

## SILICE DISUELTO EN LA COLUMNA DE AGUA Y EN LAS AGUAS INTERSTICIALES DE UNA LAGUNA COSTERA

por

María de Jesús Green Ruiz  
Serge Caschetto y  
Saúl Álvarez Borrego

Centro de Investigación Científica y de  
Educación Superior de Ensenada, B.C.  
Espinoza No. 843  
Ensenada, Baja California. México

GREEN RUIZ, Ma. de J., S. Caschetto y S. Álvarez Borrego, 1983. Sílice disuelto en la columna de agua y en las aguas intersticiales de una laguna costera. *Ciencias Marinas*, 9(2): 51-74.

### RESUMEN

El 7 de julio, 19 y 30 de octubre y 12 de diciembre de 1981, se tomaron muestras de sedimento y de la columna de agua de una localidad cercana a la boca del Estero de Punta Banda, Ensenada, B. C. En el agua intersticial del sedimento y en las muestras de la columna de agua se midieron la concentración de sílice ( $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ ) y la salinidad ( $\text{S } \text{o}/\text{o}$ ) con el objeto de estudiar su variación con el tiempo y el flujo de  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  en la interfase columna de agua-sedimento. El muestreo, tanto de la columna de agua como del sedimento, se realizó por buceo. Para el sedimento se utilizó un nucleador diseñado especialmente para minimizar la perturbación. La  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  fue un orden de magnitud mayor en el agua intersticial del sedimento que en la de la columna. La  $\text{S } \text{o}/\text{o}$  del sedimento superficial fue similar a la del agua de la columna, pero disminuyó en general con la profundidad del sedimento. La  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  del agua intersticial también presentó una tendencia general a disminuir con la profundidad. Este tipo de tendencia ha sido encontrada por otros autores en sedimentos de estuarios. No hay explicación clara todavía para este tipo de fenómeno. El flujo de  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  fue del sedimento a la columna de agua con un rango de  $3.5$  a  $8.3 \times 10^{-7} \mu\text{moles cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ . Esto es similar al flujo de  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  en fondos oceánicos profundos.

### ABSTRACT

On July 7th, October 19th and 30th, and December 12th, 1981, we took sediment and water samples from a location near the mouth of Estero de Punta Banda, a coastal lagoon near Ensenada, Baja California, México. We measured silica concentration ( $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ ) and salinity ( $\text{S } \text{o}/\text{o}$ ) in interstitial water and samples from the water column, to study their variation with time and the  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  flux at the water column-sediment interphase. Sampling was done manually by divers. A core sampler, specially designed to minimized perturbation, was used.  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  in the interstitial water was an order of magnitude greater than in the water column.  $\text{S } \text{o}/\text{o}$  in the sediment near the interphase was similar to that of the water column, but it had a general tendency to decrease with sediment depth.  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  of the interstitial water also showed a general tendency to decrease with sediment depth. This behavior has been observed by other authors in sediments of estuaries. There is no satisfactory explanation yet for this kind of behavior. Fluxes of  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  were from the sediment to the water column with a range of  $3.5$  to  $8.3 \times 10^{-7} \mu\text{moles cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ . This is similar to the average  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  flux in deep ocean bottoms.

## INTRODUCCION

Hasta ahora casi no ha habido interés en el estudio de las propiedades físicas y químicas de las aguas intersticiales de lagunas costeras de México. Arenas y De La Lanza (1981) estudiaron el efecto del resecamiento y agrietamiento de los sedimentos en la disponibilidad de fosfatos en la laguna de Caimanero, Sinaloa. El estudio de las aguas intersticiales es importante para el entendimiento de la compleja actividad química que ocurre en los sedimentos, y de los ciclos biogeoquímicos de los elementos dentro de un cuerpo de agua protegido (Presley y Trefréy, 1980). También a nivel mundial han sido pocas las investigaciones que se han realizado sobre aguas intersticiales de sedimentos de lagunas costeras. Las investigaciones realizadas se han enfocado a estudios de la liberación de amoníaco y en menor grado sobre fosfatos (Allen, Mandelli y Zimmermann, 1981). En estos estudios se muestran evidencias de regeneración de nutrientes que permite un aporte de los mismos a la columna de agua. Los flujos de sustancias disueltas, a través de la interfase columna de agua-sedimento, son proporcionales a los gradientes de concentración en la interfase. Los procesos que pueden controlar estos flujos son la difusión molecular y turbulenta, la advección y la bioturbación de los sedimentos. La medición de estos flujos es esencial para entender cuantitativamente el papel de las aguas intersticiales en el ciclo de los componentes de agua de mar (Allen *et. al.*, 1981).

El objeto del presente trabajo fue el desarrollar una metodología apropiada para el muestreo y análisis de sedimentos superficiales de lagunas costeras. El objetivo principal fue el análisis de aguas intersticiales para medir la concentración de sílice disuelto ( $[SiO_2(aq)]$ ) y salinidad. Esto se aplicó a una localización del Estero de Punta Banda, B. C., e incluyó mediciones en la columna de agua para estimar flujos de sílice en la interfase. Para ésto se midieron las propiedades mencionadas, en el sentido vertical, cada centímetro en el sedimento y cada medio metro en la columna de agua. La salinidad se midió para estimar el efecto de procesos físicos en la concentración de sílice. Para el

cálculo de los flujos se asumió homogeneidad en el sentido horizontal y se utilizó un modelo de difusión vertical. Nuestros resultados muestran un flujo de sílice del sedimento hacia la columna de agua del orden de  $5 \times 10^{-7} \mu\text{moles cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$ . Esto es sólo una primera aproximación a la realidad ya que la salinidad muestra gradientes horizontales y advección vertical del fluido intersticial que no fueron tomados en cuenta para los cálculos.

## AREA DE ESTUDIOS

El Estero de Punta Banda, Ensenada, B. C., es una laguna costera situada en el suroeste de la Bahía de Todos Santos, que a su vez se localiza en el noroeste de la península

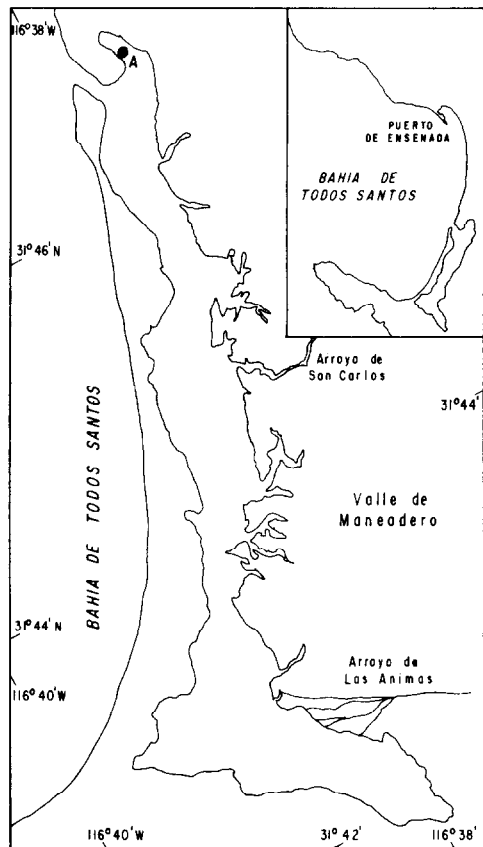


FIGURA 1. Localización de la zona de muestreo en el estero de Punta Banda (o A).

de Baja California. Tiene una longitud aproximada de 7.5 km, con una abertura permanente en su extremo norte (Fig. 1). Es una cuenca de evaporación sin aporte continuo superficial de agua dulce. Sin embargo, con las lluvias de invierno puede haber un aporte considerable de dos arroyos, uno que desemboca cerca de la mitad y otro en el extremo interno. En invierno de 1980 hubo un aporte considerable de sedimentos que cambió la fisiografía de la boca. En la última década ha habido una serie de estudios sobre la hidrología del estero (Millán Núñez, Ortiz Cortez y Alvarez Borrego, 1981; Alvarez Borrego y Alvarez Borrego, 1982; y otros autores citados por ellos). En general, en todo el año existen gradientes horizontales de salinidad y temperatura con valores aumentando hacia el interior del estero. Lo mismo ocurre con los valores de concentración de nutrientes, y entre ellos el  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ . En primavera y verano el estero es influenciado por las aguas de surgencias de la zona oceánica adyacente, presentando altos valores de productividad orgánica primaria y alta abundancia de diatomeas, con valores de hasta  $750 \times 10^3$  células  $\text{litro}^{-1}$  (Millán Núñez *et al.*, 1981). En mareas vivas el rango es de 2 m (Pritchard, De La Paz, Cabrera Muro, Farreras Sanz y Morales, 1978).

## MÉTODOS

### Métodos de muestreo y análisis

La localización del muestreo se presenta en la figura 1. La profundidad de la columna de agua fue entre 4.8 y 6 m, en función de la marea en el momento de muestreo. Los muestreos se realizaron el 7 de julio, 19 de octubre, 30 de octubre y 12 de diciembre de 1981. Se tomaron 4 núcleos en julio y 3 en cada uno de los demás muestreos. El lugar de muestreo presentó un sedimento lodoso libre de flora. La distancia entre los núcleos muestreados fue de 5 a 8 m. El sedimento de esta localidad tenía un poco más de un año de haberse depositado.

El trabajo se realizó en forma manual, mediante buceo. Las muestras de la columna de agua fueron tomadas con jeringas de polipropileno de 50 ml, cada 0.5 m desde el fondo hasta la superficie, tomándose

se dos muestras del fondo. Las profundidades de muestreo se determinaron mediante un cabo marcado cada 0.5 m, sujeto por un peso al fondo y con una boya en la superficie. En la embarcación las muestras se vaciaban en botellas de polipropileno de 60 ml pasando por un filtro de membrana de  $0.45 \mu\text{m}$  y se colocaban a  $\sim 5^\circ\text{C}$  en la obscuridad. En las muestras de julio solamente se determinó  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ . Las muestras de sedimento se obtuvieron con nucleadores contruidos con cilindros de acrílico transparente (Fig. 2). Los núcleos se muestreaban colocando un disco de plástico (H, Fig. 2) sobre la superficie del sedimento para minimizar la perturbación al momento de clavar el nucleador. El nucleador se colocaba con el tapón principal (B) cerrado y sin los taponés laterales (A) para permitir la evacuación del agua, y se clavaba manualmente hasta encontrar una resistencia tal que se tenía que golpear con una barra metálica. Al sacar el nucleador, rápidamente se le ponía el tapón de fondo (I) sin empujar el sedimento demasiado. Este tapón se aseguraba rodeando al nucleador con un cabo. En esta forma se almacenaban a  $5^\circ\text{C}$  y en la obscuridad, manteniéndolos verticales y sin movimiento. 4 horas después del muestreo, en el laboratorio, a los núcleos se les sacaba primeramente el agua sobrenadante, misma que se analizó posteriormente. Luego se extraían los núcleos utilizando el disco (H) de pistón, y se medía su longitud. Tomando la interfase agua-sedimento como origen, se cortaban los núcleos en rebanadas. Los núcleos de julio se cortaron cada 1 cm los primeros 4 cm, cada 2 cm en los siguientes 6 cm y cada 4 cm en el resto. Los núcleos de octubre y diciembre se cortaron cada 1 cm los primeros 6 cm y cada 2 cm la parte restante. Antes de ser rebanado, un núcleo del 30 de octubre se partió en dos longitudinalmente. De cada muestreo se utilizó un núcleo para medir la porosidad del sedimento, y de los otros núcleos se extrajo el agua intersticial para determinación de  $\text{S}^{\circ}/\text{oo}$  y  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ . En los núcleos de julio solamente se determinó  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ .

La notación empleada para los núcleos fue tomando la fecha de muestreo y una letra correspondiendo a cada núcleo. Por ejemplo: AJ7 significa el núcleo A del 7 de julio. En el caso del núcleo B de octubre,

## SILICE DISUELTO

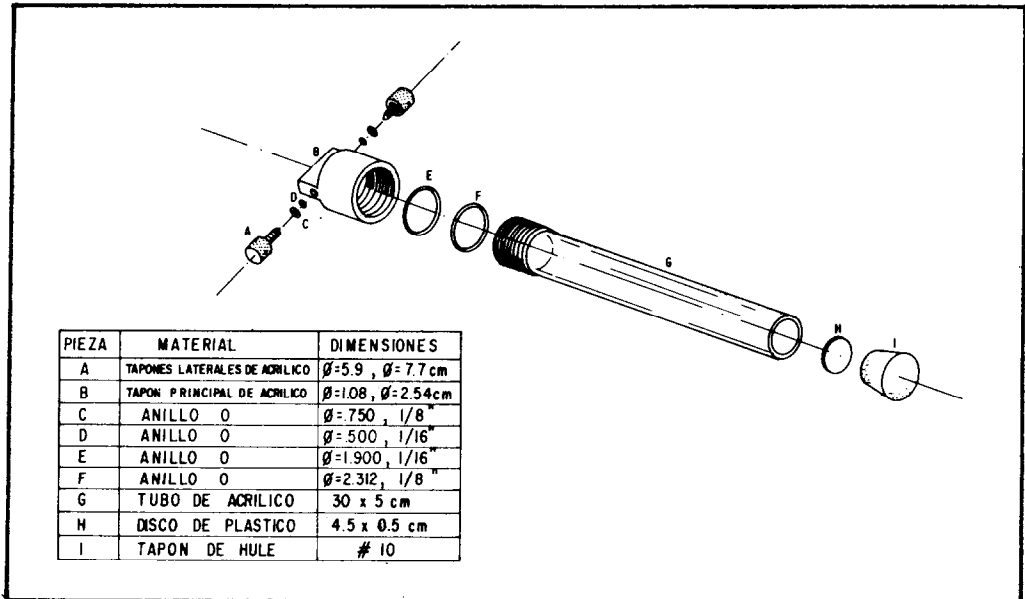


FIGURA 2. Nucleador manual.

partido en dos longitudinalmente, la notación fue B y BB para cada mitad respectivamente.

A las rebanadas de los núcleos de julio, 19 de octubre y AO30 se les extrajo el agua intersticial unas horas después del muestreo mediante un sistema de comprensión de Teflón-PVC construido en CICESE en base a un modelo usado en el laboratorio del Dr. Joris M. Gieskes de la Institución Scripps de Oceanografía (Fig. 3). La fuerza utilizada fue 500 kg para las rebanadas de 1 cm, y 1000 kg para las otras, con una prensa hidráulica Carver. La forma de extraer las aguas intersticiales fue colocando el sedimento dentro del tubo de PVC (D) en el sistema ya armado, con un filtro Whatman No. 1 entre D y F. En la parte superior del tubo de PVC (D) se pone, a manera de pistón, una barra de PVC (A) sobre la cual se ejerce la presión de la prensa hidráulica. A la parte inferior del sistema (I) se le conecta una manguera y una jeringa que se succiona continuamente para obtener el agua intersticial. Todo esto se hacía bajo temperatura controlada del laboratorio de 18°C.

Debido a que se rompió varias veces el tubo D del extractor de Teflón, PVC, los núcleos BO30 y BBO30 y los de diciembre fueron centrifugados a 9000 rpm a 15°C, en una ultracentrífuga Damon Tel B-20A Centrifuge. Los núcleos de octubre se centrifugaron el 8, 9 y 10 de noviembre, el núcleo AD12 se centrifugó el 14 y 15 de diciembre y el núcleo BD12 el 15 de enero de 1982. En cada tubo de centrifugación se usó un embudo con una base de plástico sobre la cual se ponía un filtro Whatman No. 1. En todos los casos, luego de separada el agua intersticial se filtró con una membrana de 0.45  $\mu$ m y se almacenó en atmósfera saturada de agua a  $\sim 5^\circ$  C en la obscuridad, hasta su análisis.

La determinación de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  en muestras de la columna de agua se hizo de acuerdo con Strickland y Parsons (1977). La  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  de aguas intersticiales se determinó de acuerdo con Mann y Gieskes (1975). El agua de mar sintética se preparó de acuerdo con Koroleff (1976). El standard usado fue de Anderson Lab. Inc. Se utilizó un espectrofotómetro Spectronic 210 UV, Shimadzu, Bausch and Lomb. La precisión del método al 95% de nivel de confianza fue 1.5% y el límite de detección 0.3  $\mu$ M.

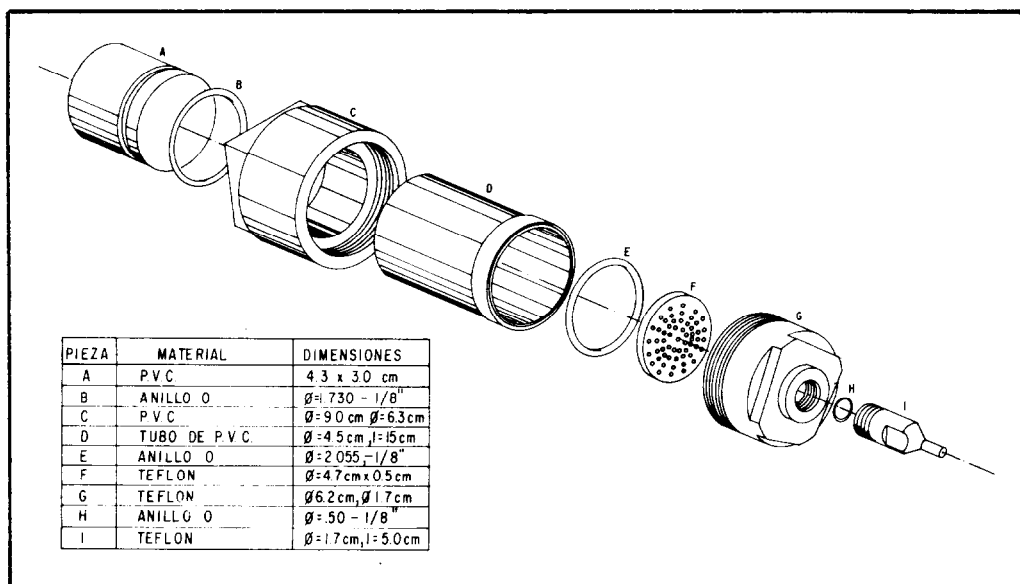


FIGURA 3. Extractor del agua intersticial del sedimento.

La S ‰ se calculó de la C1 ‰ determinada por el método Knudsen (Strickland y Parsons, 1977) y diluyendo 0.5 ml de muestra a 10 ml con agua destilada y deionizada. Se utilizó el mismo factor de dilución para el agua standard de Copenhague.

La porosidad (definida como: volumen del agua intersticial/volumen total del sedimento) se estimó de acuerdo con Behrens (1980). El tamaño del grano se estimó pasando el sedimento seco a través de tamices de 250 y 177  $\mu\text{m}$ , y pesando cada una de las fracciones. El sedimento se clasificó de acuerdo con Folk (1954).

#### Cálculo del flujo de sílice en la interfase.

Para calcular el flujo de sílice en la interfase agua-sedimento se asumió que no había advección significativa del fluido intersticial, y tampoco depositación ni erosión de sedimento. Se utilizó la primera ley de Fick, mediante una ecuación de difusión unidimensional modificada para aplicarla a un medio heterogéneo como es, el sedimento. Se asumió homogeneidad en el sentido horizontal y gradientes significativos en el sentido vertical (Berner, 1971):

$$J = -D_c \phi \left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{z=0}$$

donde J es el flujo en  $\mu\text{moles cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$ ;  $D_c$  es un coeficiente que incluye al coeficiente de difusión D y a la tortuosidad  $\Theta$  ( $D_c = D\Theta^2$ ), expresado en  $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$  (la tortuosidad es  $\Theta = dl/dz$ , donde l es la distancia real viajada a través de los poros del sedimento);  $\phi$  es la porosidad del sedimento (adimensional, dada en fracción); C es la concentración de  $\text{SiO}_2$  (aq) en el agua intersticial, expresada en  $\mu\text{moles cm}^{-3}$ ; Z es la profundidad en cm, positiva hacia abajo.  $D_c$  fue tomada igual a  $4 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$  de acuerdo con Wollast y Garrels (1971) y siguiendo la sugerencia de Schink, Guinasso Jr y Fanning (1975) de considerar la tortuosidad del sedimento. El gradiente  $\partial C / \partial Z$  fue calculado tomando la diferencia de C entre la muestra de la columna de agua mas cercana al fondo y la del agua intersticial de la rebanada superficial del sedimento ( $\Delta C / \Delta Z$ ). Debido a que la rebanada superficial de sedimento fue de 1 cm de grosor, se tomó el punto medio para estimar el gradiente, con  $\Delta Z = 0.5$  cm.

**RESULTADOS**

El agua sobrenadante de los núcleos presentó valores de  $[SiO_2(aq)]$  y  $S^{\circ}/\text{oo}$  no significativamente diferentes a los presentados por la muestra de la columna de agua más cercana al sedimento ( $\sim 1$  cm).

En la columna de agua la  $[SiO_2(aq)]$  tuvo un comportamiento irregular y diferente en cada muestreo. En julio se obtuvieron valores menores de  $1 \mu\text{M}$  en toda la columna; con valores no detectables en el primer metro, un máximo de  $0.6 \mu\text{M}$  a 3 m, y disminuyendo en general a  $0.4 \mu\text{M}$  a 6 m (Fig. 4a). A mediados de octubre la  $[SiO_2(aq)]$  tendió en general a disminuir con la profundidad, incrementándose ligeramente en la parte más cercana a la interfase. A finales de octubre la  $[SiO_2(aq)]$  tuvo un máximo relativo a 1 m, con valores similares en la superficie y a 1.5 m; de 1.5 m hacia abajo se incrementó ligeramente. En diciembre se tuvo la variación más irregular con máximos y mínimos a diferentes profundidades y presentando en general los valores más altos del período de muestreo. En general los valores de

$[SiO_2(aq)]$  en la columna de agua aumentaron de julio a diciembre (Fig. 4a).

La  $S^{\circ}/\text{oo}$  varió en la columna de agua consistentemente con la variación de  $[SiO_2(aq)]$  (Figs. 4a y b). A mediados y finales de octubre la variación más amplia se presentó en los 2 m más profundos. La variación más irregular y más amplia se presentó en diciembre, con varios máximos y mínimos.

La  $[SiO_2(aq)]$  de las aguas intersticiales mostró valores de un orden de magnitud más altos que los encontrados en la columna de agua (Figs. 4, 5 y 6). Su variación fue muy irregular y con rangos de varias decenas de  $\mu\text{M}$ . En el centímetro superficial del sedimento, el sílice disuelto tuvo valores de  $85 \mu\text{M}$  (finales de octubre) hasta  $183 \mu\text{M}$  (en julio). A 20 cm la concentración más alta fue  $120 \mu\text{M}$  (en julio y a mediados de octubre) y la más baja fue  $52 \mu\text{M}$  (a mediados de octubre).

La  $S^{\circ}/\text{oo}$  del agua intersticial disminuyó en general con la profundidad en el se-

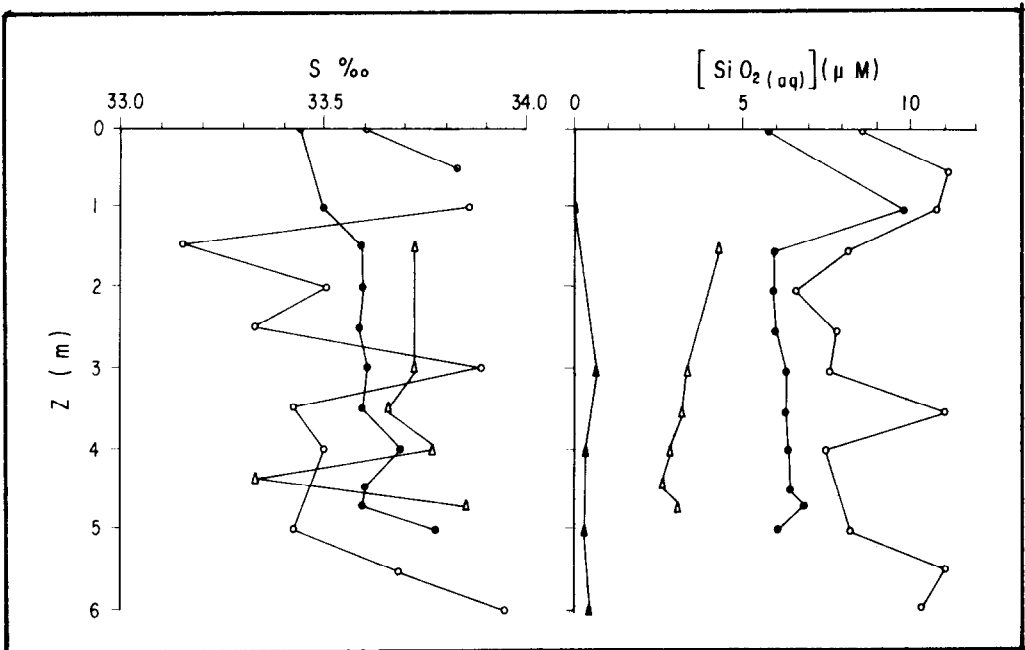


FIGURA 4. Distribución vertical de  $S^{\circ}/\text{oo}$  y  $[SiO_2(aq)]$  ( $\mu\text{M}$ ) en la columna de agua ( $\blacktriangle$  julio,  $\triangle$  19 de octubre,  $\bullet$  30 de octubre, y  $\circ$  diciembre).

dimento (Figs. 5 y 6). Sin embargo hubo algunas variaciones no monotónicas; en particular, el núcleo B del 30 de octubre (BO30 y BBO30) tuvo una variación muy irregular con varios máximos y mínimos (Fig. 6b). La variación de la S ‰ del agua intersticial tuvo en general un rango de más de 3 ‰, comparado con un rango en la columna de agua menor que 0.9 ‰. Los valores de S ‰ en el centímetro superficial del sedimento fueron similares a los de las muestras más profundas de la columna de agua.

Comparando los núcleos A y B de cada fecha de muestreo se puede apreciar que los perfiles de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  y S ‰ cambian con unos pocos metros de distancia. Además cambian con el tiempo. Los resultados de las réplicas BO30 y BBO30 indican que una vez cancelados los errores de muestreo, la extracción y el análisis proporcionan datos razonablemente reproducibles. Las desviaciones standard calculadas con estos valores son: 7.7 para  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  y 0.05 para S ‰.

En general la porosidad del sedimento fue mayor en los primeros 10 cm, con valores de hasta 58% (Fig. 7). A profundidades mayores, la porosidad se mantuvo más o menos constante con valores alrededor de 44%. En los primeros 10 cm hubo algunos cambios no monotónicos, de los cuales el más marcado fue el aumento de porosidad presentado en diciembre a los 6 cm (Fig. 7c). En éste núcleo se encontraron poliquetos que pueden haber causado este tipo de variación de porosidad. El sedimento se clasificó para todos los casos como lodo arenoso, de acuerdo con el criterio de Folk (1954).

Los flujos de sílice disuelto fueron del sedimento hacia la columna de agua y tuvieron un rango de  $3.5$  a  $8.3 \times 10^{-7}$   $\mu\text{moles cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$ . No se presentó ninguna tendencia particular de variación en función del tiempo. Para la misma fecha de muestreo, el flujo de  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  varió con un cambio de unos pocos metros en la localidad del muestreo (Tabla I).

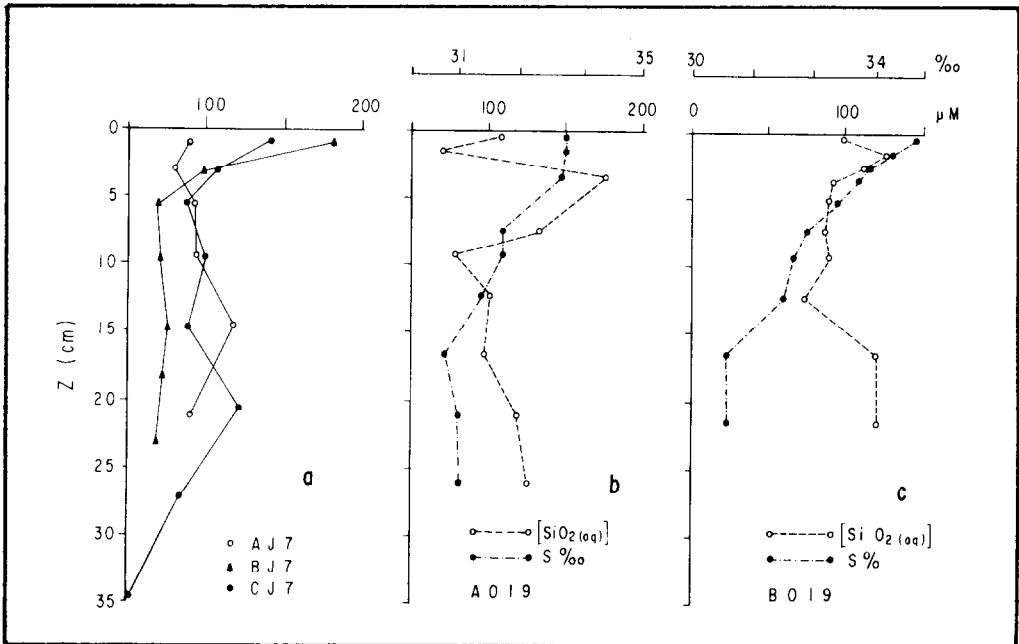


FIGURA 5. Distribución vertical de S ‰ y  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  ( $\mu\text{M}$ ) en el agua intersticial del sedimento, en julio (a) y el 19 de octubre (b y c).

SILICE DISUELTO

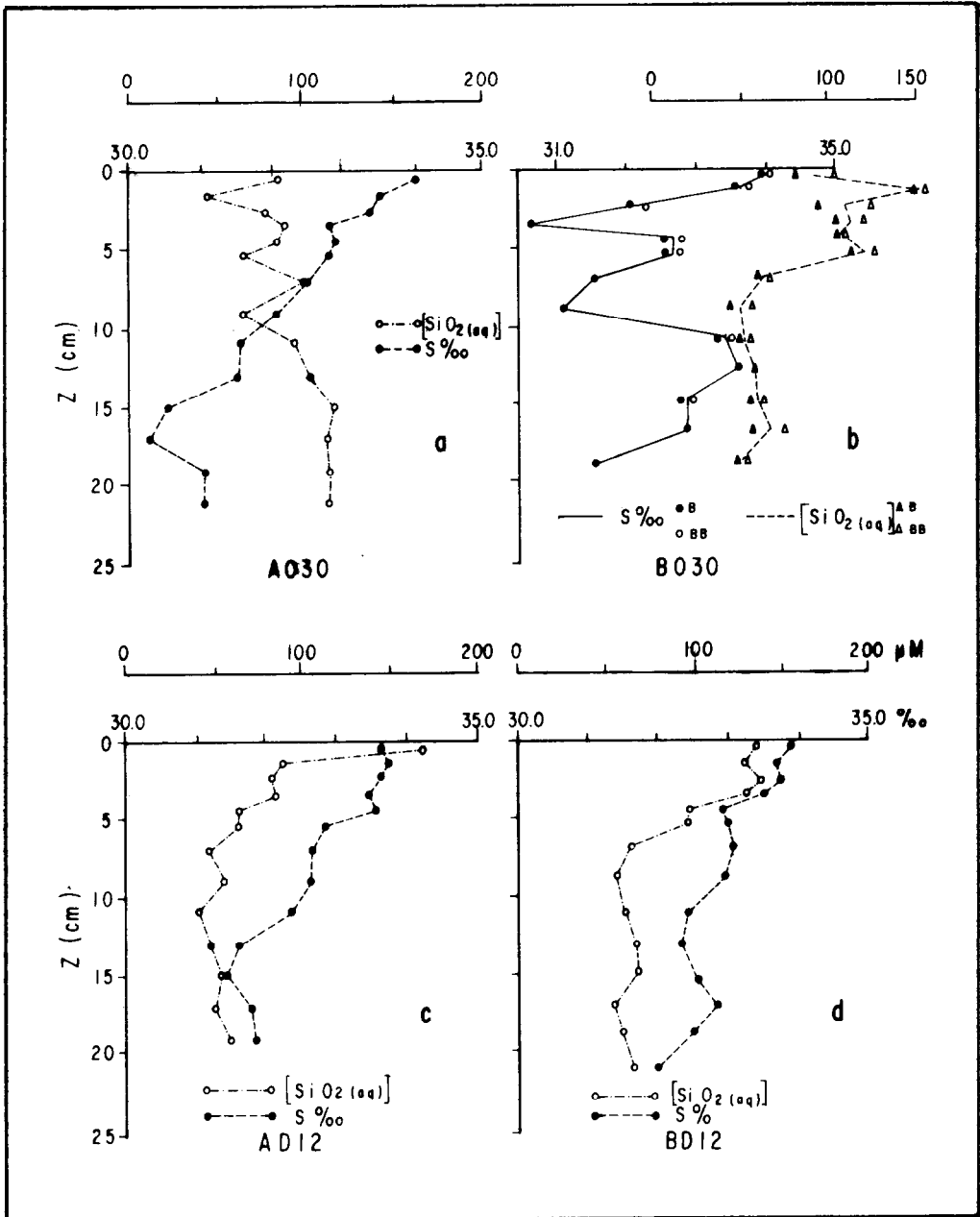


FIGURA 6. Distribución vertical de  $S \text{ ‰}$  y  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  ( $\mu\text{M}$ ) en el agua intersticial del sedimento, del 30 de octubre (a y b) y de diciembre (c y d).



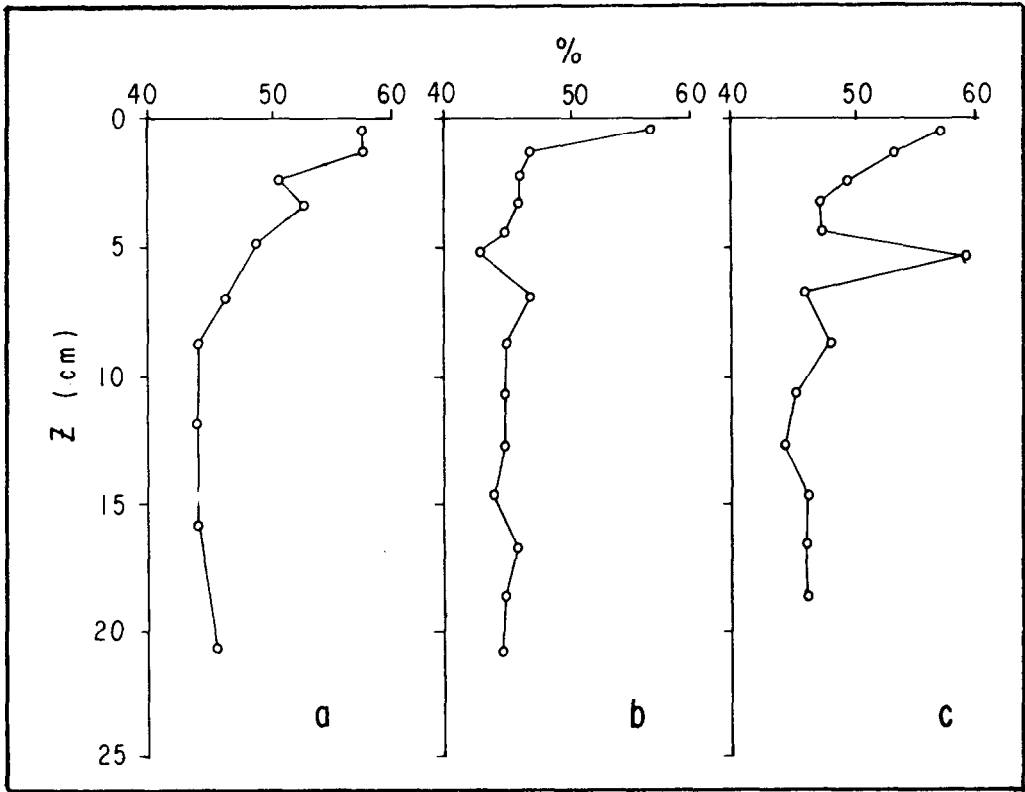


FIGURA 7. Distribución vertical de la porosidad del sedimento (%), del 19 de octubre (a), 30 de octubre (b) y diciembre (c).

## DISCUSIONES

Los resultados de los análisis del agua sobrenadante comprueban que no hubo contaminación del sedimento superficial con el agua de la columna o viceversa. Esto confirma la indicación de Vanderborgh, Wollast y Billen (1977) que el muestreo por buceo perturba mucho menos los sedimentos que por nucleador de gravedad o de pistón.

TABLA 1. Valores del gradiente de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  porosidad ( $\phi$ ) y flujo de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  en la interfase (J).

Núcleo	$\Delta c / \Delta z$ ( $\mu\text{moles cm}^{-4}$ )	$\phi$	J ( $\mu\text{moles cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$ )
A J 7	0.365	0.57	$8.3 \times 10^{-7}$
B J 7	0.283	0.57	$4.1 \times 10^{-7}$
C J 7	0.283	0.57	$6.5 \times 10^{-7}$
A O 19	0.209	0.58	$4.9 \times 10^{-7}$
B O 19	0.187	0.58	$4.3 \times 10^{-7}$
A O 30	0.158	0.57	$3.6 \times 10^{-7}$
B O 30	0.152	0.57	$3.5 \times 10^{-7}$
BB O 30	0.200	0.57	$4.6 \times 10^{-7}$
A D 12	0.319	0.57	$7.2 \times 10^{-7}$
B D 12	0.247	0.57	$5.6 \times 10^{-7}$

Nuestros valores de porosidad son más bajos que los reportados generalmente en la literatura. Para fondos oceánicos Schink *et al.* (1975) encontraron valores entre 0.80 y 0.65; y para una región costera del Mar del Norte, Vanderborgh *et al.* (1977) reportaron valores de 0.97 a 0.60, de 0 a 5 cm respectivamente. En nuestra localización de muestreo del Estero de Punta Banda, la porosidad del sedimento superficial es menor a 0.60 debido a que las fuertes corrientes de

marea no permiten que se deposite sedimento muy fino. En la boca del estero las corrientes de marea son de hasta 100 cm  $\text{seg}^{-1}$  (Pritchard *et al.*, 1978).

Los perfiles de  $\text{S}^{\circ}/\text{oo}$  y  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  en el agua intersticial del estero (Figs. 5 y 6) son muy diferentes a los reportados generalmente en la literatura para fondos de océano profundo o para zonas costeras de océano abierto. En la literatura generalmente se reportan valores de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  aumentando con la profundidad del sedimento hasta llegar a un valor constante ( $\sim 140 \mu\text{M}$ , Fanning y Pilson, 1974;  $120 \mu\text{M}$ , Schink *et al.*, 1975;  $\sim 400 \mu\text{M}$ , Vanderborgh *et al.*, 1977). Fanning y Pilson (1974) también reportan la  $\text{S}^{\circ}/\text{oo}$  aumentando monotónicamente con la profundidad del sedimento, de 36  $\text{oo}$  en la superficie a 39.2  $\text{oo}$  a 40 cm. Sin embargo, nuestros resultados muestran la  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  y la  $\text{S}^{\circ}/\text{oo}$  del agua intersticial del estero disminuyendo con la profundidad o variando irregularmente (Figs. 5 y 6). Además, claramente se aprecian variaciones de los perfiles de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  y  $\text{S}^{\circ}/\text{oo}$  del estero con cambios de localidad de muestreo de unos metros de distancia (núcleos A y B en cada caso) y con las fechas de muestreo (Figs. 5 y 6). Montgomery, Zimmermann y Price (1979) encontraron una alta variabilidad de la concentración de nutrientes del agua intersticial dentro de un área de  $1 \text{ m}^2$ , en un bajo lodoso de entremareas del estuario del río Indian, Florida. Dentro de este metro cuadrado, la variación de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  fue 40%. Estos autores indicaron que dicha variación fue real, ya que la variación debida a las técnicas analíticas y al muestreador fue 3% para  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ . Montgomery *et al.* (1979) también encontraron que  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  del agua intersticial de sedimento con pasto marino se incrementó de  $15.5 \mu\text{M}$  en la superficie a  $200 \mu\text{M}$  a 10 cm y luego disminuyó a  $102 \mu\text{M}$  a 40 cm, con perfiles similares para fosfatos y amoníaco. En una localidad sin pasto marino, estos mismos autores encontraron que  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  aumentó monotónicamente de  $20 \mu\text{M}$  en la superficie a  $307 \mu\text{M}$  a 40 cm, de nuevo con comportamiento similar para los otros nutrientes. Ellos indicaron que los perfiles con máximo de nutriente aparentemente eran mantenidos por los pastos marinos, pero la única base para

expresar esto es que no encontraron estos máximos en las áreas sin pastos. Este tipo de perfil con máximo de nutrientes en el sedimento subsuperficial también fue encontrado por McRoy y Nebert (1972) bajo pastos marinos del género *Zostera*. Hasta ahora no hay base para establecer que la disminución de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  se deba a formación autigénica de minerales o a diagénesis (Montgomery *et al.*, 1979). En el agua intersticial del Estero de Punta Banda, la variación irregular y la disminución de  $\text{S}^{\circ}/\text{oo}$  con la profundidad del sedimento se debe posiblemente al flujo de agua intersticial del arroyo de San Carlos. Cercano al estero se encuentra el valle agrícola de Maneadero donde la irrigación se realiza por bombeo. El alto gasto de los pozos de este valle demuestra el elevado flujo de agua intersticial. Sin embargo, ésta no podría ser la explicación para el comportamiento de la  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  en el sedimento del estero, ya que el agua del arroyo de San Carlos y de cinco pozos de bombeo del valle de Maneadero tienen  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  de 500 a  $700 \mu\text{M}$  (medidos por nosotros mismos). El problema de la tendencia general de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  de disminuir con la profundidad del sedimento no se puede resolver con nuestros datos. Lo anterior implica que nuestros cálculos de flujo de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  en la interfase columna de agua-sedimento son sólo una primera aproximación a la realidad. Un cálculo más realista debe tomar en consideración la advección vertical del fluido intersticial debido al flujo del arroyo en el subsuelo y el proceso de consumo de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  del agua intersticial. Callender y Hammond (1982) estimaron el flujo de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  y otros materiales en la interfase columna de agua-sedimento del estuario del río Potomac con dos métodos: mediante cálculo del flujo por difusión, como lo hemos hecho nosotros; y mediante mediciones *in situ* con cámaras de flujo colocadas directamente sobre la superficie del sedimento. Estos autores encontraron que la razón de los flujos *in situ* a los flujos por difusión varió entre 1.3 y 5.1 en la parte baja del estuario. Esto muestra que en algunos casos puede haber factores mucho más importantes que la difusión en el flujo de materiales del sedimento a la columna de agua. En el caso del río Potomac se consideró a la bioturbación de los sedimentos

por macrofauna como un factor muy importante.

No encontramos en la literatura estimaciones de flujo de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  del sedimento a la columna de agua para otras lagunas costeras similares al Estero de Punta Banda. Sólo podemos hacer comparaciones con estuarios, zona costera abierta y océano profundo. Callender y Hammond (1982) estimaron flujos por difusión para la parte baja del estuario del río Potomac de  $\sim 33 \times 10^{-7} \mu\text{moles cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$ ; de su escrito no se aprecia cuáles fueron los valores de los parámetros utilizados en los cálculos, por lo cual no podemos explicar la diferencia con nuestros resultados. Montgomery *et al.* (1979) estimaron flujos por difusión de  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  en el estuario del río Indian de  $115 \times 2200 \times 10^{-7} \mu\text{moles cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$ ; sin embargo, su coeficiente de difusión corregido por  $T^\circ \text{C}$ ,  $\phi$  y  $\theta$  es menor ( $1.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ ) al utilizado por nosotros. La tabla 6 de Montgomery *et al.* (1979) muestra un error grande en el cálculo del gradiente vertical de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ , las unidades están dadas en  $\mu\text{g cm}^{-1}$  y deben ser en  $\mu\text{g cm}^{-4}$ ; y en efecto sus valores tabulados de este gradiente parecen ser  $10^3$  mayores que lo correcto, posiblemente porque olvidaron transformar de  $\mu\text{M}$  a  $\mu\text{moles cm}^{-3}$  antes de calcular los gradientes. El flujo promedio de los fondos oceánicos profundos ha sido estimado en  $5 \times 10^{-7} \mu\text{moles cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$  (Wollast 1974). Vanderborgh *et al.* (1977) estimaron flujos de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  en la interfase agua-sedimento de una zona costera del Mar del Norte belga y reportaron valores de  $20 \times 10^{-7} \mu\text{moles cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$ . Su valor del coeficiente de difusión, corregido por  $\phi$  y  $\theta$ , fue obtenido del "mejor ajuste" de un modelo de dos capas para explicar el perfil de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  en el agua intersticial, y fue  $10^{-4} \text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ , más de un orden de magnitud mayor que el nuestro. Por otro lado sus gradientes de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  en la capa superficial del sedimento son menores que los nuestros. Este tipo de sedimento de zona costera tiene una capa superficial de lodo muy fino, muy fluida y con alta porosidad ( $\phi \approx 0.97$ ), que permite una difusión muy alta de materiales disueltos, mientras que en nuestro caso el sedimento superficial fue muy compacto.

Nuestro trabajo reporta por primera vez un muestreo detallado (cada 0.5 m) de la columna de agua en el estero (Figs. 4a y b). Alvarez Borrego, Acosta Ruiz y Lara Lara (1977) generaron series de tiempo de  $T^\circ \text{C}$  y  $\text{S}^\circ/\text{oo}$  en la boca del Estero de Punta Banda, muestreando cada hora en la superficie y cerca del fondo de la columna de agua; y concluyeron que los valores de superficie y fondo a menudo difieren significativamente, con reversiones de los gradientes en función del tiempo. Esta variabilidad de las propiedades del agua en la columna se deben a la turbulencia causada por las corrientes de marea. Nuestros resultados indican que cálculos de transporte de materiales entre una laguna costera similar al estero y el exterior, como los hechos por Lara Lara, Alvarez Borrego y Small (1980) y Farfán y Alvarez Borrego (en prensa) para Bahía San Quintín, tomando únicamente muestras superficiales, son sólo una primera aproximación a la realidad. Sería más apropiado obtener una media representación de toda la columna de agua, verbigracia: mediante un bombeo vertical que permitiera obtener una muestra homogeneizada de agua de toda la columna.

Los bajos valores de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  de la columna de agua en julio (Fig. 4a) pueden deberse a un intenso consumo por diatomeas. La situación mas común es la encontrada para octubre y diciembre con valores aproximadamente entre 1 y 12  $\mu\text{M}$ . Millán Nuñez *et al.* (1981) generaron una serie de tiempo de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  para la boca del estero, muestreando cada cuatro horas durante diez días, y reportaron un rango de valores de no detectable a 8  $\mu\text{M}$ .

Aunque no se han hecho estudios sedimentológicos del estero de Punta Banda, hemos apreciado por inspección visual que hay una clara variación del tipo de sedimento de la boca hacia el interior y también transversalmente dependiendo de la distancia a los canales de flujo principal. Las zonas de bajas corrientes de marea son mucho más ricas de material orgánico y tienen un lodo con olor perceptible a ácido sulfhídrico. Además muchas zonas tienen densas poblaciones de pastos marinos (*Zostera marina*) (Ibarra, comunicación personal). Es claro que una mejor comprensión del papel

## SILICE DISUELTO

de los sedimentos en el presupuesto de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  y otros materiales importantes como nitrógeno y fósforo, en una laguna como el estero requiere de un estudio que describa la variación en el sedimento tanto vertical como horizontal, cuidando de muestrear representativamente todos los diferentes medios ambientes. Millán Nuñez *et al.* (1981) reportaron para la columna de agua mayores  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  (hasta 18  $\mu\text{M}$ ) y  $\text{PO}_4$  en el extremo del estero Punta Banda que en la boca. Este enriquecimiento de  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  y otros nutrientes en el extremo interno sólo puede deberse al flujo de estos materiales del sedimento a la columna de agua.

### RECONOCIMIENTOS

Agradecemos la valiosa ayuda de Octavio Del Rincón en el muestreo por buceo. La estancia de Serge Caschetto en el CICESE fue como experto asociado dentro del proyecto Mex 77/010 México - PNUD/UNESCO, del Plan Nacional para crear una infraestructura en ciencias y tecnologías del mar. En la fase final de este trabajo se tuvo el apoyo económico de la Dirección Adjunta de Desarrollo Científico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología mediante convenio No. PCCBNA-020120.

### LITERATURA CITADA

- ALLEN, G., E. Mandelli and J. P. Zimmermann, 1981. Physics-Geology - Chemistry. En: Coastal lagoon research, present and future. Unesco technical papers in marine science, 32.
- ALVAREZ BORREGO, S., M. J. Acosta Ruiz y J. R. Lara Lara, 1977. Hidrología comparativa de las bocas de dos antiestuarios de Baja California. *Ciencias Marinas (Méx)* 4 (1): 1-11.
- ALVAREZ BORREGO, J. and S. Alvarez Borrego, 1982. Temporal and Spatial Variability of Temperature in Two Coastal Lagoons. *CalCOFI Rep.*, XXIII, 188-197.
- ARENAS, V. and G. De La Lanza, 1981. The effect of dried and cracked sediment on the availability of phosphorus in a coastal lagoon. *Estuaries* V 4 (3)-206-212.
- BEHRENS, E. W., 1980. On sedimentation rates and porosity. *Marine Geology* M11-M16.
- BERNER, R. A., 1971. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill Book Company, 240 p.p.
- CALLENDER, E. and D. E. Hammond, 1982. Nutrient exchange across the sediment-water interface in the Potomac River estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (15): 395-413.
- FANNING, K. A. and M.E.Q. Pilson 1974. The diffusion of dissolved silica out of deep-sea sediments. *J. Geophys. Res.*, V 79: 1293-1297.
- FARFAN, B. C. and S. Alvarez Borrego, (En prensa). Variability and tidal exchange of dissolved inorganic nitrogenous nutrients and suspended organic matter in San Quintín Bay, Baja California. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*.
- FOLK, R. L., 1954. Petrology of Sedimentary Rocks. Hemplill Publishing Company, U.S.A
- KOROLEFF, F., 1976. Determination of Silicon. En: *Methods of Seawater Analysis*. K. Gasshoff (Editor). Weinheim Verlag Chemie XIV, New York, 317 pp.
- LARA LARA, R., S. Alvarez Borrego and L. F. Small, 1980. Variability and tidal exchange of ecological properties in a coastal lagoon. *Estuar. Coastal Mar. Sci.* (2): 613-637.
- MANN, R. and J. M. Gieskes, 1975. Interstitial water studies, Leg 28. En: D.E. Hayes, L. A. Franks *et al.*, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Volume 28, Washington (U.S. Government Printing Office), p.p. 805-814.
- McROY, C.P. and M. Nebert, 1972. Phosphorous cycling in an eelgrass (*Zostera marina* L.) ecosystem. *Limnology and Oceanography* (17): 58-67.
- MILLAN NUÑEZ, R., F.J. Ortiz Cortez y S. Alvarez Borrego, 1981. Variabilidad temporal y espacial de nutrientes y fitopláncton en una laguna costera, a finales de verano. *Ciencias Marinas (Méx)* V7 (1): 103-128.

- MONTGOMERY, J. R., C. F. Zimmermann y M. T. Price, 1979. The collection, analysis and variation of nutrients in estuarine pore water. *Estuarine and Coastal Marine Science* (9): 203-214.
- PRESLEY, B. J. and J. H. Trefrey, 1980. Sediment water interaction and geochemistry of interstitial waters. En: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. E. Olausson e I. Cato (Editors) p.p. 187-232.
- PRITCHARD, D.M., R. De La Paz Vela, H. R., Cabrera Muro, S. Farreras Sanz y E. Morales, 1978. *Hidrografía Física del Estero de Punta Banda, Parte I. Análisis de datos. Ciencias Marinas (Mex)* V5 (2): 1-23.
- SCHINK, D. R., N. L. Guinasso, Jr. and K. A. Fanning, 1975. Processes affecting the concentration of silica at the sediment-water interface of the Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 80:3013-3031.
- STRICKLAND, J. D. H. and T. R. Parsons, 1977. *A practical Handbook of Seawater Analysis* Bull. Fish. Res. Bd. Canadá, Ottawa, 167 p.
- VANDERBOUGHT, J. P., R. Wollast and G. Billen, 1977. Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part I. Mass transfer properties and silica diagenesis. *Limnol. Oceanogr.* 22:787-793.
- WOLLAST, R., 1974. The silica problem. En: *The Sea*. E. A. Goldberg (Editor). *Interscience*, V5: 359-392.
- WOLLAST, R. and R. M. Garrels, 1971. Diffusion coefficient of silica in Seawater. *Nature*. London, No. 229, p. 94.

# DISSOLVED SILICA IN THE WATER COLUMN AND THE INTERSTITIAL WATERS OF A COASTAL LAGOON

by

María de Jesús Green Ruiz  
Serge Caschetto and  
Saúl Alvarez Borrego

Centro de Investigación Científica y de  
Educación Superior de Ensenada, B.C.  
Espinoza No. 843  
Ensenada, Baja California. México

GREEN-RUIZ, Ma. de J., Caschetto and S. Alvarez-Borrego, 1983. Dissolved silica in the water column and the interstitial water of a coastal lagoon. *Ciencias Marinas*, 9(2): 51-74.

## INTRODUCTION

Up to now, there has been almost no interest to study the physical and chemical properties of interstitial waters of Mexican coastal lagoons. Arenas and De La Lanza (1981) studied the effect of dried and cracked sediment on the availability of phosphorous in Caimanero Lagoon, Sinaloa. To understand the complex chemical activity that occurs in sediments, and the biogeochemical cycles of elements in a semi-enclosed body of water, it is necessary to study the interstitial waters (Presley and Trefrey, 1980). Even world wide, there have been few studies on interstitial waters of coastal lagoons. Most of the research has been devoted to study the production of ammonia and to a lesser extent phosphate (Allen, Mandelli and Zimmermann, 1981). These studies indicate nutrient regeneration that allows for flux to the water column. Fluxes of dissolved substances through the water-sediment interphase are proportional to the concentration gradients at the interphase. Processes that control these fluxes are turbulent and molecular diffusion, advection and bioturbation of sediments. Estimation of these fluxes is essential in order to understand the quantitative role of interstitial waters in the cycles of seawater components (Allen *et al.*, 1981).

The objective of this work was to develop an appropriate methodology to sample and analyze surface sediments of coastal

lagoons. The main objective was the analysis of interstitial waters to measure the concentration of dissolved silica ( $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ ) and salinity. We sampled from a location of Estero de Punta Banda, B. C., both from the sediments and the water column to estimate silica fluxes at the interphase. We only sampled vertically, every cm from the sediment and every 0.5 m from the water column. S ‰ was measured to estimate possible sampling physical effects on  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ . To calculate fluxes we assumed horizontal homogeneity and we used a vertical diffusion model. Our results show a silica flux from the sediment to the water column of  $5 \times 10^{-7} \mu\text{mols cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . This is only a gross estimation because S ‰ shows horizontal gradients and vertical advection of interstitial waters that were ignored.

## STUDY AREA

Estero de Punta Banda is a coastal lagoon near Ensenada, Baja California, at the southeastern region of Todos Santos Bay. Its length is about 7.5 km, with a permanent mouth at its northern extreme (Fig. 1). It is an evaporation basin without continuous surface freshwater input. However, with winter rains there is input from two streams, one near the middle of the estero and the other in the internal extreme. During winter of 1980 there was a considerable input of sediments from these streams and the lagoon's mouth was moved southward a few hundred meters. During the last decade

there has been a series of studies on the estero's oceanography (Millan-Nuñez, Ortiz Cortez and Alvarez Borrego, 1981; Alvarez-Borrego and Alvarez-Borrego, 1982; and others cited there in). In general, during the whole year there are  $S^{0/00}$  and temperature horizontal gradients with values increasing towards the interior of the estero. There is a similar situation with nutrients, including  $SiO_2$  (aq). During spring and summer the estero is influenced by upwelling waters from the adjacent oceanic zone, with high organic primary productivity and high abundance of diatoms with values up to  $750 \times 10^3$  cels liter $^{-1}$  (Millan-Nuñez *et. al.*, 1981). Tidal range is  $\sim 2$  m during spring tides (Pritchard, De-La-Paz, Cabrera-Muro, Ferreras-Sanz and Morales, 1978).

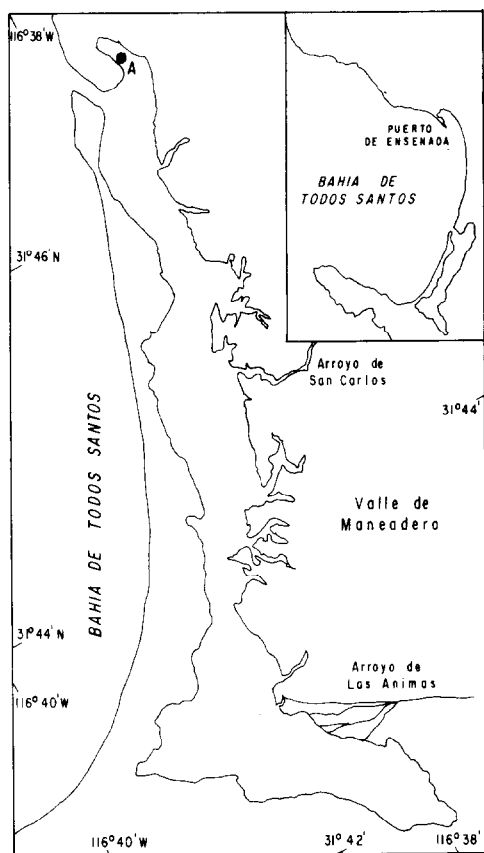


FIGURE 1. Location of sampling area in Estero de Punta Banda (●A).

## METHODS

### Sampling and analytical methods.

Sampling location is shown in figure 1. Water column depth was 4.8 to 6 m, depending on the tide during sampling. Samplings were done on July 7th, October 19th, October 30th and December 12th, 1981. We sampled 4 sediment cores in July and 3 in each of the other occasions. The sampling site had muddy sediment without vegetation. Distance between sediment cores sampled was 5 to 8 m. Sediment in this location had deposited about a year before sampling.

Sampling was done manually, by scuba diving. Sampling from the water column was done with 50 ml polypropilene syringes, every 0.5 m from the bottom to the water surface, with two samples from the bottom. To mark sampling depths, we used a rope marked every 0.5 m, with a weight at the bottom and a buoy at the surface. On board the boat, samples were put into 60 ml polypropilene bottles through a membrane filter with 0.45  $\mu$ m pore, and stored at  $\sim 5^{\circ}C$  in the dark. Only  $[SiO_2$  (aq)] was analyzed for in the July samples. Sediment samples were obtained with transparent acrylic cylindrical core samplers designed and built in our research center (Fig. 2). Cores were sampled putting a plastic disk (H, Fig. 2) on the sediment surface to minimize perturbation when inserting the sampler. The sampler was put on the sediment with the main stopper (B) closed and without the lateral stoppers (A) to allow for water evacuation; and it was driven into the sediment manually until finding a resistance such that we had to hit it with a metallic bar. After pulling the sampler out, we put the bottom stopper (I) rapidly, without pushing the sediment too much. This stopper was secured with a rope around the corer. Then, we stored the samples in the dark at  $\sim 5^{\circ}C$ , in a vertical position and without letting them move. At the laboratory,  $\sim 4$  hrs after sampling, first we drew out the supernatant water, to analyze it later on. Then we removed the cores using the disk (H) as a piston, and we measured the cores' length. Taking the water-sediment interphase

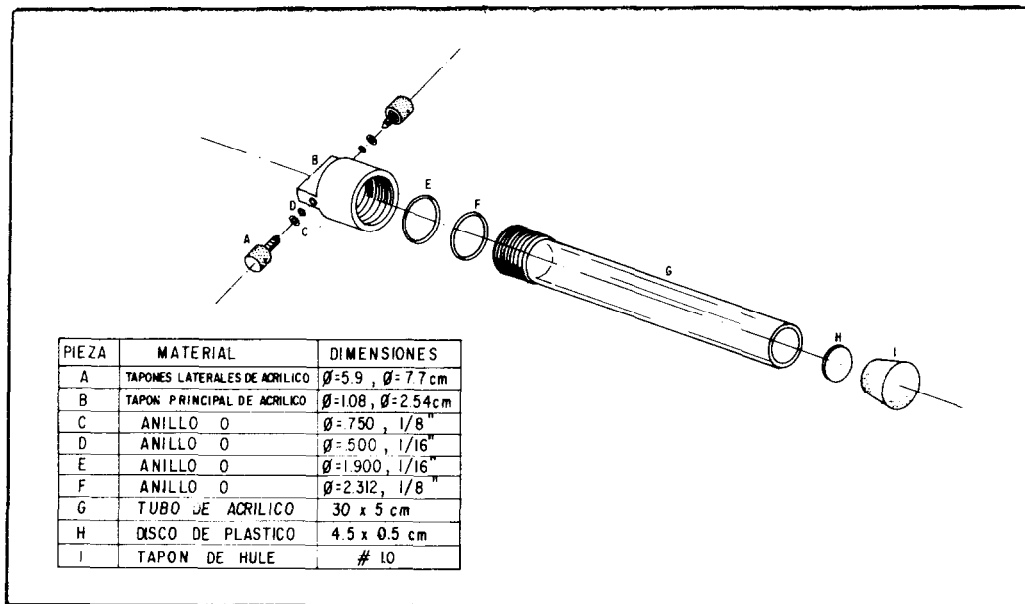


FIGURE 2. Manual core sampler.

as the origin, we cut the cores in slides, and kept them in sealed plastic bags. The July cores were cut every 1 cm the first 4 cm, every 2 cm the following 6 cm, and every 4 cm the rest. The October and December cores were cut every 1 cm the first 6 cm; and every 2 cm the rest. Before cutting an October 30th core into slides, we cut it into two halves longitudinally. In each sampling we used a core to measure porosity; and we extracted the interstitial water from the others to determine  $S_{\text{O}_2}$  and  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ . We only determined  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  for the July cores.

Cores were labeled with the date and a letter. For example: AJ7 means core A from July 7th. The two halves of the October core cut longitudinally were labeled B and BB.

We extracted the interstitial water from the slides of the July, October 19th and AO30 cores few hours after sampling, using a Teflon-PVC compression apparatus built in our research center (based on a model being used in Dr. Joris M. Gieskes laboratory at Scripps Institution of Oceanography) (Fig. 3). We used a 500 kg force for

the 1 cm slides, and 1000 kg for the others, with a hydraulic Carver press. We extracted the interstitial water putting the sediment into the PVC tube (D), with filter paper Whatman No. 1 between D and F. The hydraulic press acts on a PVC bar (A) which is on top of the PVC tube (D). A small hose and syringe are connected at the lower part of the apparatus (I), to suck the interstitial water. All this was done at controlled  $T^\circ\text{C}$  of  $\sim 18^\circ\text{C}$ .

Due to breakage of the D tube, cores BO30, BBO30, AD12 and BD12 were centrifuged at 9000 rpm and  $15^\circ\text{C}$ , in a Damon Tel B-20A Centrifuge. The October cores were centrifuged the 8th, 9th and 10th of November; core AD12 was centrifuged the 14th and 15th of December; and core BD12 the 15th of January, 1982. In each centrifuge tube we used a funnel with a plastic base to hold a paper filter Whatman No. 1.

In all cases, after separating the interstitial water, it was filtered with a  $0.45\ \mu\text{m}$  pore membrane, and it was stored in water-saturated atmosphere, in the dark, at  $5^\circ\text{C}$ .



## DISSOLVED SILICA

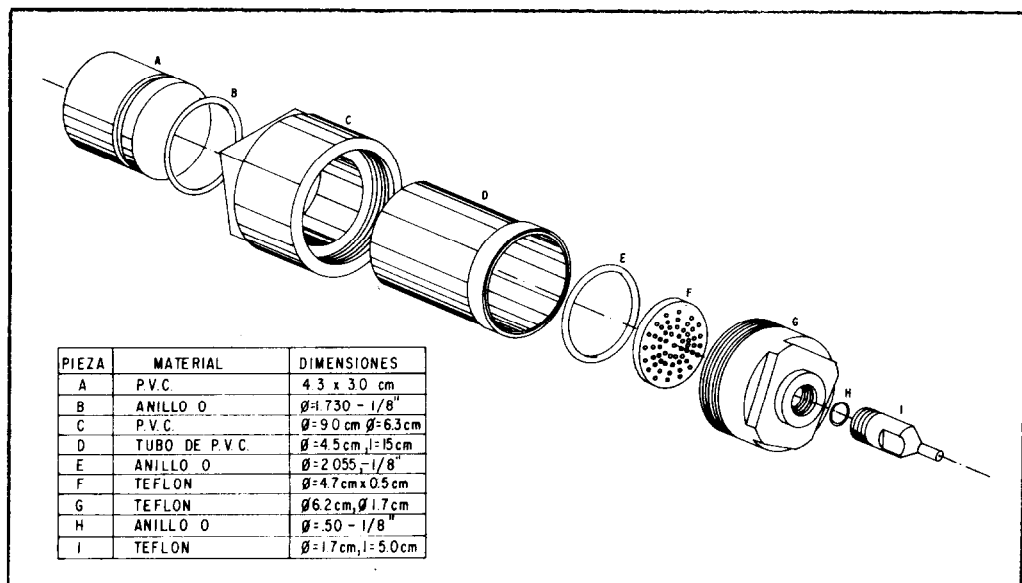


FIGURE 3. Sediment interstitial water sampler.

To analyze samples from the water column for  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  we followed Strickland and Parsons (1977). To analyze interstitial water for  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  we followed Mann and Gieskes (1975). Synthetic seawater was prepared according to Koroleff (1976). The standard was bought from Anderson Lab. Inc. We used a Spectronic 210 UV, Shimadzu, Bausch & Lomb, spectrophotometer. Precision at the 95% confidence level was 1.5%, and the detection limit was 0.3  $\mu\text{M}$ .

S ‰ was calculated from C1 ‰ determined by the Knudsen method (Strickland and Parsons, 1977) and diluting 0.5 ml of sample to 10 ml with distilled and deionized water. We used the same dilution factor for Copenhagen water.

Porosity is defined as: volume of interstitial water/total sediment volume, and it was measured following Behrens (1980). Weight grain size fractions were measured using 250 and 177  $\mu\text{m}$  pore sieves. Sediment was classified following Folk (1954).

### Calculation of silica flux at the water-sediment interphase.

To calculate the silica flux at the water-sediment interphase we assumed there was no significant advection of interstitial water, neither deposition nor erosion of sediment. We used Fick's first law, as an equation of one dimensional diffusion, modified to be applied to a heterogeneous medium. We assumed horizontal homogeneity and significant vertical gradients (Berner, 1971):

$$J = -D_c \phi \left. \frac{\partial C}{\partial Z} \right|_{z=0}$$

where J is the flux in  $\mu\text{mols cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ;  $D_c$  is a coefficient that includes the molecular diffusion coefficient D and the tortuosity  $\phi$  ( $D_c = D\phi^2$ ),  $D_c$  is expressed in  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$  (tortuosity is  $\phi = dl/dz$ , where l is the real distance to be traveled through the sediment pores in a straight distance z);  $\phi$  is the porosity (adimensional, expressed as a fraction); C is the interstitial water  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  in  $\mu\text{mols cm}^{-3}$ ; Z is the depth in cm, positive downwards. We took  $D_c = 4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$

sec<sup>-1</sup> according to Wollast and Garrels (1971) and following Schink, Guinasso Jr. and Fanning's (1975) suggestion to consider the tortuosity.  $\partial C/\partial Z$  was calculated taking the concentration difference between the water column sample closest to the bottom and the interstitial water from the sediment surface slide ( $\Delta C/\Delta Z$ ). The sediment surface slide was 1 cm thick; thus, we took  $\Delta Z = 0.5$  cm.

## RESULTS

The cores' supernatant water had  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  and S ‰ values not significantly different from those of the water column samples from near the bottom ( $\sim 1$  cm).

In the water column,  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  had an irregular behavior that differed from sampling to sampling. In July, values were lower than  $1 \mu\text{M}$  in the whole water column; with undetectable values in the first meter, a maximum of  $0.6 \mu\text{M}$  at 3 m, and decreasing in general to  $0.4 \mu\text{M}$  at 6 m (Fig. 4a). In the middle of October,  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  in general decreased with depth, increasing slightly

close to the interphase. At the end of October,  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  had a relative maximum at 1 m, with similar values at the surface and at 1.5 m; from 1.5 m down it increased slightly. In December we had the most irregular variation with minima and maxima at different depths, and presenting in general the highest values of our sampling. In general,  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  in the water column increased from July through December (Fig. 4a).

In the water column, S ‰ varied consistently with  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  (Figs. 4a and b). In the middle and at the end of October, S ‰ had the largest variation at the two deepest meters. The largest and most irregular S ‰ variation was in December, with several minima and maxima.

$[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  in the interstitial waters had values an order of magnitude greater than those of the water column (Figs. 4, 5 and 6). The interstitial water  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  had irregular variations with ranges of several tens  $\mu\text{M}$ . In the surface centimeter of sediment,  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  had values from  $85 \mu\text{M}$

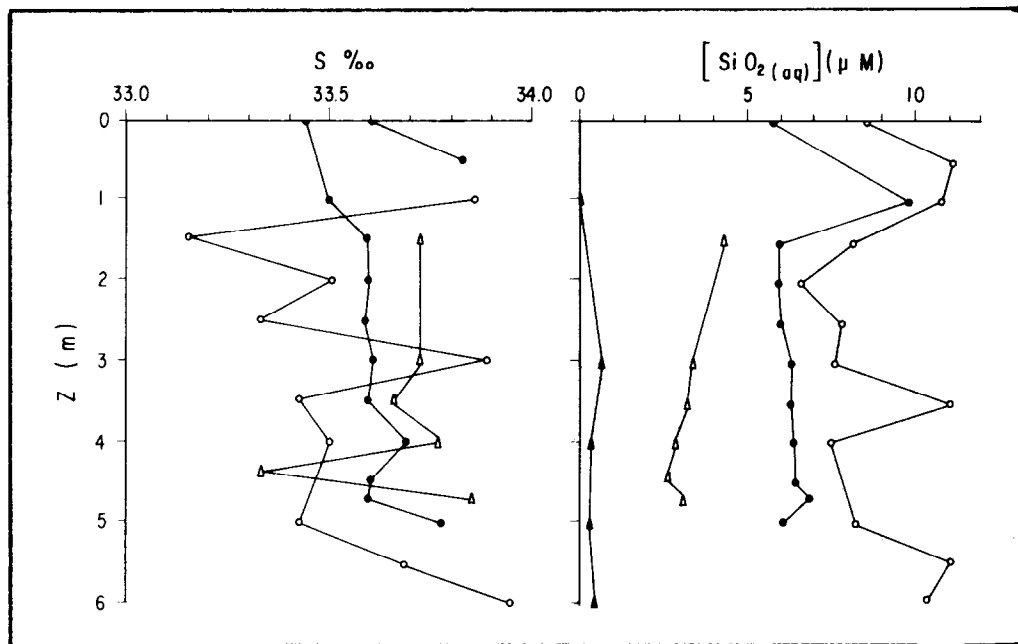


FIGURE 4. S ‰ and  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  ( $\mu\text{M}$ ) vertical distribution in the water column ( $\blacktriangle$  July,  $\triangle$  October 19th,  $\bullet$  October 30th, and  $\circ$  December).

## DISSOLVED SILICA

(end of October) to 183  $\mu\text{M}$  (in July). At 20 cm,  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  highest value was 120  $\mu\text{M}$  (in July and middle of October) and the lowest was 52  $\mu\text{M}$  (middle of October).

S ‰ of the interstitial water decreased in general with depth in the sediment (Figs. 5 and 6). However, there were some non-monotonic variations, particularly in core BO30, BBO30. This core had a very irregular variation with several maxima and minima (Fig. 6b). S ‰ of the interstitial water had in general a variation range of more than 3 ‰, compared with a range in the water column of less than 0.9 ‰. S ‰ values of the surface centimeter in the sediment were similar to those of the deepest water column samples.

Comparing cores A and B from each sampling date, we can see that the  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  and S ‰ profiles change with few meters of horizontal distance. They change with time also. Results from replicates BO30 and

BBO30 show that once we annyl sampling errors, extraction of water and analysis give us reproducible data. Standard deviations calculated with these data are: 7.7 for  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  and 0.05 for S ‰.

In general porosity was greater in the first 10 cm, with values as high as 58% (Fig. 7). At greater depths, porosity was more or less constant with values  $\sim 44\%$ . There were some non-monotonic changes in the upper 10 cm, specially a porosity increase shown at 6 cm in the December core (Fig. 7c). In this core we found polychaetes that possibly caused this porosity variation. In all cases, sediment was classified as sandy mud according to Folk (1954).

$[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  fluxes were from the sediment to the water column and had a range of 3.5 to 8.3  $\times 10^{-7}$   $\mu\text{mols cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ . There was no particular tendency of variation with time. In a particular sampling date,  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  flux changed with few meters distance (Table I).

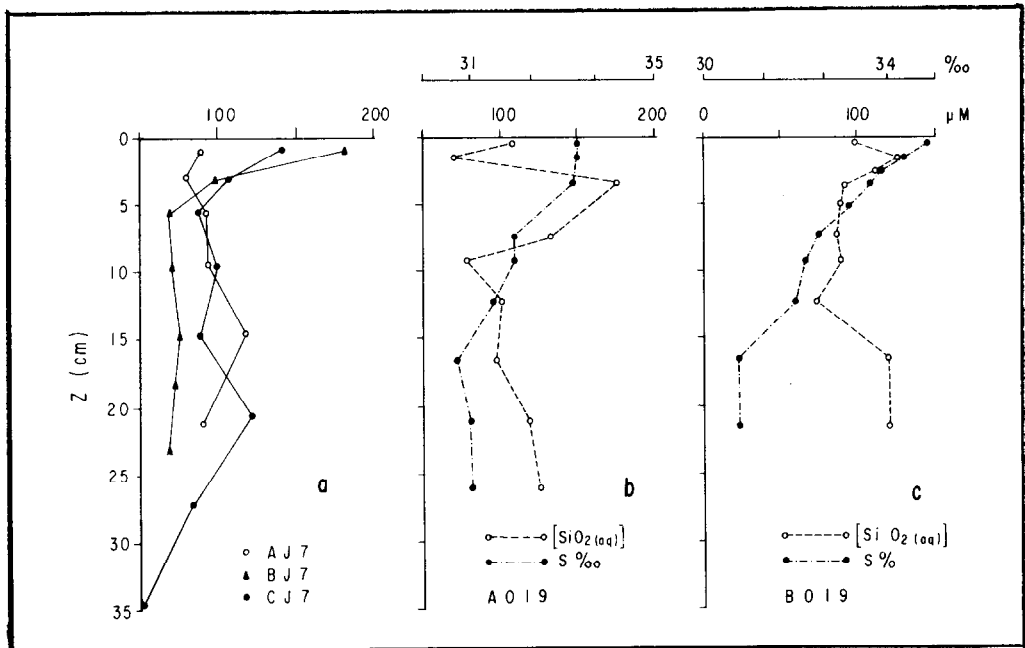


FIGURE 5. S ‰ and  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  ( $\mu\text{M}$ ) vertical distribution in the sediment interstitial water, for July (a) and October 19th (b and c).

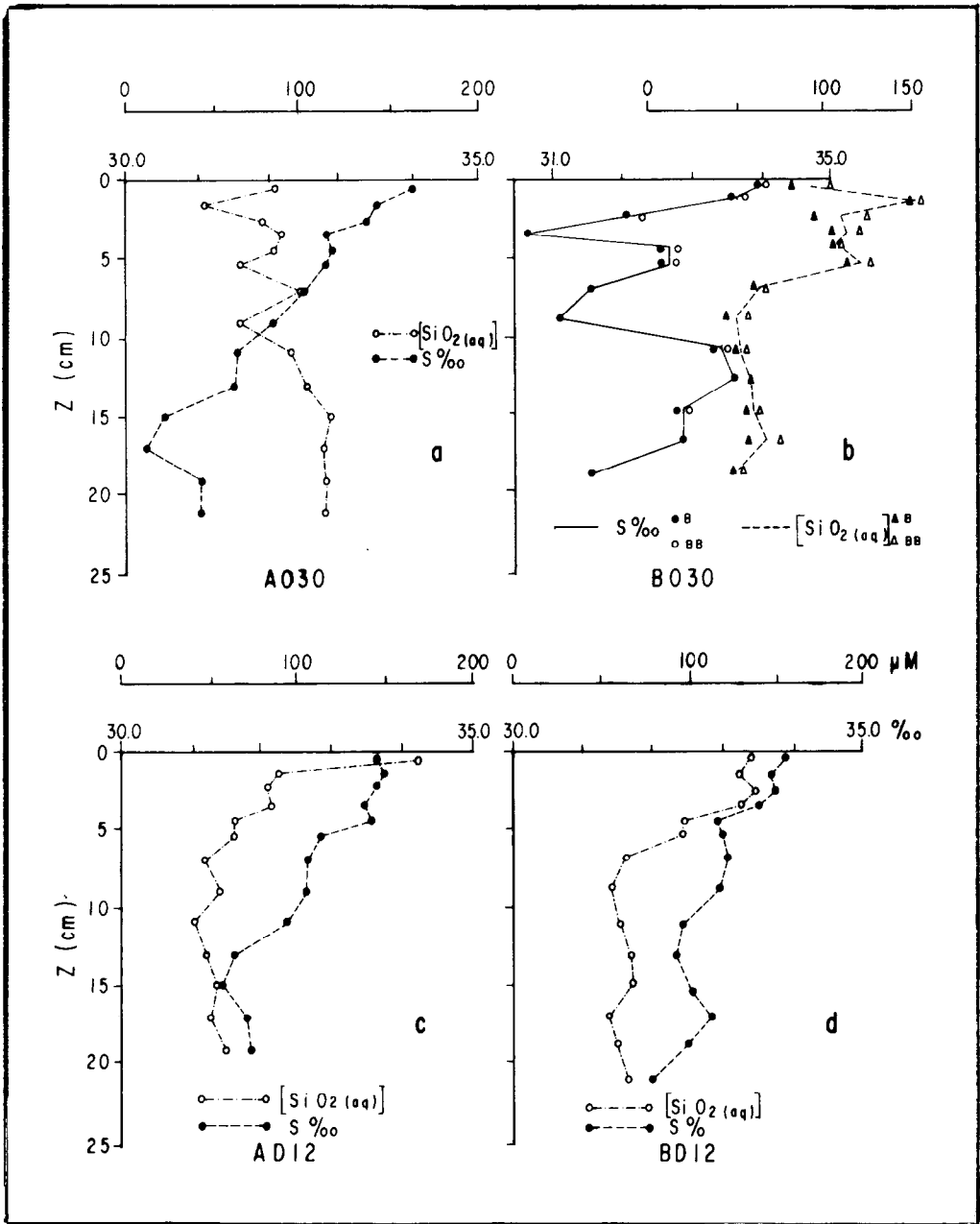


FIGURE 6. S ‰ and  $[SiO_2(aq)]$  ( $\mu M$ ) vertical distribution in the sediment interstitial water, for October 30th (a and b) and December (c and d).

## DISSOLVED SILICA

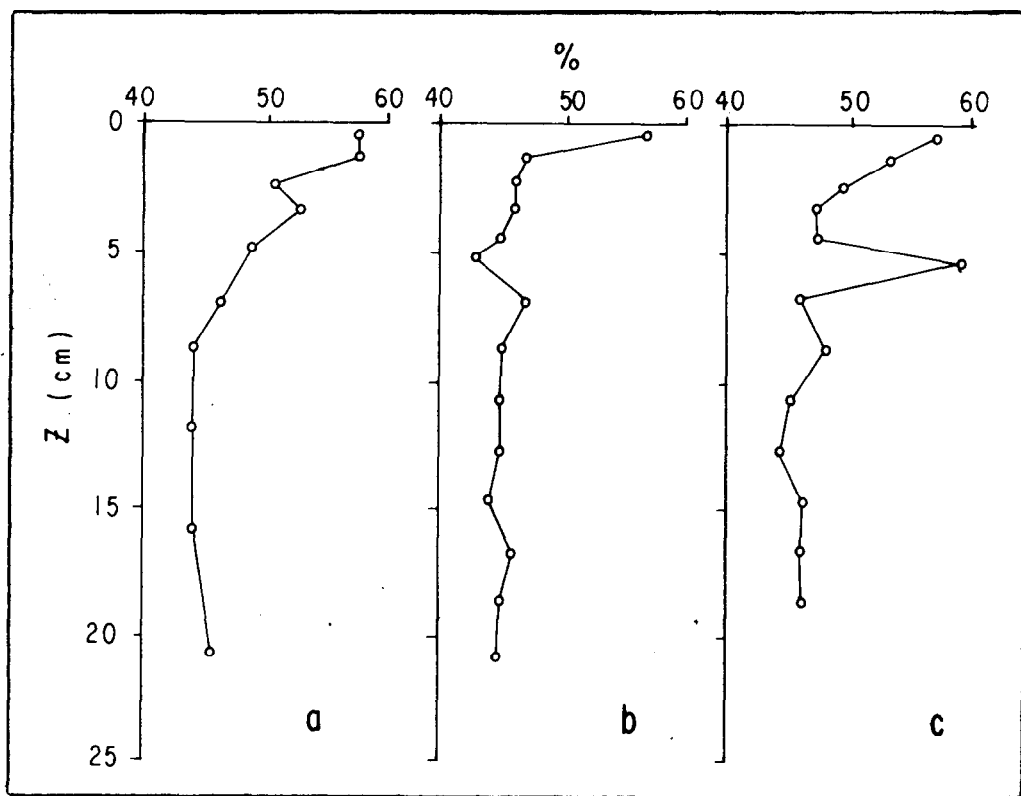


FIGURE 7. Sediment porosity vertical distribution (%), for October 19th (a), October 30th and December (c).

### DISCUSSION

Results from the analysis of the supernatant waters show that there was no contamination of the surface sediment with the water from the column or viceversa. This confirms the indication by Vanderborght, Wollast and Billen (1977) that sampling by scuba diving disturbs the sediments much less than by gravity or piston corer.

Our porosity values are lower than those reported in the literature. For oceanic bottoms Schink *et al* (1975) found values between 0.80 and 0.65; and for a coastal region of the Northern Sea, Vanderborght *et al.* (1977) reported values from 0.97 to 0.60, from 0 to 5 cm respectively. In our Estero de Punta Banda sampling location, surface sediment porosity is lower than 0.60 due to the strong tidal currents that do not allow deposition of very fine sediment. At the mouth of the Estero, tidal currents velocities are as high as 100  $\text{cm sec}^{-1}$  (Pritchard *et al.*, 1978).

TABLE I.  $\text{SiO}_2$  (aq) gradient values, porosity ( $\phi$ ) and  $\text{SiO}_2$  (aq) flux at the interphase (J).

Nucleo	$\Delta c / \Delta z$ ( $\mu\text{moles cm}^{-2}$ )	$\phi$	J ( $\mu\text{moles cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$ )
A J 7	0.365	0.57	$8.3 \times 10^{-7}$
B J 7	0.283	0.57	$4.1 \times 10^{-7}$
C J 7	0.283	0.57	$6.5 \times 10^{-7}$
A 0 19	0.209	0.58	$4.9 \times 10^{-7}$
B 0 19	0.187	0.58	$4.3 \times 10^{-7}$
A 0 30	0.158	0.57	$3.6 \times 10^{-7}$
B 0 30	0.152	0.57	$3.5 \times 10^{-7}$
BB 0 30	0.200	0.57	$4.6 \times 10^{-7}$
A D 12	0.319	0.57	$7.2 \times 10^{-7}$
B D 12	0.247	0.57	$5.6 \times 10^{-7}$

S ‰ and  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  profiles of the interstitial waters of the Estero (Figs. 5 and 6) are very different from those generally reported in the literature for deep ocean bottoms or for open ocean coastal zones. The literature generally reports  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  values increasing with sediment depth up to a constant value ( $\sim 140 \mu\text{M}$ , Fanning and Pilson, 1974;  $\sim 120 \mu\text{M}$ , Schink *et al.*, 1975;  $\sim 400 \mu\text{M}$ , Vanderborcht *et al.*, 1977). Fanning and Pilson (1974) also reported S ‰ increasing monotonically with sediment depth, from 36 ‰ at the surface to 39.2 ‰ at 40 cm. However, our results show  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  and S ‰ of the interstitial waters of the Estero decreasing with depth or changing irregularly (Figs. 5 and 6). Furthermore, we can clearly see significant  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  and S ‰ profiles variations with few meters change of sampling location (cores A and B in each case) and changing sampling dates (Figs. 5 and 6). Montgomery, Zimmermann and Price (1979) found a high variability of nutrients concentration of interstitial waters in an 1 m<sup>2</sup> area, in a muddy shallow intertidal zone of the Indian river estuary, Florida. Inside this square meter,  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  variation was 40%. These authors indicated that this variation was real, because variation due to analytic and sampling techniques was 3% for  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$ . Montgomery *et al.* (1979) also found that, in sediment with seagrass,  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  increased from 15.5  $\mu\text{M}$  at the surface to 200  $\mu\text{M}$  at 10 cm, and then decreased to 102  $\mu\text{M}$  at 40 cm, with similar profiles for phosphate and ammonia. In a location without seagrass, these authors found that  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  increased monotonically from 20  $\mu\text{M}$  at the surface to 307  $\mu\text{M}$  at 40 cm, again with similar behavior for the other nutrients. They indicated that the nutrient profiles with maximum were apparently maintained by the seagrasses, but the only evidence they had for this was that they did not find these maxima in the areas without seagrass. This type of nutrient profile with maximum in the subsurface sediment was also found by McRoy and Nebert (1972) under *Zostera*. There are no basis to say that  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  decrease is due to authigenic mineral formation or diagenesis (Montgomery *et al.*, 1979). In the interstitial water of Estero de Punta Banda, S ‰ decrease with sediment depth and its

irregular variation are possibly due to flux of the San Carlos brook interstitial water. The agricultural valley of Maneadero is near the Estero, and in this valley irrigation is done by pumping water from wells. The volume of flow of these wells is high showing a high flow of interstitial water. However, this could not be the explanation for the behavior of  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  in the estero's sediments, because waters from the San Carlos stream and from five wells in Maneadero valley have  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  values from 500 to 700  $\mu\text{M}$  (measured by ourselves). With our data we cannot explain the general tendency of  $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$  to decrease with sediment depth.

Our calculated  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  fluxes are only a gross approach to reality. A more realistic approach should take into consideration the vertical advection of the interstitial fluid due to the underground brook's flux, and also the  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  consumption process in the interstitial water. Callender and Hammond (1982) estimated the flux of  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  and other materials at the water-sediment interphase of the Potomac river estuary with two methods: by calculating the diffusion flux, as we did it here; and by *in situ* measurements, using flux chambers placed directly on the sediment surface. These authors found that the ratio of *in situ* fluxes to diffusive fluxes varied between 1.3 and 5.1 in the lower estuary. This shows that in some cases there may be factors more important than diffusion in controlling the flux of materials from the sediment to the water column. In the Potomac river case, bioturbation by macrofauna was considered to be a very important factor.

We did not find in the literature estimations of  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  flux from the sediment to the water column for coastal lagoons similar to Estero de Punta Banda. We can only make comparisons with estuaries, open ocean coastal zones and deep ocean bottoms. Callender and Hammond (1982) estimated diffusive fluxes for the lower Potomac river estuary of  $\sim 33 \times 10^{-7} \mu\text{mols cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ; from their paper we cannot see what values they used for their parameters and variables, thus we are not able to explain differences with our results. Montgomery

*et al.* (1979) estimated  $\text{SiO}_2$  (aq) diffusive fluxes in the Indian river estuary from 115 to  $2200 \times 10^{-7} \mu\text{mols cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ; however, their diffusion coefficient corrected for  $\text{TOC}$ ,  $\phi$  and  $\theta$  is lower ( $1.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ) than ours. Table 6 of Montgomery *et al.* (1979) shows a big error in the  $[\text{SiO}_2 \text{ (aq)}]$  vertical gradient, the units are  $\mu\text{g cm}^{-1}$  and they should be  $\mu\text{g cm}^{-4}$ ; indeed their tabulated values seem to be  $10^3$  greater than the correct ones, possibly because they forgot to transform from  $\mu\text{M}$  to  $\mu\text{mols cm}^{-3}$  before calculating the gradients. The average flux of deep ocean bottoms is estimated as  $\sim 5 \times 10^{-7} \mu\text{mols cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$  (Wollast, 1974). Vanderborght *et al.* (1977) estimated  $\text{SiO}_2$  (aq) fluxes at the water-sediment interphase of a muddy coastal zone in the Belgian Northern Sea, and they reported values of  $\sim 20 \times 10^{-7} \mu\text{mols cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ . Their diffusion coefficient value, corrected for  $\phi$  and  $\theta$ , was obtained from the best fit of a two layer model they used to explain the  $[\text{SiO}_2 \text{ (aq)}]$  profile; and this coefficient was  $10^{-4} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ , more than an order of magnitude greater than ours. On the other hand, their vertical  $[\text{SiO}_2 \text{ (aq)}]$  gradients in the surface sediment layer are lower than ours. This type of coastal zone sediment has a surface layer with very fine mud, very fluid and with high porosity ( $\phi \sim 0.97$ ), that allows a very high diffusion of dissolved materials. In our case the surface sediment layer was very compact.

Here, for the first time, we report a very detailed sampling from the water column (each 0.5 m) of the estero (Figs. 4a and b). Alvarez Borrego, Acosta-Ruiz and Lara-Lara (1977) presented  $\text{TOC}$  and  $\text{S } \text{‰}$  time series for the mouth of Estero de Punta Banda, sampling every hour from the surface and near the bottom of the water column. They concluded that the surface and bottom values often differ significantly, with vertical gradient reversals with time. This variability of seawater properties in the column is due to turbulence caused by tidal currents. Lara-Lara, Al-

varez-Borrego and Small (1980) and Farfan and Alvarez-Borrego (in press) had calculated transports of material between a coastal lagoon and the adjacent ocean taking only surface samples. Our results indicate that this type of calculations is only a gross approach to reality. It would be more appropriate to obtain a representative mean from the whole water column, i.e.: by obtaining a homogenized sample from the whole water column by vertical pumping.

The low  $[\text{SiO}_2 \text{ (aq)}]$  values from the water column in July (Fig. 4a) could be due to intense consumption by diatoms. The most commonly found situation is that for October and December with values between 1 and 12  $\mu\text{M}$ . Millán-Núñez *et al.* (1981) reported a  $[\text{SiO}_2 \text{ (aq)}]$  ten days time series for the mouth of the estero, with sampling intervals of four hours, and their range was from no detectable to 8  $\mu\text{M}$ .

Although there are no sedimentological studies of the estero, we have seen that there is a clear variation of the type of sediment from the mouth to the interior extreme, and also across from the main channel to the sides. Shallow areas with weak tidal currents have mud richer in organic matter and with hydrogen sulfide odor. Besides, many areas have dense seagrass populations (*Zostera marina*) (Ibarra, personal communication). A better understanding of the role of sediments in the  $\text{SiO}_2$  (aq) budget, and other important elements such as nitrogen and phosphorous, in a coastal lagoon such as the estero, requires a study describing horizontal and vertical concentration variations in the sediments, with samplings from all different environments. Millan-Núñez *et al.* (1981) reported, for the water column, greater  $[\text{SiO}_2 \text{ (aq)}]$  (up to 18  $\mu\text{M}$ ) and  $[\text{PO}_4]$  at the internal extreme of the estero than at the mouth. This enrichment of  $\text{SiO}_2$  (aq) and other nutrients, in the internal extreme, can only be due to flux of these materials from the sediments to the water column.