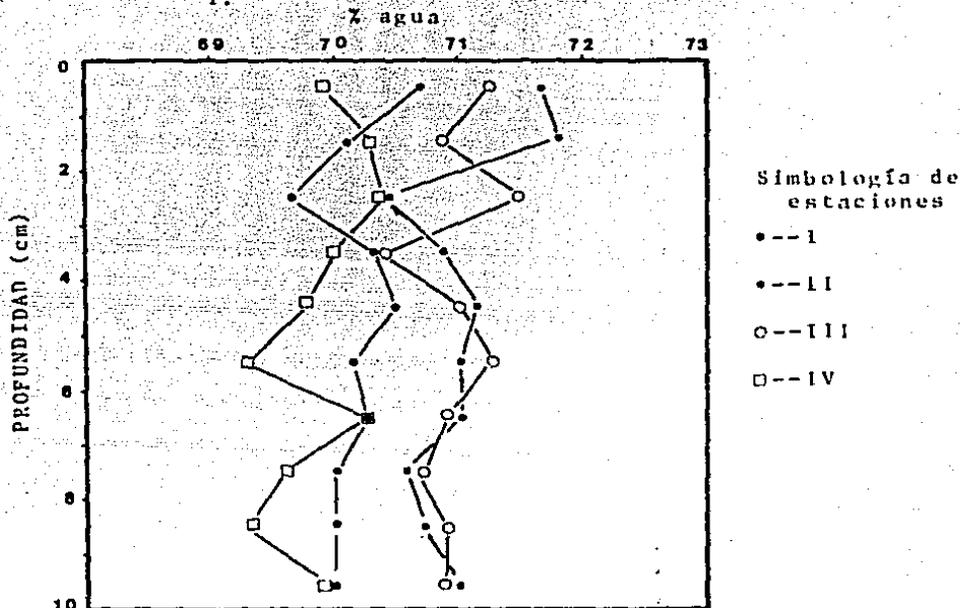


Fig. 6 : Distribución porcentual de H<sub>2</sub>O en la columna de sedimento. Muestreo 2.

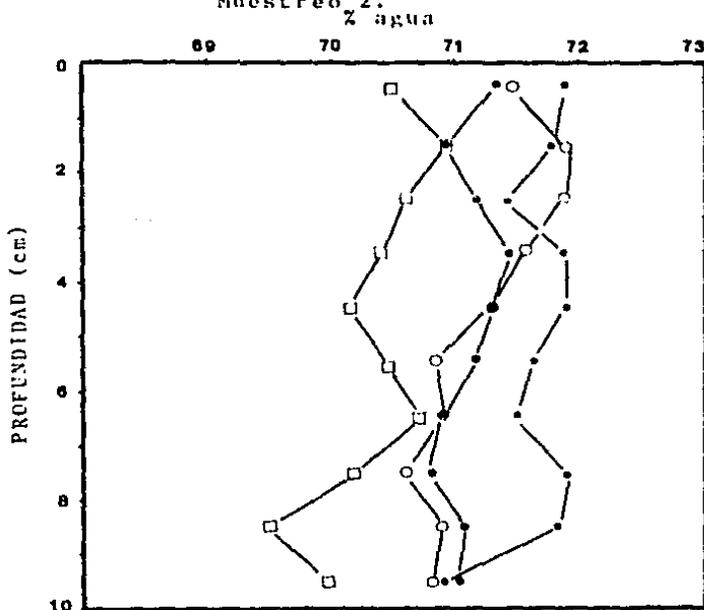


Fig. 7 : Distribución porcentual de H<sub>2</sub>O en la columna de sedimento. Muestreo 3.

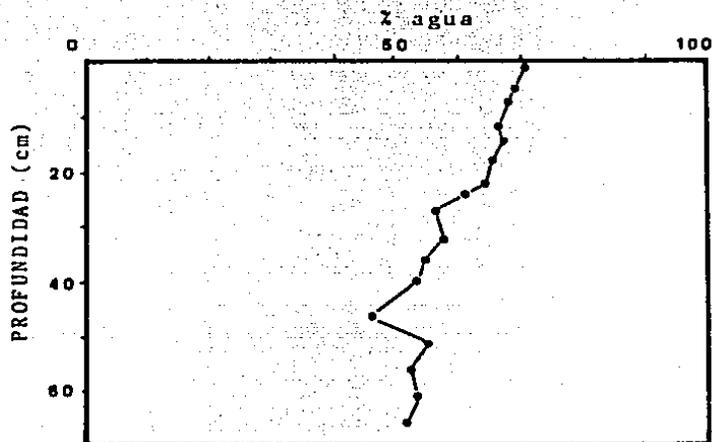
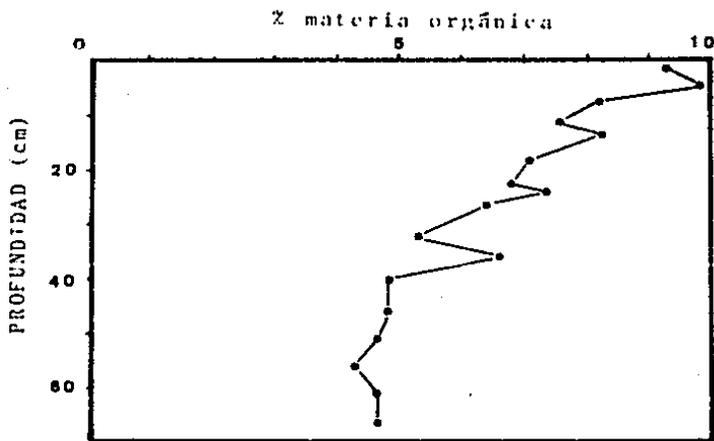


Fig. 8 : Distribución de materia orgánica en la columna de sedimento. Muestreo 3.



12 , 13 (apéndice) y Figuras 9 y 10 , correspondientes a los muestreos 1 y 2 del estudio. Los mayores porcentajes de materia orgánica (5.0-6.0%) se detectaron en la Estación I, la cual se encuentra en la parte más aislada y lejana de la boca del sistema lagunar y del Río Quelite.

La cantidad de materia orgánica decrece de la Estación I hacia la Estación IV, en donde la proporción fue de 1.5-2.5%. Esta diferencia puede deberse al ambiente sedimentario y a las condiciones óxido-reductoras del medio.

Los perfiles verticales de materia orgánica demuestran que a medida que aumenta la profundidad, el porcentaje de materia orgánica disminuye ligeramente.

En el tercer muestreo, se apreció claramente la variación porcentual de materia orgánica en el perfil vertical, Tabla 11 (apéndice) y Figura 8.

En sedimento superficial se encontraron porcentajes de 9.36 de materia orgánica y a una profundidad de 65.0-67.0 cm de 4.6%; este decrecimiento se debe a las variaciones en la proporción de descomposición de la materia orgánica, probablemente debido a las actividades biológicas (Bordovsky, 1965; Berner, 1974).

Fig. 9: Distribución de materia orgánica en la columna de sedimento. Muestreo 1.

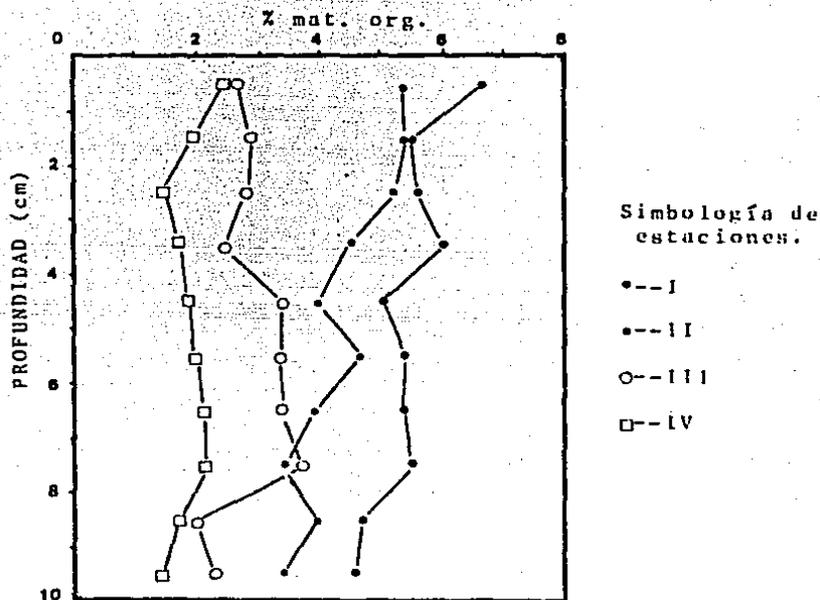
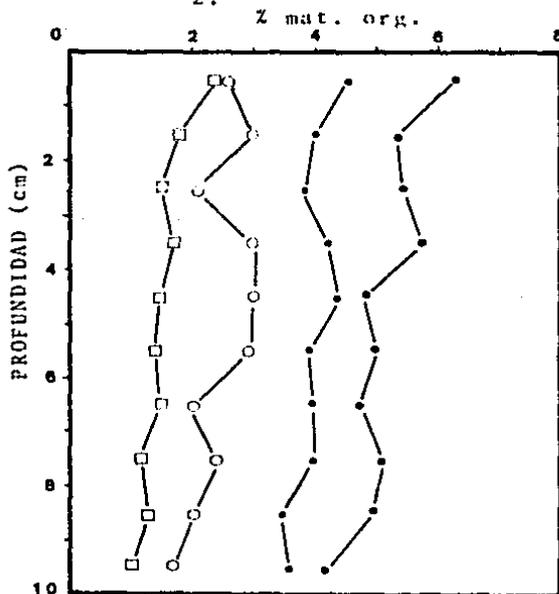


Fig. 10: Distribución de materia orgánica en la columna de sedimento. Muestreo 2.



Los resultados del presente estudio son similares a las observaciones de Kaplan, Emery y Rittenberg (1963), en sedimento pantanoso de Newport, California.

#### pH en agua intersticial

En las Tablas 14, 15 y 11 (apéndice), Figuras 11, 12 y 13, se pueden observar los valores de pH para el agua intersticial en los núcleos obtenidos de los tres muestreos.

Los valores de pH son similares en los cuatro núcleos del primer muestreo, con un rango total de 6.5 a 7.2.

En el segundo muestreo, el pH de los primeros 3.0 cm de sedimento aumentó a 7.3-7.6, posiblemente debido a la renovación del agua suprayacente (inicio de la época de lluvias) y mezcla de los sedimentos. En el caso de los núcleos III y IV, este aumento fue registrado a todo lo largo del núcleo.

#### Sulfuros y sulfatos en agua intersticial

##### Sulfuros

En las Tablas 16, 17 (apéndice) y Figuras 14, 15, se indican las concentraciones de sulfuros en agua intersticial para los dos primeros muestreos del sistema lagunar. Se puede observar, que las mayores concentraciones de sulfuro se localizan en las estaciones más lejanas y aisladas a la boca del ambiente lagunar.

Fig.11: Distribución de pH en agua intersticial. Muestreo 1.

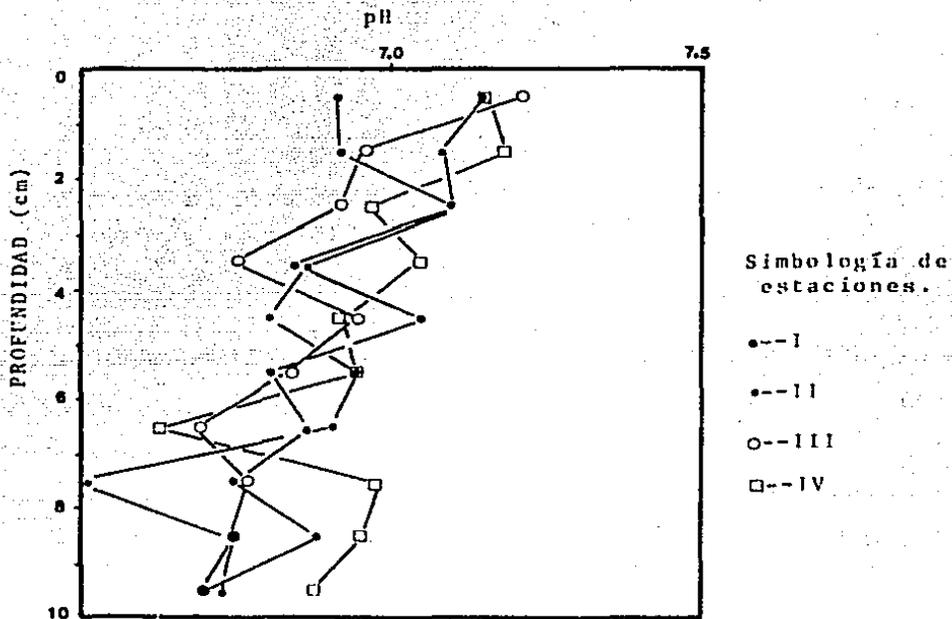


Fig.12: Distribución de pH en agua intersticial. Muestreo 2.

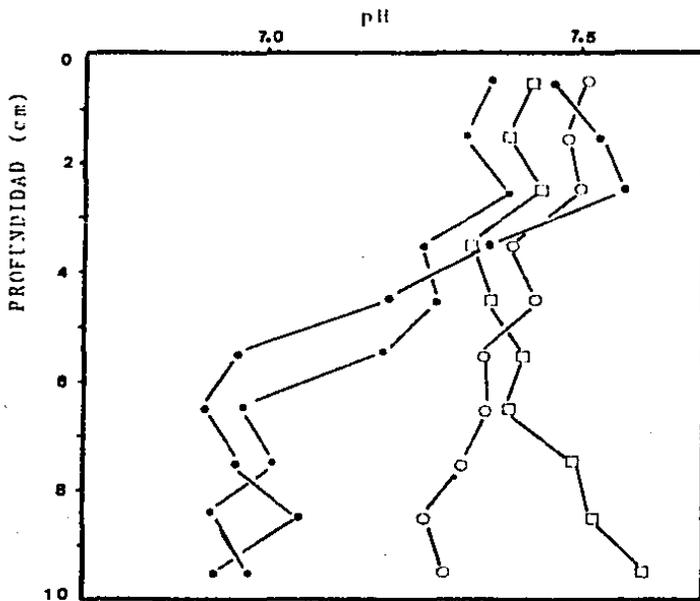
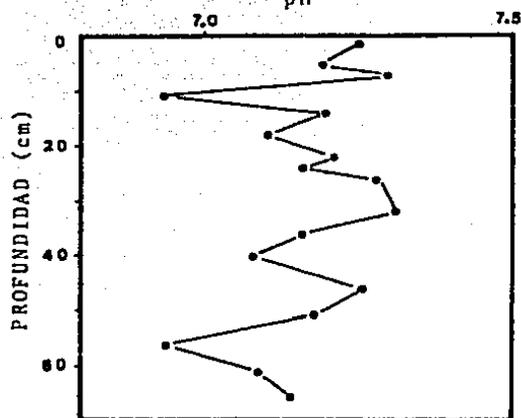


Fig. 13: Distribución de pH en  
agua intersticial.  
Muestreo 3.



Simbología de estaciones	Notación
●--I	-----S <sup>2-</sup>
●--II	-----SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
○--III	
□--IV	

Fig. 14: Distribución de S<sup>2-</sup> soluble y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en agua intersticial. Muestreo 1.

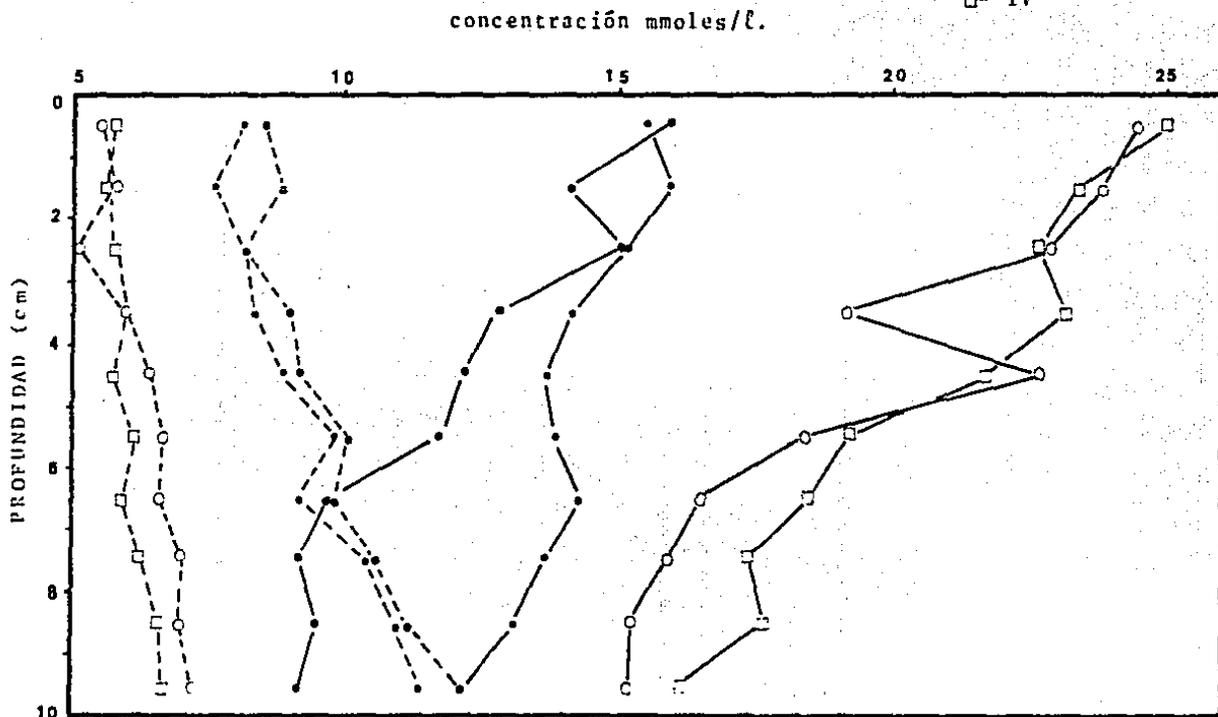
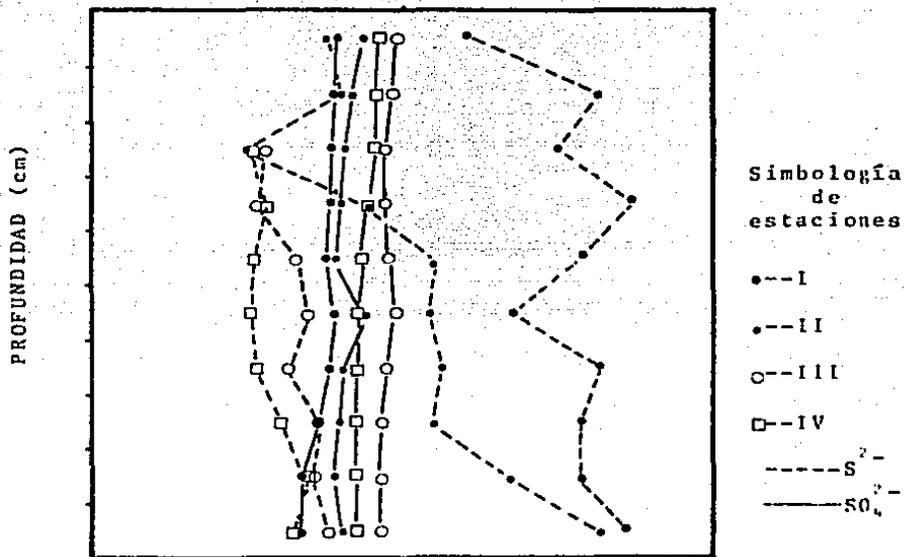


Fig. 15: Distribución de  $S^{2-}$  soluble y  $SO_4^{2-}$  en agua intersticial.  
 Muestreo 2.

mmoles/l.



Durante el primer muestreo, las concentraciones de sulfuros variaron según el lugar de muestreo. En las Estaciones I y II se encontraron las concentraciones más altas (rango de 7.58-11.31 mmoles/ℓ). En las Estaciones III y IV las concentraciones de sulfuros fueron las más bajas y muy similares (rango 5.55 a 7.20 mmoles/ℓ).

La concentración de sulfuros tiende a aumentar gradualmente con la profundidad. En el muestreo 2, las concentraciones de sulfuros son menores respecto al primer muestreo, se indican los valores en la Tabla 17(apéndice) y en la Figura 15.

La concentración de sulfuros en las Estaciones III y IV fue aproximadamente la mitad de lo observado en el primer muestreo. Los valores en estas dos estaciones estuvieron comprendidos en el rango de 2.55-3.85 mmoles/ℓ.

En las Estaciones I y II, los valores de sulfuros en el agua intersticial disminuyeron, pero no en la forma tan marcada como en las Estaciones III y IV.

#### Sulfatos

La concentración de sulfato en agua intersticial está indicada en las Tablas 18, 19 (apéndice) y Figuras 14, 15, para los muestreos 1 y 2. Se puede observar que las mayores concentra-

ciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  se ubican en las Estaciones III y IV donde el rango de concentración es de 15.20 a 25.20 mmoles/l.

En las Estaciones I y II, la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  es menor en comparación a III y IV. En todos los núcleos obtenidos, la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuye notablemente con aumento en la profundidad.

Las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en superficie de las estaciones III y IV estuvieron entre 24.47 y 25.20 mmoles/l y los valores encontrados a 10.0 cm de profundidad estuvieron entre 15.20 y 16.0 mmoles/l.

En el caso del segundo muestreo se encontraron bajas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en los cuatro núcleos, siendo los valores de las Estaciones I y II menores a las Estaciones III y IV. El rango de concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  para las cuatro estaciones estuvo comprendido entre 3.40 y 4.94 mmoles/l.

Para el segundo muestreo, se observó poca variación en este parámetro con respecto a la profundidad.

En el perfil vertical de sulfuros y sulfatos correspondiente al primer muestreo (Figura 14), se puede observar la existencia de una relación inversa entre estas dos especies químicas de azufre.

Durante el segundo muestreo (Figura 15) la relación inversa entre  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{S}^{2-}$  dejó de percibirse, posiblemente debido al lavado del sedimento superficial por efecto de la entrada de agua dulce proveniente del río, mezcla mecánica y a los cambios en las condiciones de óxido-reducción del medio.

Otros estudios de distribución de sulfato en relación a la profundidad del sedimento han concluido que la concentración decrece a medida que las condiciones reductoras en el sedimento aumentan (Emery y Rittenberg, 1952; Ostroumov, 1953; Sugawara et al., 1953; Rittenberg et al., 1955; Ostroumov y Fomina, 1959; Berner, 1964a). Esta disminución en el contenido de sulfato en el agua intersticial es variable con respecto a la profundidad y puede ser resultado del balance entre la difusión de sulfato y el proceso de reducción  $\text{SO}_4^{2-}$  en el sedimento. Este último proceso está relacionado con el tipo y la abundancia de materia orgánica presente en el sistema (Shiskina, 1964; Strakhov, 1967; Berner, 1970b, 1972).

La concentración de sulfuros en aguas intersticiales del actual estudio es alta comparada a los valores encontrados por Gaines y Pilson (1972) en aguas anóxicas del Pettaquamscutt River (Rhode Island). Los valores máximos que ahí se encontraron fueron de 4.535 mmoles/l.

Berner (1964a), analizó sulfuros en agua intersticial del Golfo de California y encontró concentraciones muy variables dependiendo de la profundidad de la columna de sedimentos, estando sus valores en el rango de 0.0 - 8.25 mmoles/l.

En las Figuras 16 y 17 se puede observar la relación entre  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{S}^{2-}$  en el agua intersticial y su cambio con la profundidad en dos núcleos obtenidos en el Golfo de California (Berner, 1964a).

La difusión de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{S}^{2-}$  depende de la magnitud de los gradientes de concentración de estas especies, así como de los coeficientes de difusión iónica y del grado de sedimentación del medio.

### Sulfatos y sulfuros en sedimento

#### Sulfatos

Las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en sedimento húmedo y seco se observan en las Tablas 20 a 24 (apéndice). Las primeras cuatro

Fig. 16: Concentración de sulfato y sulfuro en agua intersticial del núcleo L-62, Berner (1964a).

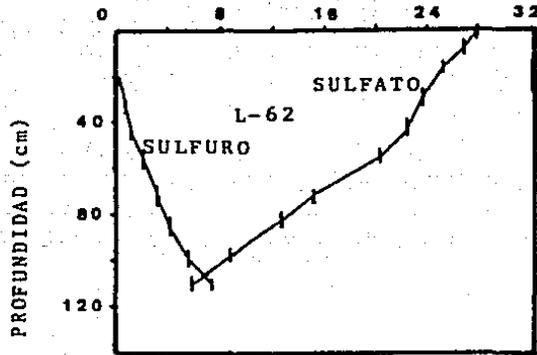
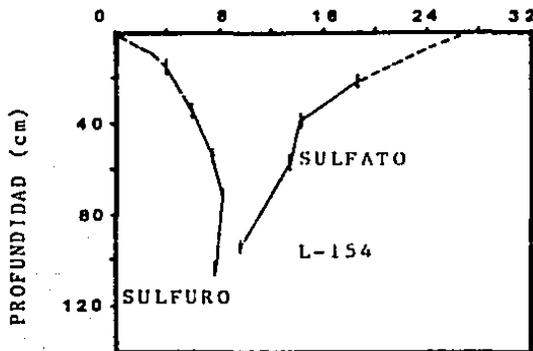


Fig. 17: Concentración de sulfato y sulfuro en agua intersticial del núcleo L-154, Berner (1964a).



corresponden a los dos primeros muestreos y la última al tercer muestreo.

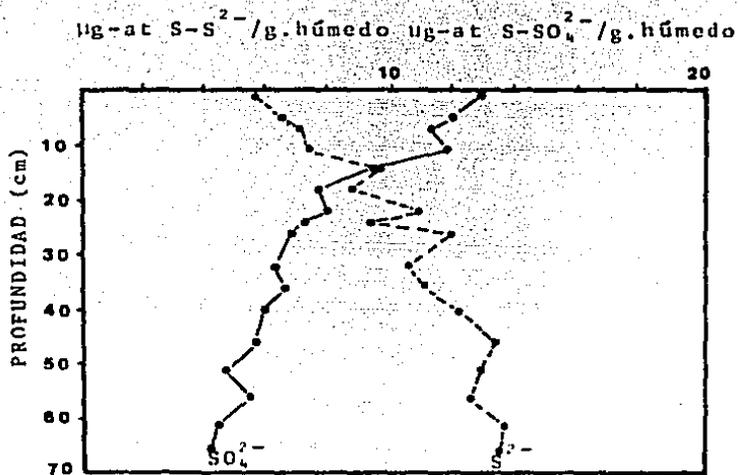
En la Tabla 24 (apéndice) y Figura 18 se puede observar la distribución vertical de  $\text{SO}_4^{2-}$  a través de 70.0 cm de sedimento, correspondiente al tercer muestreo. Entre 10.0-20.0 cm de profundidad existe un fuerte gradiente en la concentración desde 11.97  $\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}/\text{g. húmedo}$  hasta 7.98  $\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}/\text{g. húmedo}$ , el cual puede deberse al aumento en los procesos de reducción (capa de potencial redox discontinua, RDP) aunado principalmente a las condiciones óxicas y anóxicas de los espacios intersticiales. Diversas mediciones se han realizado en la columna de sedimento acerca de la variación en las condiciones óxido-reductoras del medio (Krumbein y Garrels, 1952; Gordon, 1960; Batten, 1962; Brafield, 1964; Biggs, 1967; Whitfield, 1969).

#### Sulfuros

La concentración de sulfuros solubles en sedimentos húmedos se puede apreciar en las Tablas 25, 26 y 27 (apéndice), correspondientes a los tres muestreos realizados.

En el primer muestreo los valores máximos de sulfuros en las Estaciones I y II estuvieron en el rango de 6.25-9.96  $\mu\text{g-at S}^{2-}/\text{g. húmedo}$ , y en las Estaciones III y IV en el rango de 4.10-6.60  $\mu\text{g-at S}^{2-}/\text{g. húmedo}$ .

Fig. 18: Distribución de  $S^{2-}$  soluble y  $SO_4^{2-}$  en sedimentos. Muestreo 3.



Durante el segundo muestreo, las mayores concentraciones de sulfuro se encontraron en la Estación I; comparando estos valores con los del primer muestreo, se aprecia que son menores.

En la Tabla 27 (apéndice) y Figura 18 correspondiente al tercer muestreo, se pueden apreciar los cambios en la concentración de sulfuros a través del perfil vertical del sedimento, observándose un incremento en la concentración de este parámetro a medida que la profundidad aumenta.

La cantidad de sulfuros por gramo de sedimento seco (corregida por agua intersticial) se observa en las Tablas 28 y 29 (apéndice), correspondiente a los dos primeros muestreos.

La baja concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{S}^{2-}$  en el sedimento seco, comparada con la de las aguas intersticiales demuestra que el mayor porcentaje de estas especies químicas de azufre se encuentra en el agua intersticial.

Se puede apreciar que los detalles del perfil de la concentración de sulfatos y sulfuros varía entre núcleos.

Berner (1964a) presentó una clasificación geoquímica de sedimentos de acuerdo a los procesos dominantes que influyen en la distribución vertical de sulfuros y sulfatos:

- (1) Sulfato reducción activa
- (2) Poca o nula sulfato reducción
- (3) Difusión

De acuerdo a este esquema, los sedimentos de El Verde representan la combinación de la primera y tercera categoría.

#### Pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento

La distribución de "pirita" (pirita + azufre elemental) en sedimentos se puede observar en las Tablas 30 a 38 (apéndice) y las Figuras 19, 20 y 21 correspondientes a los tres muestreos realizados.

En las Tablas 30, 31, 32 y 33 (apéndice) y Figuras 19, 20 y 21 se pueden apreciar los resultados del primer muestreo. Las mayores concentraciones de pirita se localizan en la Estación I y la concentración decrece hacia la boca del estero. El rango de concentración de pirita es de 0.42% a 1.81% con respecto al sedimento seco.

Los perfiles de pirita, para las Estaciones III y IV son muy semejantes, esto puede deberse a la similitud de las condiciones de deposición y tipo de sedimento en estas estaciones, las cuales difieren de las Estaciones I y II en donde se encontraron mayores concentraciones de  $\text{FeS}_2$ .

Fig. 19: Distribución vertical de pirita en sedimentos superficiales. Muestreo 1.

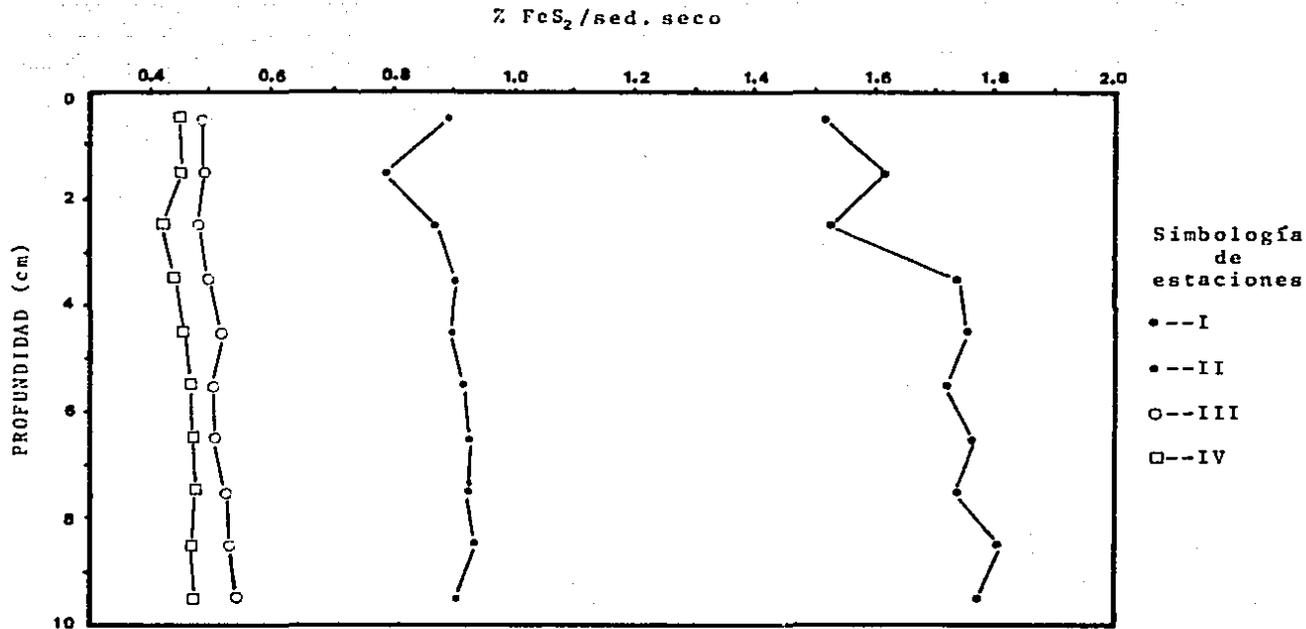


Fig. 20: Distribución vertical de pirita en sedimentos superficiales. Muestreo 2.

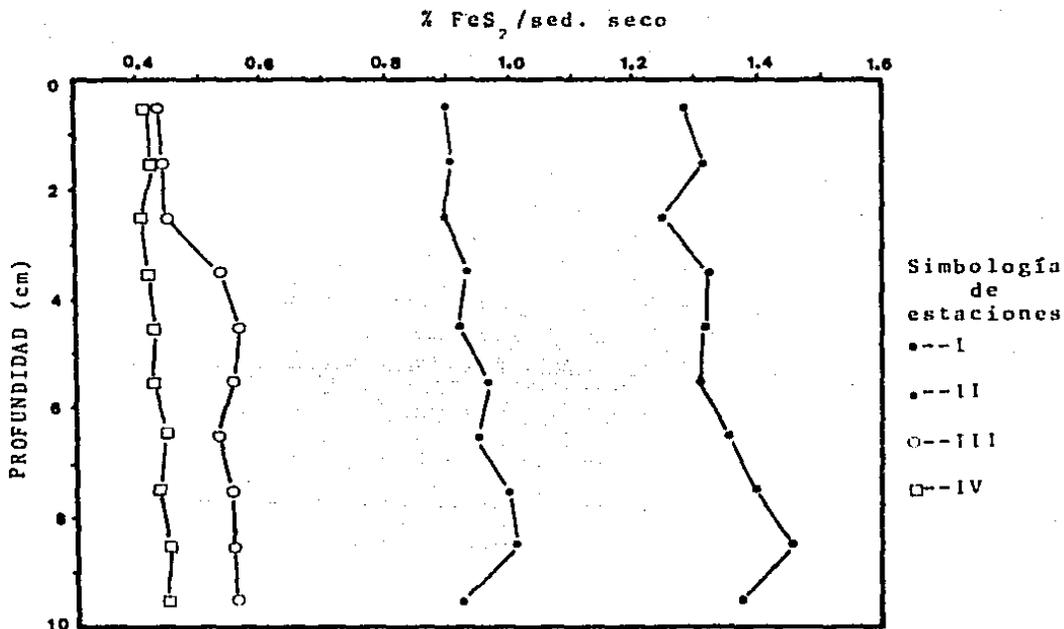
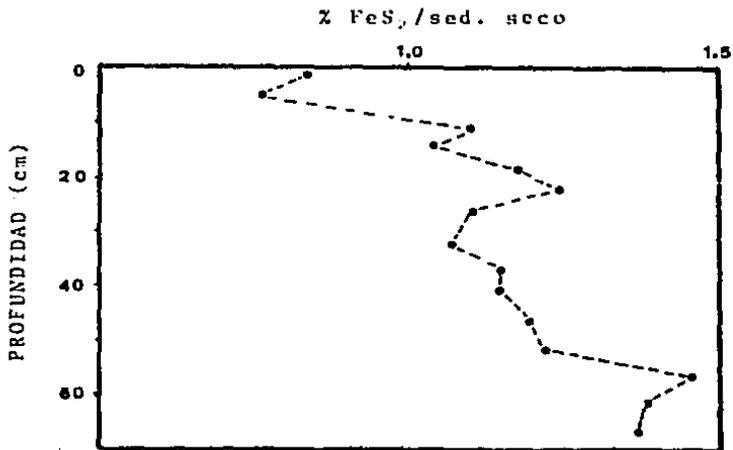


Fig. 21: Distribución vertical de % FeS<sub>2</sub> en sedimento. Muestreo 3.



Durante el muestreo 2, la distribución de  $\text{FeS}_2$  tanto geográfica como vertical fue muy semejante al muestreo 1. En las Tablas 34, 35, 36 y 37 (apéndice) y la Figura 20, se puede apreciar la distribución vertical de pirita en el sistema.

Los valores de concentración de  $\text{FeS}_2$  correspondientes al tercer muestreo se encuentran en la Tabla 38 (apéndice) y Figura 21. De la figura se puede apreciar que los gradientes de concentración son menores en la parte más profunda del núcleo.

Los valores de  $\text{FeS}_2$  para el tercer muestreo se encontraron en el intervalo de 0.75-1.38%. Resultados de Sugawara *et al.*, (1954) y de Kaplan *et al.*, (1963) indican que  $\text{FeS}_2$  es la principal forma de azufre en sedimentos marinos anaerobios que contienen  $\text{H}_2\text{S}$ .

En la Tabla 39 (apéndice), se tienen los valores de  $\text{S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$  para diferentes ambientes. Se puede observar que las concentraciones obtenidas en el presente estudio (0.066-0.30 mmoles  $\text{S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$ /g. seco) son menores respecto a otros ambientes como el obtenido por Berner (1970b) y Howarth y Teal (1979) en la costa de Connecticut y en New England Salt Marsh, respectivamente.

Azufre total ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) en sedimento

Los valores de azufre total en el sedimento se encuentran indicados en las Tablas 40 a 48 (apéndice) y Figuras 22 y 23 para los tres muestreos realizados.

En el caso del muestreo 1, los valores de azufre total que fueron estimados para la Estación I, se encuentran en el rango de concentración de 93.8 - 107.8  $\mu\text{g-at S/g. húmedo}$ ; siendo superior a las otras tres estaciones.

En la Estación II su concentración es mayor que las Estaciones III y IV siendo su rango de concentración entre 56.1 a 66.2  $\mu\text{g-at S/g. húmedo}$ . Para las Estaciones III y IV los valores de azufre total estimados se encontraron en el intervalo de 41.7 - 48.8  $\mu\text{g-at S/g. húmedo}$ .

Se puede observar que existe una tendencia muy marcada en cuanto a la distribución geográfica de azufre total a través del sistema. Los gradientes de concentración tienden a ir aumentando a medida que la estación se encuentra más alejada de la boca del estero.

Para el muestreo 2, la distribución geográfica del azufre total fue muy similar al muestreo 1, sólo que los valores de sus concentraciones fueron menores.

Fig. 22: Distribución vertical de STotal en la columna de sedimento para muestreos 1 y 2.

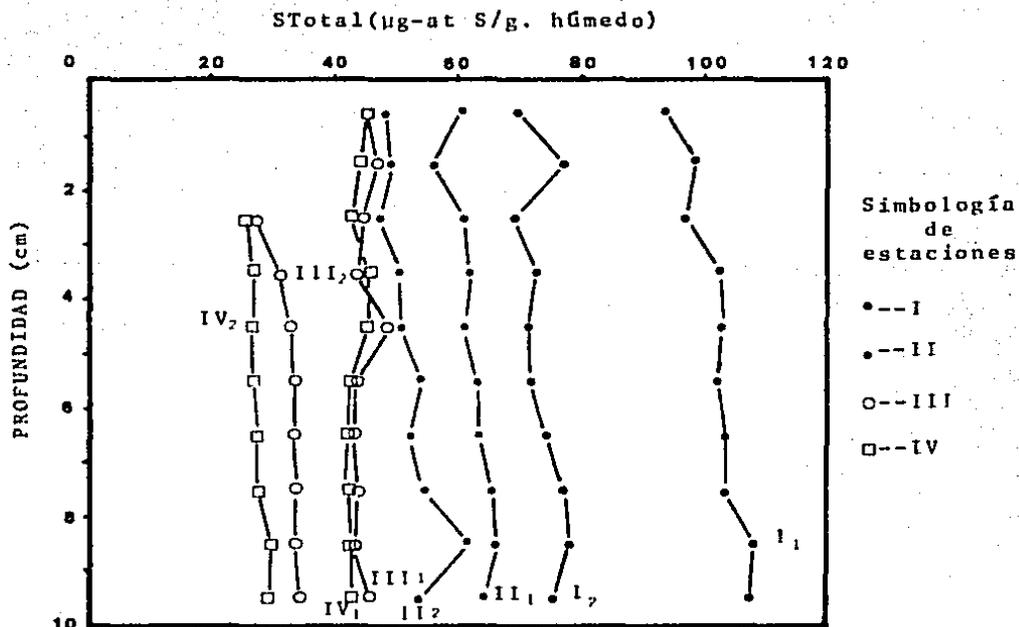
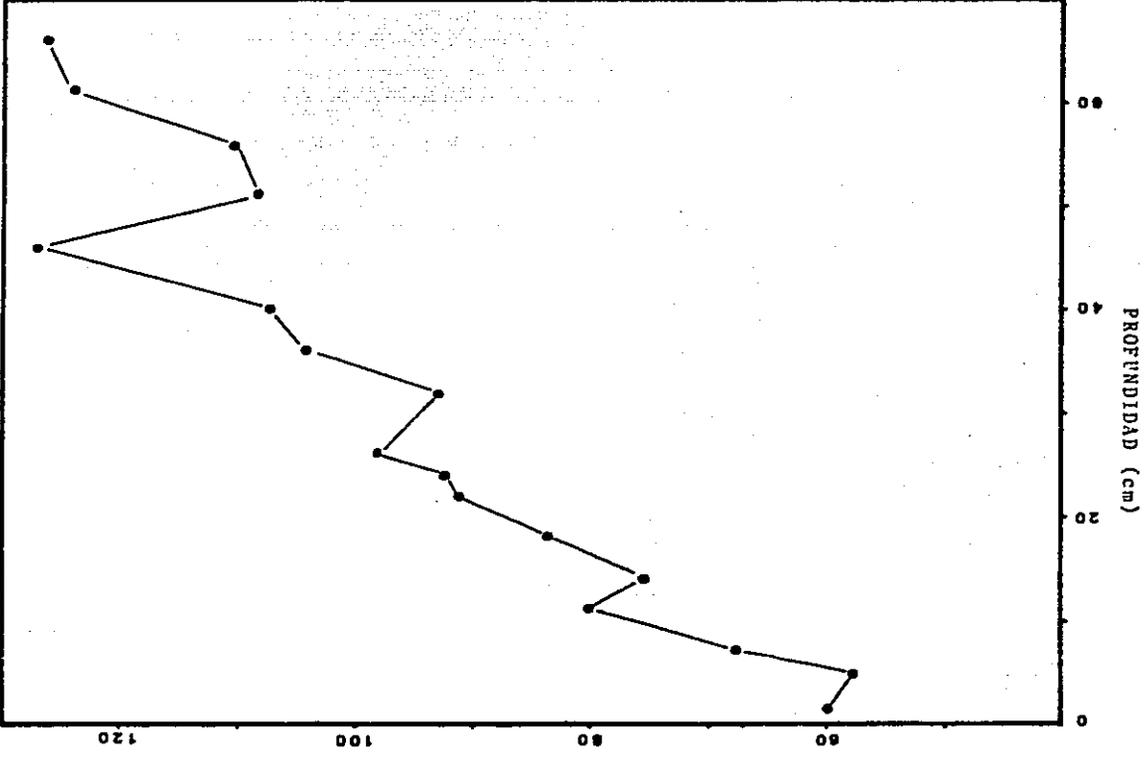


Fig. 23: Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 3.



Aproximadamente entre un 50 a 80% del azufre total, se encuentra en forma de pirita, este incremento relativo se puede apreciar en las Figuras 24 a 32, de distribución de azufre total, correspondiente a cada uno de los núcleos muestreados. También, se puede observar en las figuras que la variación del azufre total en los núcleos de un muestreo a otro, se debe principalmente al cambio en la concentración de  $SO_4^{2-}$  existente en el agua intersticial.

Los porcentajes de variación en la concentración de sulfatos respecto al contenido de azufre total ( $S_T$ ) de un muestreo a otro para el sedimento superficial (0-10 cm) fueron los siguientes: 13.6%-13.8% y 40.0%-13.3% en las Estaciones III y IV respectivamente.

Respecto a la variación de sulfuros solubles en el contenido de azufre total del sedimento, los cambios registrados para una misma estación, fueron muy inferiores comparados a los de sulfatos.

Fig. 24: Distribución de azufre total  $S_T$  para Estación 1, muestreo 1.

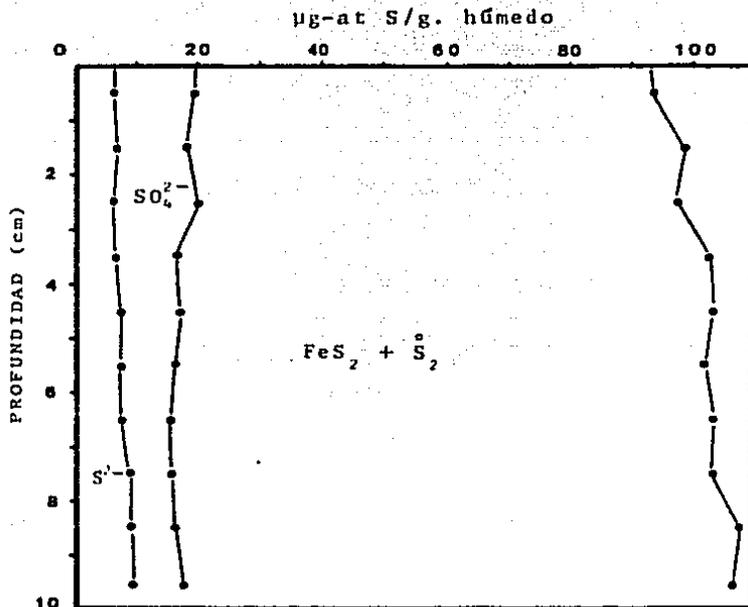


Fig. 25: Distribución de azufre total  $S_T$  para Estación 1, muestreo 2.

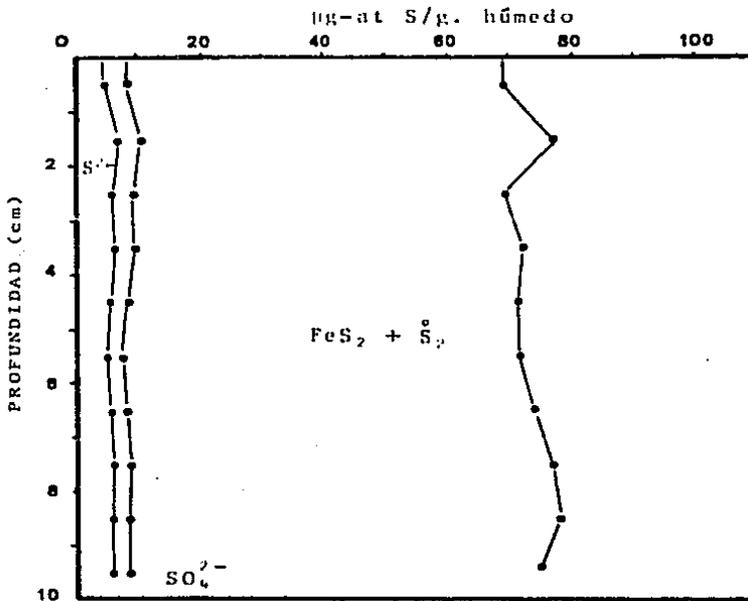


Fig. 26: Distribución de azufre total  $S_T$  para Estación II, muestreo 1.

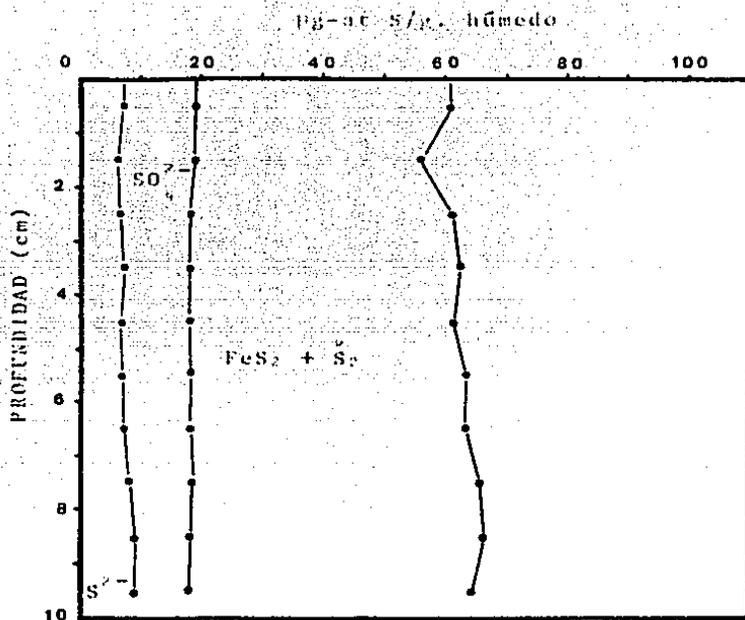


Fig. 27: Distribución de azufre total  $S_T$  para Estación II, muestreo 2.

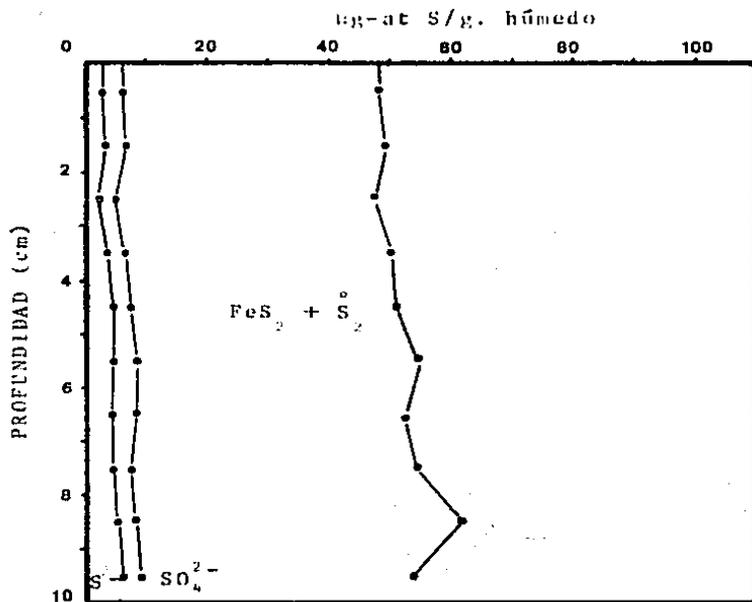


Fig. 28: Distribución de azufre total  $S_T$  para Estación III. Muestreo 1.

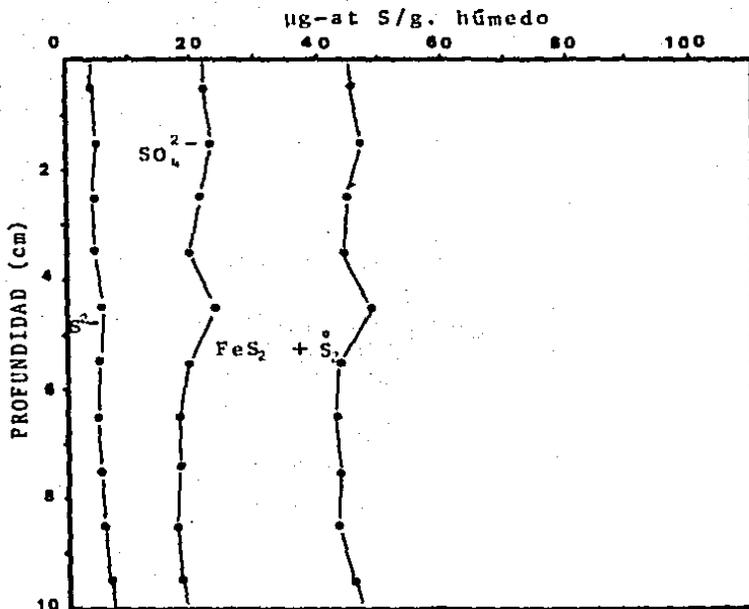


Fig. 29: Distribución de azufre total  $S_T$  para Estación III. Muestreo 2.

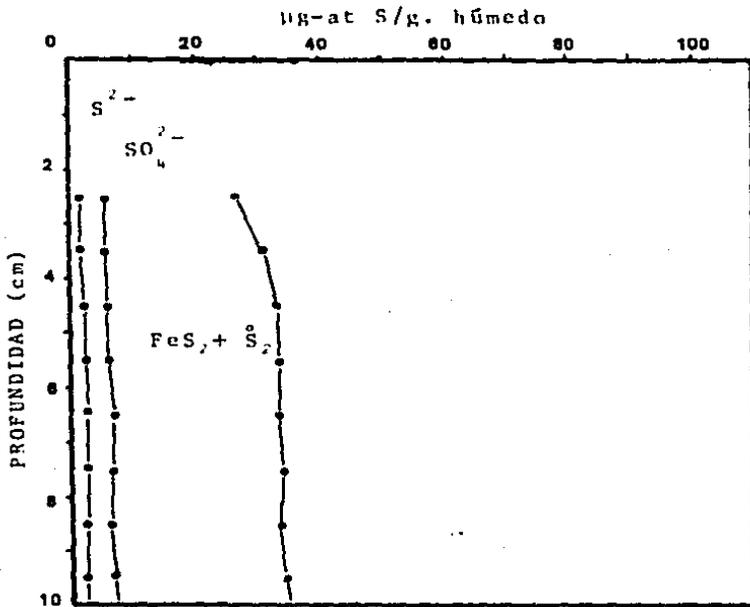


Fig. 30: Distribución de azufre total  $S_T$  para Estación IV. Muestreo 1.

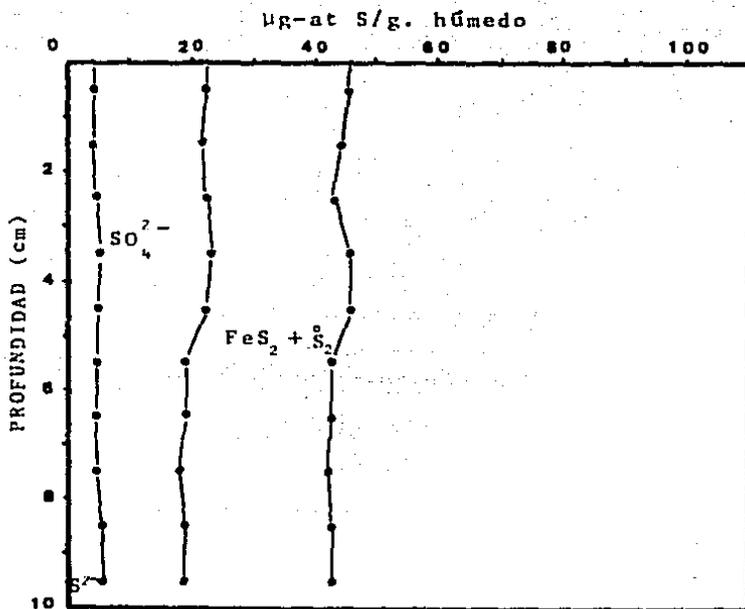


Fig. 31: Distribución de azufre total  $S_T$  para Estación IV. Muestreo 2.

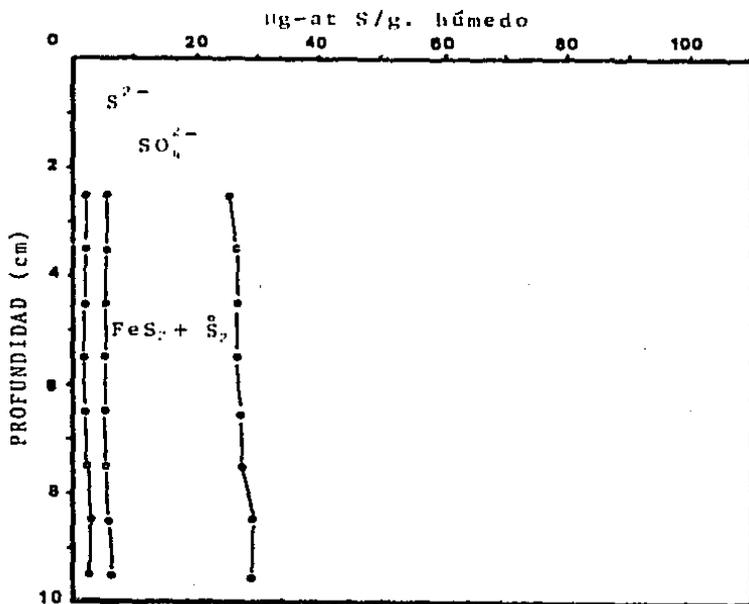
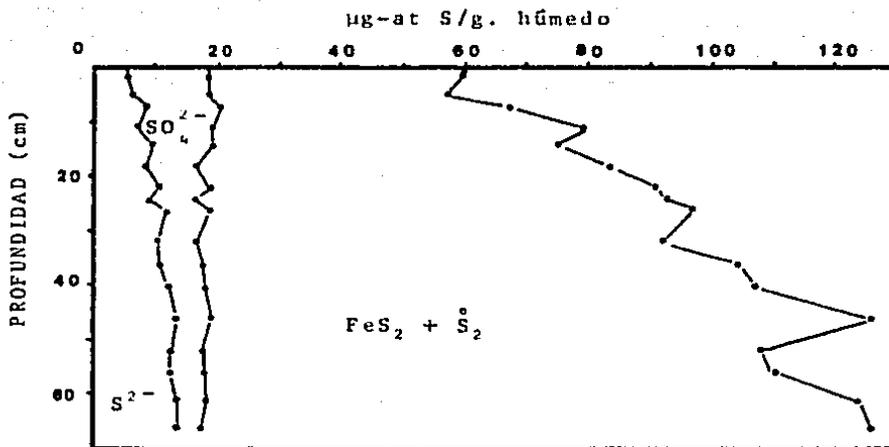


Fig. 32: Distribución de azufre total  $S_T$  para Muestreo 3.



### Metales pesados en sedimento

Se analizaron siete metales (Pb, Fe, Mn, Cd, Cu, Zn, Ni) en los núcleos del sedimento superficial de la región lagunar.

La concentración de plomo en el sedimento se puede observar de las Tablas 49 a 52 (apéndice). Los valores se encuentran en el rango de 12.8 a 29.7 ppm, para el primer muestreo y entre 13.7 y 30.1 ppm para el segundo. Respecto a su distribución vertical en la columna de sedimentos, en las Figuras 33 y 34 se pueden apreciar los cambios de concentración, correspondiendo a la Estación II donde hay las mayores variaciones.

La concentración de hierro en el sedimento para muestreo 1 y 2 se encuentra indicada de las Tablas 49 a 52 (apéndice). En las Estaciones I y II del primer muestreo se encontraron concentraciones en el rango de 2.1% - 2.7%, siendo superiores a las Estaciones III y IV cuyas concentraciones están en el intervalo de 1.3% a 1.9%.

Las diferencias estacionales observadas en la distribución geográfica de los distintos metales se deben principalmente a cambios en la especiación de estos últimos ya sea en un ambiente oxidante o reductor, siendo especialmente importantes los cambios en el producto de solubilidad.

Fig. 33: Distribución de Pb en sedimentos superficiales. Muestreo 1.

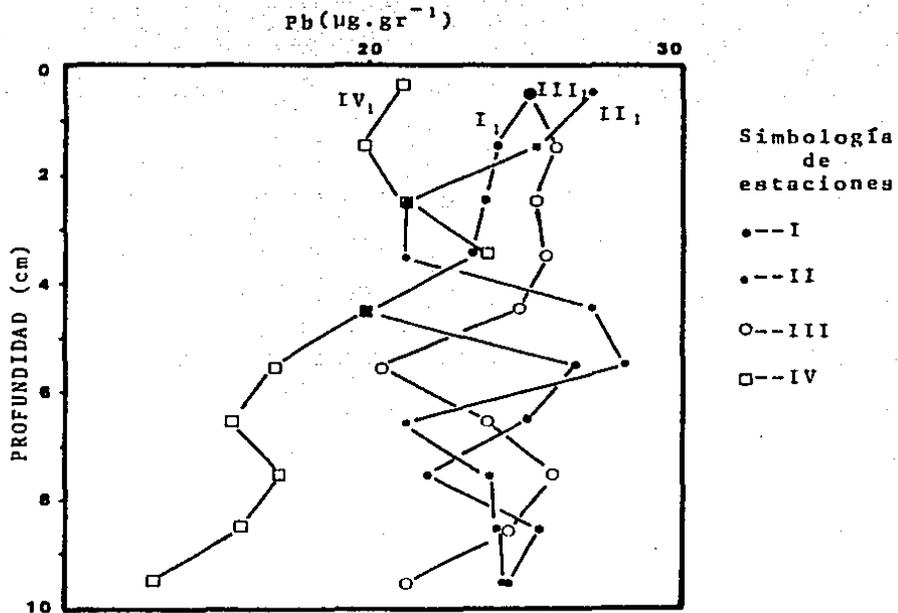
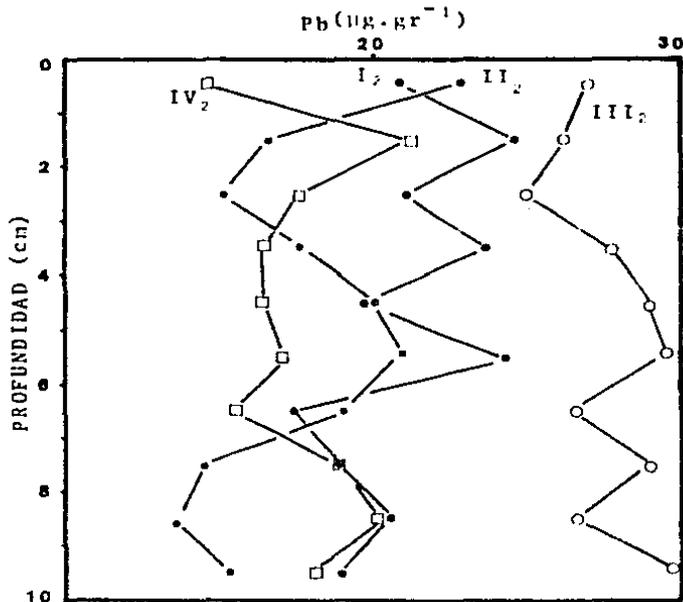


Fig. 34: Distribución de Pb en sedimentos superficiales. Muestreo 2.



Para el muestreo 2, los valores de hierro en las Estaciones I y II estuvieron en el intervalo de 1.4 a 2.6% y para las Estaciones III y IV el rango fue de 1.1 a 1.9%. En las Figuras 35 y 36, se puede ver la distribución vertical del metal (Fe) en la columna de sedimento, apreciándose cambios entre los centímetros 3 y 6 para el núcleo 2 del segundo muestreo y para el núcleo IV entre 2 y 7 cm del mismo muestreo.

La concentración de manganeso para el primero y segundo muestreo se puede observar en las Tablas 49 a 52 (apéndice). Con referencia al primer muestreo, el rango de concentración para todo el sistema fue entre 244 a 569 ppm, teniéndose las mayores concentraciones en las Estaciones I y II.

La distribución de Mn para cada estación tiene un comportamiento muy particular, ya que los gradientes de concentración de un nivel a otro varían bastante (Figuras 37 y 38).

Los valores de Mn para el segundo muestreo, son menores respecto al primer muestreo y al igual que en el primer muestreo las concentraciones en las Estaciones I y II son superiores a las Estaciones III y IV. El rango de concentración de Mn fue entre 239-508 ppm para el segundo muestreo.

La concentración de cadmio correspondiente a los muestreos 1 y 2 se indican en las Tablas 49 a 52 (apéndice). En el primer

Fig. 35: Distribución de hierro en sedimentos superficiales.  
Muestreo 1.

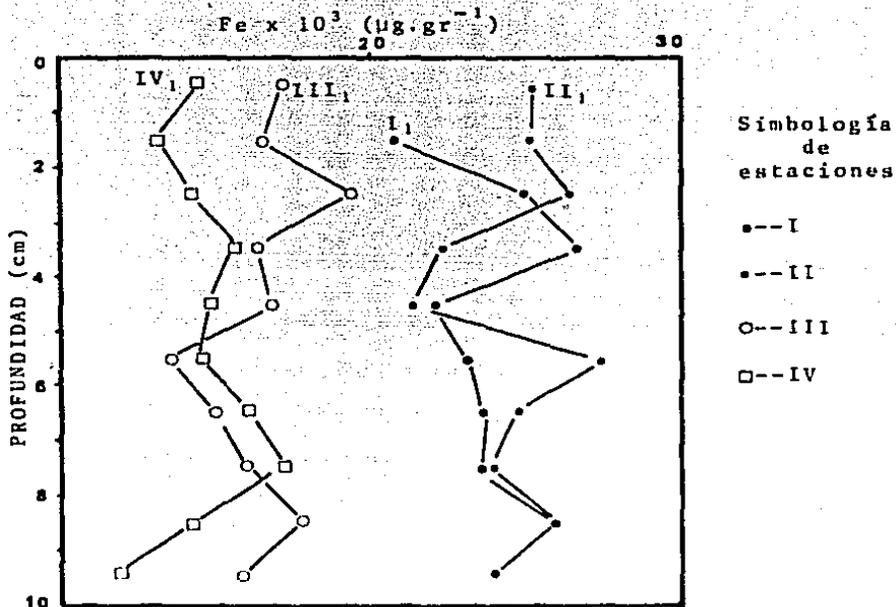


Fig. 36: Distribución de hierro en sedimentos superficiales.  
Muestreo 2.

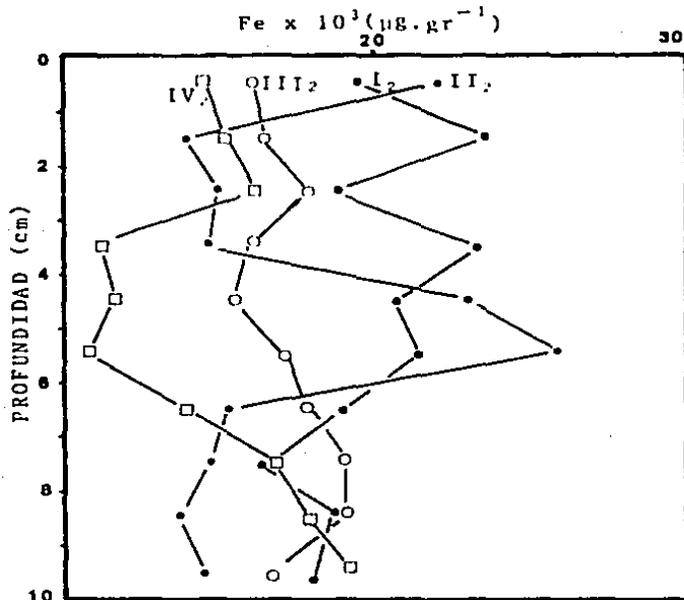


Fig. 37: Distribución de Mn en sedimentos superficiales. Muestreo 1.

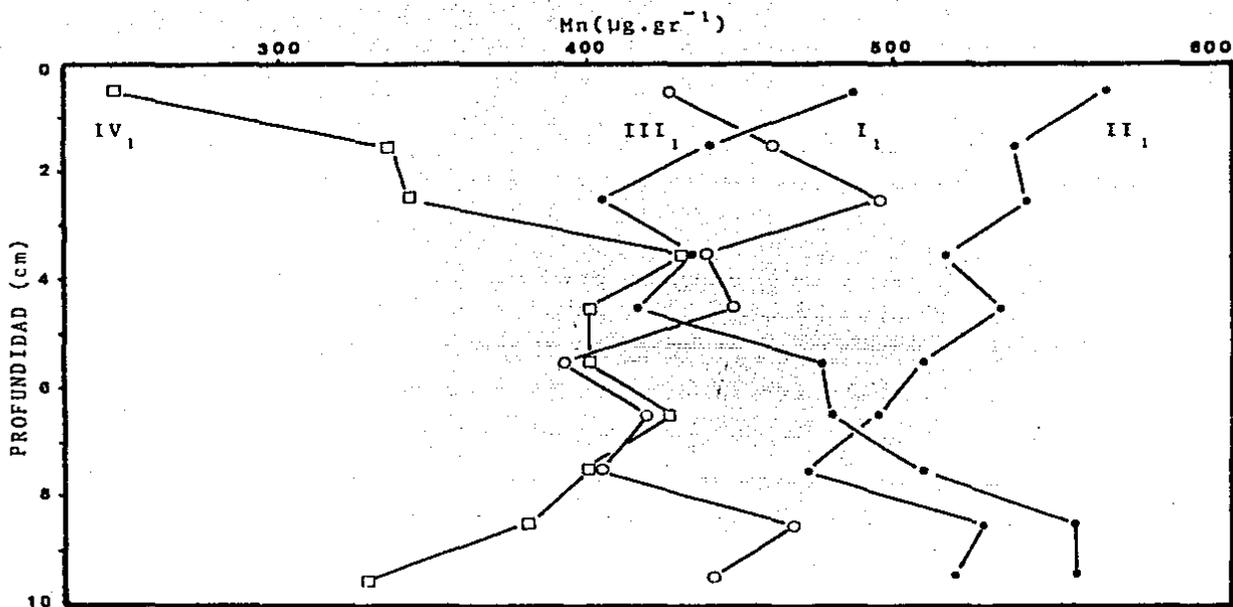
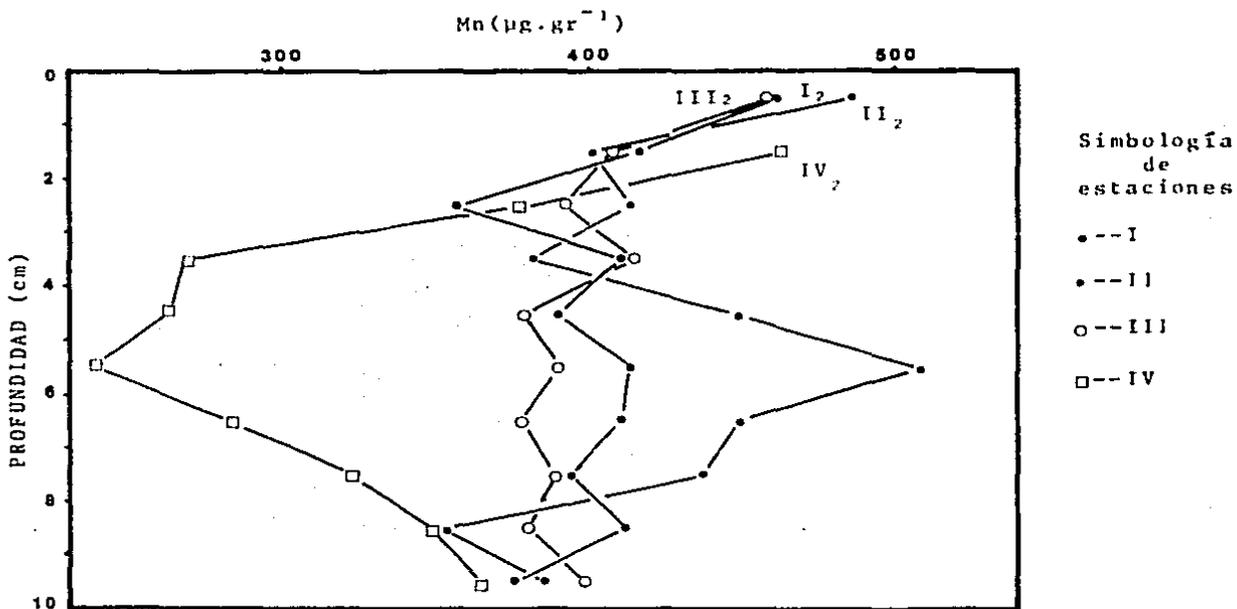


Fig. 38: Distribución de Mn en sedimentos superficiales. Muestreo 2.



muestreo los gradientes de concentración de cadmio estuvieron en el rango de 0.5 a 1.5 ppm.

Observando las Tablas 49 a 52 (apéndice), se puede decir que aunque todas las concentraciones son similares hay una "distribución geográfica uniforme" y respecto a la variación de la concentración de cadmio en la columna de sedimentos, se aprecian cambios significantes principalmente en la Estación I, entre los 3 y 6 cm de profundidad. En la Estación III las concentraciones de cadmio tienden a ir incrementándose con la profundidad; en la Figura 39 se puede observar las variaciones de Cd respecto a la profundidad del sedimento.

En el segundo muestreo se tuvo un rango de concentración muy similar para el sistema, el cual fue entre 0.6 y 1.5 ppm apreciándose que las mayores concentraciones de cadmio se encuentran en el área de la Estación I en un intervalo de 1.1 a 1.5 ppm.

La distribución vertical de cadmio en el sedimento para el segundo muestreo se puede apreciar en la Figura 40, en la cual la tendencia de la concentración es de ir disminuyendo a medida que aumenta la profundidad para las cuatro estaciones.

La concentración de cobre para el muestreo 1 y 2 se puede observar en las Tablas 49 a 52 (apéndice). La concentra-

Fig. 39: Distribución de Cd en sedimentos superficiales. Muestreo 1.

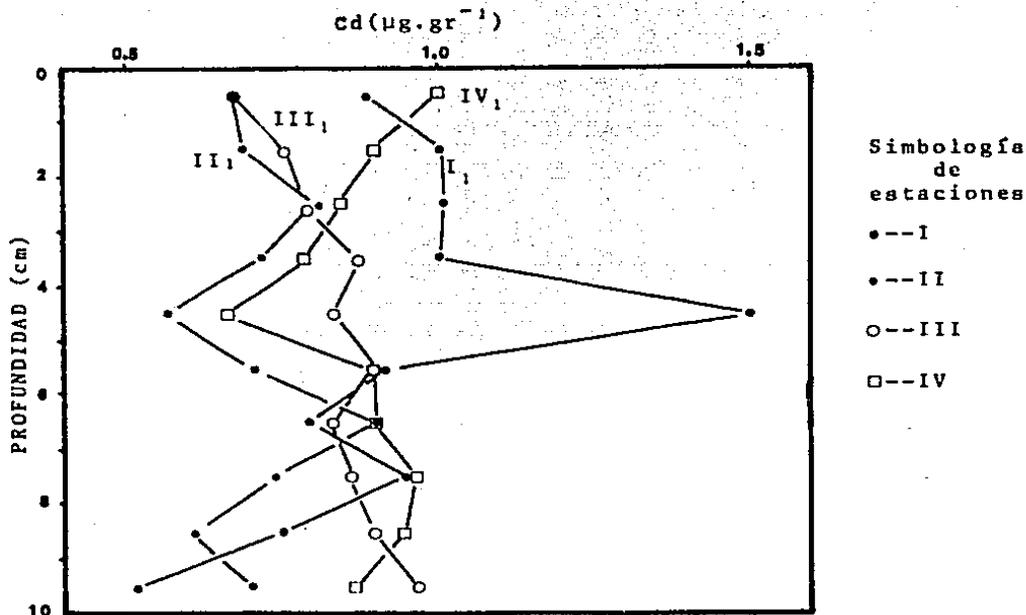
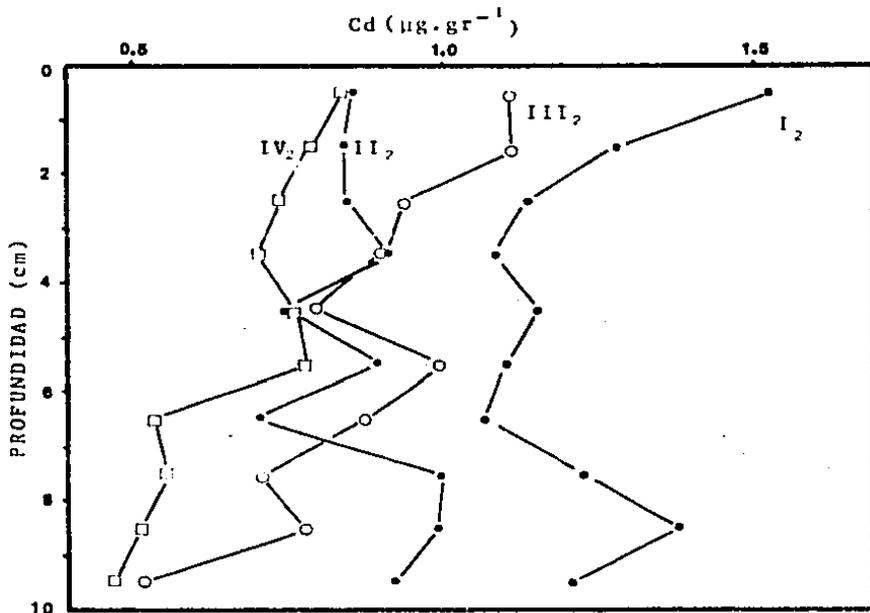


Fig. 40: Distribución de Cd en sedimentos superficiales. Muestreo 2.



ción de cobre para el primer muestreo se encuentra en el rango de 13.5 a 52.0 ppm, correspondiendo las mayores concentraciones a las Estaciones II y III, y las menores a la Estación IV.

La distribución vertical de cobre en la columna de sedimentos se puede apreciar en la Figura 41, en la cual las Estaciones II y III tienen variaciones de concentración muy similar a medida que la profundidad aumenta; las Estaciones I y IV tienen poco decrecimiento a medida que aumenta la profundidad.

En el muestreo 2, las mayores concentraciones se detectaron en la Estación III y las menores en la Estación IV, siendo el intervalo de concentración entre 14.1 y 88 ppm en todo el sistema para el segundo muestreo. En la Figura 42 se puede apreciar la tendencia de las Estaciones II y IV respecto a su distribución vertical es muy similar al obtenido durante el primer muestreo.

Las Estaciones II y III tienen cambios en sus perfiles de concentración, principalmente la Estación III en el nivel de 3 cm.

La concentración de zinc para los muestreos 1 y 2 se puede apreciar en las Tablas 49 a 52 (apéndice). Se puede distinguir que en las Estaciones I y II durante el primer muestreo

Fig. 41: Concentración de Cu en sedimentos superficiales. Muestreo 1.

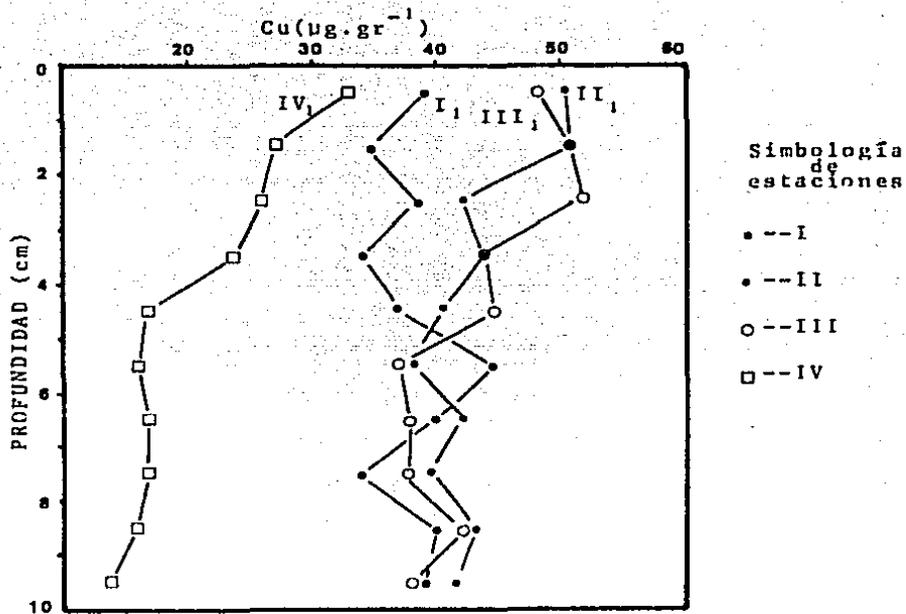
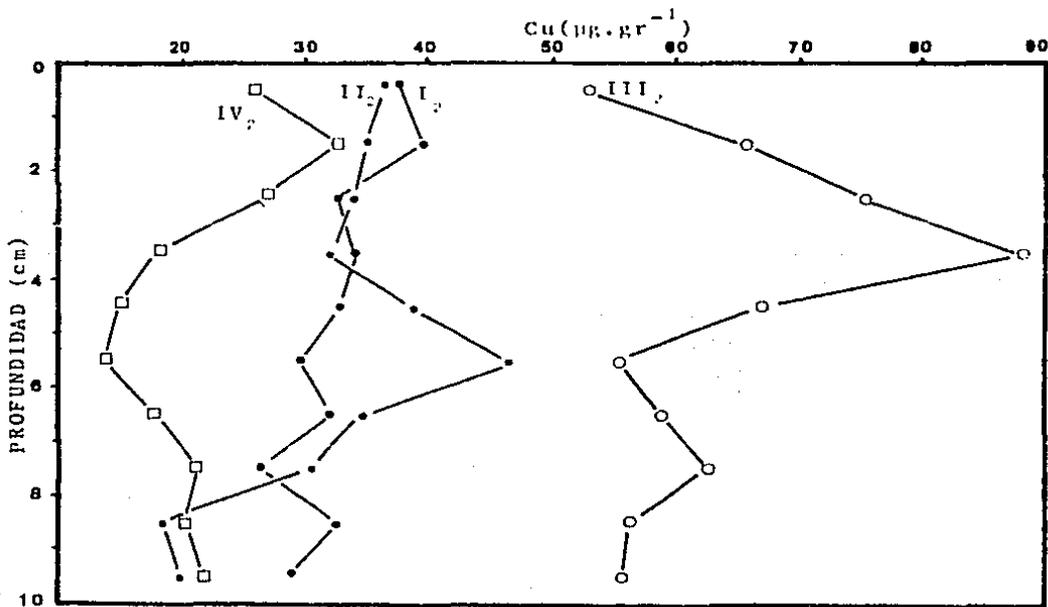


Fig. 42: Concentración de Cu en sedimentos superficiales. Muestreo 2.



treo las concentraciones de zinc se encontraron en el intervalo de 49.8 a 58.3 ppm, siendo superiores a las concentraciones de las Estaciones III y IV, las cuales se encuentran en un rango de 31.6 a 44.9 ppm.

Las mayores concentraciones de zinc en el sistema sedimentario se localizan en el área de la Estación I, decreciendo los valores de zinc en dirección de la Estación IV.

La distribución vertical de zinc se puede observar en la Figura 43. Los pares de Estaciones I y II así como III y IV tienen un comportamiento similar en el sistema.

Respecto al muestreo 2, las concentraciones de zinc se encuentran en el intervalo de 35.3 a 60.1 ppm, las concentraciones en este muestreo son muy similares al muestreo 1, las distribuciones se vieron modificadas por efecto del cambio redox del sedimento superficial.

Las Estaciones I y III tienen una distribución vertical muy similar en la columna de sedimentos superficiales y en cambio las Estaciones II y IV en el intervalo entre 4 y 8 cm hay una disposición inversa en la concentración de zinc (Figura 44).

Las concentraciones de níquel se pueden apreciar en las Tablas 49 a 52 (apéndice), correspondientes al primer y segundo muestreo. Para el primer muestreo los valores en todo el sistema

Fig. 43: Distribución de Zn en sedimentos superficiales.  
Muestreo 1.

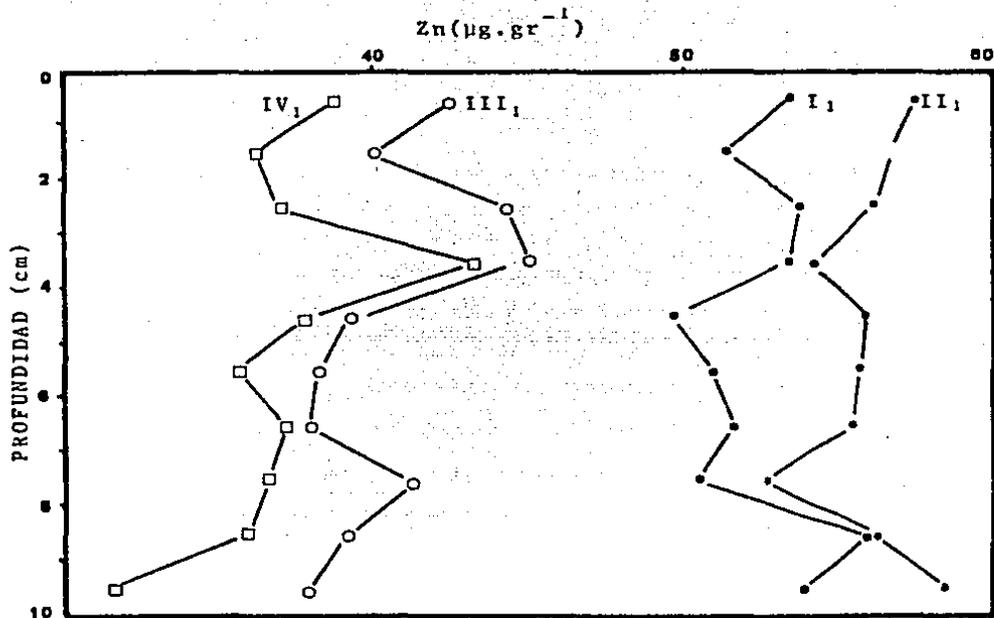
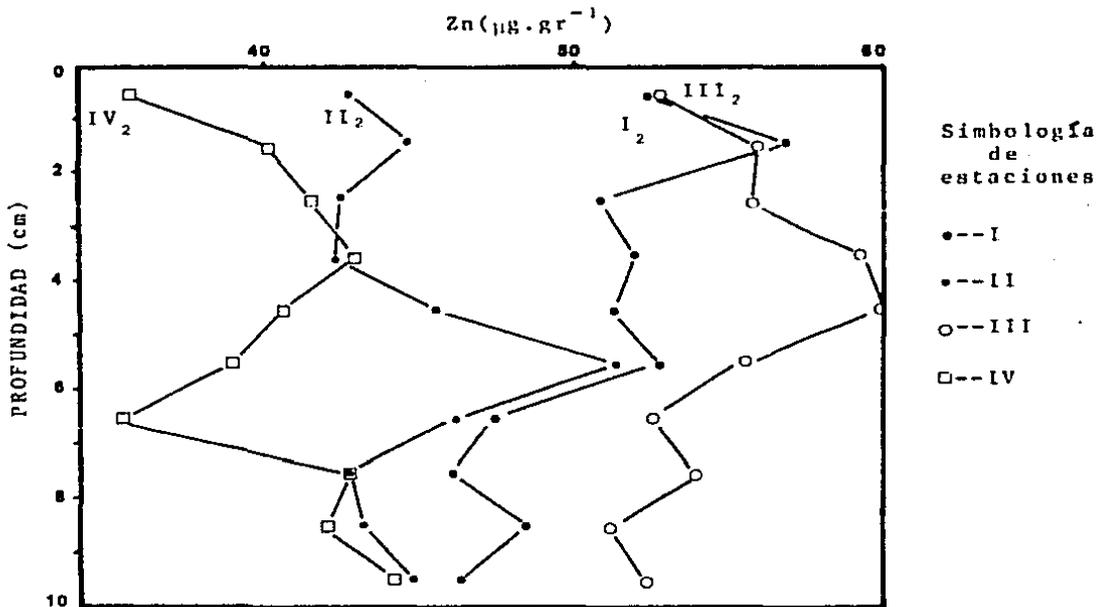


Fig. 44: Distribución de Zn en sedimentos superficiales.  
Muestreo 2.



150

sedimentario se encontraron en el intervalo de 10.6 a 24.4 ppm, correspondiendo las concentraciones máximas a las Estaciones I y II.

En la Figura 45 se presenta la distribución vertical de níquel en la columna de sedimento. Las Estaciones I y II tienen variaciones muy similares al igual que las Estaciones III y IV.

Para el segundo muestreo el intervalo de la concentración de níquel encontrado fue entre 9.8 y 22.0 ppm; en la Figura 46 se pueden apreciar las variaciones de la concentración en cada nivel de profundidad para cada una de las estaciones de este muestreo.

Fig. 45: Distribución de níquel en sedimentos superficiales. Muestreo 1.

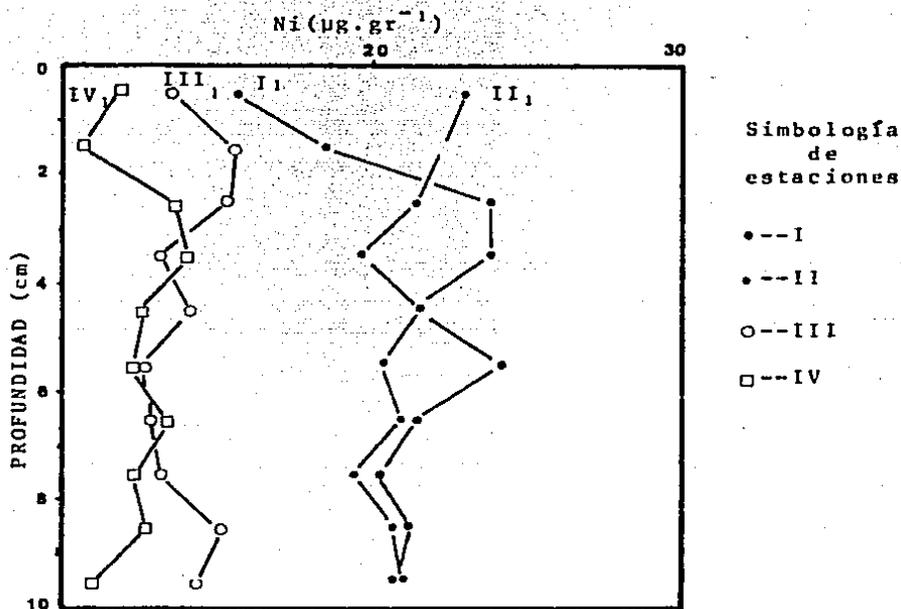
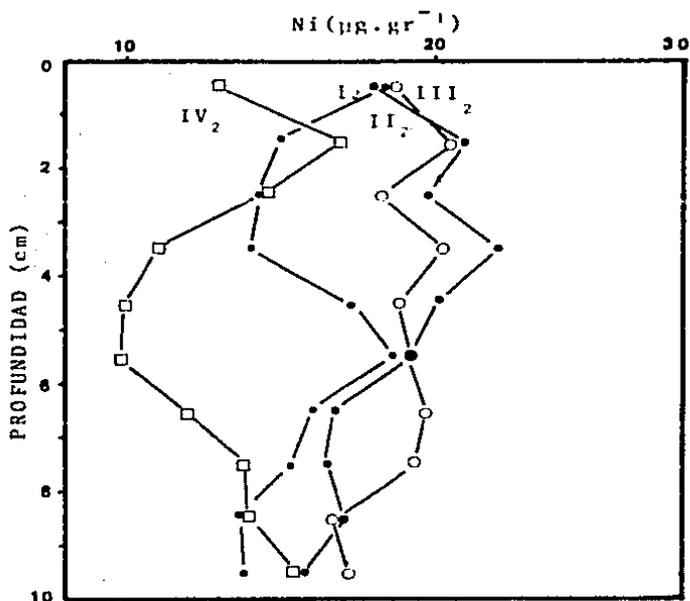


Fig. 46: Distribución de níquel en sedimentos superficiales. Muestreo 2.



## DISCUSION

### Mecanismo de formación de pirita (FeS<sub>2</sub>)

Sulfato disuelto y pirita son las formas más oxidadas y reducidas en que el azufre existe en los ambientes marinos.

Considerando a sulfato disuelto y pirita como las formas principales en que el azufre existe en el ambiente sedimentario de la laguna costera en estudio, se puede decir que el sulfato proporcionado por el sistema marino adyacente a la laguna es la fuente principal de azufre para la formación de pirita en el medio.

El posible mecanismo del proceso reductor  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2$  ha sido estudiado por diversos autores y es considerado bastante complejo. De acuerdo a la presente investigación se puede decir que los sulfatos son reducidos a sulfuros en condiciones anóxicas, esta reducción puede llevarse a cabo en la capa adyacente a la interfase sedimento-agua o en los espacios intersticiales del sedimento a través de bacterias que utilizan carbono como fuente de energía. De esta manera la producción de sulfuros está muy relacionada a la disponibilidad de materia orgánica. En la laguna investigada, la cantidad de materia orgánica presente proviene de la vegetación propia y adyacente al ambiente acuático.

El sulfuro formado ( $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^-$ ) vía oxidación de la materia orgánica por sulfato, puede reaccionar por diversos caminos para

dar lugar a pirita. El camino principal es la reacción con óxido de hierro (fuente de hierro dominante en la mayoría de los sedimentos) la cual se puede expresar como:

- a)  $3\text{HS}_{\text{Ac}}^- + 2\text{FeO} \cdot \text{OH}_g + \overset{\circ}{\text{S}} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^- + 2\text{FeS}_{0.9}$  mackinawita  
(no estequiométrico)
- b)  $3\text{H}_2\text{S}_{\text{Ac}} + 2\text{FeO} \cdot \text{OH}_g + \overset{\circ}{\text{S}}_g + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{FeS}_g$
- c)  $\text{HS}^- + \text{FeO} \cdot \text{OH} \xrightarrow{?} \text{Fe}_3\text{S}_4$  greigita
- d)  $\text{Fe}_3\text{S}_4 + 2\overset{\circ}{\text{S}} + 3\text{FeS}_2$  pirita
- e)  $\text{FeS} + \overset{\circ}{\text{S}} \rightarrow \text{FeS}_2$  pirita

De los sulfuros de hierro ácido volátil los más importantes en los sedimentos son mackinawita,  $\text{FeS}_{0.9}$  y greigita,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , éste último considerado como el principal intermediario en la formación de pirita. Los compuestos  $\text{FeS}$  y  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  están presentes en abundancia en el sedimento de lagos, marismas y lagunas costeras (Van Straaten, 1954; Love, 1967; Doyle, 1968; Berner, 1970b).

En el sedimento una reacción que probablemente sucede es la de mackinawita a greigita;  $3\text{FeS} + \overset{\circ}{\text{S}} \rightarrow \text{Fe}_3\text{S}_4$  (Berner, 1971), transformándose posteriormente a pirita a través de su reacción con azufre elemental. El mecanismo por el cual mackinawita y greigita son transformados a pirita no es bien entendido, pero pueden realizarse reacciones que involucran al azufre elemental (Ostroumov et al., 1961; Volkov, 1961; Berner, 1970b).

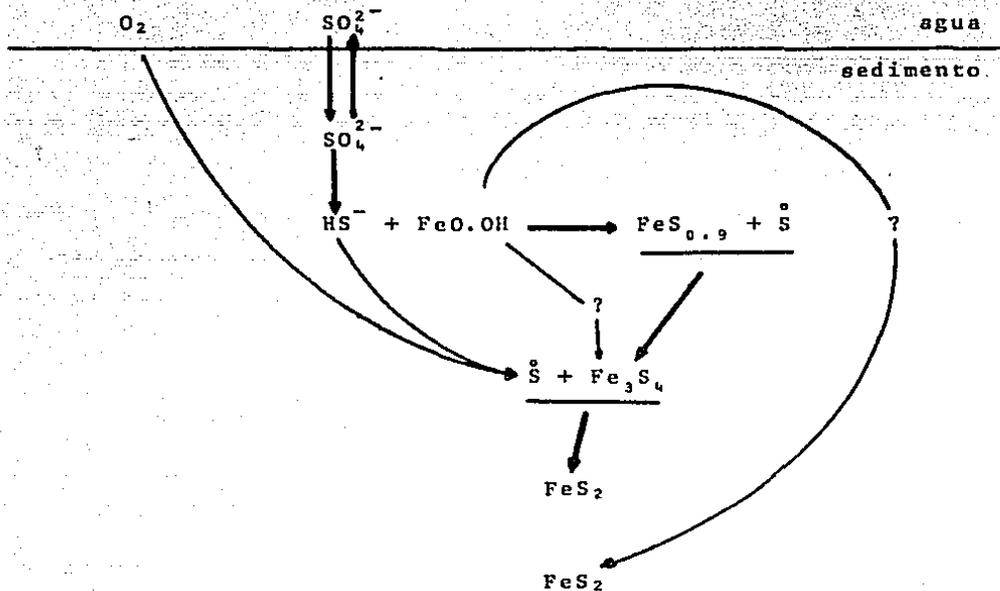
Autores como Roberts *et al.*, 1969; Richard, 1975; Berner, 1970b; Sweeney y Kaplan, 1973a han experimentado en la formación de  $\text{FeS}_2$  y han concluido que la reacción  $\text{FeS} + \overset{0}{\text{S}}$  da lugar a  $\text{FeS}_2$  y en la ausencia de  $\overset{0}{\text{S}}$  no se realiza la formación de  $\text{FeS}_2$ , de ahí que  $\overset{0}{\text{S}}$  en los sedimentos sea de gran interés y que tenga un papel importante en la transformación de las fases de sulfuro de hierro por lo que  $\overset{0}{\text{S}}$  podría ser limitante para el sulfuro ácido volátil en su transformación a pirita (Berner, 1970b).

Un posible mecanismo en la formación de  $\overset{0}{\text{S}}$  en los sedimentos es a través de la oxidación de  $\text{S}^{2-}$  a  $\overset{0}{\text{S}}$  ( $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\overset{0}{\text{S}} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) lo cual ayuda a la hipótesis de Harmsen *et al.*, 1954 de que las formas pirita se dan por la reacción directa de hidrotroilita y azufre elemental:  $\text{FeS} + \overset{0}{\text{S}} \rightarrow \text{FeS}_2$ . También, la formación de  $\overset{0}{\text{S}}$  se realiza por oxidación fotosintética de sulfuros, ya sea en condiciones anóxicas u óxicas lo cual se puede llevar a cabo en la columna de agua por medio de cyanobacterias (Jørgensen *et al.*, 1979), o a través de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{NO}_3^-$  que pueden actuar como aceptores de electrones;  $\text{HS}^- + 2\text{Fe}^{3+} + \overset{0}{\text{S}} + 2\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$  (Berner, 1970b).

De acuerdo a la serie de procesos de óxido-reducción que envuelven al mecanismo ( $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2$ ) en los sedimentos, se tiene la Figura 47, en la que se aprecian las diferentes vías e inter-

mediarios que implican la reducción de  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{FeS}_2$ . (Goldhaber y Kaplan, 1974), los cuales se pueden estar desarrollando en el sistema lagunar "El Verde".

Fig. 47: Vías de óxido-reducción en el mecanismo  $\text{SO}_4^{2-} + \text{FeS}_2$  en sedimento.



? posibilidad tentativa

### Compuestos de azufre

La distribución de compuestos de azufre como sulfatos, sulfuro soluble y pirita en la laguna costera El Verde, muestra grandes variaciones espaciales y temporales. Las variaciones de  $\text{SO}_4^{2-}$

son las más importantes debido a que es la fuente principal de estos compuestos al sistema lagunar. Estos cambios en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  se deben a dos factores: el primero que es utilizado para la oxidación de la materia orgánica del medio, teniendo como consecuencia una disminución gradual en su concentración a medida que aumenta la profundidad del núcleo; el segundo debido al cambio de gradiente de concentración en la columna de agua (cambios en salinidad).

En la Tabla 53 (apéndice) se pueden apreciar los valores de  $\text{SO}_4^{2-}$  del agua intersticial comparados con los de la columna de agua, para cada una de las estaciones en los dos primeros muestreos. Observándose como varía la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ , debido al proceso de dilución por efecto de la descarga del Río Quelite (época de lluvias) al sistema lagunar, se puede considerar que esta laguna no se encuentra en estado estable respecto a  $\text{SO}_4^{2-}$ . En cuanto al sulfuro soluble las concentraciones del muestreo 1 son superiores en un 60% respecto al muestreo 2. Estas variaciones surgen de una serie de procesos tales como difusión, sedimentación, advección, bioturbación, mezcla y cambios redox, los cuales provocan alteración del sulfuro soluble, oxidándolo o reduciéndolo.

En la distribución de la concentración de pirita + azufre elemental se aprecian pocas variaciones debido a que la cinética de formación es lenta y además, no hay difusión ( $\text{FeS}_2$  es insoluble) por lo que no responde a gradientes de concentración

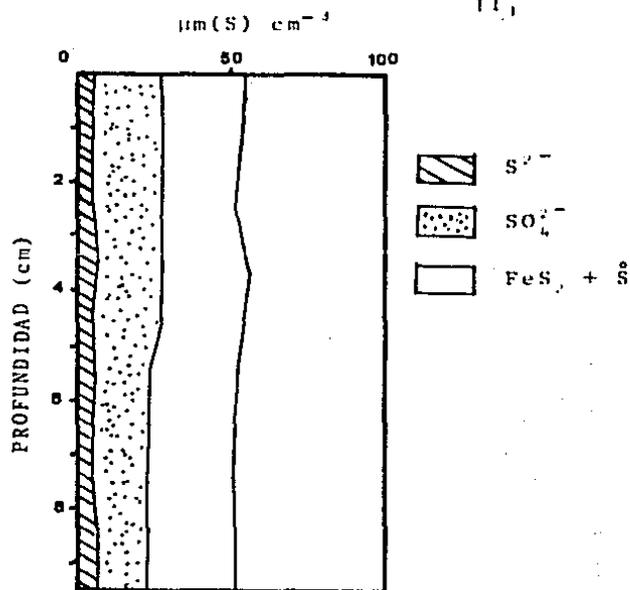
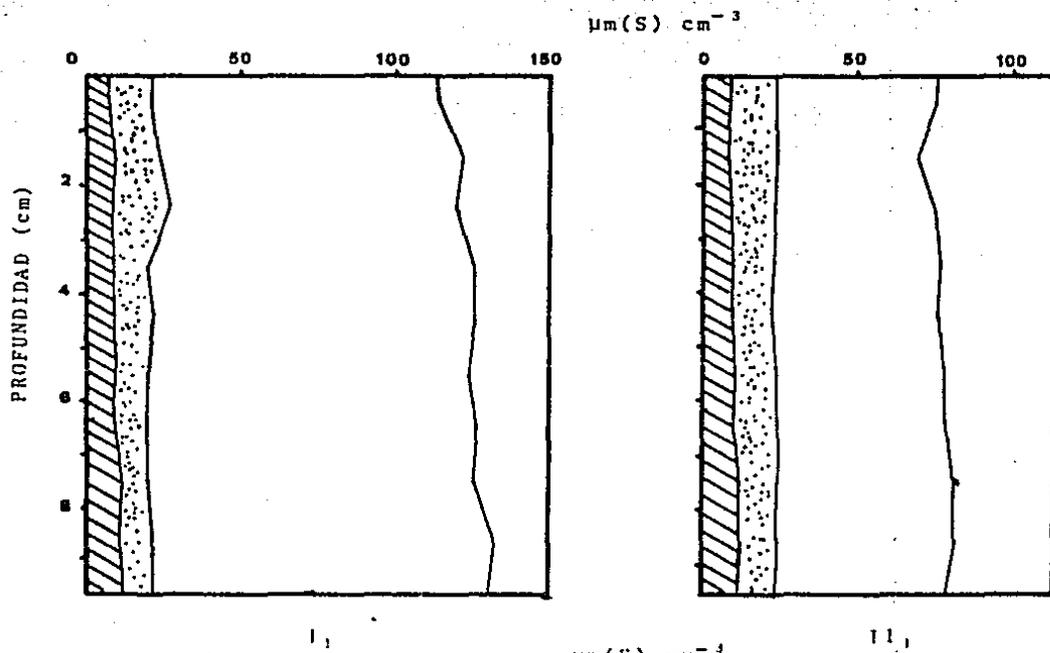
variable. Kaplan *et al.*, 1963 y Berner, 1964a entre otros, han encontrado que la concentración de azufre elemental es muy baja, comparada a la concentración de pirita en el sedimento.

En las Figuras 48 a 51 se puede apreciar la distribución de concentración acumulativa de las especies químicas de azufre para el muestreo 1 (Estaciones I, II, IV) y 3. En el muestreo 1 se observa que  $\text{FeS}_2 + \text{S}^0$  contribuyen en un alto porcentaje (aproximadamente 80%) al contenido de azufre total del sedimento, principalmente en la Estación I, donde el contenido de pirita es mayor en comparación con las Estaciones II y IV. Diversos autores tales como Kaplan *et al.*, 1963; Berner, 1964a y Berner, 1970b, han demostrado tal aseveración.

Para el tercer muestreo, el comportamiento de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{FeS}_2$  son similares a los estudios realizados por Berner, 1964a; Goldhaber y Kaplan, 1974 y 1980.

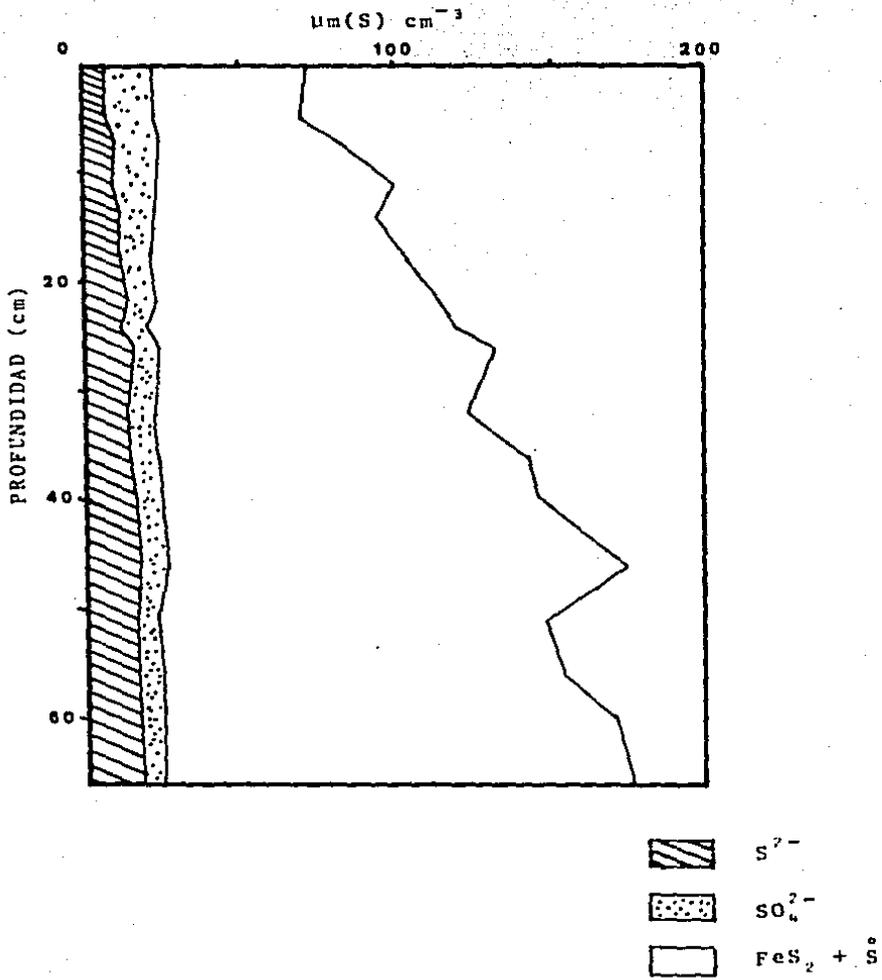
En las Figuras 52, 53 y 54 se analiza para la Estación II durante los dos primeros muestreos, los cambios que tienen sulfato, pirita y carbón orgánico en el núcleo; se aprecia que pirita no tiene cambios en la concentración por lo que se le puede considerar como estable. Dentro de los márgenes razonables de error de muestreo y análisis, los perfiles de carbono orgánico no muestran cambios significativos. En el caso de sulfato, se puede observar concentraciones mucho más elevadas en el primer muestreo con respecto al segundo.

Figs. 48, 49 y 50. Distribución de la concentración acumulativa de  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $FeS_2 + S$  para el muestreo 1. Estaciones I, II y IV.

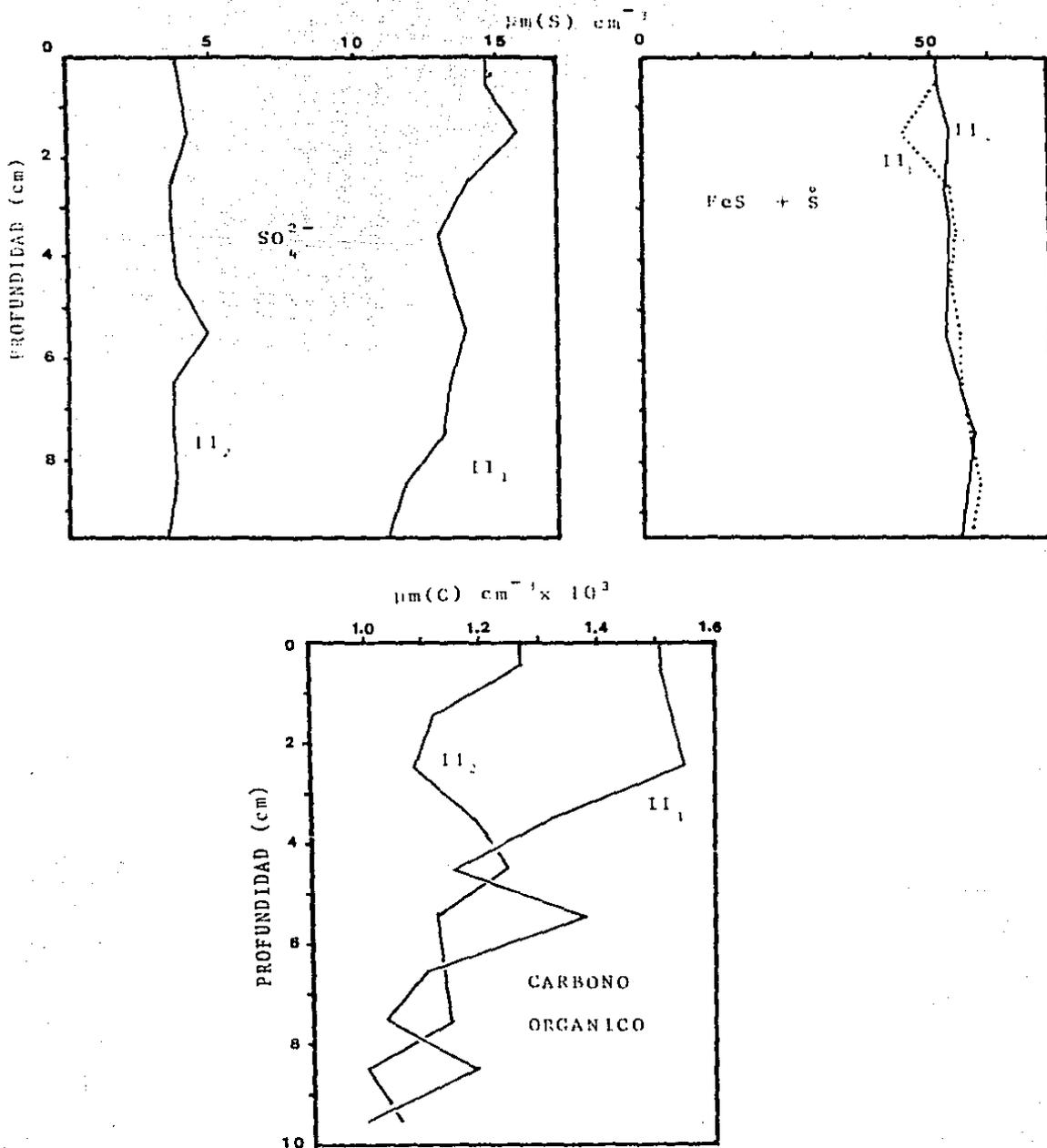


IV,

Fig. 51: Distribución de la concentración acumulativa de  $S^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $FeS_2 + S$  para el Muestreo 3.



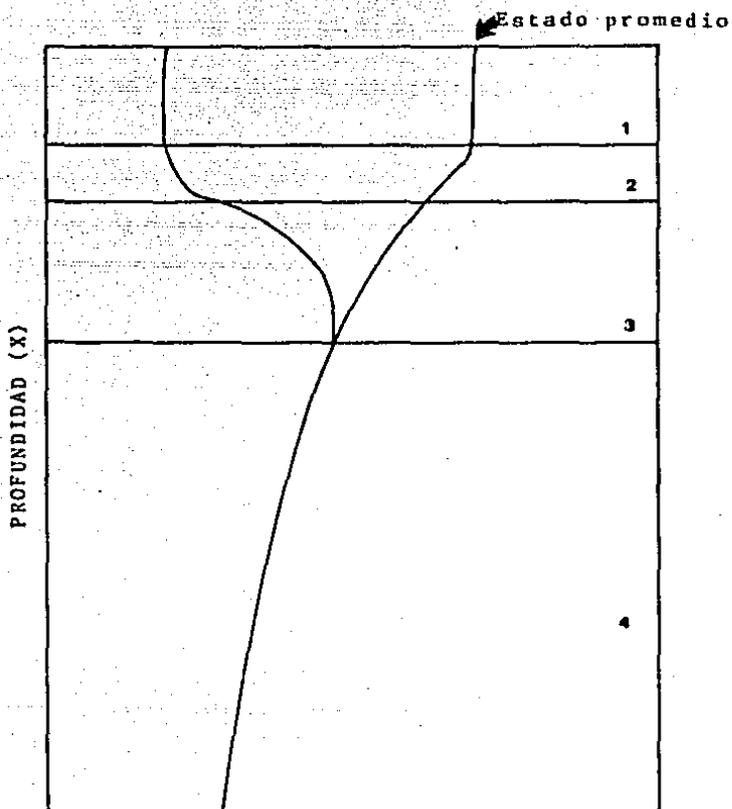
Figs. 52, 53 y 54. Cambios en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ , carbono orgánico y  $\text{FeS}_2 + \text{S}$  en la Estación 11 para los dos primeros muestreos.



Se puede expresar que la columna de sedimento se ve influenciada por una serie de procesos que afectan hasta cierta profundidad. Se elaboró un esquema (Figura 55) en el que se aprecia cual es el efecto (S) que tiene influencia en cada nivel de profundidad. En la Figura 55 se observa que en la parte superior (6-8 cm) se ve afectada principalmente por bioturbación, después se tiene una capa que además de incluir bioturbación se implica el efecto mecánico por acción esporádica de oleaje y mareas, por ejemplo durante ciclones; la tercera capa, corresponde hasta el límite del efecto de las variaciones estacionales en la concentración del ion en la columna de agua (amortiguación de difusión) y una última capa que pertenece al resto de la columna de sedimentos en la cual se tiene poca influencia de procesos de tipo físico o biológicos.

En las Figuras 56 a 59 se puede observar la rapidez de cambio ( $\frac{\Delta \text{concentración}}{\Delta x}$ ) de carbón orgánico y pirita en la columna de sedimento para las Estaciones I y II durante el muestreo 1. En la Estación II se puede ver como para una disminución en el cambio de concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  hay un aumento en la razón de cambio de pirita en el medio, aunado a una disminución en el carbón orgánico a través de la columna de sedimento. Esta concordancia en estos tres parámetros químicos nos puede indicar que  $\text{FeS}_2$  está siendo formada en este ambiente en base a la oxidación del carbón orgánico por los sulfatos del medio. Para la Estación I, la concordancia entre  $\text{SO}_4^{2-}$  y

Fig. 55: Posibles efectos que tienen influencia en la columna de sedimento.



- 1 Bioturbación
- 2 Bioturbación, oleaje, mareas.
- 3 Variaciones estacionales (efectos por difusión).
- 4 Poca influencia de tipo físico o biológico.

Mee, L.D. (1983) comunicación personal.

Fig. 56: Rapidez de cambio de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{FeS}_2$   
Estación II. Muestreo I.

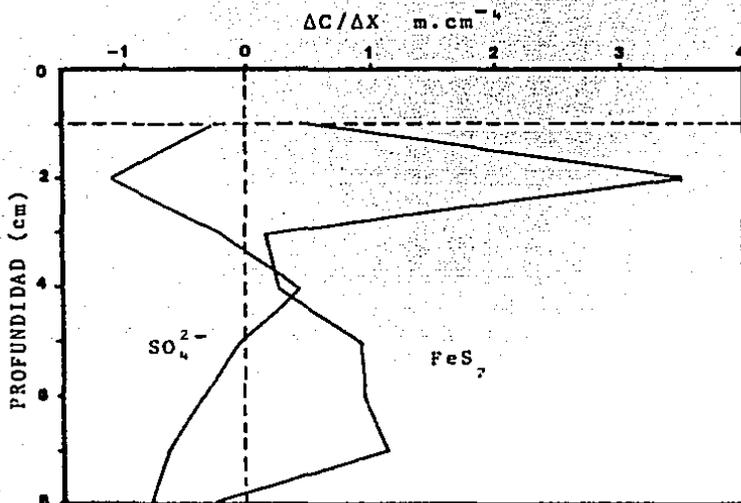


Fig. 57: Rapidez de cambio de carbo  
no orgánico. Estación II.  
Muestreo I.

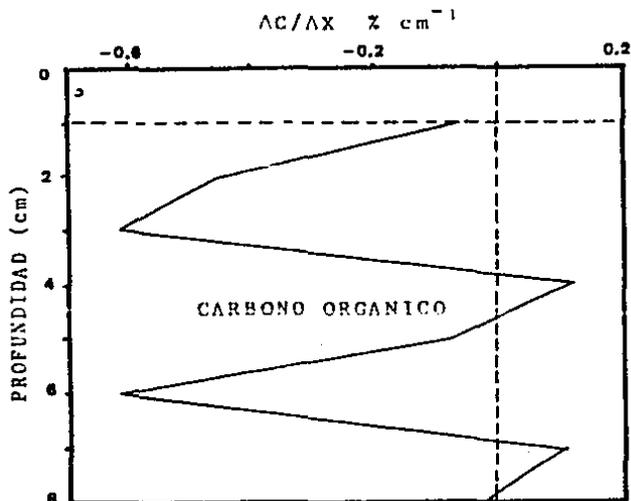


Fig. 58: Rapidez de cambio de  $SO_4^{2-}$  y  $FeS_2$   
I. Muestreo 1.

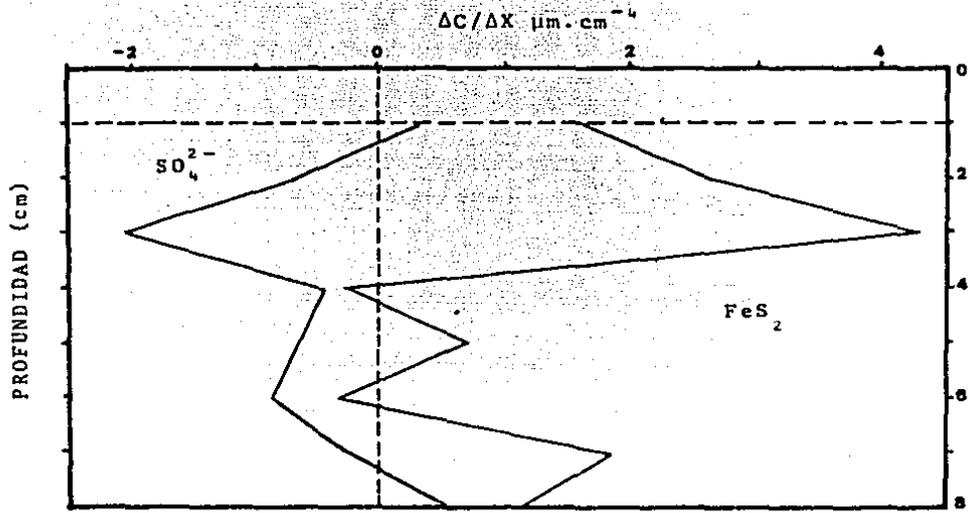
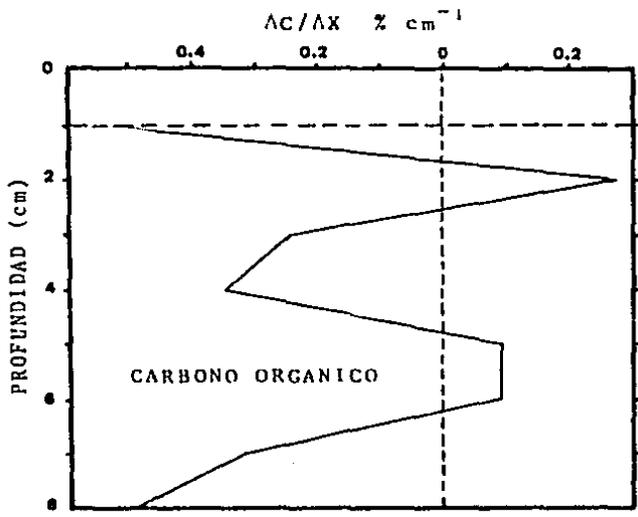


Fig. 59: Rapidez de cambio de carbono  
no orgánico. Estación I.  
Muestreo 1.



carbón orgánico no se aprecia tan bien como en la Estación II, pero sí se puede observar la relación inversa en el grado de cambio entre  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{FeS}_2$ , lo cual nos corrobora la idea de que  $\text{FeS}_2$  está siendo producida. Además, de que el máximo cambio se encuentra a 2 ó 3 cm lo que implica que ahí se está formando pirita. Berner (1964a) en estudios realizados en sedimentos del Golfo de California, supuso que la mayor parte de  $\text{FeS}_2$  fue se originada cerca de la superficie del sedimento, donde existe un contacto con la reserva de  $\text{SO}_4^{2-}$ . También Volkov (1961) cita evidencias acerca de que la mayor parte de la pirita formada en los sedimentos recientes del Mar Negro tiene su origen en la superficie.

Emery y Rittenberg (1952), Harmen, Quispel y Otzen (1954) y Kaplan, Rafter y Hulston (1960) encontraron que pirita puede formarse sobre sedimentos de superficie reducida en la cual el agua suprayacente contiene oxígeno, o en microambientes reducidos en sedimentos oxidados (Emery y Rittenberg, 1952). De lo anterior se puede explicar que la pirita es autigénica y que se forma cerca a la interfase sedimento-agua donde la reserva de sulfatos es grande, la cual varía con la época del año, ya que en temporada de lluvias la reserva de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuye por efecto de dilución (lluvias/carga del río).

Diversos estudios han concluido que en muchos sedimentos costeros, la proporción de formación es más rápida en la superficie del sedimento y decrece con la profundidad (Berner, 1972).

Los cambios en la distribución de  $\Delta C/\Delta X$  de sulfato, carbón orgánico y pirita con la profundidad, puede deberse al grado de sedimentación y a los cambios inducidos por la dinámica misma del sistema lagunar.

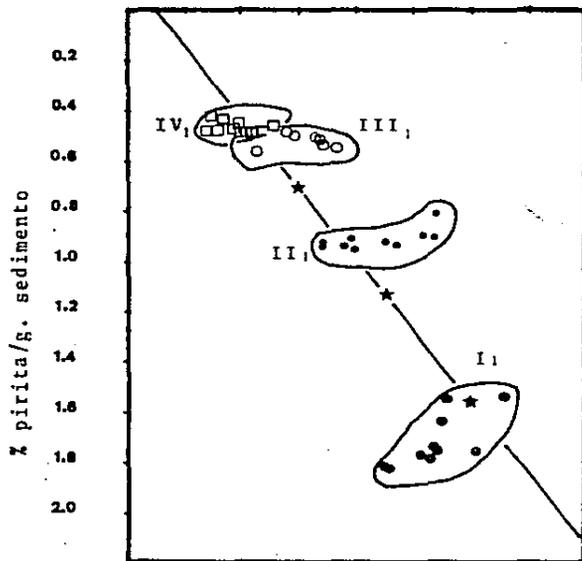
Se relacionó la concentración de  $FeS_2$  y carbón orgánico para los muestreos realizados. En las Figuras 60 y 61 se puede observar dicha relación para los dos primeros muestreos obteniéndose una correlación de  $r=0.83$  para el primer muestreo y de  $r=0.91$  para el segundo; lo anterior ayuda a la conclusión de que el contenido de carbón orgánico controla en buen porcentaje el grado de reducción del sistema.

Relación lineal entre carbón orgánico y azufre reducido (Bordovskiy, 1965; Palacas *et al.*, 1968; Hartmann y Nielsen, 1969; Sweeney y Kaplan, 1980), ha sido demostrado cuando ambos fueron cuantificados a varias profundidades en diferentes áreas.

Berner (1970b) ha determinado en sedimentos de la costa de Connecticut, que la materia orgánica es un factor muy importante en la formación de pirita. En la Figura 62 se puede apreciar la linealidad ( $r=0.98$ ) entre materia orgánica y pirita para sedimento superficial.

Fig. 60: Correlación entre pirita  
y materia orgánica.  
Muestreo 1.

% materia orgánica/g. sedimento  
1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0



Simbología de  
estaciones

- I
- II
- III
- IV

$$r = 0.834$$

$$Y = 0.28 X - 0.14$$

Fig. 61: Correlación entre pirita  
y materia orgánica.  
Muestreo 2.

% materia orgánica/g. sedimento

1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0

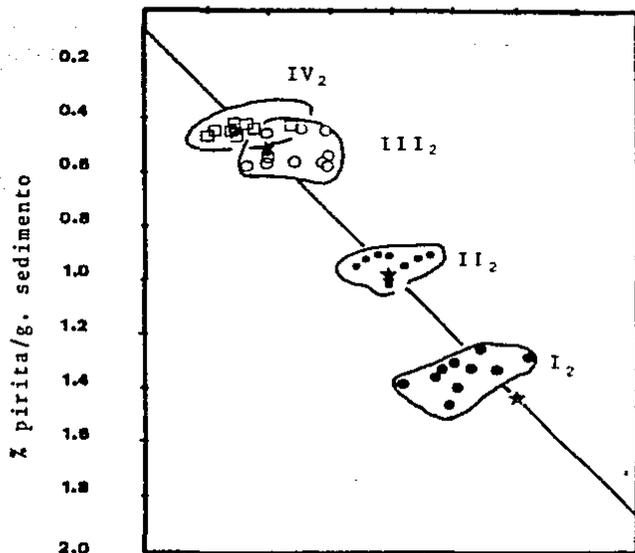
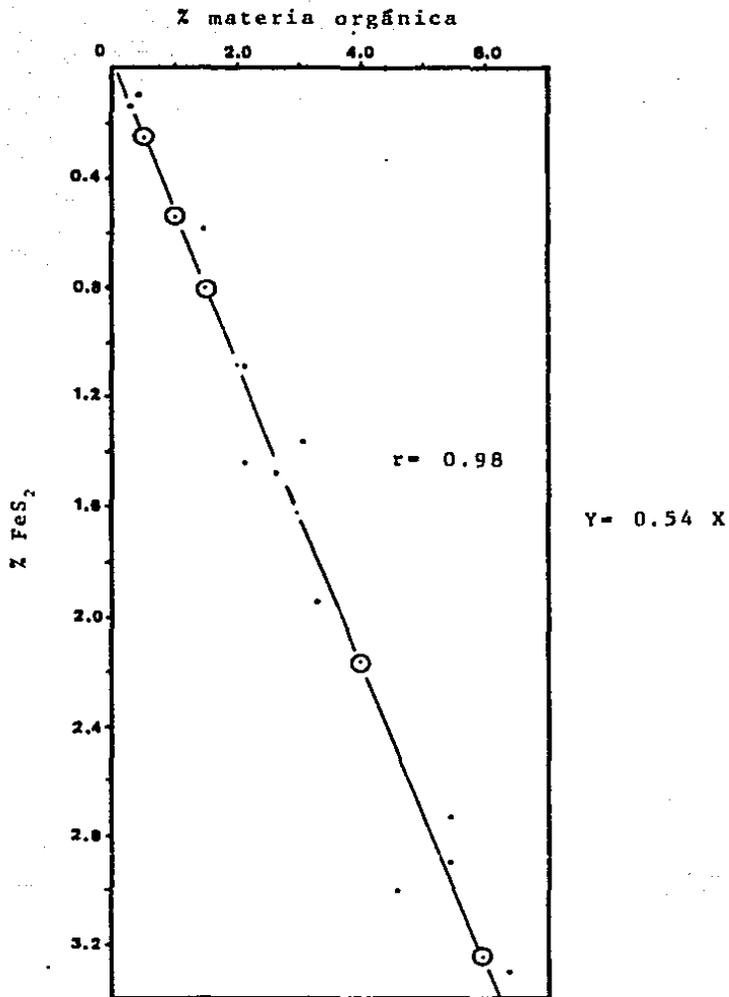


Fig. 62: Relación pirita-  
materia orgánica  
para sedimento su-  
perficial de Connec-  
ticut. Berner (1970b).



En el tercer muestreo, la relación materia orgánica-pirita se observa en la Figura 63, obteniéndose una correlación de  $r = -0.82$ ; se aprecia en la figura que hay un comportamiento inverso entre las concentraciones de  $FeS_2$  y carbón orgánico, lo cual nos puede indicar que el carbón orgánico es un buen combustible para la formación de piritas en el ambiente sedimentario.

#### Modelo descriptivo (carbono orgánico-pirita)

Desarrollando un modelo descriptivo de la tendencia en la relación carbón orgánico-pirita para un sistema diagenético en estado inestable, se tiene la siguiente secuencia en la Figura 64.

En la primera parte (a) del modelo se tiene una distribución heterogénea entre pirita-carbón orgánico, posteriormente por efectos de actividad mecánica estacional del sedimento (mezcla), trae como consecuencia que la distribución existente en el modelo se vea modificado, apreciándose un ordenamiento como se indica en (b), por último hay cambios diagenéticos (c) que producen alteraciones en la distribución y en la concentración de carbón orgánico y pirita en cada núcleo.

Analizando la parte (c) del modelo descriptivo, se elaboró una serie de vectores para la tendencia del cambio diagenético, observándose los principales vectores y las posibles combinaciones que puedan desarrollarse en el sistema. Lo anterior se aplica

Fig. 63: Correlación entre pirita y materia orgánica. Muestreo 3.

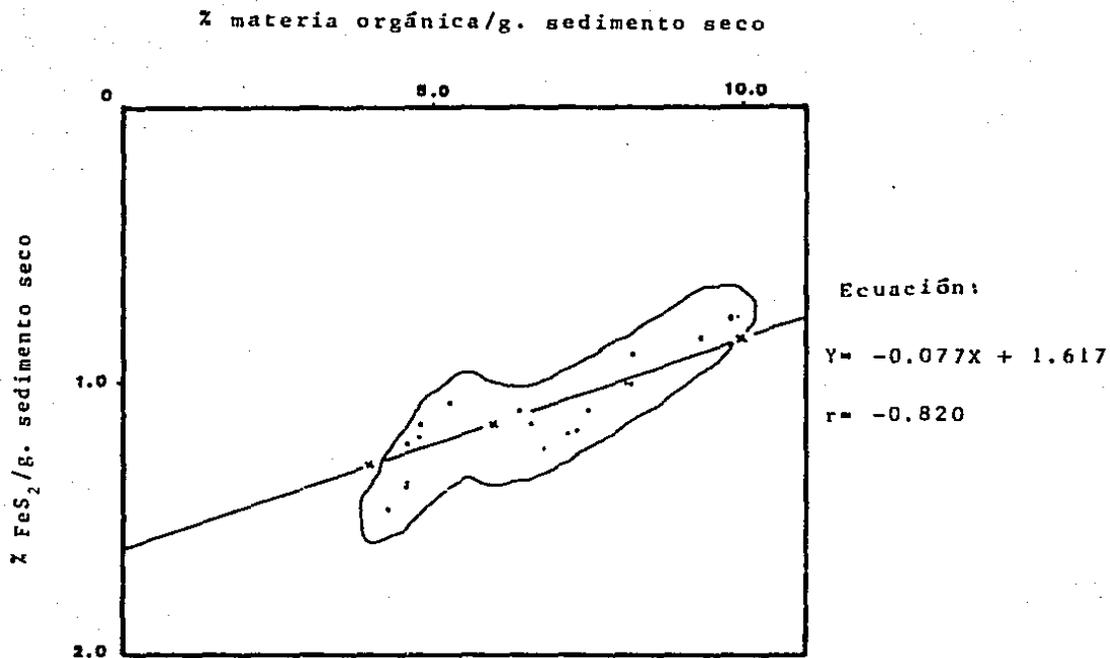
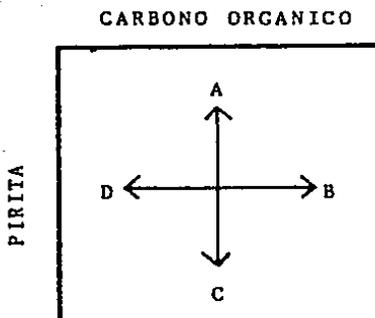
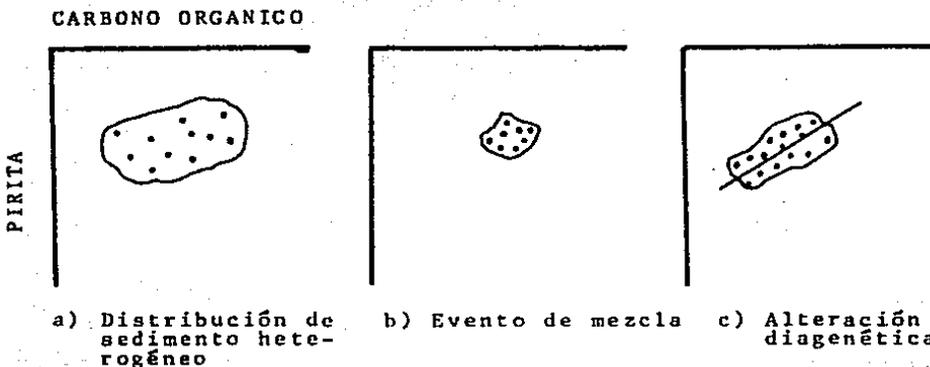


Fig. 64: Tendencia de C/FeS<sub>2</sub> para una diagénesis en estado no estable.



Vectores para diagénesis

- $\hat{A}$  Oxidación de sedimentos reducidos (piritas). Dilución de sedimentos por detritus.
- $\hat{B}$  Sedimentación
- $\hat{C}$  Reducción de  $SO_4^{2-}$  a pirita
- $\hat{D}$  Oxidación de carbono orgánico

Combinaciones

- $\hat{A} + \hat{B}$  Oxidación de piritas en sedimentos aeróbicos con alta tasa de sedimentación ( $\omega$ ). Dilución de piritas por alta sedimentación ( $\omega$ )
- $\hat{B} + \hat{C}$  Formación de piritas, condiciones anaeróbicas, con alta sedimentación ( $\omega$ ).
- $\hat{C} + \hat{D}$  Oxidación anaeróbica de carbono orgánico, formación de pirita.
- $\hat{D} + \hat{A}$  Oxidación aeróbica.

a las Figuras 60, 61 y 63, lo cual da lugar a que existan diferentes tendencias (cambio de pendiente) en la relación carbón orgánico-pirita.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente estudio, las Estaciones I y II se encuentran entre el vector  $\hat{C}$  y  $\hat{D}$  ( $\hat{C} + \hat{D}$ ) y en las Estaciones III y IV se tiene la combinación de los procesos de sedimentación  $\hat{B}$  y de oxidación  $\hat{D}$ .

#### Grado de piritización

Se determinó el grado de piritización (P) en los sedimentos, el cual es definido por Berner (1970b) como:

$$P = \frac{\%Fe - \text{pirita}}{\%Fe - \text{pirita} + \%Fe \text{ soluble en HCl}}$$

estimándose este parámetro en los muestreos 1 y 2 para las cuatro estaciones. En las Tablas 54 y 55 (apéndice), se indican los valores correspondientes a P, encontrándose los valores en el intervalo de 0.099 a 0.267. Valores de P menores que 0.5 nos indican la existencia de una incompleta conversión a pirita del hierro soluble.

Los valores de P en el presente estudio, nos refleja que poco hierro ha sido transformado a pirita y que el hierro no es un factor limitante en la formación de  $FeS_2$ , lo cual indica que hay suficiente hierro presente en los sedimentos para generar pirita y refuerza la idea del origen autigénico de este compuesto.

El hierro como un factor limitante en la formación de pirita fue evaluado por Berner (1970b) en sedimentos de Long Island Sound; en la Tabla 56 (apéndice) se tienen los valores de piritización obtenidos, encontrándose abundante hierro reactivo el cual no fue limitante en la formación de pirita.

Como la proporción de reducción de sulfato en un sedimento está directamente relacionada a la concentración de materia orgánica metabolizable (Berner, 1970a), existe una relación directa entre la concentración disponible de materia orgánica y la fracción total de hierro convertido a pirita.

En el presente trabajo, en las Figuras 65 y 66 se puede apreciar la relación existente entre P y materia orgánica para los muestreos 1 y 2 en las cuatro estaciones. Los mayores valores de piritización (P) se tienen en la Estación I para los dos muestreos, de ahí que en esa área se observen las mayores concentraciones de  $\text{FeS}_2$ .

Berner (1970b) ha comprobado que la relación piritización-materia orgánica existe en el sedimento superficial de Long Island Sound Connecticut; Figura 67.

Fig. 65: Correlación P (piritización) - materia orgánica. Muestreo 1.

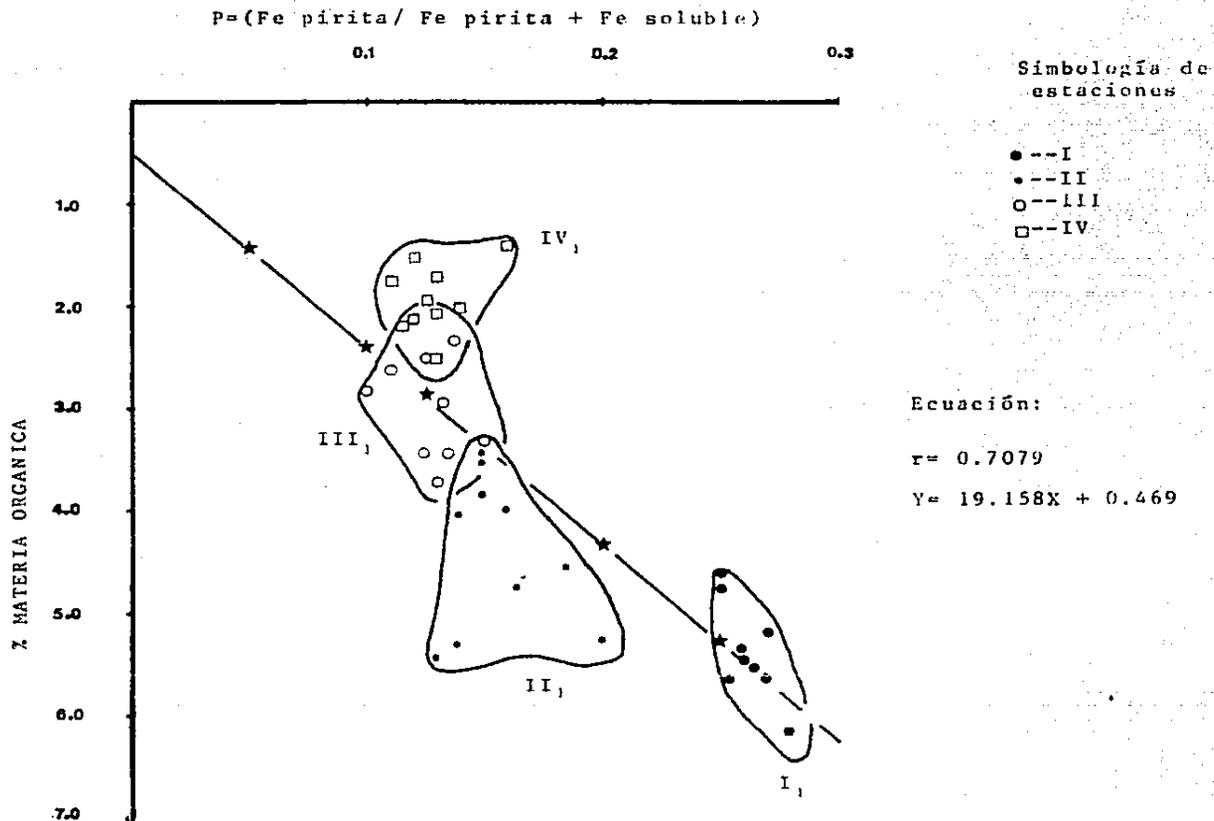


Fig. 66: Correlación P (piritización) -materia orgánica. Muestreo 2.

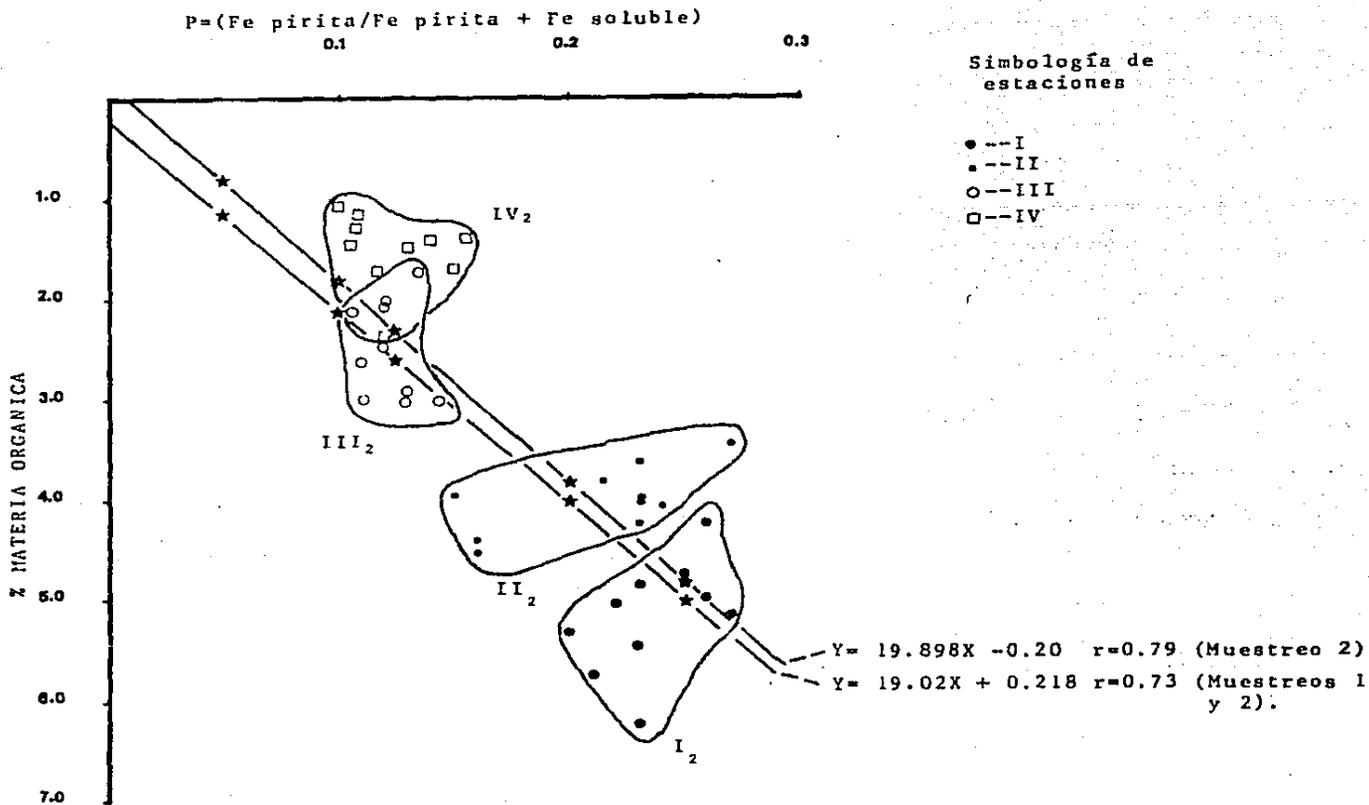
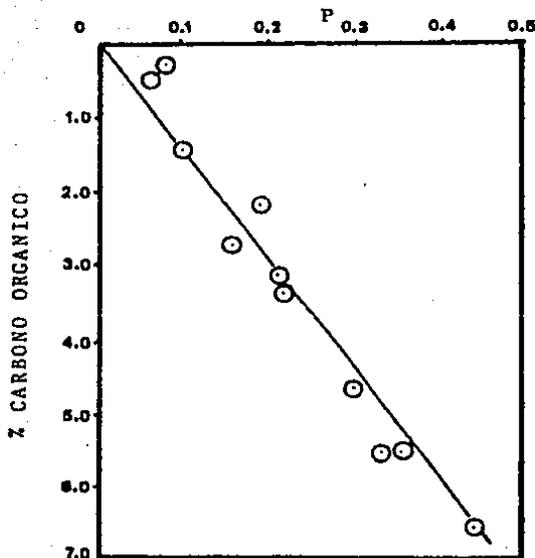


Fig. 67: Gráfica de P (piriti-  
zación) contra porcen-  
taje de carbón orgáni-  
co para 2 cm de sedi-  
mento superficial de  
la costa de Connecticut  
(Berner, 1970b).



### Factores que limitan la formación de pirita en sedimentos marinos.

La principal fuente de sulfuro para la formación de  $\text{FeS}_2$  en sedimentos marinos es el  $\text{SO}_4^{2-}$  disuelto en agua de mar. La formación de pirita puede ser limitada por factores como las condiciones redox, la cantidad de sulfato, hierro y la cantidad de carbono orgánico, la cual es requerida como fuente de energía por compuestos de azufre que actúan como aceptores de electrones en la oxidación biológica realizada principalmente por bacterias sulfato reductoras del género *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum* (Posgate, 1965). Considerando lo anterior, se puede decir que la concentración de pirita en el sistema depende o está limitada por la concentración de sulfato en el sedimento el cual puede ser afectado por los procesos de sedimentación y difusión del sistema.

El medio lagunar no puede ser considerado en un estado estable para sulfato, debido a sus variaciones estacionales de concentración en la columna de agua, las cuales afectan la físico-química del agua intersticial en el sedimento superficial. De particular importancia son los procesos de difusión (difusión molecular, dispersión, bioturbación y mezcla turbulenta por olas y corrientes) que intervienen en la formación de piritas. En esencia el proceso de piritización se puede decir que es una trampa para los iones sulfato del agua intersticial.

## Tratamiento matemático

Los procesos diagenéticos tienen una interpretación matemática, la cual se aplicó para el muestreo 3 (núcleo de 70 cm).

De acuerdo a la ecuación general de diagénesis, la rapidez de cambio en concentración de un componente de los sedimentos es dada por,

Ecuación diagenética general (Berner, 1980a)

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial (D \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial x})}{\partial x}}_{(a)} - \underbrace{\frac{\partial (v \hat{C}_i)}{\partial x}}_{(b)} + \underbrace{\Sigma R_i}_{(c)} \quad (1)$$

donde; el término (a) implica el proceso de difusión, donde el cambio de concentración de un componente es mayor en dirección del gradiente máximo de concentración.

(b) expresa el proceso de advección, es decir el flujo de masa o volumen de sólido o agua intersticial en relación a la interfase sedimento-agua.

y (c) incluye las velocidades de las reacciones diagenéticas de tipo químico, bioquímico y radiogénico que afectan al componente  $i$ .

Resumiendo los efectos de los procesos físicos y biológicos en la diagénesis reciente, se puede obtener de la ecuación (1):

Para un componente sólido:

$$\frac{\partial [(1-\phi)\bar{\rho}_s C_s]}{\partial t} = \frac{\partial \left[ D_B \frac{\partial [(1-\phi)\bar{\rho}_s C_s]}{\partial x} \right]}{\partial x} - \frac{\partial [(1-\phi)\omega\bar{\rho}_s C_s]}{\partial x} + (1-\phi)\bar{\rho}_s \Sigma R_s \quad (2)$$

Para un componente disuelto:

$$\frac{\partial (\phi C)}{\partial t} = \frac{\partial \left[ D_B \frac{\partial (\phi C)}{\partial x} + \phi (D_I + D_S) \frac{\partial C}{\partial x} \right]}{\partial x} - \frac{\partial (\phi v C)}{\partial x} + \phi \Sigma R_d \quad (3)$$

donde:

$D$  = coeficiente de difusión.

$v$  = velocidad de flujo, relativo a la interfase sedimento-agua.

$C_i$  = concentración del componente sólido o líquido.

$\Sigma R_i$  = suma de velocidades de las reacciones diagenéticas.

$x$  = distancia.

$t$  = tiempo.

$\phi$  = porosidad.

$\bar{\rho}_s$  = densidad promedio del sedimento.

$C_s$  = concentración del componente sólido.

$\Sigma R_s$  = reacciones diagenéticas que afectan a  $C_s$ .

$D_B$  = coeficiente de biodifusión para sólidos.

$D_I$  = coeficiente de irrigación.

$D_s$  = coeficiente de difusión molecular en sedimento.

$\omega$  = velocidad de sedimentación.

$\Sigma R_d$  = reacciones diagenéticas que afectan a C.

Berner (1964b, 1971, 1974) ha modelado diagenéticamente el proceso de sulfato reducción en sedimentos con ausencia de bioturbación. Para lo anterior se asume que:

1. La descomposición de la materia orgánica sigue una ecuación cinética de primer orden\* (modelo uno-C).
2. La reacción química que afecta al sulfato disuelto en el agua intersticial es reducción bacteriana.
3. La adsorción de sulfato es mínima.
4. Compactación, gradientes de porosidad, pueden ser ignorados.
5. Difusión es controlada por procesos moleculares solamente.
6. Los procesos diagenéticos se encuentran en estado estable.

En base a estas condiciones la cinética de sulfato reducción puede resumirse en la ecuación:

\*Esto implica que un rango limitado de compuestos orgánicos ( $\alpha$ -materia orgánica) son los que puedan utilizar las bacterias sulfato reductoras y que representan aproximadamente un máximo de 4% del carbono orgánico total.

$$R_{SO_4^{2-}} = -I F k_{\alpha} C_{\alpha} \quad (4)$$

en donde:

$R_{SO_4^{2-}}$  = velocidad de sulfato reducción.

$I$  = coeficiente estequiométrico que relaciona el número de iones sulfato reducidos por átomo de carbono oxidado, ( $I = 0.5$  normalmente).

$C_{\alpha}$  = concentración de carbono orgánico, el cual es metabolizado.

$k_{\alpha}$  = constante de decaimiento para  $\alpha$ -materia orgánica.

$F$  = factor de formación para expresar los resultados en unidades convenientes;  $F = \frac{(1-\phi)\bar{\rho}_s}{\phi}$   
donde  $\phi$  indica porosidad y se expresa como:

$$\phi = \frac{(0.01)(\%H_2O)}{0.4 + 0.006\%H_2O}$$

En base a este resultado y aunado a las condiciones limitantes ya mencionadas, las ecuaciones diagenéticas (2) y (3) se resumen en:

$$D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial C}{\partial x} - I F k_{\alpha} C = 0 \text{ (sulfato)} \quad (5)$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} - kC = 0 \text{ (materia orgánica)} \quad (6)$$

Las condiciones de frontera para las ecuaciones (5) y (6) se describen a continuación. La frontera superior viene a ser la base de la zona donde para simplificar se denota  $x=0$ , y que ahí la concentración de sulfato  $C_0$  es igual a la concentración en la base de la zona de bioturbación, la cual debido al lavado, es muy similar a la del agua suprayacente. La concentración de carbono orgánico metabolizable se denota como  $C_0$ .

A medida que la profundidad es mayor, dos cosas pueden pasar; una que la materia orgánica metabolizable disminuya y que la concentración de sulfato se aproxime a un valor asintótico así que,  $x \rightarrow \infty$ ,  $C \rightarrow 0$ ,  $C \rightarrow \infty$ ; o que la concentración de sulfato disminuya.

En otras palabras, para el ajuste de curva uno puede visualizar  $C_\infty$  como la concentración asintótica (negativo) de sulfato que puede haber alcanzado cuando  $C \rightarrow 0$ . Esta aproximación es preferible adoptar a una cierta profundidad  $x=x'$ , donde  $C=0$ , como una condición de frontera inferior, porque la profundidad  $x'$  no es controlada por procesos externos, pero sí por procesos internos de reducción de sulfato.

Con estas condiciones de frontera, las soluciones de las ecuaciones (5) y (6) (para  $\phi$  constante) son:

$$C = \left[ \frac{\omega^2 F G_0}{\omega^2 + k D_s} \right] \exp \left[ (-k/\omega)x \right] + C_\infty \quad (7)$$

y  $G = G_0 \exp[-(k/\omega)x], \quad (8)$

obsérvese que el modelo uno-G predice un decrecimiento exponencial de la concentración de sulfato con la profundidad.

Si todo el sulfato producido es atrapado como minerales autigénicos (principalmente pirita y azufre elemental), la concentración de estos compuestos para una determinada capa es:

$$ES = C_{\text{pirita}} = \int_0^x \frac{R_{SO_4^{2-}}}{\omega} dx \quad (9)$$

si  $R_{SO_4^{2-}} = \int FkG$  se sustituye en (8)

y se tiene;  $R_{SO_4^{2-}} = \int FkG_0 \exp(-\frac{k}{\omega}x), \quad (10)$

para una  $\omega$  constante (no compactación) y sustituyendo (10) en (9) se tiene lo siguiente:

$$C_{\text{pirita}(n)} + S = \int FG_0 \cdot 1 - \exp\left(-\frac{k}{\omega} x\right) , \quad (11)$$

esta ecuación nos indica que la concentración de pirita debe incrementarse con la profundidad de una manera exponencial y con la misma pendiente que (7).

Aplicación de datos experimentales para el muestreo 3.

Se procedió a graficar de la ecuación (11) la concentración de pirita ( $C_p$ ) contra el término  $1 - \exp\left(-\frac{k}{\omega} x\right)$  para obtener una línea recta de pendiente igual a  $\int FG_0$  e intercepto en cero.

Para lo anterior, fue necesario tener en cuenta las condiciones de frontera, en donde se consideró a la parte inferior de la zona de bioturbación (6 cm) para nuestro estudio como profundidad,  $x=0$  y con una concentración de pirita de  $C_{p0}$ , la cual correspondería a su concentración en el fondo de la capa mezclada.

Se procedió a ajustar la curva por regresión lineal de la concentración de pirita ( $C_p = C_{p\text{experimental}} - C_{p0}$ ) contra

$1 - \exp\left(-\frac{k}{\omega} x\right)$  , teniendo varias incógnitas en nuestro procedimiento:  $G_0$  que puede ser calculada conociendo la pendiente del ajuste de la curva de pirita, ya que  $m = \int FG_0$  donde  $\int$  y  $F$

son conocidas;  $k/\omega$  es un término que está variando para obtener un mejor ajuste de recta;  $C_{p0}$  es una incógnita que está fijo.

Para lo anterior y utilizando un valor de  $C_{p0} = 52.6$  mmoles S- $FeS_2/cm^3$  y una  $\frac{k}{\omega} = 0.024$ , se obtuvo un índice de correlación  $r = 0.9814$ , una pendiente igual a 121.7 y un error en la concentración de pirita igual a -0.31 (intercepto en Y). Estos valores sustituidos en la ecuación (11) nos queda:

$$C_p = 121.7 [1 - \exp(-0.024 x)] \quad (12)$$

Si  $FG_0 = 121.7$  y sustituyendo  $f = 0.5$  y  $F = 0.87$  en dicha expresión, se obtiene que  $G_0 = 279.8$  mmol.g<sup>-1</sup> que viene a ser la concentración de carbono orgánico metabolizable, y que equivale al 0.33% de carbono orgánico por peso seco.

Para el cálculo de la constante cinética ( $k_s$ ) y la velocidad de sedimentación ( $\omega$ ), existe una expresión que relaciona estos dos términos. De acuerdo a Toth-Lerman (1977) la ecuación es,

$$k = A\omega^2 \quad (13)$$

donde A es una constante empírica igual a 0.04 cm<sup>-2</sup>. año (Berner, 1980a). Descomponiendo la ecuación (b) se tiene que  $\frac{k}{\omega} = A\omega$  (b'); teniendo el valor de  $k/\omega = 0.024$  y  $A = 0.04$  se sustituyen en la ecuación (b') y se determina la velocidad de sedimentación ( $\omega$ )

en el sistema, siendo  $w = 0,6 \text{ cm.año}^{-1}$ . Para el cálculo de  $k_s$ , se sustituyeron los valores de A y w en la ecuación (13), correspondiendo a k un valor de  $4,56 \times 10^{-10} \text{ seg}^{-1}$ .

Cálculo del coeficiente de difusión ( $D_s$ ) del ión sulfato en el sedimento.

Se determinó el coeficiente de difusión del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  en el sedimento ( $D_s$ ), a partir del término tortuosidad ( $\Theta$ ) y del coeficiente de difusión de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el agua de mar (D). La ecuación que engloba a los términos antes mencionados es:

$$D_s = \frac{D}{\Theta^2} \quad (14)$$

donde:  $\Theta^2 = \phi F$  (McDuff y Ellis, 1979) (15)

Si  $F = \phi^{-n}$  (16)

y sustituyendo (e) en (d) se tiene  $\Theta^2 = \phi \phi^{-n}$  donde  $\Theta^2$  se sustituye en (a), obteniendo  $D_s = \frac{D}{\phi \phi^{-n}}$

si D= coeficiente de difusión del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  en el agua de mar,  
 $D = 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$  (Berner, 1980b).

$\Theta$ = tortuosidad

F= factor de formación  $F = \frac{R}{R_0}$  (resistividad eléctrica del sedimento)  
 $R_0$  (resistividad del poro de fluido)

$\bar{\phi} = 0,82$  (porosidad del sedimento)  $\phi = \frac{0,01Y}{0,4+0,006Y}$  (Y=%  $\text{H}_2\text{O}$ )

$n=1.8$  (promedio según datos de Deep Sea Drilling Project).

por tanto:

$$D_s = \frac{9.8 \times 10^{-6}}{(0.82)(0.82)^{-1.8}} = 8.36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

$$D_s = 8.36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

#### Difusión del ión sulfato en estado no estable

Las variaciones de sulfato en los sedimentos son una respuesta al intercambio de difusión en la interfase sedimento-agua producido por las fluctuaciones de salinidad en el agua suprayacente, causado por variaciones estacionales, cambios en la cantidad de flujo del río, lo cual traen como consecuencia fluctuaciones en la salinidad del medio y por ende en la concentración de sulfatos. Las variaciones mencionadas no solamente se llevan a cabo en la columna de agua, sino también se dan con la profundidad del sedimento.

Los cambios en el sedimento, tienen influencia hasta cierta profundidad, la cual se puede calcular como:

$$x^2 = 2 D_s t \quad , \quad (17)$$

donde:  $t$  = tiempo de oscilación (1 ciclo anual)

$x$  = profundidad de penetración

Para el cálculo de la profundidad  $x$ , que incluya la capa de bioturbación la fórmula (17) quedaría:

$x = \sqrt{2D_s t} + X_i$ , donde  $X_i$  es la profundidad hasta donde llega la capa inferior de la zona de bioturbación.

Sustituyendo  $D_s = 8.36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$  y  $t = 1 \text{ año } (3.14 \times 10^7 \text{ seg})$  en (17) se obtiene que  $x = 22.9 \text{ cm/año}$ .

De acuerdo al gradiente de concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  y la velocidad de difusión, será la distancia que el ión  $\text{SO}_4^{2-}$  recorra respecto a la profundidad. En general, la difusión molecular es un proceso muy bueno, para indicar las alteraciones y modificaciones de cambios históricos, lo cual se refleja en la composición del agua intersticial.

En la Tabla 57 (apéndice) se tienen los valores de  $k_s$ ,  $G_o$ ,  $\omega$  y  $D_s$  calculados por otros autores a partir de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y comparados a los obtenidos en este estudio.

Los valores de  $\omega$ ,  $G_o$ ,  $k_s$  y  $D_s$  obtenidos a partir de  $\text{FeS}_2$ , se sustituyeron en la ecuación (7) para sulfato, resumiéndose la ecuación en:

$$C = 13.86 \exp^{-0.024 x} + C_{\infty}, \quad (18)$$

$$C - C_{\infty} = 13.86 \exp^{-0.024 x} \quad (18a)$$

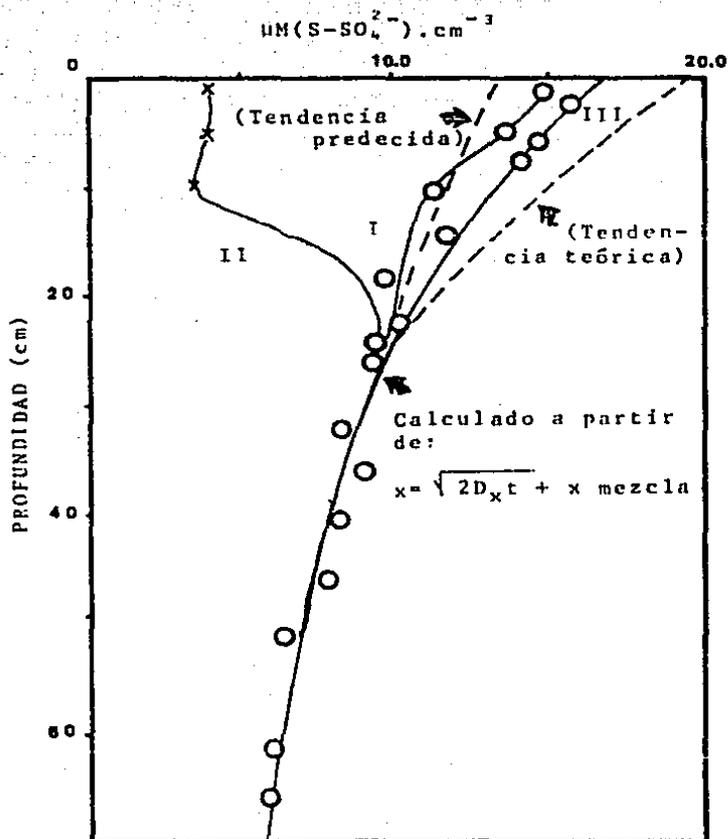
para esta expresión la incógnita que se tiene es  $C_{\infty}$  la cual es necesario conocer. De la ecuación (18a) se obtienen los valores de  $C - C_{\infty}$  para profundidades, donde no existe ningún efecto o alteración en la concentración de  $SO_4^{2-}$ ; y conociendo las concentraciones reales de  $SO_4^{2-}$ , se saca la  $C_{\infty}$  promedio, que fue estimada como 3.32, por lo tanto la ecuación (18) queda como:

$$C_{SO_4^{2-}} = 13.86 \exp(-0.024 x) + 3.32 \quad (18b)$$

con la cual se calculó la concentración teórica de  $SO_4^{2-}$  a partir de los datos obtenidos de las concentraciones de  $FeS_2$ .

En la Figura 68 se puede apreciar el comportamiento de sulfatos en la columna de sedimento para los tres muestreos realizados, así como la tendencia predecida y teórica de la concentración de sulfatos en la columna. Se puede observar como varió la concentración de sulfatos del primer al segundo muestreo en la Estación II en la parte superficial, debido principalmente a los cambios de salinidad, ya que el primer muestreo se realizó en condiciones de salinidad similar a la del agua de mar y el segundo muestreo se llevó a cabo a bajas salinidades, lo cual

Fig. 68: Comportamiento de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la columna de sedimento para los tres muestreos realizados.



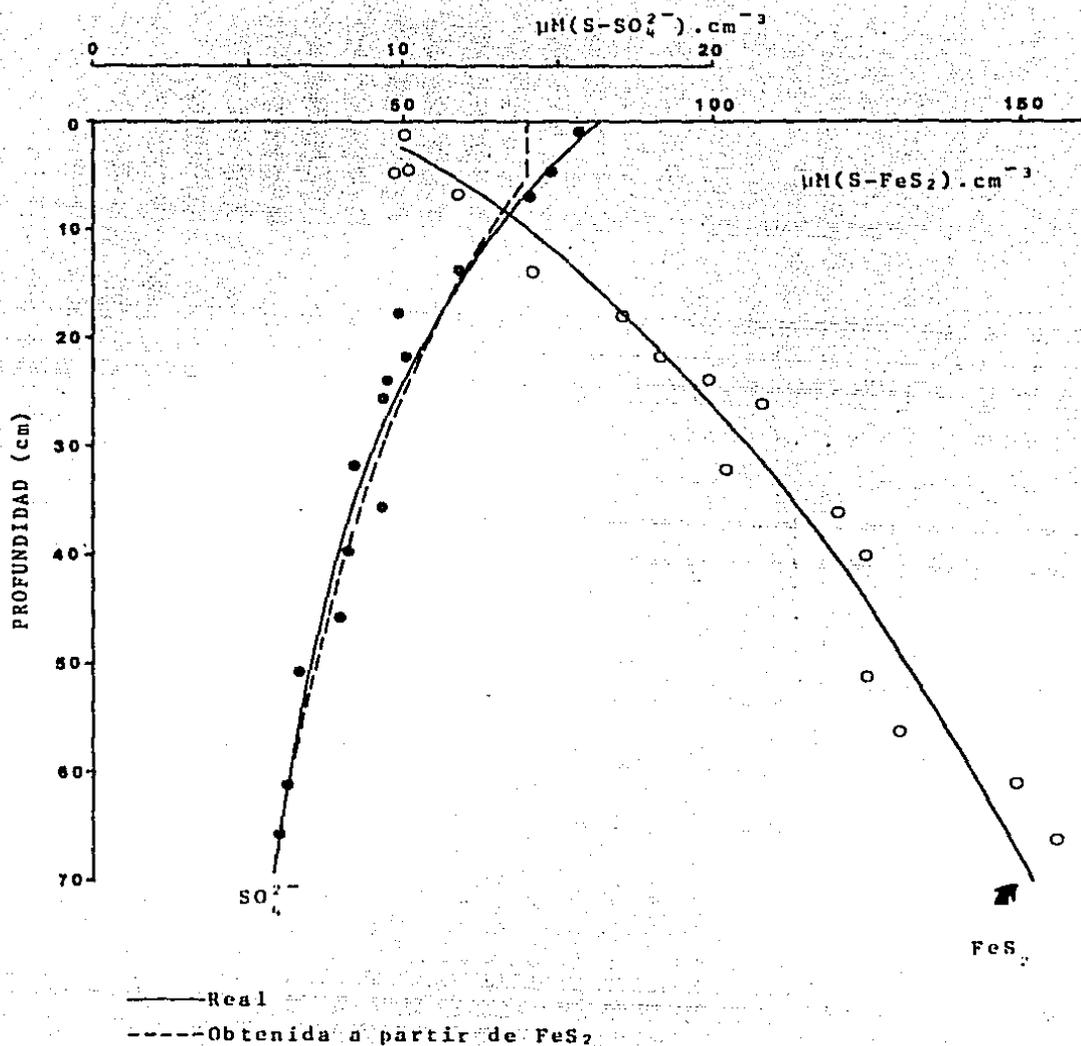
repercutió en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  de la columna de agua y sedimentos superficiales.

Para el tercer muestreo, se puede apreciar la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en los 70 cm del núcleo, tanto en su comportamiento real como teórica obtenida a partir de datos experimentales de pirita. Es importante hacer mención que la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  tanto para el muestreo 1 como el 2 después de los 10 cm de profundidad, se unen a la línea de concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  para el tercer muestreo, a una profundidad de 25 cm, ya que después de esa profundidad, no hay efecto debido a variaciones estacionales y es donde el sistema sulfato pasa de condiciones de estado no estable a estable. El comportamiento teórico de  $\text{SO}_4^{2-}$  se calculó bajo la hipótesis de considerar al sistema lagunar como estable.

De la ecuación (18b) se obtuvo la concentración ( $C_0$ ), la cual corresponde a la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  calculada en base al promedio de  $\text{FeS}_2$  (comportamiento teórico de  $\text{SO}_4^{2-}$ ). En la Figura 69 se puede apreciar la tendencia de la curva teórica de  $\text{SO}_4^{2-}$  y el punto  $C_0 = 13.86 \mu\text{moles S-SO}_4^{2-}/\text{cm}^3$  que viene a representar la concentración promedio de  $\text{SO}_4^{2-}$  que ha tenido el sistema lagunar El Verde en los últimos 100 años.

De acuerdo al principio de Marcet, la clorinidad promedio correspondiente a una concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  de  $13.86 \text{ mmoles}/\text{cm}^3$  es de

Fig. 69: Comportamiento de sulfato y pirita en la columna de sedimento. Muestreo 3.



9.5 o/oo Cl, lo cual es equivalente a una salinidad promedio de 17.18 o/oo.

Se comparó el valor de salinidad promedio (17.18 o/oo) obtenido en el presente estudio a través del modelo matemático con los de Galindo (1981), el cual determinó una salinidad promedio anual de 19.7 o/oo para la misma área.

Es importante mencionar que las variaciones en la concentración de  $SO_4^{2-}$  del agua lagunar, son equivalentes al agua que se encuentra a una cierta profundidad de mezcla, y que los cambios de concentración entre años se anulan en períodos donde existe un estado estable neto.

Velocidad de formación de pirita a partir de la reducción de sulfato.

El resultado de la actividad bacteriana en los procesos de reducción de sulfato es la formación de pirita. Si partimos de que todo el sulfuro formado por reducción de sulfato es atrapado como mineral autigénico ( $FeS_2$  y  $S^0$ ), la concentración de estos compuestos partiendo de la ecuación (10) se tiene:

$$\text{si } R_{\text{pirita}} = R_{SO_4^{2-}} = \int_0^x k_0 \exp(-kx) dx, \quad * (\text{moles de S/cm}^3/\text{t}) \quad (10)$$

$$y \quad E_{pirita} = \int_{x_1}^{x_2} RSO_4^{2-} dx = \int_{x_1}^{x_2} FGow \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k}{w}x\right) \right] dx \quad (19)$$

Sustituyendo los valores de  $\int$ , F, Go, w y k se tiene,

$$\bar{R}_{pirita} = 73.03 \int_{x_1}^{x_2} [1 - \exp(-0.024x)] / (x_2 - x_1) dx \quad (20)$$

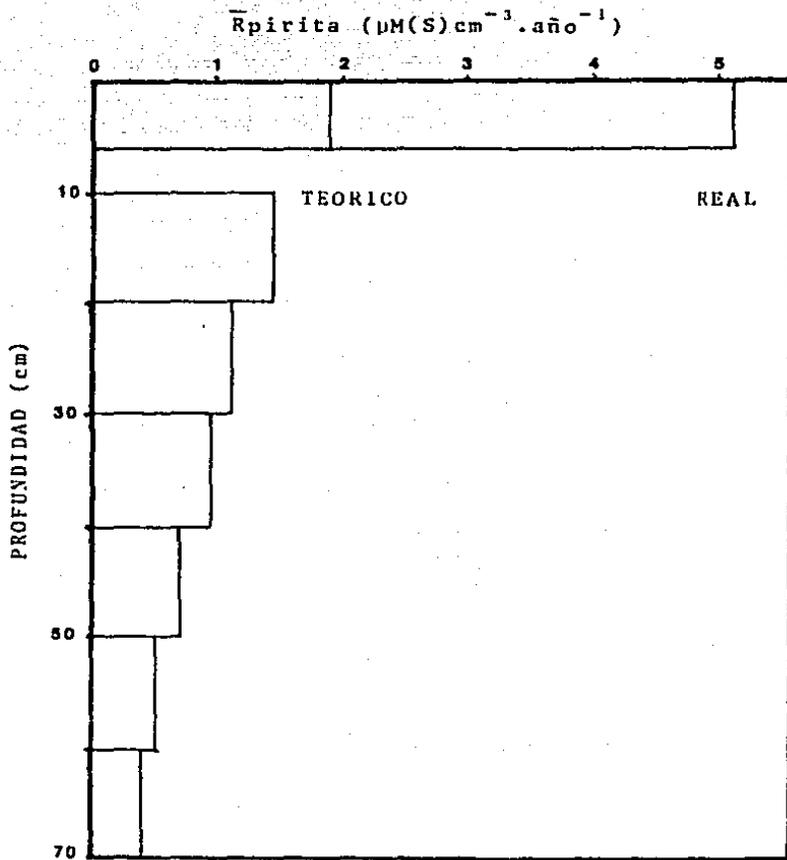
De las ecuaciones (19) y (20) se obtiene la cantidad de pirita en rangos de profundidad, así como la velocidad a la que está siendo producida. En la Tabla 58 (apéndice) y Figura 70 se pueden observar los valores de R obtenidos.

Comparando la cantidad de pirita predecida ( $RSO_4^{2-}$ ) de la observada se tiene que la cantidad de  $FeS_2$  medido viene a ser casi tres veces lo predecido:

$$\frac{\text{observada } 5.10}{\text{predecida } 1.89} = 2.7$$

Además, la cantidad de pirita producida en la zona de bioturbación es equivalente al 42% de la pirita total producida. Lo anterior, viene a corroborar que un alto porcentaje de pirita evaluado en nuestro sistema, se forma en los primeros centímetros de sedimento, donde se tienen las mayores reservas de

Fig. 70: Variación de la velocidad de formación de pirita con la profundidad. Muestreo 3.



$\text{SO}_4^{2-}$ , las cuales en cierta medida pueden limitar la formación de pirita.

Velocidad de formación de pirita, observada en la zona de bioturbación.

Se consideró de 6 cm de profundidad la zona de mezcla, debido al cambio de concentración de pirita en el núcleo de 70 cm.

Tomando como base, que en el sistema lagunar existe una tasa de sedimentación ( $\omega$ ) igual a 0.6 cm/año, se calcula que el tiempo de mezcla para la capa de 6 cm es igual a 10 años.

Se calculó la concentración promedio de pirita en la capa superior a partir de la ecuación (19) e integrando de 0 a  $\infty$  se obtuvo la cantidad de  $51.0 \mu\text{m(S)} \text{ cm}^{-3}$ ; de ahí que para un año se producirán  $(51 \times \omega)$ ,  $30.6 \mu\text{m(S)}$  lo cual es equivalente a  $5.1 \mu\text{m(S)} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{año}^{-1}$ .

En base a lo anterior, se puede decir que la mayor formación de  $\text{FeS}_2$  se realiza en la capa mezclada de sedimento, ya que ahí se depositan compuestos derivados de la biomasa externa es decir compuestos con alta calidad en  $\alpha$  carbono; también el proceso de difusión influye en que la capa de mezcla se tenga una mayor formación de pirita, ya que ahí existe mayor

difusión, que en la capa inferior a la bioturbada; aunado a lo anterior se puede decir que la formación de azufre elemental (S) en la capa superficial, es también de suma importancia ya que esta especie de azufre es un intermediario trascendente en la formación de pirita.

Una descripción del proceso diagenético en la zona de bioturbación es difícil ya que la actividad por organismos, migración y difusión de partículas, cambios en la velocidad y tipos de reacciones y las fluctuaciones estacionales que ahí se desarrollan, dificultan la realización de una buena descripción.

#### Metales pesados

Analizando la distribución de metales para cada una de las estaciones en los dos muestreos, se tiene lo siguiente:

Estación I. Para el muestreo 1, la tendencia en la distribución de algunos metales en la columna de sedimento fue similar; entre estos se encuentran el Ni, Fe, Zn y Cu. El Pb se comporta de igual manera, a partir del tercer centímetro de profundidad; los metales Mn y Cd, no tienen conductas similares a los otros metales. Para el muestreo 2, las concentraciones de Ni y Cu tienen un comportamiento parecido, al igual que Pb, Zn, Fe y Mn; el metal cadmio su distribución es muy

diferente a los otros elementos en la parte superficial del núcleo (0-5 cm), pero a partir del sexto centímetro todos los metales estudiados, se comportan de igual manera.

La distribución de Zn, Fe, Ni y Cu es similar en los dos muestreos.

Estación II. El comportamiento de los metales para el muestreo 1 es variable; Fe y Cd tienen una tendencia similar a través del núcleo al igual que Ni, Cu y Zn. Los elementos Mn y Pb difieren bastante de los otros metales en su distribución en la columna de sedimento.

En el muestreo 2, el comportamiento de los metales estudiados no fue tan heterogéneo como en el muestreo 1, se tuvo un cambio en la distribución de todos los elementos (excepto Cd). Se estableció un máximo de concentración entre 5 y 6 cm de profundidad para la mayoría de los metales. El Pb es el único metal que tiene igual tendencia para los dos muestreos.

Estación III. En el muestreo 1 los metales tuvieron variaciones similares a través de la mayor parte del núcleo, observándose un mínimo de concentración entre los 5 y 6 cm de profundidad para los metales a excepción del Cd.

En el segundo muestreo existe poca similitud entre los metales. Mn, Zn, Pb y Cu tienen igual tendencia a partir del sexto centímetro; los metales Zn y Fe tienen variaciones semejantes para los dos muestreos.

Estación IV. En el muestreo 1, los metales tienen similar comportamiento en sus variaciones de concentración a través del núcleo, observándose un máximo entre el tercero y cuarto centímetro para Mn, Pb y Zn.

Los metales Cu, Fe, Mn, Ni y Pb se conducen muy semejante en el muestreo 2, teniéndose un mínimo de concentración de estos metales entre el quinto y sexto centímetro de profundidad.

Relacionando la concentración de metales y materia orgánica en el sedimento se puede decir que en general hay una relación positiva, la cual es característica en el caso de Fe, Mn, Zn y Cd. El metal cobalto tiene una relación negativa respecto a materia orgánica; apreciándose dichas relaciones en las Figuras 71 a 75. Lo anterior se puede deber principalmente a tres cosas:

- 1) Que las fuentes de metales están asociadas a materia orgánica, lo cual es el caso de regiones estuarinas (Aston, 1978).

Fig. 71: Relación hierro-materia orgánica. Muestreo I.

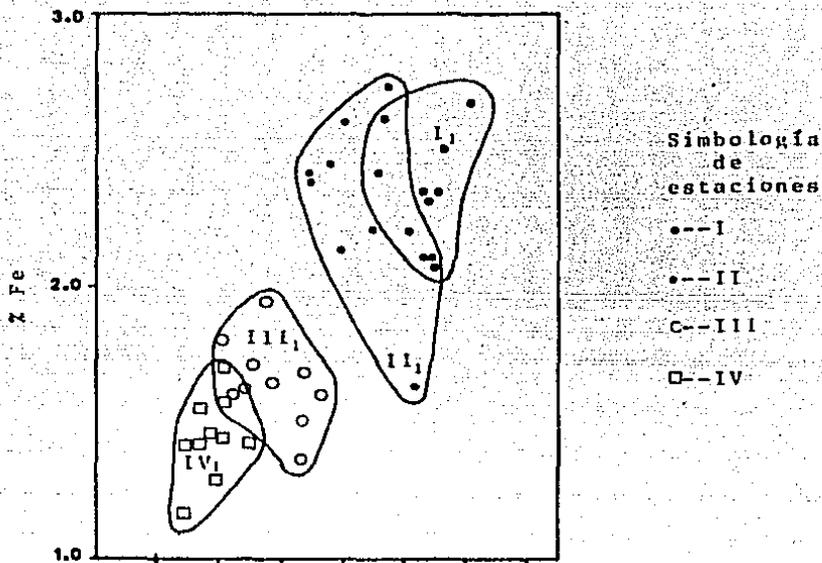


Fig. 72: Relación manganeso-materia orgánica. Muestreo I.

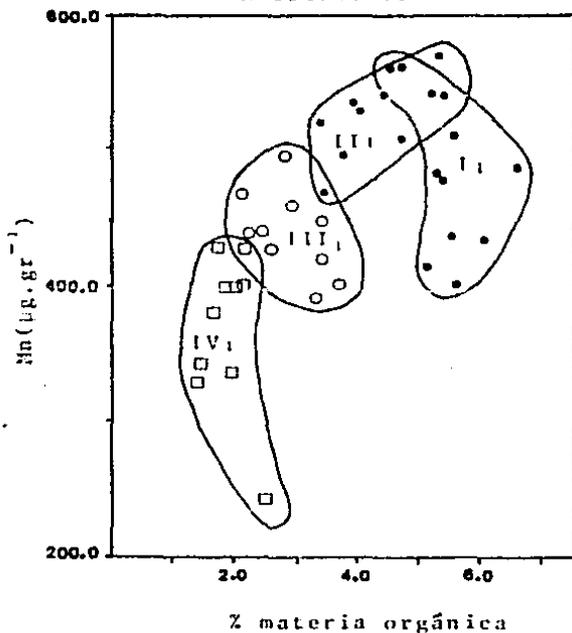


Fig. 73: Relación zinc-materia orgánica. Muestreo 1.

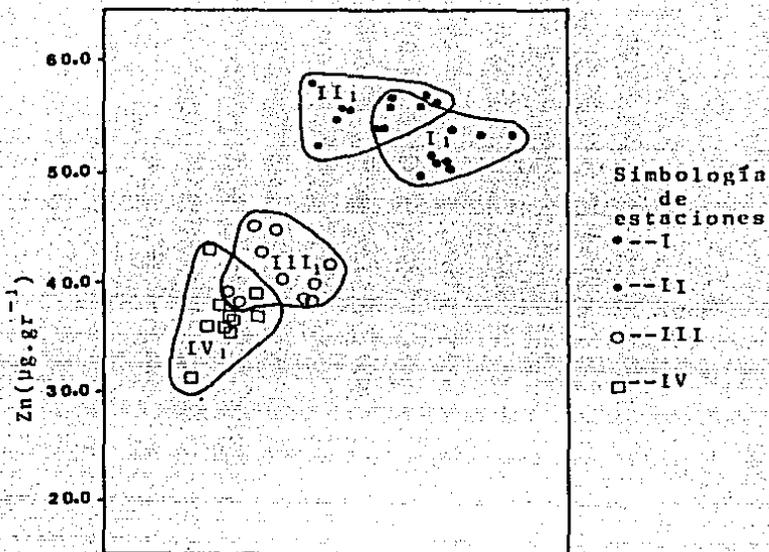


Fig. 74: Relación cadmio-materia orgánica. Muestreo 2.

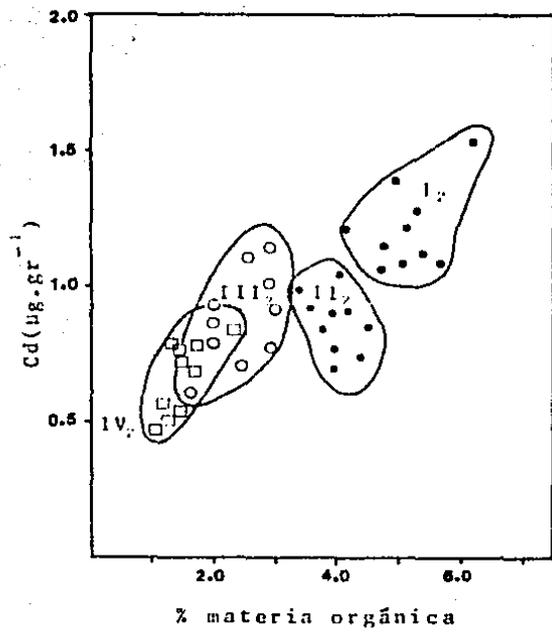


Fig. 75: Relación cobalto-  
materia orgánica.  
Muestreo I.

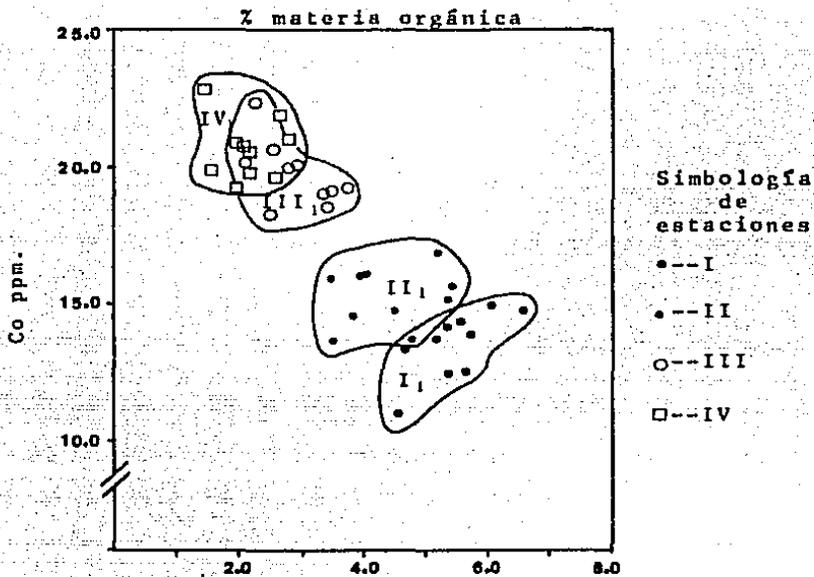
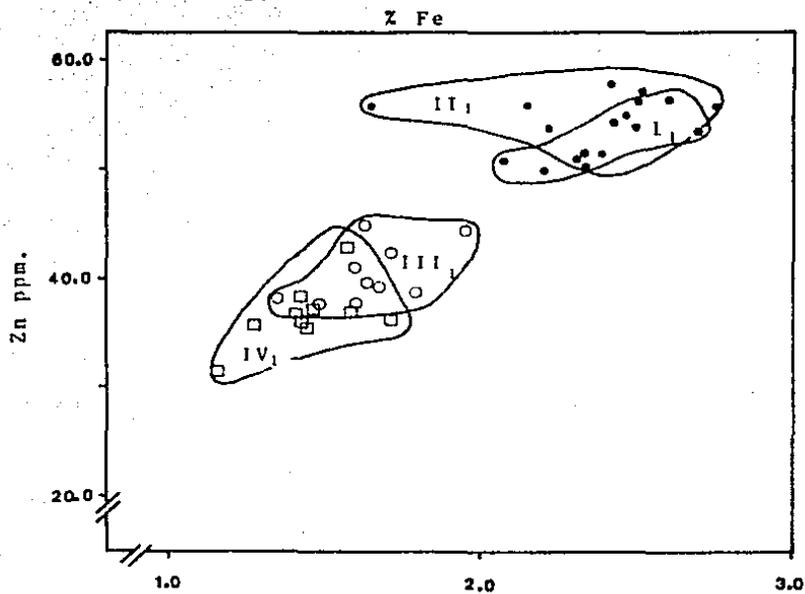


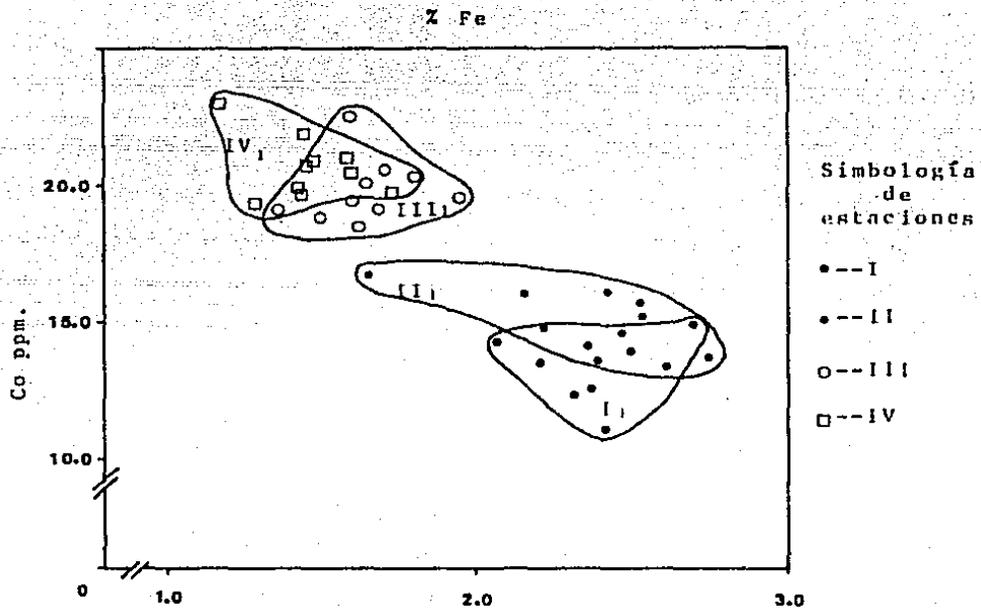
Fig. 76: Relación hierro-zinc.  
Muestreo I.



- 2) Que tanto metal, materia orgánica y granulometría estén relacionados con el ambiente de deposición y en el cual el metal puede estar asociado:
- i) A la fase orgánica
  - ii) Que los metales estén relacionados con coprecipitados de óxido (Fe y Mn) e incluso óxidos coprecipitados sobre superficie.
  - iii) Por adsorción y absorción sobre las arcillas.
- 3) A el estado de óxido-reducción que afecta a los dos puntos anteriores (i) y (ii), lo cual trae como consecuencia que haya una producción de minerales autigénicos que incluyen a compuestos de azufre,  $PO_4^{3-}$  y  $CO_3^{2-}$ .

Existe relación positiva entre Fe y metal, el cual es el caso de Fe/Zn (Figura 76), pero también hay un caso inverso que es el de Fe/Co (Figura 77).

Fig. 77: Relación hierro-cobalto.  
Muestreo 1.



## CONCLUSIONES

- Las variaciones en la composición iónica del sistema acuático, provocan cambios en la físico-química y en los procesos de óxido-reducción del medio sedimentario, los cuales tienen una gran influencia en la diagénesis de compuestos de azufre en el sedimento.
- De acuerdo al comportamiento de las especies de azufre ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{FeS}_2$ ) en el sistema sedimentario, se puede considerar a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) como un mineral autigénico y como un indicador de la existencia de un medio anaerobio y de procesos diagénéticos de azufre.
- Existe una relación directa entre la concentración de pirita y materia orgánica en el sedimento del medio lagunar.
- La concentración de hierro en el sedimento, no es un factor limitante en la formación de minerales autigénicos.
- La velocidad de formación de pirita es mayor en la zona de bioturbación que en la parte inferior a ella, en donde los procesos que actúan son de tipo físico o mecánico.
- El sistema sedimentario es variable en los primeros 10 cm de profundidad.

- Los análisis de metales, fueron complementarios para seguir estudiando las fracciones y asociaciones de metales con compuestos de azufre y con materia orgánica en el medio sedimentario.
- Se puede aplicar modelos diagenéticos para sistemas en estado estable a través del conocimiento de las concentraciones de pirita en el medio.

## RECOMENDACIONES

- Realizar estudios de sulfato reducción bacteriana en la columna de sedimento, correlacionándolos con parámetros químicos, tales como: sulfuros, sulfatos, Eh, nutrientes, etc., así como también estudiar estacionalmente la variación del gradiente de potencial redox en la columna de sedimento, con el fin de compararlo con otros ambientes de deposición y ver la efectividad del modelo.
- Investigar la forma en que se asocian los metales pesados en el medio sedimentario.
- Es necesario investigar cuantitativamente los mecanismos y efectos principales que intervienen en la transferencia de materiales a través de la interfase béntica y en la migración de sustancias disueltas, las cuales se ven afectadas por procesos de bioturbación o perturbaciones físicas. Para lo anterior sería necesario conocer las velocidades de reacción utilizando  $^{34}\text{S}$  isotópico y su variación con la profundidad en el sedimento.
- Hacer uso de modelos matemáticos para ambientes sedimentarios lagunares y compararlos con otros sistemas, para la interpretación de los procesos diagenéticos y para elucidar el grado de sedimentación, el carbón orgánico metabolizable

y el grado de difusión en el sedimento, ya que proveerán una mejor información de los cambios que ahí se desarrollan.

- Investigar los mecanismos de incorporación de azufre y fracciones isotópicas en la diagénesis recientes de sedimentos lagunares.

LITERATURA CITADA

- ASTON, S.R., 1978. Estuarine Chemistry. In: Chemical Oceanography, vol. 7. J.P. Riley y R. Chester (Eds.), Academic Press Inc., London, 362-440.
- BATTEN, R.W., 1962. The sediments of the Beaufort In Let Area, North Carolina South. Geology 3, 101-205.
- BERNER, R.A., 1963. Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments. Geochim et Cosmochin Acta, 27, 563-565.
- BERNER, R.A., 1964a. Distribution and Diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California. Mar. Geol., 1, 117-140.
- BERNER, R.A., 1964b. An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. Geochim et Cosmochin Acta, 28, 1497-1503.
- BERNER, R.A., 1967. Diagenesis of iron sulfide in recent marine sediments. In: Estuaries. G.H. Lanff (Ed.). Washington, D.C. Publ. Am. Ass. Advmt. Sci., 83, 268-272.
- BERNER, R.A., 1970a. Nature, Lond. 227-700.

BERNER, R.A., 1970b. Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.*,  
268, 1-23.

BERNER, R.A., *et al.*, 1970c. Carbonate alkalinity in the pore  
waters of anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 15,  
544-549.

BERNER, R.A., 1971. Principles of Chemical Sedimentology.  
F. Press (Ed.): McGraw-Hill, N.Y., 240 p.

BERNER, R.A., 1972. Sulfate Reduction, Pyrite formation, and  
the Oceanic Sulfur Budget. In: Nobel Symposium 20; "The  
Changing Chemistry of the Oceans", D. Dyrssen and D.  
Jagner (Eds.) Almquist and Wiksell, Stockholm, Wiley  
Interscience Division, 347-361.

BERNER, R.A., 1974. Kinetic models for the early diagenesis of  
nitrogen, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine  
sediments. In: The Sea, vol. 5, E.D. Goldberg (Ed.), Wiley-  
Interscience, N.Y., 427-450.

BERNER, R.A., 1980a. Early Diagenesis "A Theoretical Approach"  
H.D. Holland (Ed.), Princeton University Press, p. 241.

BERNER, R.A., 1980b. A rate model for organic matter decompo-  
sition during bacterial sulfate reduction in marine  
sediments, in Biogeochemistry of Organic Matter at the

Sediment-Water Interface. Comm. Natl. Recherche  
Scientifique (France) Report.

- BIGGS, R.B., 1967. The sediments of Chesapeake Bay. In:  
Estuaries. Ed. by G.H. Lauff. Washington, D.C. Publ.  
Am. Ass. Advmt. Sci., 83, 239-260.
- BORDOVSKIY, O.K., 1965. Transformation of organic matter in  
bottom sediments and its early diagenesis. Mar. Geol.,  
3, 83-114.
- BRAFIELD, A.E., 1964. Oxygen in sandy shores. J. Anim. Ecol.,  
33, 97-116.
- BUTUZOVA, G.Y., 1969. Mineralogy and Geochemistry of iron  
sulfides in Black Sea Sediments. Litos, 4, 3-16.
- CARTA GEOLOGICA DE LA REPUBLICA MEXICANA, 1976. S.H. Sánchez  
Mejorada (Ed.).
- COHEN, Y., *et al.*, 1977. Solar Lake (Sinai). 1. Physical and  
Chemical Limnology. Limnol. Oceanogr. 22, 597-608.
- DOYLE, R.W., 1968. Identification and solubility of iron sulfide  
in anaerobic lake sediment. Amer. J. Sci. 266, 980-994.

- EATON, A., 1979. The impact of anoxia on Mn fluxes in the Chesapeake Bay. *Geochim et Cosmochim Acta*, 43, 429-432.
- EMERY, K.O. y S.C. RITTENBERG, 1952. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil. *Bull. Amer. Petr. Geol.* 36, 735-806.
- ESCALONA, G.R., 1984. Un método para estimar flujos de nitrógeno reciclado en lagunas costeras someras. *An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México* 1(11). (En prensa).
- FENCHEL, T.M. y R.J. RIEDL, 1970. The sulfide system: a new biotic community underneath the oxidized layer of marine sand bottoms. *Marine Biology*, 7(63): 255-268.
- FRANT, M.S. y J.W. ROSS, 1970. Alkaline pulping liquor analysis. *Tappi*, 53(9), 1953.
- GAINESS, A.G., et al., 1972. Anoxic water in the Pettaquamscutt River. *Limnol. Oceanogr.* 27(1): 42-49.
- GALINDO, J.G., 1981. Estudio preliminar sobre la productividad primaria y la dinámica de los nutrientes en el Estero El Verde, Mazatlán, Sin., México. Tesis de Maestría (Inédita). ICMYL de UACPyP del CCH, UNAM.

- GARCIA, E., 1973. Modificaciones al Sistema de clasificación climática de Koppen. Universidad Nacional Autónoma de México. Inst. Biol. An., 41(1): 243.
- GAUDETTE, H.E., *et al.*, 1978. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. J. Sediment. Petrol., 44(1): 249-253.
- GOLDHABER, M.B. y I.R. KAPLAN, 1974. The sulfur cycle. In: The Sea vol. 5, E.D. Goldberg (Ed.), Wiley-Interscience, N.Y. (17): 569-655.
- GOLDHABER, M.B. y I.R. KAPLAN, 1980. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. Marine Chemistry, 9, 95-143.
- GOLDTERMAN, H.L., *et al.*, 1978. Methods for Physical & Chemical Analysis of Freshwater. IBP. 2nd Ed. Handbook 8, 213 p.
- HALLBERG, R.O., 1968. Some factors of significance in the formation of sedimentary metal sulfides. Stockh. Cont. Geol. 15, 39-66.

HARMSSEN, G.W., *et al.*, 1954. Observations on the formation and oxidation of pyrite in the soil. *Plant and Soil*, V. 324-348.

HARTMAN, V.M. y H. NIELSEN, 1969.  $\delta S^{34}$  werte in rezenten meeresedimenten und ihre deutung am beispiel einiger sediment profile aus der west linchen ostsee. *Geol. Rundschau*, 58, 621-655.

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.

HOWARTH, R.W., 1979. Pyrite: Its rapid formation in a Salt Marsh and its importance in ecosystem metabolism. *Science*, 203, 49-51.

HOWARTH, R.W. y J.M. TEAL, 1979. Sulfate reduction in a New England Salt Marsh. *Limnol. Oceanogr.*, 24(6): 999-1013.

JACKSON, M.L., 1958. *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall Pub. Co., Englewood Cliffs, N.J., 498 p.

JØRGENSEN, B.B. y T. FENCHEL, 1974. The sulfur cycle of a Marine Sediment Model System. *Mar. Biol.*, 24, 189-201.

- JØRGENSEN, B.B., *et al.*, 1979. Microbial Transformation of sulfur compounds in a stratified lake (Solar Lake, Sinai). *Limnol. Oceanogr.* 24(5): 799-822.
- KAPLAN, I.R., *et al.*, 1960. Sulphur isotopic variations in nature. 8. Application to some biogeochemical problems. *N.Z.J. Science*, 3, 338-361.
- KAPLAN, I.R., *et al.*, 1963. The distribution and isotopic abundance of sulfur in recent marine sediments of Southern California. *Geochim et Cosmochim Acta*, 27, 297-331.
- KEMP, A.L.W. y H.G. THODE, 1968. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochim et Cosmochim Acta*, 32, 71-91.
- KOLTHOFF, I.M. y E.B. SANDELL, 1952. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Third Edition. MacMillan Co. N.Y. 759 p.
- KRUNBEIN, W.C. y R.M. GARRELS, 1952. Origin and classification of chemical sediments interms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*, 60, 1-33.
- LANKFORD, R.R., 1977. Coastal Lagoons of Mexico Their Origin and Classification. In: Estuarine Process. R. Wiley (Ed.), Academic Press N.Y., 2, 182.

LEHNINGER, A.L., 1981. Bioquímica. 2da. Edición. Ed. Omega, S.A., 1177 p.

LIVELY, J.P., et al., 1979. Analytical methods manual. Inland Waters Directorate, Environment Canada, Ottawa, Ontario.

LORING, D.H. y R.T. RANTALA, 1977. Geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Fisheries and Marine Services Technical, Canada. Report 700, 58 p.

LOVE, L.G., 1967. Early diagenetic iron sulfide in recent sediments of the Wash (England). Sedimentology, 9, 327-352.

McDUFF, R.E. y R.A. ELLIS, 1979. Determining diffusion coefficients in marine sediments: a laboratory study of the validity of resistivity techniques, Amer. J. Sci., 279, 666-675.

MEE, L.D., 1978. In: Chemical Oceanography, vol. 7, J.P. Riley and R. Chester (Eds.), Academic Press Inc., London. 441-490.

MIDGLEY, D. y K. TORRANCE, 1978. Potentiometric water analysis. Wiley-Interscience, N.Y., 409 p.

MURRAY, J., 1975a. The interaction of metal oxides of manganese dioxide-solution interface. *Geochim et Cosmochim Acta*, 39, 515-520.

MURRAY, J., 1975b. The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. *Geochim et Cosmochim Acta*, 39, 635-648.

ORLAND, H.P., (editor), 1965. Standard methods for the examination of water and wastewater, 12th Ed. American Public Heath Assoc., Am. Water Works Assoc., and water pollution control Fed., N.Y. 769 p.

OSTROUMOV, E.A., 1953. Different forms and combined sulphur in the sediments of the Black Sea. *Trud. Inst. Okeanol.*, Akad. Nauk. S.S.S.R., 7, 70-90.

OSTROUMOV, E.A. y L.S. FOMINA, 1959. On the forms of sulphur compounds in the bottom deposits of the Marianas Trench. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 126, 382-384.

PALACAS, J.G., et al., 1968. Organic geochemistry of recent sediments in the Choctawhatchee Bay area, Florida; A preliminary report. U.S.G.S. prof. paper 600-C, C97-C106.

- PARKIN, T.B. y T.D. BROCK, 1981. The role of phototrophic bacteria in the sulfur cycle of a meromictic lake. *Limnology and Oceanography*, 26(5), 880-890.
- PHLEGER, F.B., 1969. Some General Features of Coastal Lagoons. In: *Lagunas Costeras, un Simposio, Mem. Simp. Intern. Lagunas Costeras UNAM-UNESCO*. Ayala-Castañares, A. y F.B. Phleger (Eds.). Nov. 28-30 1967. México, D.F., 5-26.
- POSTGATE, J.R., 1965. Recent advances in the sulfate reducing bacteria. *Bacteriol. Revs.*, 29, 425-441.
- PRICE, N.B., 1976. Chemical Diagenesis in Sediments. *Chemical Oceanography*, 6(30), 1-58.
- RICKARD, D.T., 1975. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Amer. J. Sci.*, 275, 636-652.
- RITTENBERG, S.C., et al., 1959. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins. *Deep Sea Res.* 3, 23-45.
- ROBERTS, W.M., et al., 1969. The chemistry of pyrite formation in aqueous solution and its relation to the depositional environment. *Miner. Deposita.* 4, 18-29.
- SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS, 1981. Boletín Climatológico Estacional, Vol. VII, No. 7, Dirección General del Servicio Meteorológico Nacional.

SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS, 1981. Servicio Hidrométrico, Estación Quelite, Unidad Bachihuarato, Culiacán, Sinaloa.

SHISHKINA, O.V., 1964. Chemical composition of pore solutions in oceanic sediments. *Geochemistry International*. 3, 522-528.

SMITH, P.V., 1954. Early Diagenesis of California Basin sediments in relation to the origin of oil. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 36, 735-806.

SOKOLOVA, G.A. y G.I. KARAVAIKO, 1968. Physiology and geochemical activity of thiobacilli. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 238 p.

STANLEY, S.O., 1976. Biodegradation of organic matter in marine sediments. *Biogeochemistry of estuarine sediments*. UNESCO, 222-223.

STRAKLOV, N.M., 1967. Principles of Lithogenesis. Consultants Bureau, New York, 2, 609 p.

SUGAWARA, K., *et al.*, 1954. Distribution of various forms of sulphur in lake-river and seamud (II). *J. Earth Science*. Nagoya Univ. 2, 1-4.

SWEENEY, R.E. y I.R. KAPLAN, 1980. Pyrite formation in marine sediments. Mar. Chem. 9, 165-174.

THODE, H.G., *et al.*, 1960. Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of diagenesis of recent sediments of northeast Venezuela. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 44, 1809-1817.

TOTH, D.J. y A. LERMAN, 1977. Organic matter reactivity and sedimentation rates in the ocean. Amer. J. Sci., 26, 265-285.

VAN STRAATEN, L.M., 1954. Composition and structure of recent sediment of the Netherland. Leidse Geol. Mededel, 19, 1-110.

VOGEL, A.I., 1978. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Fourth Edition. Longman, London, 925 p.

VOLKOV, I.R., 1961. Iron sulfides, their interdependence and transformation in the Black Sea bottom sediments. Tr. Inst. Okeanol., Akad. Nauk. S.S.S.R., 50, 68-92.

WALKEY, A. y I.A. BLACK, 1934. An examination of the Degthareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method, Soil. Sci. 27, 27-38.

WHITFIELD, M., 1969. Eh as an operational parameter in estuarine studies. *Limnol. Oceanogr.* 14, 547-558.

ZOBELL, C.E., 1946. Studies in redox potential of marine sediments. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 30, 477-513.

A P E N D I C E

Tabla 1 : Descarga del Rfo Quelite en la laguna costera "El Verde". (Volumen en miles m<sup>3</sup>).

MES AÑO	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979
JUNIO	7	2	42	100	0	0	0	1	0	0
JULIO	4154	24401	2274	225	6817	58616	35116	342	3433	7030
AGOSTO	23340	45194	9112	35225	15481	71087	22653	32756	7448	10911
SEPTIEMBRE	50846	58703	14941	35393	42837	52474	5665	25455	9298	8925
OCTUBRE	6048	9466	51392	4231	5138	9746	10308	22090	1945	330
NOVIEMBRE	842	1994	25515	859	0	0	0	0	145	49

Tabla 2: Gasto (m<sup>3</sup>/seg) máximo y mínimo mensual del Río Quelite para los ciclos anuales de 1980, 1981 y 1982.

MES		GASTO 1980	GASTO 1981	GASTO 1982
ENERO	MAX.	-	55.916	13.15
	MIN.	-	0.201	6.30
FEBRERO	MAX.	-	0.701	0.138
	MIN.	-	0.126	0.051
MARZO	MAX.	-	0.180	0.048
	MIN.	-	0.058	0.010
ABRIL	MAX.	-	0.061	0.050
	MIN.	-	0.035	0.001
MAYO	MAX.	-	0.038	-
	MIN.	-	0.034	-
JUNIO	MAX.	-	-	-
	MIN.	-	-	-
JULIO	MAX.	99.082	12.987	4.483
	MIN.	0.028	0.360	0.799
AGOSTO	MAX.	205.868	255.915	4.436
	MIN.	5.002	1.075	0.464
SEPTIEMBRE	MAX.	176.074	310.620	2.281
	MIN.	2.242	2.264	0.629
OCTUBRE	MAX.	645.445	1183.509*	73.884
	MIN.	1.217	1.594	0.283
NOVIEMBRE	MAX.	4.024	2.680	0.270
	MIN.	0.874	0.872	0.071
DICIEMBRE	MAX.	0.869	0.837	2.170
	MIN.	0.319	0.294	0.122

\*Ciclón Norma

S.R.H. Servicio Hidrométrico, Estación El Quelite, Unidad Bachihuárate, Culiacán, Sinaloa.

Tabla 3 : Promedios climatológicos estacionales durante el año 1981\*

NOMBRE DE LA ESTACION	Temperaturas (°C)				Precipitación (mm)		Humedad Relativa	Presión	Evaporación	Horas de insolación	Número de días				
	Media	Desviación Normal	Máxima	Mínima	Total	Desviación Normal					Lluvias	Despejado	Nublado	Granizo	Océanos
MAR-ABR-MAY (PRIMAVERA)	21.1	- 1.3	30.7	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
JUN-JUL-AGO (VERANO)	27.6	- 0.7	34.8	21.0	221.7	- 167.3	84	1009.6	-	-	38	-	-	-	3
SEP-OCT-NOV (OTOÑO)	26.2	- 0.2	34.6	17.5	152.1	- 66.0	83	1009.9	-	-	23	-	0	0	4
DIC/NO-ENE- FEB/MI (INVIERNO)	20.8	0.3	29.3	13.0	60.5	25.4	85	1012.5	-	-	8	-	0	0	8

\*Climatología: Boletín Climatológico Estacional Vol. VII No. 7, Dirección General del Servicio Meteorológico Nacional, S.A.R.H.

Tabla 4: Concentración promedio obtenida de las diferentes soluciones estandares de sulfuro.

Solución estandar conc. S <sup>2-</sup> (µg/ml)	Conc. S <sup>2-</sup> promedio obtenido (µg/ml)	No. de muestras	% no recuperado
499.3	487.8	9	2.3
398.4	389.9	9	2.1
349.1	334.4	9	4.2
297.3	289.1	11	2.8
248.6	239.8	10	3.6
198.7	194.5	9	2.1
148.7	145.4	9	2.2
98.6	95.2	9	3.4
49.3	47.9	9	2.7
9.6	9.3	7	3.1
5.5	5.3	5	3.2

Tabla 5: Análisis de soluciones estandares de sulfuro, a las cuales se les adicionó concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) conocidas.

Solución estandar conc. $\text{S}^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	conc. $\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) $\mu\text{g}/\text{ml}$	conc. de $\text{S}^{2-}$ obtenida Promedio de 3 análisis	% no re cuperado
40.6	5.0	39.6	2.5
76.3	10.0	74.2	2.6
109.3	15.0	104.6	4.3
128.5	20.0	125.4	2.4
154.6	25.0	151.0	2.3
173.8	30.0	171.2	1.5
208.7	35.0	202.1	3.2
242.7	50.0	238.6	1.7
267.1	60.0	262.3	1.8
128.5	-	124.8	2.9
128.5	5.0	124.5	3.1
128.5	10.0	123.8	3.6
128.5	25.0	126.1	1.8
128.5	50.0	126.2	1.7
128.5	100.0	124.4	3.2

Tabla 6 : Pruebas analíticas para sulfatos en presencia de sulfuros en el S.D.A. Concentración del estándar de sulfuros de  $S^{2-}$  (49.1  $\mu\text{g/ml}$ ).

Soln. estándar de $SO_4^{2-}$ (mg/ml)	Conc. Promedio de $SO_4^{2-}$ obtenida de 3 análisis (mg/ml).
3.5	3.4
3.1	3.0
2.5	2.4
1.4	1.4
1.0	1.0
0.6	0.6
0.2	0.2
0.1	0.1

Tabla 7 : Análisis de soluciones estándares de sulfato, a las cuales se les adicionó concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) conocidas.

Solución estándar de $\text{SO}_4^{2-}$ (mg/ml)	Conc. de $\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (mg/ml)	Conc. $\text{SO}_4^{2-}$ obtenida (mg/ml)
2.70	2.47	2.66
2.50	2.47	2.46
2.09	2.47	2.07
0.98	4.50	0.97
0.53	4.50	0.51

Tabla 8: Curvas estandar de sulfuro (concentración molar).

No. 1	$-\log[S^{2-}]$	potencial (-mV)
	2.0	839.1
	3.0	813.0
	4.0	791.3
	4.7	769.5
	5.5	747.8
	6.2	726.8
	7.0	700.0

Ecuación No. 1:  $EmV = 30.8[-\log S^{2-}] - 918.28 \text{ mV}$

No. 2	$-\log[S^{2-}]$	potencial (-mV)
	2.0	856.5
	3.0	826.1
	4.0	795.6
	4.7	769.5
	5.5	750.0
	6.2	730.4
	7.0	700.0

Ecuación No. 2:  $EmV = 27.5[-\log S^{2-}] - 897.16 \text{ mV}$

Tabla 8 : (Continuación)

No. 3	$-\log[S^{2-}]$	potencial (-mV)
	1.0	889.1
	2.0	856.7
	2.5	841.3
	3.0	824.7
	3.5	810.6
	4.0	794.8
	4.5	780.0
	5.5	749.0

Ecuación No. 3:  $EmV = 30.99[-\log S^{2-}] - 919.00 \text{ mV}$

No. 4	$-\log[S^{2-}]$	potencial (-mV)
	0.45	906.4
	0.96	887.9
	1.36	875.2
	1.93	859.4
	2.17	852.5
	2.46	844.2
	2.93	827.3
	3.56	806.9
	4.04	794.4
	4.61	777.2
	4.89	768.3
	5.21	758.6
	5.67	741.5
	5.90	734.9
	6.11	729.9
	6.75	711.4

Ecuación No. 4:  $EmV = 30.93[-\log S^{2-}] - 918.83 \text{ mV}$

Tabla 8 : (Continuación)

No. 5	$-\log[S^{2-}]$	potencial (-mV)
	1.10	886.6
	1.55	874.1
	1.87	865.2
	2.01	861.3
	2.46	848.8
	2.61	844.6
	2.93	835.7
	3.11	830.7
	3.57	817.9
	4.09	803.5
	4.55	790.7
	5.21	722.3

Ecuación No. 5:  $EmV = -27.81[-\log S^{2-}] - 917.24 \text{ mV}$

No. 6	$-\log[S^{2-}]$	potencial (-mV)
	0.87	888.3
	1.09	881.8
	1.37	873.5
	1.75	862.3
	1.90	857.9
	2.37	844.1
	2.75	832.8
	3.15	821.0
	4.28	787.7
	5.13	762.6

Ecuación No. 6:  $EmV = 29.5[-\log S^{2-}] - 913.95 \text{ mV}$

Tabla 9: Porcentaje de agua. Muestreo 1

Profundidad (cm)	Estación I	Estación II	Estación III	Estación IV
0- 1	70.67	71.71	71.26	69.85
1- 2	70.10	71.81	70.81	70.26
2- 3	69.63	70.46	71.53	70.42
3- 4	70.34	70.89	70.39	69.94
4- 5	70.54	71.15	71.00	69.74
5- 6	70.15	71.02	71.25	69.28
6- 7	70.23	70.99	70.84	70.24
7- 8	69.93	70.54	70.67	69.61
8- 9	69.78	70.70	70.94	69.34
9-10	69.84	70.85	70.89	69.85

Tabla 10: Porcentaje de agua. Muestreo 2

Profundidad (cm)	Estación I <sub>2</sub>	Estación II <sub>2</sub>	Estación III <sub>2</sub>	Estación IV <sub>2</sub>
0- 1	71.33	71.89	71.46	70.93
1- 2	70.94	71.76	71.86	70.94
2- 3	71.21	71.43	71.94	70.65
3- 4	71.42	71.84	71.64	70.38
4- 5	71.32	71.86	71.31	70.15
5- 6	71.15	71.63	70.84	70.43
6- 7	70.89	71.49	70.91	70.67
7- 8	70.76	71.87	70.63	70.16
8- 9	71.10	70.84	70.91	69.45
9-10	71.05	70.95	70.84	69.91

Tabla 11: Distribución de % H<sub>2</sub>O, % materia orgánica en sedimento y pH en agua intersticial. Muestreo 3.

Profundidad (cm)	% H <sub>2</sub> O	% materia orgánica	pH
1- 2	70.62	9.36	7.25
4- 6	69.15	9.84	7.19
6- 8	68.29	8.21	7.30
10-12	66.83	7.49	6.93
13-15	67.51	8.24	7.20
17-19	65.84	7.16	7.10
21-23	64.91	6.80	7.21
23-25	61.15	7.32	7.16
25-27	56.62	6.38	7.28
31-33	57.59	5.27	7.31
35-37	54.69	6.58	7.16
39-41	53.56	4.79	7.08
45-47	46.02	4.81	7.26
50-52	55.49	4.64	7.18
55-57	52.31	4.27	6.94
60-62	53.28	4.63	7.09
65-67	52.37	4.60	7.14

Tabla 12: Porcentaje de materia orgánica. Muestreo 1.

Profundidad Estación I; Estación II; Estación III; Estación IV;  
(cm)

0- 1	6.63	5.32	2.56	2.51
1- 2	5.51	5.41	2.90	1.97
2- 3	5.63	5.20	2.78	1.49
3- 4	6.08	4.48	2.47	1.74
4- 5	5.13	3.95	3.41	1.90
5- 6	5.38	4.72	3.33	2.05
6- 7	5.32	3.79	3.40	2.10
7- 8	5.56	3.47	3.68	2.15
8- 9	4.67	4.01	2.07	1.67
9-10	4.55	3.42	3.26	1.42

Tabla 13: Porcentaje de materia orgánica. Muestreo 2.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>2</sub>	Estación II <sub>2</sub>	Estación III <sub>2</sub>	Estación IV <sub>2</sub>
0- 1	6.22	4.52	2.59	2.35
1- 2	5.30	3.96	2.97	1.73
2- 3	5.42	3.78	2.09	1.46
3- 4	5.70	4.20	3.01	1.67
4- 5	4.78	4.40	2.98	1.42
5- 6	5.03	3.95	2.90	1.37
6- 7	4.71	3.98	2.04	1.48
7- 8	5.12	4.05	2.46	1.17
8- 9	4.95	3.42	2.01	1.27
9-10	4.18	3.60	1.67	1.05

Tabla 14: pH en agua intersticial de la columna de sedimento. Muestreo 1.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>1</sub>	Estación II <sub>1</sub>	Estación III <sub>1</sub>	Estación IV <sub>1</sub>
0- 1	6.91	7.15	7.21	7.15
1- 2	6.92	7.08	6.75	7.19
2- 3	7.10	7.10	6.92	6.97
3- 4	6.85	6.87	6.75	7.05
4- 5	7.05	6.81	6.95	6.93
5- 6	6.81	6.95	6.84	6.95
6- 7	6.87	6.91	6.69	6.63
7- 8	6.75	6.45	6.77	6.98
8- 9	6.83	6.75	6.75	6.96
9-10	6.70	6.73	6.70	6.88

Tabla 15: pH en agua intersticial de la columna de sedimento. Muestreo 2.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>2</sub>	Estación II <sub>2</sub>	Estación III <sub>2</sub>	Estación IV <sub>2</sub>
0- 1	7.45	7.36	7.51	7.43
1- 2	7.53	7.32	7.48	7.39
2- 3	7.57	7.39	7.50	7.44
3- 4	7.35	7.25	7.39	7.32
4- 5	7.19	7.27	7.43	7.35
5- 6	6.95	7.19	7.34	7.41
6- 7	6.90	6.96	7.35	7.38
7- 8	6.95	7.07	7.31	7.49
8- 9	7.11	6.91	7.25	7.52
9-10	6.91	6.97	7.28	7.61

Tabla 16: Concentración de  $S^{2-}$  en agua intersticial  
(mmoles/l). Muestreo 1.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>1</sub>	Estación II <sub>1</sub>	Estación III <sub>1</sub>	Estación IV <sub>1</sub>
0- 1	8.60	8.08	5.55	5.79
1- 2	8.90	7.58	5.79	5.64
2- 3	8.26	8.11	5.14	5.79
3- 4	9.05	8.35	6.00	6.02
4- 5	9.26	8.85	6.44	5.79
5- 6	10.14	9.88	6.70	6.17
6- 7	9.88	9.17	6.61	6.00
7- 8	10.61	10.38	7.02	6.32
8- 9	11.23	10.91	6.97	6.61
9-10	10.88	11.31	7.20	6.61

Tabla 17: Concentración de  $S^{2-}$  en agua intersticial  
(mmoles/l). Muestreo 2.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>2</sub>	Estación II <sub>2</sub>	Estación III <sub>2</sub>	Estación IV <sub>2</sub>
0- 1	6.05	3.88	-	-
1- 2	8.26	3.97	-	-
2- 3	7.52	2.47	2.76	2.55
3- 4	8.73	4.47	2.73	2.73
4- 5	7.91	5.50	3.38	2.67
5- 6	6.82	5.38	3.50	2.55
6- 7	8.23	5.61	3.23	2.79
7- 8	7.97	5.50	3.70	3.02
8- 9	7.94	6.70	3.55	3.38
9-10	8.67	8.20	3.85	3.32

Tabla 18: Concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en agua intersticial  
(mmoles/l). Muestreo 1.

Profundidad Estación I, Estación II, Estación III, Estación IV,  
(cm)

0- 1	16.04	15.52	24.47	25.20
1- 2	14.16	15.93	23.75	23.33
2- 3	15.20	15.20	22.81	22.60
3- 4	12.81	14.06	19.06	23.12
4- 5	12.29	13.64	22.70	21.66
5- 6	11.87	13.85	18.33	19.16
6- 7	9.79	14.30	16.45	18.43
7- 8	9.25	13.64	15.83	17.29
8- 9	9.58	13.02	15.20	17.60
9-10	9.27	12.18	15.20	16.04

Tabla 19: Concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en agua intersticial  
(mmoles/l). Muestreo 2.

Profundidad Estación I<sub>2</sub> Estación II<sub>2</sub> Estación III<sub>2</sub> Estación IV<sub>2</sub>  
(cm)

0- 1	4.00	4.32	4.94	4.57
1- 2	3.93	4.19	4.86	4.48
2- 3	3.92	4.05	4.82	4.53
3- 4	3.90	4.02	4.77	4.43
4- 5	3.82	3.96	4.82	4.36
5- 6	3.92	4.39	4.90	4.37
6- 7	3.84	4.08	4.81	4.33
7- 8	3.73	4.01	4.72	4.26
8- 9	3.43	3.92	4.66	4.32
9-10	3.41	4.03	4.67	4.28

Tabla 20: Concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en sedimentos  
( $\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}/\text{g. húmedo}$ ). Muestreo 1.

Profundidad (cm)	Estación I	Estación II	Estación III	Estación IV
0- 1	12.83	11.96	17.99	18.22
1- 2	10.88	12.85	18.13	17.45
2- 3	13.50	11.36	17.28	17.43
3- 4	9.51	10.65	14.88	17.51
4- 5	9.29	10.97	17.50	17.38
5- 6	8.65	11.37	13.88	14.03
6- 7	7.95	10.90	12.95	14.36
7- 8	6.83	10.66	12.50	12.94
8- 9	7.35	9.65	11.38	13.36
9-10	7.79	9.06	11.53	13.08

Tabla 21: Concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en sedimentos  
( $\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}/\text{g. húmedo}$ ). Muestreo 2.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>2</sub>	Estación II <sub>2</sub>	Estación III <sub>2</sub>	Estación IV <sub>2</sub>
0- 1	3.26	3.31	3.94	3.30
1- 2	3.01	3.47	3.60	3.47
2- 3	3.05	2.99	3.71	3.44
3- 4	3.18	3.01	3.79	3.61
4- 5	2.82	3.25	3.48	3.46
5- 6	2.83	4.02	3.65	3.26
6- 7	2.86	3.01	4.24	3.44
7- 8	3.98	2.99	3.79	3.14
8- 9	2.59	3.06	3.46	3.17
9-10	2.56	2.93	4.36	3.47

Tabla 22: Concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en sedimento  
 ( $\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}/\text{g. seco}$ ). Muestreo 1.

Profundidad Estación I, Estación II, Estación III, Estación IV,  
 (cm)

0- 1	5.34	3.66	2.87	1.93
1- 2	3.22	5.67	5.01	3.74
2- 3	9.53	2.42	4.37	5.38
3- 4	1.84	2.69	5.15	4.43
4- 5	2.30	4.74	5.38	7.40
5- 6	1.16	5.57	3.51	2.09
6- 7	3.65	2.96	4.78	4.87
7- 8	1.20	3.70	4.75	2.80
8- 9	2.15	1.80	2.47	3.47
9-10	4.33	1.78	2.99	6.19

Tabla 23: Concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en sedimento  
 ( $\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}/\text{g. seco}$ ). Muestreo 2.

Profundidad Estación I<sub>2</sub> Estación II<sub>2</sub> Estación III<sub>2</sub> Estación IV<sub>2</sub>  
 (cm)

0- 1	1.55	0.95	1.60	0.33
1- 2	0.86	1.79	0.67	1.11
2- 3	1.02	0.51	1.14	0.89
3- 4	1.52	0.65	1.50	1.72
4- 5	0.49	1.59	0.35	1.36
5- 6	0.30	3.15	0.73	0.67
6- 7	0.60	0.51	2.91	1.36
7- 8	1.25	0.61	1.62	0.54
8- 9	0.63	1.05	0.66	0.51
9-10	0.57	0.38	3.65	1.58

Tabla 24: Concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en sedimento. Muestreo 3.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at S-SO}_4^{2-}/\text{g}$ , húmedo
1- 2	12.91
4- 6	11.97
6- 8	11.35
10-12	11.97
13-15	9.47
17-19	7.70
21-23	7.98
23-25	7.20
25-27	6.77
31-33	6.25
35-37	6.56
39-41	5.93
45-47	5.70
50-52	4.68
55-57	5.40
60-62	4.37
65-67	4.16

Tabla 25: Concentración de sulfuros ( $S^{2-}$ ) en sedimento  
( $\mu\text{g-at } S^{2-}/\text{g. húmedo}$ ). Muestreo I.

Profundidad Estación I, Estación II, Estación III, Estación IV,  
(cm)

0- 1	6.66	7.29	4.10	4.47
1- 2	7.17	6.25	4.98	4.17
2- 3	6.46	6.66	4.31	4.72
3- 4	6.79	7.47	4.73	5.56
4- 5	7.79	6.89	5.98	4.99
5- 6	7.71	7.30	5.40	4.89
6- 7	7.85	7.52	5.00	4.51
7- 8	9.23	8.30	5.28	4.65
8- 9	9.30	9.12	5.79	5.31
9-10	9.96	9.19	6.60	5.83

Tabla 26: Concentración de sulfuros ( $S^{2-}$ ) en sedimento  
( $\mu\text{g-at } S^{2-}/\text{g}$ , húmedo). Muestreo 2.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>2</sub>	Estación II <sub>2</sub>	Estación III <sub>2</sub>	Estación IV <sub>2</sub>
0- 1	4.91	2.93	-	-
1- 2	7.37	3.17	-	-
2- 3	6.31	1.93	2.07	2.18
3- 4	6.81	3.36	1.99	2.28
4- 5	5.94	4.60	2.73	1.96
5- 6	5.23	4.81	2.75	1.99
6- 7	6.01	4.71	2.93	2.12
7- 8	6.39	4.46	2.96	2.28
8- 9	6.23	5.23	2.78	2.91
9-10	6.44	6.37	2.81	2.97

Tabla 27: Concentración de sulfuros ( $S^{2-}$ ) en sedimento  
 ( $\mu\text{g-at } S^{2-}/\text{g. h\ddot{u}medo}$ ). Muestreo 3.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at } S^{2-}/\text{g. h\ddot{u}medo}$
1- 2	5.68
4- 6	6.56
6- 8	9.06
10-12	7.15
13-15	9.68
17-19	8.75
21-23	10.81
23-25	9.32
25-27	12.00
31-33	10.46
35-37	10.84
39-41	12.15
45-47	13.37
50-52	12.81
55-57	12.50
60-62	13.60
65-67	13.40

Tabla 28: Concentración de sulfuros ( $S^{2-}$ ) en sedimento  
( $\mu\text{g-at } S^{2-}/\text{g. seco}$ ). Muestreo 1.

Profundidad (cm)	Estación I	Estación II	Estación III	Estación IV
0- 1	2.15	5.47	0.72	1.39
1- 2	3.13	3.14	3.11	0.76
2- 3	2.28	2.61	2.38	2.24
3- 4	1.52	1.17	1.78	4.48
4- 5	4.03	2.31	4.92	3.12
5- 6	2.05	1.28	2.35	1.90
6- 7	3.11	3.69	1.27	1.03
7- 8	6.02	3.46	1.21	0.75
8- 9	4.80	4.95	3.01	2.28
9-10	7.81	4.24	5.20	4.02

Tabla 29: Concentración de sulfuros ( $S^{2-}$ ) en sedimento  
( $\mu\text{g-at } S^{2-}/\text{g. seco}$ ). Muestreo 2.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>2</sub>	Estación II <sub>2</sub>	Estación III <sub>2</sub>	Estación IV <sub>2</sub>
0- 1	2.27	0.73	-	-
1- 2	5.29	1.33	-	-
2- 3	3.49	0.69	0.46	1.31
3- 4	2.33	0.77	0.27	1.23
4- 5	1.34	2.49	1.23	0.30
5- 6	1.52	3.50	1.00	0.68
6- 7	0.84	2.63	2.22	0.56
7- 8	2.72	2.05	1.23	0.55
8- 9	2.24	1.80	1.00	1.83
9-10	1.24	2.10	0.38	2.17

Tabla 30: Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 1.

ESTACION I<sub>1</sub>

Profundidad (cm)	% $\text{FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at Fe-FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$ / g. seco
0- 1	1.52	126.69	253.38
1- 2	1.63	135.52	271.05
2- 3	1.53	127.60	255.21
3- 4	1.74	145.28	290.56
4- 5	1.75	146.19	292.39
5- 6	1.72	143.36	286.72
6- 7	1.76	147.03	294.06
7- 8	1.73	144.36	288.72
8- 9	1.81	150.86	301.72
9-10	1.77	147.53	295.06

Tabla 31: Concentración de piritita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 1.

ESTACION II<sub>1</sub>

Profundidad (cm)	% $\text{FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at Fe-FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$ / g. seco
0- 1	0.89	74.27	148.54
1- 2	0.79	65.76	131.52
2- 3	0.88	73.01	146.03
3- 4	0.91	76.01	152.02
4- 5	0.90	75.26	150.53
5- 6	0.92	77.09	154.19
6- 7	0.93	77.84	155.69
7- 8	0.93	77.51	155.03
8- 9	0.94	78.59	157.19
9-10	0.92	76.34	152.68

Tabla 32: Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 1.

ESTACION III 1

Profundidad (cm)	% $\text{FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at Fe-FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$ / g. seco
0- 1	0.49	40.67	81.35
1- 2	0.49	41.17	82.35
2- 3	0.48	40.17	80.35
3- 4	0.50	41.50	83.01
4- 5	0.52	43.59	87.18
5- 6	0.51	42.25	84.50
6- 7	0.51	42.59	85.18
7- 8	0.53	44.00	88.00
8- 9	0.53	44.50	89.00
9-10	0.55	45.84	91.68

Tabla 33: Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 1.

ESTACION IV 1

Profundidad (cm)	% $\text{FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at Fe-FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$ / g. seco
0- 1	0.45	37.75	75.51
1- 2	0.46	37.92	75.84
2- 3	0.42	35.09	70.18
3- 4	0.44	36.92	73.84
4- 5	0.46	38.00	76.01
5- 6	0.47	39.00	78.00
6- 7	0.47	39.42	78.84
7- 8	0.48	39.84	79.68
8- 9	0.47	39.17	78.34
9-10	0.48	39.84	49.68

Tabla 34: Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 2.

ESTACION I <sub>2</sub>			
Profundidad (cm)	% $\text{FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at Fe-FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$ / g. seco
0- 1	1.28	107.02	214.04
1- 2	1.31	109.60	219.21
2- 3	1.25	104.18	208.37
3- 4	1.32	110.10	220.21
4- 5	1.32	110.02	220.04
5- 6	1.31	109.02	218.04
6- 7	1.36	113.02	226.04
7- 8	1.39	116.19	232.38
8- 9	1.45	121.02	242.05
9-10	1.38	114.69	229.38

Tabla 35: Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 2.

ESTACION II<sub>2</sub>

Profundidad (cm)	% $\text{FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at. Fe-FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$ / g. seco
0- 1	0.90	75.26	150.53
1- 2	0.91	76.01	152.03
2- 3	0.90	74.76	149.53
3- 4	0.94	78.01	156.03
4- 5	0.92	76.68	153.36
5- 6	0.97	80.85	161.70
6- 7	0.95	79.01	158.03
7- 8	1.00	83.35	166.70
8- 9	1.10	91.68	183.37
9-10	0.93	77.09	154.19

Tabla 36: Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 2.

ESTACION III<sub>2</sub>

Profundidad (cm)	% $\text{FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at Fe-FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at S}^{2-}$ - $\text{FeS}_2$ / g. seco
0- 1	0.43	36.17	72.34
1- 2	0.44	36.84	73.68
2- 3	0.45	37.50	75.01
3- 4	0.54	44.67	89.35
4- 5	0.57	47.34	94.68
5- 6	0.56	46.67	93.35
6- 7	0.54	44.67	89.35
7- 8	0.55	46.17	92.35
8- 9	0.56	46.59	93.18
9-10	0.57	47.25	94.51

Tabla 37: Concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento superficial. Muestreo 2.

ESTACION IV<sub>2</sub>

Profundidad (cm)	% $\text{FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at Fe-FeS}_2$ / g. seco	$\mu\text{g-at S}^{2-}\text{-FeS}_2$ / g. seco
0- 1	0.42	35.25	70.51
1- 2	0.43	35.67	71.34
2- 3	0.41	34.17	68.34
3- 4	0.42	35.00	70.01
4- 5	0.43	35.67	71.34
5- 6	0.43	35.84	71.68
6- 7	0.45	37.50	75.01
7- 8	0.44	36.50	73.01
8- 9	0.46	37.92	75.84
9-10	0.45	37.50	75.01

Tabla 38: Concentración de pirita (FeS<sub>2</sub>) en sedimento superficial. Muestreo 3.

Profundidad (cm)	% FeS <sub>2</sub> / g. seco	µg-at Fe-FeS <sub>2</sub> / g. seco	µg-at S-FeS <sub>2</sub> / g. seco	µg-at S <sup>2-</sup> -FeS <sub>2</sub> / g. húmedo
1- 2	0.84	70.01	140.03	41.14
4- 6	0.76	63.35	126.69	39.08
6- 8	0.89	74.18	148.36	47.05
10-12	1.10	91.69	183.37	60.82
13-15	1.04	86.68	173.37	56.33
17-19	1.18	98.35	196.71	67.19
21-23	1.24	103.35	206.71	72.53
23-25	1.17	97.52	195.04	75.77
25-27	1.10	91.69	183.37	79.55
31-33	1.07	89.19	178.37	75.65
35-37	1.15	97.85	191.71	86.86
39-41	1.15	97.85	191.71	89.03
45-47	1.20	100.02	200.04	107.98
50-52	1.22	101.69	203.38	90.52
55-57	1.16	96.69	193.37	92.22
60-62	1.38	115.02	230.05	106.10
65-67	1.37	114.19	228.38	108.78

Tabla 39: Comparación de la concentración de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en sedimento de El Verde, con otras regiones.

REGION	RANGO DE CONCENTRACION	TAMAÑO DE NUCLEO (cm)	AUTOR
Santa Barbara Basin, Calif.	0.96% - 1.67%	0-435	Kaplan, et al., (1963)
Newport Marsh Sed. Calif.	0.35% - 1.73%	0.65	Kaplan, et al., (1963)
Golfo de California	0.88% $\text{FeS}_2$	4-12 (L-42)	Berner, 1963
Connecticut Coast	1.61% - 1.98%	0-28 (BH-1)	Berner (1970b)
New England Salt Marsh	1.8% - 9.0%	0-30	Howarth y Teal (1979)
Laguna Costera El Verde	0.4% - 1.8%	0-70	Ortega (1983)

Tabla 40: Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 1. Estación I1.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at } S^{2-} - \text{FeS}_2 / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S^{2-} - \text{SO}_4^{2-} / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S - S^{2-} / \text{g. húmedo}$	$S_T \mu\text{g-at S} / \text{g. húmedo}$
0- 1	74.3	12.8	6.7	93.8
1- 2	81.0	10.9	7.2	99.1
2- 3	77.5	13.5	6.5	97.5
3- 4	86.2	9.5	6.8	102.5
4- 5	86.1	9.3	7.8	103.2
5- 6	85.6	8.6	7.7	101.9
6- 7	87.5	7.9	7.8	103.2
7- 8	86.8	6.8	9.2	102.8
8- 9	91.2	7.3	9.3	107.8
9-10	89.0	7.8	10.0	106.8

Tabla 41: Concentración de azufre total (S<sub>T</sub>) en la columna de sedimento. Muestreo 1. Estación II<sub>1</sub>.

Profundidad (cm)	μg-at S <sup>2-</sup> -FeS <sub>2</sub> / g. húmedo	μg-at S <sup>2-</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / g. húmedo	μg-at S-S <sup>2-</sup> / g. húmedo	S <sub>T</sub> μg-at S / g. húmedo
0- 1	42.0	12.0	7.3	61.3
1- 2	32.1	12.8	6.2	56.1
2- 3	43.1	11.4	6.7	61.2
3- 4	44.2	10.6	7.5	62.3
4- 5	43.4	11.0	6.9	61.3
5- 6	44.7	11.4	7.3	63.4
6- 7	45.2	10.9	7.5	63.2
7- 8	46.6	10.7	8.3	65.6
8- 9	47.5	9.6	9.1	66.2
9-10	46.0	9.1	9.2	64.3

Tabla 42: Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 1. Estación III<sub>1</sub>.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-FeS}_2 / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-SO}_4^{2-} / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S\text{-S}^{2-} / \text{g. húmedo}$	$S_T \mu\text{g-at } S / \text{g. húmedo}$
0- 1	23.4	18.0	4.1	45.5
1- 2	24.0	48.1	5.0	47.1
2- 3	22.9	17.3	4.3	44.5
3- 4	24.6	14.9	4.7	44.2
4- 5	25.3	17.5	6.0	48.8
5- 6	24.3	13.9	5.4	43.6
6- 7	24.8	12.9	5.0	42.8
7- 8	25.8	12.5	5.3	43.6
8- 9	25.9	11.4	5.8	43.1
9-10	27.6	11.5	6.6	45.7

Tabla 43: Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 1. Estación IV<sub>1</sub>.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-FeS}_2 / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-SO}_4^{2-} / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S\text{-S}^{2-} / \text{g. húmedo}$	$S_T \mu\text{g-at S} / \text{g. húmedo}$
0- 1	22.8	18.2	4.5	45.5
1- 2	22.5	17.4	4.2	44.1
2- 3	20.7	17.4	4.7	42.8
3- 4	22.2	17.5	5.6	45.3
4- 5	23.0	17.4	5.0	45.4
5- 6	24.0	14.0	4.9	42.9
6- 7	23.5	14.4	4.5	42.4
7- 8	24.2	12.9	4.6	41.7
8- 9	24.0	13.4	5.3	42.7
9-10	24.0	13.1	5.8	42.9

Tabla 44: Concentración de azufre ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 2, Estación I<sub>2</sub>.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-FeS}_2 / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-SO}_4^{2-} / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S\text{-S}^{2-} / \text{g. húmedo}$	$S_T \mu\text{g-at S} / \text{g. húmedo}$
0- 1	61.4	3.3	4.9	69.6
1- 2	67.7	3.0	7.4	78.1
2- 3	60.0	3.0	6.3	69.3
3- 4	62.9	3.2	6.8	72.9
4- 5	63.1	2.8	5.9	71.8
5- 6	62.9	2.8	5.2	71.9
6- 7	65.8	2.9	6.0	74.7
7- 8	67.9	3.0	6.4	77.3
8- 9	69.9	2.6	6.2	78.7
9-10	66.4	2.6	6.4	75.4

Tabla 45: Concentración de azufre ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 2, Estación II<sub>2</sub>.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at } S^{2-} - \text{FeS}_2 / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S^{2-} - \text{SO}_4^{2-} / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S - S^{2-} / \text{g. húmedo}$	$S_T \mu\text{g-at } S / \text{g. húmedo}$
0- 1	42.3	3.3	2.9	48.5
1- 2	42.9	3.5	3.2	49.6
2- 3	42.7	3.0	1.9	47.6
3- 4	43.9	3.0	3.4	50.3
4- 5	43.1	3.2	4.6	50.9
5- 6	45.9	4.0	4.8	54.7
6- 7	45.0	3.0	4.7	52.7
7- 8	46.9	3.0	4.5	54.4
8- 9	53.5	3.1	5.2	61.8
9-10	44.8	2.9	6.4	54.1

Tabla 46: Concentración de azufre ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 2. Estación III<sub>2</sub>.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-FeS}_2 / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-SO}_4^{2-} / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S\text{-S}^{2-} / \text{g. húmedo}$	$S_T \mu\text{g-at } S / \text{g. húmedo}$
0- 1	20.6	3.9	-	-
1- 2	20.7	3.6	-	-
2- 3	21.0	3.7	2.1	26.8
3- 4	25.3	3.8	2.0	31.1
4- 5	27.1	3.5	2.7	33.3
5- 6	27.2	3.6	2.7	33.5
6- 7	26.0	4.2	2.9	33.1
7- 8	27.1	3.8	3.0	33.9
8- 9	27.1	3.5	2.8	33.4
9-10	27.5	4.4	2.8	34.7

Tabla 47: Concentración de azufre ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 2. Estación IV<sub>2</sub>.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at S}^{2-}\text{-FeS}_2 / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at S}^{2-}\text{-SO}_4^{2-} / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at S-S}^{2-} / \text{g. húmedo}$	$S_T \mu\text{g-at S} / \text{g. húmedo}$
0- 1	20.8	3.3	-	-
1- 2	20.7	3.5	-	-
2- 3	20.0	3.4	2.2	25.6
3- 4	20.7	3.6	2.3	26.6
4- 5	21.3	3.5	2.0	26.8
5- 6	21.2	3.3	2.0	26.5
6- 7	22.0	3.4	2.1	27.5
7- 8	21.8	3.1	2.3	27.2
8- 9	23.2	3.2	2.9	29.3
9-10	22.6	3.5	3.0	29.1

Tabla 48: Concentración de azufre total ( $S_T$ ) en la columna de sedimento. Muestreo 3.

Profundidad (cm)	$\mu\text{g-at } S^{2-}\text{-FeS}_2 / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S\text{-SO}_4^{2-} / \text{g. húmedo}$	$\mu\text{g-at } S\text{-S}^{2-} / \text{g. húmedo}$	$S_T \mu\text{g-at } S^{2-} / \text{g. húmedo}$
1- 2	41.1	12.9	5.7	59.7
4- 6	39.0	12.0	6.5	57.5
6- 8	47.0	11.3	9.0	67.3
10-12	60.8	12.0	7.1	79.9
13-15	56.3	9.5	9.7	75.5
17-19	67.2	7.7	8.7	83.6
21-23	72.5	8.0	10.8	91.3
23-25	75.8	7.2	9.3	92.3
25-27	79.5	6.8	12.0	98.3
31-33	75.6	6.2	10.5	92.3
35-37	86.9	6.6	10.8	104.3
39-41	89.0	5.9	12.1	107.0
45-47	108.0	5.7	13.4	127.1
50-52	90.5	4.7	12.8	108.0
55-57	92.2	5.4	12.5	110.1
60-62	106.1	4.4	13.6	124.1
65-67	108.8	4.2	13.4	126.4

Tabla 49: Concentración de metales traza en sedimento  
( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sed. seco). Estación I.

Profundidad (cm)	Pb		Fe (%)		Mn		Cd		Cu		Zn		Ni	
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>												
0- 1	25.0	21.1	-	2.0	488.8	462.9	0.9	1.5	38.9	38.1	53.6	52.4	15.7	18.7
1- 2	23.9	24.6	2.1	2.3	438.4	416.7	1.0	1.3	34.5	40.3	51.2	51.1	18.5	20.6
2- 3	23.6	21.0	2.5	1.9	405.6	356.2	1.1	1.1	38.3	32.7	53.8	51.0	23.8	18.2
3- 4	23.2	23.7	2.7	2.3	436.3	410.54	1.0	1.1	34.1	34.2	53.4	52.1	23.9	20.2
4- 5	19.8	19.7	2.2	2.1	417.2	389.1	1.5	1.1	37.1	32.9	49.8	51.4	21.3	18.8
5- 6	26.5	24.4	2.3	2.1	477.7	413.4	0.9	1.1	45.1	29.7	51.1	52.9	24.4	19.2
6- 7	25.1	17.5	2.3	1.9	482.0	410.4	0.8	1.1	40.5	32.4	51.6	47.5	21.4	16.7
7- 8	21.7	19.0	2.3	1.7	511.6	394.2	0.9	1.2	33.9	27.0	50.4	46.14	20.19	16.5
8- 9	25.3	20.5	2.6	1.9	599.2	411.1	0.7	1.4	39.7	33.1	56.7	48.6	21.2	17.00
9-10	24.4	18.9	2.4	1.8	558.4	374.1	0.5	1.2	39.2	29.4	54.0	46.2	20.8	15.7

M<sub>1</sub> : Muestreo 1

M<sub>2</sub> : Muestreo 2

Tabla 50: Concentración de metales traza en sedimento  
( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sed. seco): Estación II.

Profundidad (cm)	Pb		Fe (%)		Mn		Cd		Cu		Zn		Ni	
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>												
0- 1	27.1	22.8	2.5	2.2	569.8	486.3	0.6	0.8	50.4	36.6	57.3	42.8	23.1	18.5
1- 2	29.7	16.5	2.5	1.4	539.5	400.8	0.7	0.8	51.1	35.3	36.6	44.7	22.3	15.0
2- 3	25.2	15.1	2.6	1.5	543.6	413.3	0.8	0.8	41.8	34.1	56.2	42.4	21.5	14.3
3- 4	20.9	17.7	2.2	1.4	518.5	381.7	0.7	0.9	44.1	32.6	54.2	42.2	19.6	14.0
4- 5	27.0	20.1	2.1	2.3	536.6	448.3	0.6	0.7	40.4	39.2	56.0	45.4	21.6	17.3
5- 6	28.1	20.7	2.7	2.6	510.1	508.1	0.7	0.9	38.1	47.0	55.7	51.4	20.3	18.6
6- 7	21.0	18.9	2.4	1.5	495.2	448.5	0.9	0.7	42.3	35.1	55.4	46.2	21.0	16.1
7- 8	23.8	14.4	2.4	1.5	471.6	437.3	0.7	1.0	39.7	30.6	52.6	42.6	19.4	15.3
8- 9	24.0	13.7	2.6	1.3	529.9	352.4	0.6	1.0	43.2	18.5	56.2	43.3	20.6	13.7
9-10	24.4	15.4	2.4	1.4	522.3	386.8	0.7	0.9	42.4	20.0	58.3	45.4	21.0	13.8

M<sub>1</sub>: Muestreo 1

M<sub>2</sub>: Muestreo 2

Tabla 51: Concentración de metales traza en sedimento  
( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  sed. seco). Estación III.

Profundidad (cm)	Pb		Fe(%)		Mn		Cd		Cu		Zn		Ni	
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>												
0- 1	25.0	26.8	1.7	1.6	428.0	460.3	0.7	1.1	47.8	52.9	42.5	52.8	13.7	18.1
1- 2	25.7	26.1	1.6	1.6	459.7	408.0	0.7	1.1	50.9	66.0	39.9	56.1	15.6	21.1
2- 3	25.1	24.9	1.9	1.8	496.9	392.4	0.8	0.9	52.1	75.5	44.4	55.7	15.5	19.8
3- 4	25.5	27.7	1.6	1.6	439.6	414.5	0.9	0.9	44.4	88.0	44.9	59.4	13.2	22.0
4- 5	24.7	28.9	1.7	1.6	448.4	378.7	0.8	0.8	45.4	67.3	39.3	60.1	14.1	20.0
5- 6	20.1	29.5	1.4	1.7	394.3	390.8	0.9	1.0	36.7	55.4	38.3	55.5	12.5	19.2
6- 7	23.6	26.4	1.5	1.8	420.0	378.3	0.8	0.9	38.3	59.0	38.0	52.7	12.9	19.8
7- 8	25.2	28.8	1.6	1.9	405.1	388.2	0.8	0.7	37.5	63.0	41.3	54.3	13.2	19.3
8- 9	24.4	26.5	1.8	1.9	468.6	380.0	0.9	0.8	42.4	56.3	39.1	51.3	15.2	16.7
9-10	20.9	30.1	1.6	1.7	441.1	398.3	1.0	0.5	38.6	53.3	38.0	52.4	14.4	17.1

M<sub>1</sub> = Muestreo 1

M<sub>2</sub> = Muestreo 2

Tabla 52: Concentración de metales traza en sedimento  
( $\mu\text{g-g}^{-1}$  sed. seco). Estación IV.

Profundidad (cm)	Pb		Fe (%)		Mn		Cd		Cu		Zn		Ni	
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>												
0- 1	20.9	14.4	1.4	1.5	244.3	-	1.0	0.8	33.1	25.7	38.7	35.6	11.8	13.0
1- 2	19.8	21.3	1.3	1.5	336.6	463.6	0.9	0.8	27.0	32.9	35.9	40.2	10.6	17.0
2- 3	21.0	17.5	1.4	1.6	343.6	376.4	0.8	0.7	26.3	26.8	36.8	41.5	13.7	14.6
3- 4	23.7	18.3	1.6	1.1	431.4	268.9	0.8	0.7	24.2	18.3	43.2	42.9	14.1	11.0
4- 5	19.8	16.4	1.5	1.2	401.0	263.7	0.6	0.8	16.7	15.2	37.8	40.5	12.6	9.9
5- 6	16.6	17.2	1.4	1.1	400.1	239.9	0.9	0.8	15.6	14.1	35.5	39.0	12.3	9.8
6- 7	15.5	15.5	1.6	1.4	429.5	283.6	0.9	0.5	17.3	18.2	37.1	35.3	13.3	11.9
7- 8	16.9	18.9	1.7	1.7	402.4	323.0	0.9	0.6	17.0	21.5	36.6	42.7	12.3	13.9
8- 9	15.7	20.4	1.4	1.8	381.6	349.7	0.9	0.5	15.7	20.4	35.9	42.0	12.7	14.0
9-10	12.8	18.0	1.2	1.9	329.3	365.0	0.9	0.5	13.6	22.1	31.6	44.2	10.9	15.5

M<sub>1</sub> = Muestreo 1

M<sub>2</sub> = Muestreo 2

Tabla 53: Concentración de sulfato ( $\text{g.l}^{-1}$ ).

MUESTREO 1				
ESTACION	I <sub>1</sub>	II <sub>1</sub>	III <sub>1</sub>	IV <sub>1</sub>
AGUA INTERSTICIAL	1.54	1.48	2.35	2.42
COLUMNA DE AGUA	2.09	2.18	2.30	2.40

MUESTREO 2				
ESTACION	I <sub>2</sub>	II <sub>2</sub>	III <sub>2</sub>	IV <sub>2</sub>
AGUA INTERSTICIAL	0.38	0.41	0.47	0.44
COLUMNA DE AGUA	0.32	0.32	0.30	0.29

Tabla 54:  $Fe \text{ pirita} / (Fe \text{ pirita} + Fe \text{ sedimento}) =$   
 $P =$  fracción del total de Fe convertido  
a pirita. Muestreo 1.

Profundidad (cm)	Estación I,	Estación II,	Estación III,	Estación IV,
0- 1	-	0.14	0.11	0.12
1- 2	0.26	0.12	0.12	0.14
2- 3	0.22	0.19	0.10	0.12
3- 4	0.23	0.16	0.12	0.11
4- 5	0.27	0.16	0.12	0.12
5- 6	0.25	0.13	0.14	0.13
6- 7	0.25	0.15	0.13	0.12
7- 8	0.25	0.15	0.13	0.11
8- 9	0.24	0.14	0.12	0.13
9-10	0.25	0.15	0.13	0.15

Tabla 55: Fe pirita/(Fe pirita + Fe sedimento)=  
P= fracción del total de Fe convertido  
a pirita. Muestreo 2.

Profundidad (cm)	Estación I <sub>2</sub>	Estación II <sub>2</sub>	Estación III <sub>2</sub>	Estación IV <sub>2</sub>
0- 1	0.23	0.16	0.11	0.11
1- 2	0.20	0.23	0.11	0.11
2- 3	0.23	0.21	0.10	0.10
3- 4	0.20	0.23	0.13	0.14
4- 5	0.22	0.15	0.14	0.14
5- 6	0.23	0.14	0.13	0.15
6- 7	0.25	0.22	0.12	0.13
7- 8	0.27	0.24	0.11	0.10
8- 9	0.26	0.27	0.12	0.10
9-10	0.26	0.23	0.13	0.09

Tabla 56: Grado de piritización de sedimentos costeros de Connecticut (Berner, 1970b).

Profundidad (cm)	P
Núcleo 1	
0- 2	0.10
2- 4	0.15
4- 6	0.20
6- 8	0.21
8-10	0.18
10-12	0.21
14-16	0.28
18-20	0.29
22-24	0.25
26-28	0.29
34-36	0.22
50-52	0.24
Núcleo 2	
0- 2	0.30
4- 6	0.35
7- 9	0.35
12-15	0.34
18-21	0.30
25-28	0.35

(a)  $P = (\% \text{ Fe en piritita} / \% \text{ Fe en piritita} + \% \text{ Fe soluble en HCl})$

Tabla 57: Valores de  $k_s$ ,  $C$ ,  $D$  y  $w$  comparados a los calculados en el presente estudio.

$k_s$	$C_0$	$D_s$	$w$	Lugar	Autor
$5.6 \times 10^{-9} \text{ seg}^{-1}$	$1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	$2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$	$5 \times 10^{-9} \text{ cm/seg}$	Somes Sound, Maine	Berner <i>et al.</i> , (1970c)
$1.8 \times 10^{-9} \text{ seg}^{-1}$	$1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	-	$3 \times 10^{-8} \text{ cm/seg}$	Long Island Sound, Connecticut.	Berner, (1970b)
$7.5 \times 10^{-11} \text{ seg}^{-1}$	$2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	$2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$	$5 \times 10^{-9} \text{ cm/seg}$	Santa Barbara Basin	Berner, (1972)
$4.56 \times 10^{-10} \text{ seg}^{-1}$	$3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	$8.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$	$2 \times 10^{-8} \text{ cm/seg}$	Laguna Costera Tropical El Verde.	Mee/Ortega (1983)

Tabla 58: Velocidad de formación de pirita, para el muestreo 3, a diferentes profundidades.

Profundidad (x= cm)	R <sub>pirita</sub> ( $\mu\text{M(S)}\text{cm}^{-3}\cdot\text{año}^{-1}$ )
0- 6 (real)	5.10
0- 6 (teórico)	1.89
10-20	1.42
20-30	1.11
30-40	0.88
40-50	0.69
50-60	0.54
60-70	0.43