

Grados de piritización en el Golfo de México en sedimentos influidos por los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta

Degrees of pyritization in the Gulf of Mexico in sediments influenced by the Coatzacoalcos and the Grijalva-Usumacinta rivers

Glicinia Ortiz-Zamora¹
Miguel Angel Huerta-Díaz^{2*}
David Alberto Salas-de-León¹
María Adela Monreal-Gómez¹

¹ Instituto de Ciencias del Mar y Limnología
Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito Exterior sin número, Ciudad Universitaria,
Apartado postal 70-305, Coyoacán
México, D.F., C.P. 04510

² Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, Baja California, C.P. 22800, México
*E-mail: mhuerta@uabc.mx

Recibido en mayo de 2002; aceptado en agosto de 2002

Resumen

Se midieron grados de piritización (DOP) por tres diferentes métodos en cuatro núcleos recolectados en el Golfo de México, cerca de la desembocadura de los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta. Los extractantes utilizados para la medición del Fe lábil necesario para los cálculos de DOP fueron HCl 1N, ditionita y oxalato, quedando demostrado que los dos primeros son equivalentes para medir DOP, al menos en este tipo de sedimentos. Los datos obtenidos en este trabajo sugieren que en los sedimentos deltáicos se pueden encontrar valores de DOP superiores a los medidos en la plataforma continental del Golfo de México. En especial, los sedimentos cercanos a las desembocaduras de los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta muestran valores superiores incluso a los medidos en el delta del Río Mississippi.

Palabras clave: grados de piritización, Río Coatzacoalcos, Río Grijalva-Usumacinta, Golfo de México, sedimentos.

Abstract

Degrees of pyritization (DOP) were measured by three different methods in four cores collected in the Gulf of Mexico, close to the outlet of the Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta rivers. The extractants used for measuring labile Fe, necessary for the calculation of DOP values, were HCl 1N, dithionite and oxalate, with the first two ones being equivalent for measuring DOP, at least in this type of sediments. The data obtained in this work suggest that in deltaic sediments it is possible to find DOP values higher than those measured in the continental shelf of the Gulf of Mexico, with the sediments closer to the outlets of the Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta rivers showing values that are even higher than those measured in the Mississippi River delta.

Key words: degrees of pyritization, Coatzacoalcos River, Grijalva-Usumacinta River, Gulf of Mexico, sediments.

Introducción

El Fe en los sedimentos marinos juega un papel importante dentro los ciclos biogeoquímicos de elementos tales como el carbono, azufre, fósforo y diversos elementos traza (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Burdige, 1993). De manera natural el Fe es un elemento muy abundante y con una gran actividad

Introduction

Iron in marine sediments plays an important role within the biogeochemical cycles of elements such as carbon, sulfur, phosphorous and several trace metals (Huerta-Díaz and Morse, 1992; Burdige, 1993). In nature, Fe is a very abundant element with a great diagenetic activity, due to its property of being

diagénética debido a la propiedad que tiene de ser estable como Fe(II) y Fe(III), dependiendo del estado redox del sistema. Es precisamente esta característica la que puede determinar si este elemento es removilizado para participar de nuevo en las reacciones diagénéticas tempranas, o es preservado en los sedimentos y eventualmente separado de estos procesos diagénéticos. Bajo condiciones óxicas, el Fe(III) estará asociado fundamentalmente a los oxihidróxidos de hierro y será reciclado a través de procesos de oxidación-reducción que generalmente ocurren relativamente cerca de la interfase sedimento-agua. Sin embargo, bajo condiciones reductoras y en presencia de suficiente materia orgánica y sulfato disuelto, el Fe(II) puede precipitar como pirita con el H₂S generado por la reducción del sulfato producida por la oxidación de la materia orgánica. La pirita generada en estas reacciones es termodinámicamente estable bajo condiciones reductoras y representa uno de los minerales autigénicos más importantes encontrados en los sedimentos marinos anóxico-sulfídicos (Berner, 1981). Una vez en forma de pirita, el Fe puede ser preservado en los sedimentos reducidos, especialmente si las tasas de sedimentación son elevadas. Estas condiciones generalmente pueden ser encontradas en las zonas de influencia de los deltas en los que los ríos pueden representar también un aporte importante de Fe a los sedimentos circundantes.

Sin embargo, no todo el Fe aportado o presente en los sedimentos es utilizado en las reacciones diagénéticas que eventualmente llevan a la formación de pirita (FeS₂). Generalmente se acepta que únicamente el llamado Fe *lábil* o *reactivo* es el que participa en estas reacciones, el cual generalmente incluye a óxidos y oxihidróxidos de hierro amorfo, posiblemente algunos óxidos de Fe cristalinos y sulfuros volátiles en ácido (AVS, por sus siglas en inglés) (Canfield, 1989), pero que excluye al Fe unido a los silicatos (Leventhal y Taylor, 1990). Sin embargo, todavía existe controversia en cuanto a la manera de medir este Fe lábil. Aunque generalmente se acepta que una digestión con HCl 1N es capaz de extraer la mayor parte de esta clase de hierro (e.g., Huerta-Díaz y Morse, 1990), también se ha encontrado que extracciones con ditionito de sodio pueden ser equivalentes a la digestión con HCl (Leventhal y Taylor, 1990; Raiswell *et al.*, 1994). Por otro lado, estudios hechos por Canfield (1989) indican que la formación de pirita se realiza preferencialmente a expensas de la transformación de Fe amorfo (ferrihidrita y lepidocrocita) en FeS₂, lo cual sugiere que este tipo de hierro pudiera ser equivalente al Fe lábil. Como una medida de la extensión de la transformación del Fe reactivo en pirita sedimentaria se desarrolló el término grado de piritización (DOP por sus siglas en inglés; Berner, 1970), definido como:

$$\text{DOP} = \left(\frac{\text{Fe-pirita}}{\text{Fe-pirita} + \text{Fe-lábil}} \right) \times 100 \quad (1)$$

en donde el término "Fe-lábil" se puede referir a cualquiera de los hierros mencionados anteriormente, dependiendo de cual sea la fracción operacional de Fe que se utilice en esta

stable as both Fe(II) and Fe(III), depending on the redox state of the system. It is precisely this characteristic the one that determines whether this element is remobilized to participate again in the reactions of early diagenesis or if it is preserved in the sediments and eventually separated from these diagenetic processes. Under oxic conditions Fe(III) will be mainly associated with iron oxihydroxides and will be recycled through oxidation-reduction processes that generally occur relatively near the sediment-water interface. However, under reducing conditions and in the presence of sufficient organic matter and dissolved sulfate, Fe(II) can precipitate as pyrite with the H₂S generated by sulfate reduction, produced in turn by the oxidation of organic matter. Pyrite generated by these reactions is thermodynamically stable under reducing conditions and represents one of the most important authigenic minerals found in anoxic-sulfidic marine sediments (Berner, 1981). As pyrite, Fe can be preserved in the reduced sediments, especially if sedimentation rates are high. These conditions generally can be found in the zones of influence of deltas in which rivers can also represent an important Fe supply to nearby sediments.

However, not all of the Fe supplied or present in sediments is used in the diagenetic reactions that eventually lead to pyrite formation (FeS₂). It is generally accepted that only the so-called *labile* or *reactive* Fe is the one that participates in these reactions, generally including amorphous iron oxides and oxihydroxides, possibly some crystalline Fe oxides and acid volatile sulfides (AVS) (Canfield, 1989), but exclude the Fe associated to silicates (Leventhal and Taylor, 1990). However, the disagreement regarding how to measure the labile Fe still exists. Although digestion with 1N HCl is generally accepted as a good method to extract most of this type of iron (i.e., Huerta-Díaz and Morse, 1990), extractions with sodium dithionite have also been found equivalent to HCl digestions (Leventhal and Taylor, 1990; Raiswell *et al.*, 1994). On the other hand, studies by Canfield (1989) indicate that pyrite is produced preferentially at the expense of amorphous Fe (ferrihydrite and lepidocrocite) which is transformed into FeS₂, suggesting that this type of iron could be equivalent to labile Fe. As a measure of the transformation extent of reactive Fe into sedimentary pyrite the term degree of pyritization (DOP; Berner, 1970) was developed, being defined as:

$$\text{DOP} = \left(\frac{\text{Fe-pyrite}}{\text{Fe-pyrite} + \text{Fe-labile}} \right) \times 100 \quad (1)$$

where the term "Fe-labile" can refer to any of the irons mentioned above, depending on which Fe operational fraction is used in the equation. The degrees of pyritization are important indicators of Fe reactivity towards sedimentary sulfur to establish if the sediment is limited by the availability of labile Fe, and to determine to which extent this labile Fe has been transferred to the pyrite reservoir. Considering that pyrite is stable under reducing conditions, DOP values represent a measure of the degree of preservation of labile iron in suboxic and anoxic sediments. The reactivity of iron in turn can exert an important

ecuación. Los grados de piritización son importantes como indicadores de la reactividad del Fe hacia el sulfuro sedimentario para establecer si el sedimento se encuentra limitado por la disponibilidad de Fe lábil, y para determinar hasta que punto el Fe-lábil ha sido transferido al reservorio pirítico. Considerando que la pirita es estable bajo condiciones reductoras, los valores de DOP representan una medida del grado de preservación del hierro lábil en sedimentos subóxicos y anóxicos. La reactividad del hierro, a su vez, puede ejercer un control importante sobre los niveles de sulfuro disuelto en el agua intersticial de los sedimentos, el cual se encuentra relacionado con los ciclos biogeoquímicos del C, O₂ y N. El principal objetivo de este estudio es investigar la importancia de los deltas en la producción y posible preservación del Fe en forma de pirita, a través del cálculo de sus respectivos grados de piritización. Estos cálculos se presentan tomando a los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta como ejemplos, utilizando tres diferentes métodos analíticos para la determinación del Fe-lábil con el objeto de dar una mejor perspectiva de la extensión de los grados de piritización en estos sedimentos marinos.

Zona de estudio

Los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta se encuentran localizados en la zona tropical de la región suroeste del Golfo de México (fig. 1). A partir de datos de la Comisión Nacional del Agua de México, para el Río Coatzacoalcos, el volumen en conjunto de las descargas contabilizadas se ha calculado en cerca de $15 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$, aunque en un ciclo de muestreo anual se han podido detectar variaciones importantes de $1,251 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en septiembre, $294 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en enero, $129 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en abril y $968 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en agosto. Para el caso del Río Grijalva-Usumacinta, la descarga de este sistema puede intensificarse de manera considerable durante la temporada de lluvias, variando desde $4,390 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en octubre hasta $770 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en mayo. Si bien los ríos Mississippi y Atchafalaya son responsables de la mayor parte del flujo de agua dulce al Golfo de México, las mayores descargas en la parte sur del Golfo provienen de los ríos Papaloapan, Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta, de los cuales este último representa el 30% del agua dulce de México (García, 1995). Los sistemas fluviales que drenan en la vertiente del Golfo de México, en Tabasco, aportan sedimentos terrígenos procedentes de la llanura costera y de la zona montañosa. Su influencia modifica la textura y composición química de los sedimentos y disminuye la salinidad y temperatura de las aguas marinas, con lo que se ocasionan importantes procesos frontogenéticos costeros (Czitrom-Baus *et al.*, 1986; Alatorre *et al.*, 1989; Monreal-Gómez *et al.*, 1992).

Materiales y métodos

Las muestras de sedimento fueron colectadas a bordo del Buque Oceanográfico Justo Sierra de la Universidad Nacional Autónoma de México, en abril de 2000 y 2001 (tabla 1),

control on the levels of dissolved sulfur in the pore water of sediments, which is related with the biogeochemical cycles of C, O₂ and N. The main objective of this study is to investigate the importance of the deltas in the production and possible preservation of Fe as pyrite, by estimating their respective DOPs. These estimates are presented taking the Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta rivers as examples, and using three different analytical methods for the determination of labile Fe aiming to provide a better perspective of the DOP extent in these marine sediments.

Study area

The Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta rivers are located in the tropical zone of the southwest region of the Gulf of Mexico (fig. 1). Using data from the Mexican Comisión Nacional del Agua, the combined volume of the measured Coatzacoalcos River runoff has been estimated in nearly $15 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ year}^{-1}$, although in an annual sampling cycle important variations have been detected of $1,251 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in September, $294 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in January, $129 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in April and $968 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in August. In the case of the Grijalva-Usumacinta River system, the discharge can considerably intensify during the rainy season from $4,390 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in October up to $770 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in May. Although the Mississippi and Atchafalaya rivers are responsible for most of the freshwater flow into the Gulf of Mexico, the largest discharges in its southern part come from the Papaloapan, Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta rivers, from which the latter represents 30% of Mexico's fresh water resource (García, 1995). The fluvial systems that drain into the Gulf of Mexico in Tabasco supply terrigenous sediments from the coastal plain and the mountains. Their influence modifies the texture and chemical composition of the sediments and lowers the salinity and temperature of the marine waters, generating important coastal frontogenetic processes (Czitrom-Baus *et al.*, 1986; Alatorre *et al.*, 1989; Monreal-Gómez *et al.*, 1992).

Materials and methods

The sediment samples were collected on board the Universidad Nacional Autónoma de México oceanographic vessel Justo Sierra in April 2000 and 2001 (table 1), during the PROMEBIO III and IV oceanographic cruises. The sediments (four cores in total, table 1 and fig. 1) were obtained with a stainless steel box-corer (40 × 40 cm of sampling area and 60 cm height), from which center the cores were collected by means of polycarbonate tubes (7.2 cm inner diameter and 60 cm length). Right after their collection, the cores were sectioned each centimeter, and each section was transferred to 50-mL centrifuge polypropylene tubes that were kept at -20°C until their analysis in the laboratory. There was not any H₂S odor detected when the cores were cut, which suggests extremely low concentrations of dissolved H₂S in the pore

durante los cruceros oceanográficos PROMEBIO III y IV. Los sedimentos (cuatro núcleos en total, tabla 1 y fig. 1) se obtuvieron con la ayuda de un nucleador de caja de acero inoxidable (40 × 40 cm de área de muestreo y 60 cm de altura), de cuyo centro se colectaron los núcleos por medio de tubos de policarbonato (7.2 cm de diámetro interior y 60 cm de longitud). Inmediatamente después de su recolección, los núcleos fueron seccionados cada centímetro y cada sección fue transferida a tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL de capacidad, los cuales fueron guardados a -20°C hasta su posterior análisis en el laboratorio. No se detectó olor a H₂S durante el seccionado de los núcleos, lo cual sugiere que las concentraciones de H₂S disueltas en el agua intersticial fueron sumamente bajas. Todo el material de laboratorio utilizado en los muestreos y análisis fue previamente lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado tres veces con agua destilada, y dejado durante 24 h en una solución de HCl al 5%. Una vez hecho lo anterior, el material fue enjuagado tres veces con agua grado Milli-Q y dejado semicerrado para su secado a temperatura ambiente.

Las muestras para la determinación de carbono orgánico fueron secadas a una temperatura de 80°C hasta obtener peso constante, molidas en un mortero de porcelana, y sometidas a una digestión en reflujo durante 1 h con HCl 6N para eliminar los carbonatos. Finalmente, el HCl se evaporó y las muestras fueron analizadas en un Analizador Elemental LECO Modelo CHNS-932. Los sulfuros volátiles en ácido (o AVS por sus siglas en inglés), también llamados monosulfuros de Fe (FeS), fueron medidos de acuerdo al método descrito por Morse y Cornwell (1987), pero modificado utilizando una trampa de 5% de acetato de zinc en acetato de sodio al 1.25%, para capturar el H₂S producido por la descomposición de los AVS. Como las concentraciones de esta fase mineral siempre estuvieron muy por debajo (< 0.050 μmol g⁻¹) de las medidas en las otras fracciones de Fe, no se discuten en detalle los resultados de estos análisis.

Para la obtención del Fe lábil y del asociado a la pirita se realizó una extracción secuencial la cual consistió, brevemente, en la digestión de 2.5 g de sedimento seco durante 16 h con 20 mL de HCl 1N (Fe-HCl; incluye carbonatos, óxidos de Fe y Mn, y monosulfuros de hierro), seguida de la eliminación de los aluminosilicatos (principalmente arcillas) con dos extracciones sucesivas (de 1 y 16 horas, respectivamente) con 30 mL de HF 10M (fracción silicatos), y finalmente la disolución del

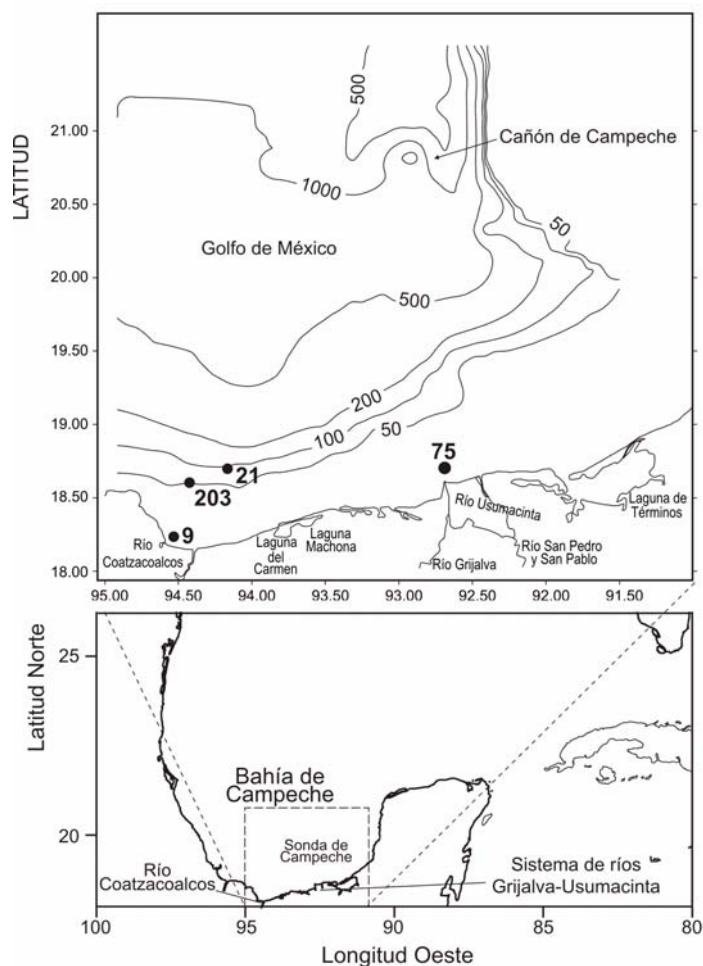


Figura 1. Localización del área de estudio y ubicación de las estaciones de muestreo.

Figure 1. Location of the study area and the sampling stations.

water. All the laboratory material used in the samples and the analysis was previously washed with phosphate-free soap, rinsed three times with distilled water and soaked in a 5% HCl solution, for 24 h. After this step, the material was rinsed three times with water grade Milli-Q and left semi-enclosed to dry at room temperature.

The samples for the organic carbon determination were dried at 80°C until obtaining a constant weight, grounded in a porcelain mortar and subjected to a reflux digestion with 6N

Tabla 1. Características de los núcleos sedimentarios recolectados en zonas adyacentes a los deltas de los ríos Coatzacoalcos (*) y Grijalva-Usumacinta (**).
Table 1. Characteristics of sedimentary cores collected in zones adjacent to the deltas of the Coatzacoalcos (*) and Grijalva-Usumacinta (**) rivers.

Estación	Fecha de toma de muestra	Latitud N	Longitud W	Longitud del núcleo (cm)	Profundidad del agua (m)
9*	19-Abril-2001	18.228	94.524	20	25
21*	13-Abril-2000	18.670	94.166	28	143
75**	25-Abril-2001	18.706	92.669	40	14
20**	20-Abril-2001	18.583	94.422	22	88

residuo resultante (fracción piritita) con 10 mL de HNO₃ concentrado durante una hora (Huerta-Díaz y Morse, 1990). La concentración de oxihidróxidos de Fe amorfos (Fe-oxa) fue determinada digiriendo el sedimento con oxalato de amonio disuelto en ácido oxálico (Canfield, 1989; con el volumen indicado por Chao y Zhou, 1983). Aunque durante el proceso de secado del sedimento los AVS son oxidados y transformados a óxidos de Fe amorfos (Canfield, 1989), para el caso particular de los sedimentos estudiados, que presentan concentraciones sumamente bajas de AVS, se consideró que el Fe-oxa representó esencialmente a los óxidos de Fe amorfos. Los óxidos de Fe totales (Fe-dit) fueron extraídos con una solución de citrato de sodio en bicarbonato de sodio a la cual se le agregó ditionito de sodio (Lord, 1982). Considerando que esta digestión extrae tanto al Fe amorfo como al Fe cristalino, la concentración del Fe-dit incluye también al Fe-oxa. Los resultados obtenidos con cada uno de los diferentes Fe lábiles fueron combinados para calcular sus respectivos DOPs de acuerdo a la ecuación (1). Los límites de detección para las fracciones HCl, piritita, oxalato y ditionito (0.0085, 0.0085, 0.081 y 0.041 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) fueron calculados como tres veces la desviación estándar del estándar menos concentrado (Bruland *et al.*, 1979). Todos los valores medidos de Fe estuvieron por arriba del límite de detección.

Resultados y discusión

La figura 2 muestra el resultado de graficar los valores de DOP calculados utilizando alternativamente al Fe-HCl, Fe-dit, y Fe-oxa como el Fe-lábil de la ecuación (1). Como se puede observar en esta figura, los grados de piritización para los núcleos cercanos al delta del Río Coatzacoalcos aumentaron conforme aumentó la profundidad del sedimento, independientemente del tipo de Fe-lábil utilizado para calcular

HCl for 1 h to eliminate carbonates. Finally, the HCl was evaporated and the samples analyzed in an Elemental Analyzer LECO Model CHNS-932. Acid volatile sulfides (AVS), also called Fe monosulfides (FeS), were measured according to the method described by Morse and Cornwell (1987), but modified using a trap of 5% zinc acetate in 1.25% sodium acetate to trap the H₂S produced by the decomposition of AVS. Given that the concentrations of this mineral phase were always under ($< 0.050 \mu\text{mol g}^{-1}$) those measured in the other Fe fractions, the results of these analyses are not discussed in detail.

To obtain the labile Fe and that associated to pyrite, a sequential extraction was performed which, briefly, consisted in the digestion of 2.5 g of dry sediment with 20 mL HCl 1N (Fe-HCl; includes carbonates, Fe and Mn oxides and iron monosulfides) for 16 h, followed by the elimination of aluminosilicates (mainly clays) by means of two successive extractions (1 and 16 hours, respectively) with 30 mL HF 10M (silicates fraction) and, finally, the dissolution of the resultant residue (pyrite fraction) with 10 mL of concentrated HNO₃ during one hour (Huerta-Díaz and Morse, 1990). The concentration of amorphous Fe oxihydroxides (Fe-oxa) was determined by digesting the sediment with ammonium oxalate dissolved in oxalic acid (Canfield, 1989; with the volume indicated by Chao and Zhou, 1983). Although during the drying of the sediment the AVS are oxidized and transformed to amorphous Fe oxides (Canfield, 1989), for the particular case of the sediments studied, which exhibited extremely low AVS concentrations, the Fe-oxa was considered to represent essentially amorphous Fe oxides. Total Fe oxides (Fe-dit) were extracted with a sodium citrate solution in sodium bicarbonate to which sodium dithionite was added (Lord, 1982). Assuming that this digestion extracts both the amorphous and the crystalline Fe, the Fe-dit concentration also includes Fe-oxa. The results obtained with each one of the different labile Fe were combined to calculate their respective DOPs according to

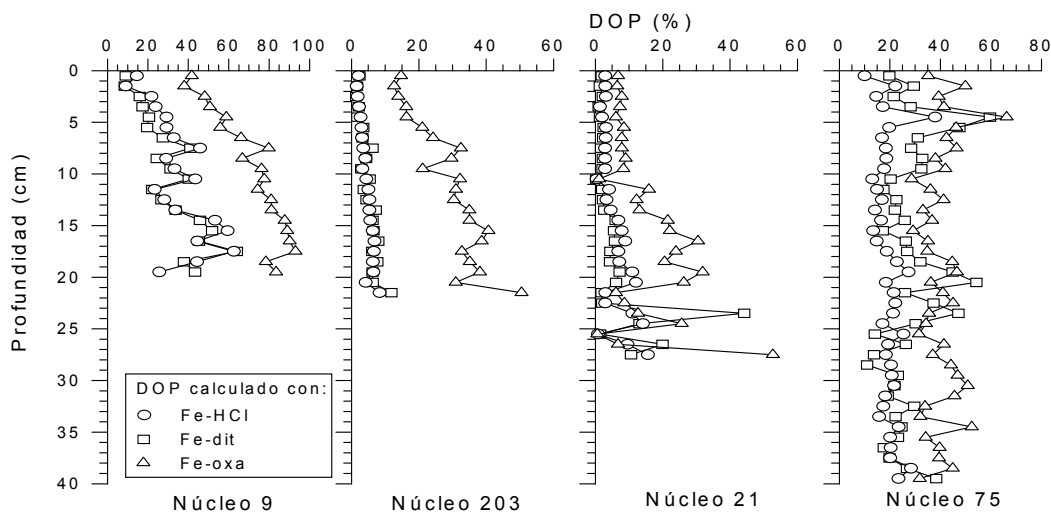


Figura 2. Grados de piritización (DOP) en función de la profundidad, calculados en base a diferentes fracciones de Fe lábil.
Figure 2. Degrees of pyritization (DOP) as a function of depth, calculated on base to different fractions of labile Fe.

los valores de DOP, a diferencia del Río Grijalva-Usumacinta, en el cual sus grados de piritización permanecieron esencialmente constantes con la profundidad ($19 \pm 5\%$ a $40 \pm 7\%$ dependiendo del Fe-lábil utilizado, tabla 2). La razón de aumento en los grados de piritización con la profundidad para sedimentos bajo la influencia del Río Coatzacoalcos, calculada con una simple regresión lineal, muestra incrementos que van de aproximadamente 0.27 ± 0.03 a $1.6 \pm 0.4\%$ DOP/cm de profundidad cuando se calculan con Fe-HCl, 0.34 ± 0.05 a $2.1 \pm 0.3\%$ DOP/cm cuando se calculan con Fe-dit, y 0.7 ± 0.2 a $2.6 \pm 0.3\%$ DOP/cm cuando se calculan con Fe-oxa (tabla 2). En general, los resultados mostrados en la tabla 2 indican que los mayores grados de piritización promedio se obtuvieron consistentemente en las estaciones 9 y 75, las más cercanas a las desembocaduras de los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta. Asimismo, se puede observar que los grados de piritización promedio calculados con Fe-oxa fueron invariablemente mayores a los calculados con los otros dos tipos de Fe-lábil (tabla 2), debido fundamentalmente a la mayor abundancia natural de Fe-HCl y Fe-dit en relación al Fe-oxa en sedimentos marinos. En el caso particular del Río Coatzacoalcos, se puede observar que en el núcleo más cercano a su desembocadura (núcleo 9) fue en el que los valores de DOP aumentaron más rápidamente con la profundidad (tabla 2).

La diferencia que se obtiene al utilizar Fe-HCl, Fe-dit o Fe-oxa en el cálculo de los valores de DOP se puede apreciar en la figura 3, en la que se incluyen todas las muestras analizadas. Se calcularon regresiones lineales para el caso mostrado en la figura 3a, las cuales muestran correlaciones significativas entre los valores de DOP calculados con Fe-HCl y los calculados con Fe-dit (ecuación 2), aún cuando la recta es forzada a pasar a través del origen (ecuación 3):

$$[\text{DOP} - \text{dit}] = (2.6 \pm 1.3) + (1.00 \pm 0.06)[\text{DOP} - \text{HCl}]; \quad (2)$$

$$r^2 = 0.71; P = 0.001; n = 110$$

$$[\text{DOP} - \text{dit}] = (1.10 \pm 0.04)[\text{DOP} - \text{HCl}]; \quad (3)$$

$$r^2 = 0.70; P = 0.001; n = 110$$

equation (1). The detection limits for HCl, pyrite, oxalate and dithionite fractions (0.0085 , 0.0085 , 0.081 and $0.041 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectively) were calculated as three times the standard deviation of the least concentrated standard (Bruland *et al.*, 1979). All the Fe values measured were above their detection limit.

Results and discussion

Figure 2 shows the result of plotting the DOP values calculated using alternatively Fe-HCl, Fe-dit and Fe-oxa as the labile Fe in equation (1). As observed in this figure, the DOPs of the cores obtained near the Coatzacoalcos River delta increased as the sediment depth increased, regardless the type of labile Fe used to calculate the DOP values. This was not the case for the Grijalva-Usumacinta River, where DOPs remained essentially constant with depth ($19 \pm 5\%$ to $40 \pm 7\%$ depending on the labile Fe used, table 2). The DOP increase rate with depth of sediments influenced by the Coatzacoalcos River, estimated with a simple linear regression, show increases from approximately 0.27 ± 0.03 to $1.6 \pm 0.4\%$ DOP/cm depth when they were calculated with Fe-HCl, 0.34 ± 0.05 to $2.1 \pm 0.3\%$ DOP/cm when calculated with Fe-dit, and 0.7 ± 0.2 to $2.6 \pm 0.3\%$ DOP/cm when calculated with Fe-oxa (table 2). In general, the results showed in table 2 indicate that the highest average DOPs were consistently obtained in stations 9 and 75, which were the closest ones to the outlets of the Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta rivers. Similarly, average DOPs calculated with Fe-oxa were invariably higher than those calculated with the other two types of labile Fe (table 2), mainly due to the natural higher abundance of Fe-HCl and Fe-dit in marine sediments in relation to Fe-oxa. In the particular case of the Coatzacoalcos River, it can be observed that the core in which DOP values increased faster with depth was the one closest to the outlet (core 9) (table 2).

The difference in the results obtained using Fe-HCl, Fe-dit or Fe-oxa in the estimation of the DOP values can be seen in figure 3, in which all the samples analyzed are included. Linear regressions were calculated for the case shown in figure 3a, showing significant correlations between the DOP values calculated with Fe-HCl and those calculated with Fe-dit

Tabla 2. Valores de DOP promedio y su cambio en función de la profundidad (\pm una desviación estándar, n = número de muestras), calculados alternativamente con el Fe-lábil extraído con ditionita (Fe-dit), HCl (Fe-HCl) y oxalato (Fe-oxa).

Table 2. Average DOP values and their change as a function of depth (\pm one standard deviation, n = number of samples), calculated alternatively with the labile Fe extracted with dithionite (Fe-dit), HCl (Fe-HCl) and oxalate (Fe-oxa).

Estación	DOP promedio (%) calculado con:			Razón de piritización (% DOP/cm de profundidad)		
	Fe-dit	Fe-HCl	Fe-oxa	Fe-dit	Fe-HCl	Fe-oxa
9 ($n = 20$)	31 ± 15	34 ± 14	71 ± 17	1.6 ± 0.4	2.1 ± 0.3	2.6 ± 0.3
21 ($n = 28$)	3.0 ± 8.7	4.7 ± 4.2	14 ± 11	0.33 ± 0.08	0.5 ± 0.2	0.7 ± 0.2
203 ($n = 22$)	5.0 ± 2.6	4.5 ± 1.9	29 ± 10	0.27 ± 0.03	0.34 ± 0.05	1.4 ± 0.2
75 ($n = 40$)	28 ± 11	19 ± 5	40 ± 7	0.11 ± 0.07	-0.2 ± 0.2	-0.08 ± 0.10

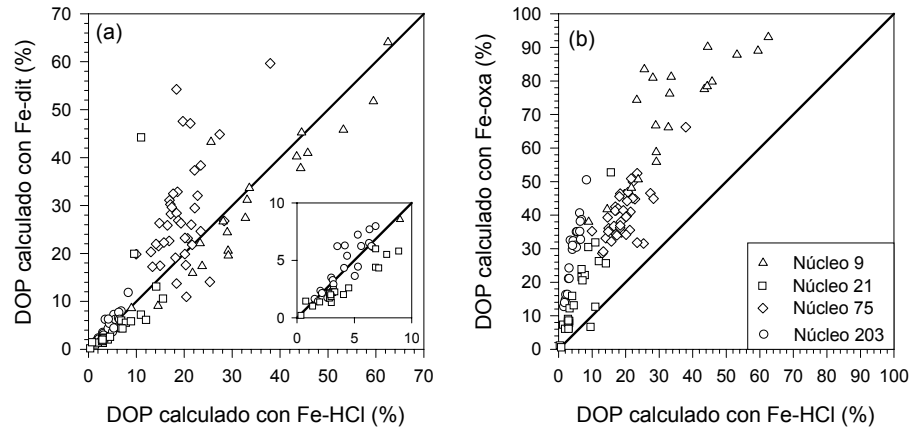


Figura 3. Comparación de valores de grados de piritización (DOP) obtenidos con (a) HCl 1N y ditionita, y (b) HCl 1N y oxalato. El inserto representa la misma figura, pero con la escala aumentada. La línea continua representa la relación 1:1.
Figure 3. Comparison between degrees of pyritization (DOP) obtained with (a) HCl 1N and dithionite and (b) HCl 1N and oxalate. The insert represents the same figure but with an expanded scale. The continuous line represents the 1:1 relation.

Es interesante observar que la pendiente obtenida en ambos casos se encuentra muy cercana a la unidad. También se puede advertir en la figura 3a que, para el núcleo 75 (Río Grijalva-Usumacinta), se obtienen valores de DOP más elevados al utilizar ditionita como Fe-lábil que al utilizar el Fe-HCl. En general, se ha encontrado que existe una buena correlación entre los valores de DOP obtenidos con Fe-HCl y con Fe-dit (e.g., Huerta-Díaz y Morse, 1990; Leventhal y Taylor, 1990), lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo. Las discordancias observadas para el caso del Río Grijalva-Usumacinta (estación 75), especialmente a valores elevados de DOP, pudieran ser debidas a la oxidación de la pirita por Fe^{3+} en presencia de concentraciones elevadas de Fe (Stumm y Morgan, 1981) durante la digestión con HCl. Coincidentemente, fue en esta estación en donde se detectaron las concentraciones más elevadas de Fe-oxa (tabla 3), las cuales, debido a su baja cristalinidad y alta reactividad, pudieran representar la fuente apropiada de Fe^{3+} necesaria para la oxidación de la pirita. Alternativamente, la discordancia pudiera haber sido ocasionada por una disolución incompleta de los óxidos de hierro cristalinos por el HCl (principalmente goetita y hematita; Raiswell *et al.*, 1994), aunque esta opción no parece ser la adecuada, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, la estación 75 es la que presentó las concentraciones

Tabla 3. Concentraciones promedio (en $\mu\text{mol g}^{-1}$) de diferentes fracciones de óxidos de hierro (\pm una desviación estándar) presentes en sedimentos del área de estudio.

Table 3. Average concentrations (in $\mu\text{mol g}^{-1}$) of different fractions of iron oxides (\pm one standard deviation) in sediments of the study area.

Estación	Fe-dit	Fe-oxa	Fe cristalino
75	118 ± 20	44 ± 6	74 ± 20
9	169 ± 47	21 ± 1	148 ± 47
21	136 ± 29	30 ± 19	107 ± 37
203	148 ± 30	15 ± 1	133 ± 29

(equation 2), even when the straight line is forced to pass through the origin (equation 3):

$$[\text{DOP} - \text{dit}] = (2.6 \pm 1.3) + (1.00 \pm 0.06)[\text{DOP} - \text{HCl}]; \quad (2)$$

$$r^2 = 0.71; P = 0.001; n = 110$$

$$[\text{DOP} - \text{dit}] = (1.10 \pm 0.04)[\text{DOP} - \text{HCl}]; \quad (3)$$

$$r^2 = 0.70; P = 0.001; n = 110$$

Remarkably, the slope obtained in both cases is very close to unity. It can also be observed in figure 3a that, for core 75 (Grijalva-Usumacinta River), the DOP values obtained are also noticeably higher when using dithionite as the labile Fe rather than when using Fe-HCl. In general, a good correlation has been found between the DOP values obtained with Fe-HCl and those obtained with Fe-dit (i.e., Huerta-Díaz and Morse, 1990; Leventhal and Taylor, 1990), which agrees with the results obtained in this work. The disagreements observed for the case of the Grijalva-Usumacinta River (station 75), especially at high DOPs, could be due to the oxidation of pyrite by Fe^{3+} in the presence of high Fe concentrations (Stumm and Morgan, 1981) during the digestion with HCl. Coincidentally, in this station was where the highest concentrations of Fe-oxa were detected (table 3) which, given their low crystallization and high reactivity, could represent the appropriate Fe^{3+} source required for the oxidation of pyrite. Alternatively, the discordance could have been driven by an incomplete dissolution of the crystalline iron oxides by HCl (mainly goethite and hematite; Raiswell *et al.*, 1994), however, this option does not seem suitable since according to the results obtained in this study station 75 showed the lowest concentrations of crystalline Fe (calculated as the difference between Fe-dit and Fe-oxa) of all the stations analyzed (table 3).

If Fe-oxa concentrations are used to calculate the DOP values (fig. 3b), significant correlations are also found with

de Fe cristalino (calculado como la diferencia entre Fe-dit y Fe-oxa) más bajas de todas las estaciones analizadas (tabla 3).

Si se utilizan las concentraciones de Fe-oxa para calcular los valores de DOP (fig. 3b), también se encuentran correlaciones significativas con respecto al DOP calculado con Fe-HCl (ecuación 4), aún cuando la recta es forzada a pasar a través del origen (ecuación 5):

$$[\text{DOP} - \text{oxa}] = (13.6 \pm 1.5) + (1.50 \pm 0.07)[\text{DOP} - \text{HCl}]; \quad (4)$$

$$r^2 = 0.79; P = 0.001; n = 110$$

$$[\text{DOP} - \text{oxa}] = (2.01 \pm 0.06)[\text{DOP} - \text{HCl}]; \quad (5)$$

$$r^2 = 0.64; P = 0.001; n = 110$$

Sin embargo, existe una clara desviación de la relación 1:1 con respecto al DOP calculado con Fe-HCl (fig. 3b), en donde prácticamente todos los valores obtenidos con Fe-oxa se encuentran por arriba de los obtenidos con Fe-HCl. Si se supone que la transformación de los oxihidróxidos de Fe a pirita se realiza preferentemente a expensas de los óxidos de Fe amorfos, dejando a los óxidos de hierro cristalinos esencialmente inalterados (Canfield, 1989), entonces la utilización de este tipo de hierro como Fe-lábil sería más adecuada, siempre y cuando no se presente agotamiento de los óxidos de hierro amorfos (como es el caso de esta área de estudio), ya que de lo contrario los óxidos de Fe cristalinos serían los utilizados en la formación de pirita.

La figura 4a presenta los tres diferentes grados de piritización promedio obtenidos en los cuatro núcleos analizados en este estudio, junto con los valores obtenidos por Huerta-Díaz y Morse (1992) para el delta del Mississippi en base a extracciones con HCl 1N (incluyendo la Bahía de Atchafalaya), y con ditionita y oxalato (en base a las extracciones efectuadas por Canfield, 1989). Como referencia adicional también se incluyen valores de DOP para la plataforma continental del Golfo de México calculados por Huerta-Díaz y Morse (1992). Como se puede apreciar en esta figura, los sedimentos deltáicos presentaron los valores más elevados, mientras que los sedimentos de la plataforma continental fueron los más bajos de la serie. Particularmente interesante es observar que las estaciones más cercanas a la desembocadura de los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta (núcleos 9 y 75, respectivamente) presentaron los valores más elevados de DOP, independientemente del Fe-lábil utilizado para calcular sus grados de piritización. Fuera del Golfo de México, la información existente sobre valores de DOP en deltas es escasa, excepto para los casos de los ríos Amazonas y St. Lawrence, cuyos grados de piritización (1–4% y 0.2–1.8%, respectivamente; Aller y Blair, 1996; Gagnon *et al.*, 1995) son bajos comparados con los obtenidos para los núcleos 9 y 75 (aunque similares a los obtenidos para los núcleos 203 y 21, fig. 4a). Asimismo, se puede observar que la presencia de estos valores se debe fundamentalmente a un enriquecimiento de pirita en los deltas mexicanos (fig. 4b) en relación a los otros sitios incluidos como referencia.

respect to DOP values calculated with Fe-HCl (equation 4) even when the straight line is forced to pass through the origin (equation 5):

$$[\text{DOP} - \text{oxa}] = (13.6 \pm 1.5) + (1.50 \pm 0.07)[\text{DOP} - \text{HCl}]; \quad (4)$$

$$r^2 = 0.79; P = 0.001; n = 110$$

$$[\text{DOP} - \text{oxa}] = (2.01 \pm 0.06)[\text{DOP} - \text{HCl}]; \quad (5)$$

$$r^2 = 0.64; P = 0.001; n = 110$$

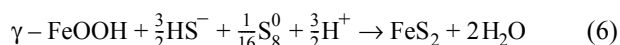
However, a clear deviation from the 1:1 ratio occurs with respect to the DOPs calculated with Fe-HCl (fig. 3b), where practically all the values obtained with Fe-oxa are above those found using Fe-HCl. Assuming that the transformation of Fe oxihydroxides into pyrite occurs preferably at the expense of amorphous Fe oxides, leaving crystalline iron oxides essentially unaltered (Canfield, 1989), then the use of this type of iron as labile Fe would be more adequate, provided no depletion of the amorphous iron oxides occurs (as is the case of this study area), since otherwise, crystalline Fe oxides would be the ones used in the formation of pyrite.

Figure 4 shows the three different average DOPs obtained in the four cores analyzed in this study, together with the values obtained by Huerta-Díaz and Morse (1992) for the Mississippi River delta based on extractions with HCl 1N (including the Atchafalaya Bay) and with dithionite and oxalate (based on the extractions carried out by Canfield, 1989). As an additional reference, DOP values for the continental shelf of the Gulf of Mexico calculated by Huerta-Díaz and Morse (1992) are also included. As can be appreciated in this figure, deltaic sediments had higher values, whereas the sediments from the continental shelf were the lowest ones of the series. It is particularly interesting to observe that the highest DOP values were obtained in the stations closer to the outlets of the Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta rivers (cores 9 and 75, respectively), regardless of the type of labile Fe used to calculate them. Outside of the Gulf of Mexico region, the information available concerning the DOP values in deltas is scarce, except for the cases of the Amazon and St. Lawrence rivers, whose degrees of pyritization (1–4% and 0.2–1.8%, respectively; Aller and Blair, 1996; Gagnon *et al.*, 1995) are low compared to those obtained for cores 9 and 75 (though similar to cores 203 and 21, fig. 4a). Similarly, it can be observed that the presence of these values is due mainly to a pyrite enrichment in the Mexican deltas (fig. 4b) with respect to the other sites included as references.

The limiting factors in the production of sedimentary pyrite are the concentrations of labile organic carbon, reactive Fe and dissolved sulfate (Berner, 1980). However, the pyrite enrichment observed in the Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta deltas can not be explained based on the differential concentrations of organic carbon, or on the iron extracted with HCl (i.e., reactive Fe), since none of these two parameters is too different from those measured in the Mississippi River

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

Otra posible explicación para el enriquecimiento observado en los deltas mexicanos podría ser hecha en base a un hipotético aporte de material orgánico más lábil o reactivo a estos sedimentos, proveniente de las descargas de los ríos Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta, el que a su vez podría propiciar una piritización más rápida del Fe-lábil. Morse y Wang (1997) demostraron, al menos a nivel de laboratorio, que la adición de materia orgánica fresca (plancton liofilizado) a un sistema conteniendo goetita (γ -FeOOH) causaba un incremento en su tasa de sulfidización. Dicho mecanismo puede ser ejemplificado con la siguiente reacción (Gagnon *et al.*, 1995):



El clima uniforme, el alto nivel del agua de las tierras (formación de pantanos), las aguas temporales salinas en la tierra, las tierras de alto contenido orgánico de grano fino, así como las tierras secas y arenosas en donde antes crecieron selvas, son propicias para que exista un aporte importante de material orgánico lábil a los sedimentos de los sistemas deltáicos tropicales de México, en contraste con el clima subtropical de la mayor parte de la cuenca del Río Mississippi que podría aportar material orgánico menos lábil (o tal vez menos abundante). Desafortunadamente, los datos existentes en la literatura y los obtenidos en este trabajo no permiten verificar esta hipótesis, por lo que las investigaciones futuras sobre grados de piritización en estos (y otros) deltas posiblemente deberían estar enfocadas en esta dirección. Independientemente de la explicación que se pueda tener para los valores elevados de DOP, nuestros datos sugieren que los sedimentos de las zonas deltáicas

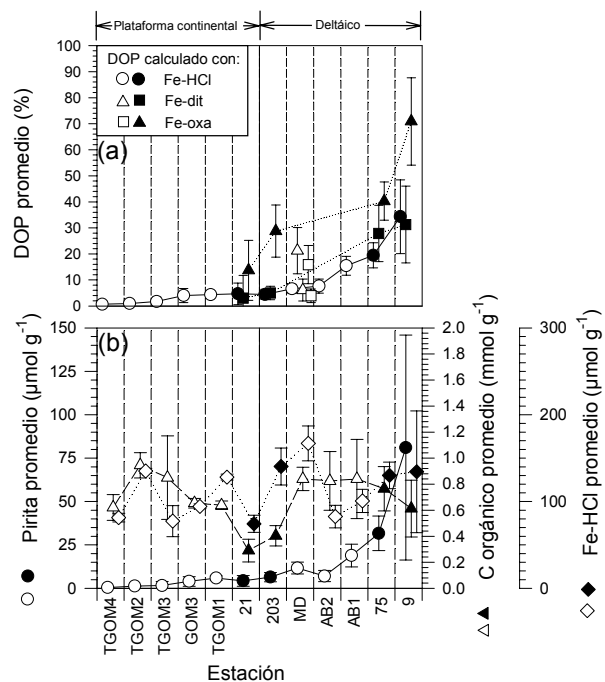


Figura 4. (a) Grados de piritización (DOP) promedio calculados en base a diferentes fracciones de Fe lábil y (b) valores promedio de pirita, carbono orgánico y Fe-HCl, en función de la estación analizada. Las estaciones TGOM y GOM corresponden a la plataforma continental del Golfo de México, mientras que las estaciones MD y AB corresponden a los ríos Mississippi y Atchafalaya, respectivamente. Los símbolos oscuros representan los valores obtenidos en este estudio, mientras que los blancos representan datos tomados de Huerta-Díaz y Morse (1992), excepto los valores de DOP calculados con ditionita y oxalato para la estación MD, que fueron tomados de Canfield (1989).

Figure 4. (a) Average degrees of pyritization (DOP) calculated on base to different fractions of labile Fe and (b) average values of pyrite, organic carbon and Fe-HCl, as a function of the station analyzed. The stations TGOM and GOM belong to the Gulf of Mexico continental shelf, while stations MD and AB belong to the Mississippi and Atchafalaya rivers, respectively. Filled signs represent the values obtained in this study while empty ones represent data from Huerta-Díaz and Morse (1992), except for the DOP values calculated with dithionite and oxalate for the station MD, that were taken from Canfield (1989).

delta (Atchafalaya Bay included) or even to the sediments of the continental shelf of the Gulf of Mexico, as can be observed in figure 4b. On the other hand, the dissolved sulfate levels in the sediments of the Mississippi River delta are too high to be limiting, since Canfield (1989) measured concentrations of about 22mM at 35 cm depth. Although some areas of the Coatzacoalcos River delta are known to receive important amounts of sediments from the dredging activities of the Pajaritos inner harbor, an important part of which could be reduced and therefore, contain large amounts of pyrite, this explanation does not seem to be reasonable since the DOPs for the Grijalva-Usumacinta River delta are also high in relation to those of the Mississippi River, despite the fact that sediments from dredging activities are not deposited here.

A hypothetical supply of more labile or reactive organic material to these sediments, coming from the Coatzacoalcos and Grijalva-Usumacinta river discharges, could be another possible explanation for the enrichment observed in the

tropicales pudieran ser regiones importantes de preservación de S y Fe en forma de pirita. Esta conclusión se encuentra apoyada por los resultados obtenidos de calcular valores de DOP utilizando tres diferentes fracciones operacionales de Fe-lábil.

De la misma manera, se puede señalar que los grados de pirritización para sedimentos con concentraciones detectables de Fe amorfo y cristalino pueden ser calculados utilizando alternativamente el Fe extraído con HCl 1N o con ditionito, ya que, de acuerdo a nuestros resultados, ambas medidas son equivalentes. Sin embargo, es posible que los valores de DOP calculados con Fe-oxa sean más representativos del hierro que es transformado a pirita durante los procesos de diagénesis temprana, al menos en sedimentos con concentraciones elevadas de Fe cristalino.

Agradecimientos

Los autores agradecen a dos revisores anónimos sus comentarios que mejoraron sustancialmente el contenido de este trabajo, así como a Arturo Siqueiros Valencia por su gran ayuda prestada en el laboratorio. Esta investigación fue financiada por CONACYT, proyecto G-27777 B (Procesos Océánicos y Mecanismos de Producción Biológica en el Sur del Golfo de México).

Referencias

- Alatorre, M.A., Ruiz, F. y Salas-de-León, D. (1989). Efectos del paso de frentes atmosféricos, sobre la Bahía de Campeche. 186–193pp. En: J. González, F. Medina, M. Romo y M. Martínez (eds.), Memorias Reunión de la Unión Geofísica Mexicana, UGM, México, D.F., pp. 186–193.
- Aller, R.C. and Blair, N.E. (1996). Sulfur diagenesis and burial in the Amazon shelf – Major control by physical sedimentation processes. *Geo-Mar. Lett.*, 16: 3–10.
- Berner, R.A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *Amer. J. Sci.*, 268: 1–23.
- Berner, R.A. (1980). Early Diagenesis. A Theoretical Approach. Princeton Series in Geochemistry, Princeton University Press, 241 pp.
- Berner, R.A. (1981). Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. *Fortsch. Miner.*, 59: 117–135.
- Burdige, D.J. (1993). The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth Sci. Rev.*, 35: 249–284.
- Bruland, K.W., Franks, R.P., Knauer, G.A. and Martin, J.H. (1979). Sampling and analytical methods for the nanogram per liter determination of copper, cadmium, zinc and nickel in seawater. *Anal. Chim. Acta*, 105: 233–241.
- Canfield, D.E. (1989). Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 619–632.
- Chao, T.T. and Zhou, L. (1983). Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 225–232.
- Czitrom-Baus, S.P., Ruiz, F., Alatorre-Mendieta, M.A. and Padilla-Pilotze, A.R. (1986). Preliminary study of a front in the Bay of Mexican deltas, which in turn could promote a faster pyritization of the labile Fe. Morse and Wang (1997) demonstrated, at least at the laboratory level, that adding fresh organic matter (lyophilized plankton) to a system containing goethite (γ -FeOOH) may lead to an increase in its sulfidization rate. Such mechanism could be exemplified with the following reaction (Gagnon *et al.*, 1995):
- $$\gamma\text{-FeOOH} + \frac{3}{2}\text{HS}^- + \frac{1}{16}\text{S}_8^0 + \frac{3}{2}\text{H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (6)$$
- The uniform climate, the high water level of the land (formation of swamps), the seasonal saline waters in land, the fine-grained soils with high organic matter content, as well as the dry and sandy soils where rainforests used to grow, are likely to be an important organic matter supply to the sediments of the tropical deltaic systems of Mexico, which contrasts with the subtropical climate of most of the Mississippi River basin that could supply less labile (or perhaps less abundant) organic matter. Unfortunately, the literature data and those obtained in this work do not allow us to verify this hypothesis, therefore future investigations about the degrees of pyritization in these (and other) deltas should possibly be focused in this direction. Regardless any available explanation for the high DOP levels, our data suggest that sediments in the tropical deltaic zones could be important preservation regions of S and Fe as pyrite. This conclusion is supported by the results obtained from DOP values calculated using three different operational fractions of labile Fe.
- Similarly, it can be pointed out that the degrees of pyritization for sediments with detectable concentrations of amorphous and crystalline Fe can be calculated using alternatively Fe extracted with HCl 1N or with dithionite, since, according to our results, both measures are equivalent. However, it is likely that DOP values calculated with Fe-oxa are more representative of iron transformed into pyrite during the processes of early diagenesis, at least in sediments with high crystalline Fe concentrations.

Acknowledgements

The authors thank the comments by two anonymous reviewers that substantially improved the content of this work as well as to Arturo Siqueiros Valencia for his invaluable help in the laboratory. This research was financed by CONACYT, project G-27777 B (Oceanic Processes and Biological Production Mechanisms in the South of the Gulf of Mexico).

English translation by Adrián R. López-González.

Campeche, México. En: J.C.J. Nihoul (ed.), Marine Interfaces Ecohydrodynamics. Elsevier Oceanography Series, vol. 42, pp. 301–311.

Gagnon, C., Mucci, A. and Pelletier, E. (1995). Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine

- sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 2663–2675.
- García, E. (1995). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Koeppen para adaptarlo a las condiciones de la República Mexicana, 3ra. ed., Instituto de Geografía, UNAM, México, pp. 42.
- Huerta-Díaz, M.A. and Morse, J.W. (1990). A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29: 119–144.
- Huerta-Díaz, M.A. and Morse, J.W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2681–2702.
- Leventhal, J. and Taylor, C. (1990). Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 2621–2625.
- Lord, C.J., III (1982). A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *J. Sediment. Petrol.*, 52: 664–666.
- Monreal-Gómez, M.A., Salas-de-León, D.A. Padilla-Pilotze, A.R. y Alatorre, M.A. (1992). Hidrografía y estimación de corrientes de densidad en el Sur de la Bahía de Campeche, *Ciencias Marinas*, 18: 115–133.
- Morse, J.W. and Cornwell, J.C. (1987). Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Mar. Chem.*, 22: 55–69.
- Morse, J.W. and Wang, Q. (1997). Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments: II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Mar. Chem.*, 57: 187–193.
- Ortiz-Zamora, G. (2000). Análisis de la contaminación en sedimentos y bentos en el bajo Río Coatzacoalcos, Veracruz. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM. México.
- Raiswell, R., Canfield, D.E. and Berner, R.A. (1994). A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chem. Geol.*, 111: 101–110.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry*. John Wiley, New York, 780 pp.