

Fases geoquímicas del Fe y grado de piritización en sedimentos de la Ría de Pontevedra (NO de España).
Implicaciones del cultivo del mejillón en bateas

Geochemical phases of Fe and degree of pyritization in sediments from Ría de Pontevedra (NW Spain):
Implications of mussel raft culture

I. León¹
G. Méndez²
B. Rubio^{2*}

¹ Universidad del Atlántico
Antigua Vía Puerto Colombia, km 7
Barranquilla, Colombia

² Departamento de Geociencias Marinas y Ordenación del Territorio
Universidad de Vigo
36310, Vigo, España
* E-mail: brubio@uvigo.es

Recibido en septiembre de 2003; aceptado en mayo de 2004

Resumen

Se analizaron seis testigos de sedimento de la Ría de Pontevedra para valorar la influencia que ejercen los sistemas de bateas sobre las propiedades texturales y geoquímicas del sedimento (contenido de carbonatos, materia orgánica, fases geoquímicas del Fe y grado de piritización). Cuatro de los testigos se extrajeron en zonas dedicadas al cultivo de mejillón en bateas y los otros dos en áreas adyacentes no sometidas a dicha actividad. El grado de piritización (DOP) osciló entre 11.89% y 67.30%, con un valor medio de $46.36 \pm 13.15\%$. Los valores máximos se obtuvieron en los sedimentos de las zonas con bateas (biodepósitos) que presentaron, a su vez, mayores contenidos de Fe pirítico, fango y materia orgánica que las zonas libres de bateas. Por el contrario, en estas últimas zonas predominó el Fe asociado con los silicatos, junto con las fracciones más gruesas (arena y grava) y elevados porcentajes de carbonatos. Estos resultados muestran un predominio de condiciones más reductoras en los biodepósitos, que favorecen la formación de una mayor cantidad de piritita frente a las áreas donde no hay maricultura. Los valores del DOP indican que el Fe reactivo no se ha convertido en su totalidad en Fe pirítico. La materia orgánica se confirma como el factor limitante en la formación de piritita por la correlación significativa ($r = 0.61$) encontrada entre ésta y el DOP. Los resultados permiten concluir que el cultivo del mejillón en bateas modifica sustancialmente la textura del sedimento e influye, significativamente, en las formas químicas del Fe, con las consecuentes implicaciones geoquímicas y ambientales.

Palabras clave: grado de piritización, Ría de Pontevedra, hierro reactivo, hierro pirítico, bateas.

Abstract

To assess the influence of mussel raft systems on several geochemical and sedimentological properties (carbonate and organic matter contents, fractions of Fe and degree of pyritization), six sediment cores were collected from the Ría de Pontevedra area. Four of those cores were collected in mussel raft areas (biodeposits) and the other two in adjacent areas where mussel rafts do not operate. The degree of pyritization (DOP) varied between 11.89% and 67.30%, with a mean value of $46.36 \pm 13.15\%$. The maximum values of DOP were obtained in sediments from the mussel raft areas, which in turn showed higher values of pyrite Fe, organic matter and mud than the areas without mussel rafts. On the contrary, in the latter areas, coarser sediments with high carbonate content and Fe bound to silicates were the predominant phases. The results show a dominance of more reducing conditions in the biodeposit areas than in the adjacent areas. The DOP values indicate that reactive Fe was not totally converted to pyrite Fe. The significant correlation ($r = 0.61$) between DOP and organic matter confirmed that the latter is the limiting factor in pyrite genesis. These results allow us to conclude that mussel raft culture significantly changes the sediment texture and geochemical forms of Fe, with the consequent geochemical and environmental implications.

Key words: degree of pyritization, Ría de Pontevedra, reactive iron, pyrite iron, mussel rafts.

Introducción

La Ría de Pontevedra forma parte de las Rías Baixas de Galicia. Está situada en el NO de la Península Ibérica entre las coordenadas 42°21'–42°09' N y 8°54'–8°37' O (fig. 1). Estas rías constituyen una serie de pronunciadas entrantes en la costa como dientes de sierra, separadas por relieves elevados que llegan a superar los 600 metros de altitud, y protegidas de la influencia oceánica por islas ubicadas en sus bocas (Vilas *et al.*, 1996).

La Ría de Pontevedra se halla orientada en dirección SO-NE según una fractura geológica de 23 km, que comprende desde la desembocadura del Río Lérez hasta la Isla de Onza. Presenta una morfología en embudo con una longitud axial de 30 km y una anchura máxima de unos 12 km en su boca, que decrece a 2.5 km en la cabecera (Vilas *et al.*, 1996). Tiene una profundidad media en su eje central de 31 m, ocupa una superficie de 141 km² y contiene un volumen de 4450 hm³ de agua (Ibarra y Prego, 1997). El accidente geográfico más destacado en los márgenes de la Ría de Pontevedra, a la cual hace asimétrica, es la corta (7 km) y relativamente profunda (40 m) Ría de Aldán (fig. 1), que se halla orientada hacia el NNO y cuya boca limita con la parte meridional externa de la Ría de Pontevedra por una abertura de 3.5 km. La principal fuente de agua dulce a la ría está localizada en su cabecera (Río Lérez). Existen otros ríos pequeños y arroyos a lo largo de la costa que tienen una influencia menor en la oceanografía y sedimentología de la ría (Vilas *et al.*, 1996). La geología del área está dominada por rocas metamórficas e ígneas, dispuestas en bandas alternas de dirección N-S a NNO-SSE (Vilas *et al.*, 1996).

Los sedimentos submareales superficiales de la Ría de Pontevedra están constituidos principalmente por arenas fangosas y fango, con un contenido variable de carbonato. Existe un depósito axial principal de sedimentos cohesivos relativamente ricos en materia orgánica, particularmente en la parte interna de la ría (Vilas *et al.*, 1996; García-Gil *et al.*, 1999). Estos elevados contenidos de materia orgánica (superiores al 15%) se deben fundamentalmente a su alta productividad biológica, a consecuencia del afloramiento costero (Figueiras *et al.*, 1985, 1986). Además, los aportes urbanos e industriales a la ría, derivados de sus principales actividades económicas (especialmente el cultivo de organismos marinos) han incrementado notablemente los niveles de materia orgánica en el sedimento (Macías *et al.*, 1991; Arbones *et al.*, 1992; Rubio *et al.*, 1995, 1996; Vilas *et al.*, 1996; León *et al.*, 2001). La actividad de maricultura más importante es el cultivo de mejillón, que se realiza en unas estructuras flotantes denominadas bateas, dispuestas en grupo configurando una forma poligonal. Los polígonos de bateas se sitúan frente a Combarro, Raxó y Bueu, y en la costa oeste de la Ría de Aldán (fig. 1). La posición, el tamaño y la antigüedad de dichos polígonos se han ido modificando en los últimos 25 años, aunque nunca han ocupado el eje central de la ría para dejar aquel disponible al tráfico portuario.

Introduction

Ría de Pontevedra (42°21'–42°09' N, 8°54'–8°37' W) forms part of the Galician Rías Baixas, located in the northwestern Iberian Peninsula (fig. 1). These rias indent the coastline, like saw teeth, separated by high reliefs exceeding 600 m in height and protected from oceanic influence by islands situated at their mouths (Vilas *et al.*, 1996).

Ría de Pontevedra is oriented SW-NE according to a 23-km geological fracture, which runs from the Lérez River to Onza Island. It has a funnel morphology, with an axial length of 30 km and a maximum width of some 12 km at the mouth, decreasing to 2.5 km at the head (Vilas *et al.*, 1996). It has a mean depth in the central axis of 31 m, covers a surface of 141 km² and contains a volume of water of 4450 hm³ (Ibarra and Prego, 1997). The most notable geographic accident along the ria's margins, making it asymmetric, is the short (7 km) and relatively deep (40 m) Ría de Aldán (fig. 1), oriented NNW, whose 3.5-km-wide mouth borders the external southern part of Ría de Pontevedra. The main source of fresh water (Lérez River) is located at the head. Other small rivers and streams occur along the coast but they have less impact on the ria's oceanography and sedimentology (Vilas *et al.*, 1996). The geology of the area is dominated by metamorphic and igneous rocks, lying in alternate bands of N-S to NNW-SSE direction (Vilas *et al.*, 1996).

The subtidal surface sediments at Ría de Pontevedra consist primarily of muddy sand and mud, with variable carbonate content. There is a principal axial deposit of cohesive sediments relatively rich in organic matter, particularly in the internal part (Vilas *et al.*, 1996; García-Gil *et al.*, 1999). These high organic matter contents (greater than 15%) are basically due to high biological productivity as a result of coastal upwelling (Figueiras *et al.*, 1985, 1986). Moreover, urban and industrial inputs to the ria, derived from the main economic activities (especially the culture of marine organisms), have significantly increased the levels of organic matter in the sediment (Macías *et al.*, 1991; Arbones *et al.*, 1992; Rubio *et al.*, 1995, 1996; Vilas *et al.*, 1996; León *et al.*, 2001). Mussel culture is the main aquacultural activity, conducted on floating rafts, arranged in groups forming a polygon. The raft polygons are located off Combarro, Raxó and Bueu, and on the west coast of Ría de Aldán (fig. 1). The position, size and age of these polygons has changed over the last 25 years, though they have never occupied the ria's central axis so as not to obstruct the harbour traffic.

Studies indicate that the culture of marine organisms primarily affects the sea floor and macrobenthic fauna (Jaramillo *et al.*, 1992; Chamberlain *et al.*, 2001; Hayakawa *et al.*, 2001; Heilskov and Holmer, 2001). In particular, mussel culture at Ría de Pontevedra has caused significant changes in the sediment over the past 30 years because of the large amounts of organic matter produced by mussels in the form of faeces deposited on the bottom. The benthic community structure in areas with mussel rafts has been altered, detritivores

En general, los estudios indican que el principal impacto del cultivo de organismos marinos se produce sobre el lecho marino y la fauna macrobentónica (Jaramillo *et al.*, 1992; Chamberlain *et al.*, 2001; Hayakawa *et al.*, 2001; Heilskov y Holmer, 2001). En particular, en la Ría de Pontevedra el cultivo del mejillón ha ocasionado cambios significativos en el sedimento en los últimos treinta años debido a las grandes cantidades de materia orgánica producidas por los mejillones en forma de heces que se depositan en el fondo de la ría. La estructura comunitaria bentónica de las áreas bajo bateas se ha alterado, predominando los organismos detritívoros y carroñeros (López-Jamar, 1978a, b). Las 121 bateas presentes en la Ría de Pontevedra representan el 3% del total en las Rías Baixas. Cada batea genera unos 190 kg día⁻¹ de biodepósito (en peso seco) que contiene, aproximadamente, entre 31 y 32 kg día⁻¹ de materia orgánica (Cabanas *et al.*, 1979). Esta elevada carga orgánica es suficiente para generar importantes modificaciones biogeoquímicas. La tasa de sedimentación, que en la parte interna de la ría se ha estimado en 0.1 cm año⁻¹ (Rubio *et al.*, 2001), se incrementa significativamente en las zonas con bateas, alcanzando valores entre 0.5 y 1.5 cm año⁻¹ (Tenore y González, 1975; Cabanas *et al.*, 1979). Ello ha dado lugar a un cambio en las condiciones físico-químicas del sedimento hacia un ambiente más reductor y/o anóxico (Cabanas *et al.*, 1982).

En estos ambientes anóxicos la degradación de materia orgánica es la responsable de la diagénesis temprana de los minerales sedimentarios de Fe, en los cuales la pirita (FeS₂) es el compuesto termodinámicamente más estable (Luther, 1991; Morse y Luther, 1999). Existe abundante información sobre la génesis y mecanismos de formación de la pirita y otros sulfuros de Fe en diferentes ambientes sedimentarios marinos (Raiswell y Berner, 1985; Calvert y Karlin, 1991; Muramoto *et al.*, 1991; Huerta-Díaz y Morse, 1992; Wilkin *et al.*, 1997). Numerosos autores (Wang y Morse, 1996; Morse y Wang, 1997; Wilkin y Barnes, 1996) han reconocido que son varios los factores que limitan la formación de pirita. Existe consenso en la comunidad científica acerca de que para la génesis de este mineral, además de una adecuada difusión y reducción bacteriana de sulfato, debe haber una disponibilidad de Fe reactivo y materia orgánica. Aunque con respecto a este último factor las opiniones son contradictorias (Berner, 1970, 1984; Goldhaber y Kaplan, 1974; Berner *et al.*, 1978; Morse *et al.*, 1987; Morse y Mackenzie, 1990; Ferdelman *et al.*, 1991; Lebron y Suarez, 1996; Luther *et al.*, 1996; Wilkin y Barnes, 1996; entre otros).

En ambientes sedimentarios de rías prácticamente se desconocen estos aspectos. En concreto, en la Ría de Pontevedra únicamente Rubio *et al.* (2001) abordan la distribución espacio-temporal de la pirita de un modo cualitativo. Resulta de gran interés geoquímico y ambiental establecer la influencia que pueda ejercer la materia orgánica en la especiación del Fe y/o génesis de la pirita, así como estimar la influencia que puedan ejercer los sistemas de bateas en la sedimentología y geoquímica de las rías. Los trabajos existentes (Chamberlain *et al.*, 2001; Hartstein y Rowden, 2004) enfatizan el impacto del

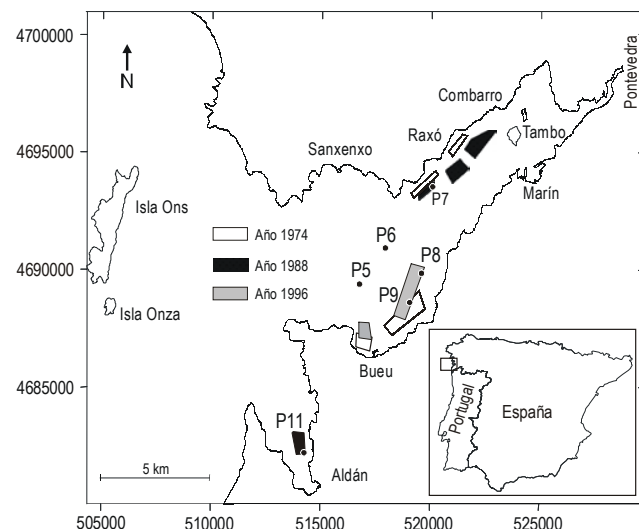


Figura 1. Área de estudio y localización de los puntos de muestreo en la Ría de Pontevedra. Los años corresponden a la fecha de instalación de los polígonos de bateas.

Figure 1. Study area and location of the sampling sites at Ría de Pontevedra (NW Spain). The years correspond to the dates of installation of the mussel raft polygons.

and carrion-feeding organisms predominating (López-Jamar, 1978a, b). The 121 rafts found at Ría de Pontevedra represent 3% of all the rafts in the Rías Baixas. Each raft generates some 190 kg day⁻¹ of biodeposits (in dry weight) that contain approximately between 31 and 32 kg day⁻¹ of organic matter (Cabanas *et al.*, 1979). This high organic load is enough to cause important biogeochemical modifications. The rate of sedimentation, estimated at 0.1 cm yr⁻¹ in the internal part (Rubio *et al.*, 2001), increases significantly in the areas with mussel rafts, reaching values of 0.5–1.5 cm yr⁻¹ (Tenore and González, 1975; Cabanas *et al.*, 1979). This has produced a change in the physico-chemical conditions of the sediment, becoming a more reducing and/or anoxic environment (Cabanas *et al.*, 1982).

In these anoxic environments, degradation of organic matter is responsible for early diagenesis of sedimentary minerals such as Fe, in which pyrite (FeS₂) is the most thermodynamically stable compound (Luther, 1991; Morse and Luther, 1999). An abundance of information is available regarding genesis and mechanisms of formation of pyrite and other Fe sulphides in different sedimentary marine environments (Raiswell and Berner, 1985; Calvert and Karlin, 1991; Muramoto *et al.*, 1991; Huerta-Díaz and Morse, 1992; Wilkin *et al.*, 1997). Many authors (Wang and Morse, 1996; Morse and Wang, 1997; Wilkin and Barnes, 1996) have indicated that several factors limit pyrite formation. There is consensus among the scientific community that for the genesis of this mineral, in addition to a suitable diffusion and bacterial reduction of sulphate, there must be availability of reactive Fe and organic matter, though opinions are contradictory with respect

cultivo de mejillón desde el punto de vista del estudio de fauna bentónica, sin considerar los aspectos que se abordan en este trabajo. Debe tenerse en cuenta asimismo que los sistemas de rías, a diferencia de los de estuarios y bahías (Vilas, 2002), se caracterizan por su particular abundancia de materia orgánica, además del aporte extra que supone la presencia de las bateas en la totalidad de las Rías Baixas. Como objetivo último este estudio permitiría establecer los modelos de facies geoquímicas en sistemas de rías, y compararlos con otros sistemas sedimentarios costeros similares.

Materiales y métodos

La toma de muestras se realizó en febrero de 2000, utilizando el buque de investigación oceanográfica del Instituto de Investigaciones Pesqueras de Vigo. Se escogieron seis estaciones de muestreo cuya localización se muestra en la figura 1. Los testigos de sedimentos P7, P8, P9 y P11 se extrajeron en zonas de batea. Los testigos P5 y P6 se tomaron en áreas donde no existen bateas con el propósito de establecer comparaciones en el comportamiento y patrón de distribución vertical de los diferentes parámetros medidos en este trabajo. Las zonas de muestreo localizadas en los polígonos de bateas fueron escogidas siguiendo el criterio de antigüedad de los mismos, ya que los polígonos han variado en forma y posición a lo largo de las últimas décadas. Los testigos de sedimentos se obtuvieron mediante un sacatestigos de gravedad de 4.5 m de longitud y 12 cm de diámetro, aproximadamente, dotado de una camisa interior de PVC en la que se recoge el sedimento. La profundidad a la que se extrajeron varió entre 20 y 40 m de profundidad y su longitud entre 0.25 y 3.06 m. En el laboratorio se guardaron en cámara frigorífica a temperatura inferior a 4°C hasta su análisis.

Los testigos, una vez divididos longitudinalmente se cortaron con espátula de plástico en secciones transversales individuales de 5 cm. Se analizaron granulometría, materia orgánica, carbonatos y hierro de un total de 136 muestras. Para la especiación del Fe se seleccionaron 49 muestras representativas de las variaciones de cada testigo en cuanto a textura y otros parámetros físico-químicos. Todos los materiales de laboratorio fueron lavados previamente con jabón libre de fosfatos, enjuagados varias veces con agua destilada y dejados 24 horas en una solución de HCl al 5%. Posteriormente, el material se enjuagó tres veces con agua desionizada de grado Milli-Q y se dejó secar a temperatura ambiente. Todos los reactivos utilizados fueron de grado reactivo o superior.

Las cantidades de grava y arena se determinaron por tamizaje en seco, y el contenido de fango por el método de la pipeta, previa eliminación de la materia orgánica con peróxido de hidrógeno (Guitián y Carballas, 1976).

El contenido de carbono orgánico se determinó por el método de oxidación húmeda utilizando una versión modificada del método de Sawyerlandt. Los valores obtenidos se transformaron a materia orgánica usando un factor de 1.724 (Guitián y Carballas, 1976).

to the latter (Berner, 1970, 1984; Goldhaber and Kaplan, 1974; Berner *et al.*, 1978; Morse *et al.*, 1987; Morse and Mackenzie, 1990; Ferdelman *et al.*, 1991; Lebron and Suarez, 1996; Luther *et al.*, 1996; Wilkin and Barnes, 1996; among others).

Little is known about these aspects in the sedimentary environments of rías. In regard to Ría de Pontevedra, only Rubio *et al.* (2001) refer to the spatio-temporal distribution of pyrite in a qualitative manner. It is of great geochemical and environmental interest to establish the influence exerted by organic matter on Fe speciation and/or pyrite genesis, as well as to estimate the influence of the culture rafts on the sedimentology and geochemistry of the rías. Existing literature (Chamberlain *et al.*, 2001; Hartstein and Rowden, 2004) emphasizes the effect of mussel culture in relation to the benthic fauna, without considering the aspects tackled in this study. It is important to note that rías, as opposed to estuaries and bays (Vilas, 2002), are characterized by their particular abundance of organic matter, in addition to that supposedly contributed by the culture rafts throughout the Rías Baixas. This study also aims to establish the geochemical facies models in the ria systems and to compare them with other similar coastal systems.

Materials and methods

Samples were taken in February 2000, aboard the research vessel belonging to the Vigo Fisheries Research Institute. Six stations were selected (fig. 1). Sediment cores P7, P8, P9 and P11 were extracted from mussel raft culture areas, whereas cores P5 and P6 were taken from areas where mussel rafts do not operate, in order to compare the behaviour and vertical distribution pattern of the different parameters measured in this work. The sampling sites located in the raft polygon areas were chosen based on their date of installation, considering that the polygons have varied in shape and position during the last decades. Sediment cores were obtained by a gravity corer, approximately 4.5 m in length and 12 cm in diameter, with an inner PVC tube that collects the sediment. They were collected from between 20 and 40 m depth and their length varied from 0.25 to 3.06 m. In the laboratory they were stored in a refrigerating chamber at a temperature below 4°C until their analysis.

After longitudinally dividing the cores, they were cut with a plastic spatula into individual cross sections of 5 cm. A total of 136 samples were analyzed for granulometry, organic matter, carbonates and Fe. For Fe speciation, we chose 49 representative samples of the variations of each core regarding texture and other physico-chemical parameters. All laboratory materials were previously washed with phosphate-free soap, rinsed several times with distilled water and left for 24 h in a solution of HCl (5%). The material was then rinsed three times with Milli-Q deionized water and allowed to dry at room temperature. All the reagents used were of reagent grade or higher.

The amount of gravel and sand was determined by dry sieving, and the mud content by the pipette method, after

El carbonato cálcico se determinó tanto sobre la muestra total (CaCO_3 T) como en la fracción del sedimento menor de 0.063 mm (CaCO_3 F) utilizando el método de Guitián y Carballas (1976).

La extracción secuencial del hierro se realizó mediante el método propuesto por Huerta-Díaz y Morse (1990). Debido a los elevados contenidos de materia orgánica en los sedimentos analizados se utilizó H_2SO_4 concentrado tal como sugieren estos autores. Los análisis se realizaron en la fracción menor de 0.063 mm. En la tabla 1 se muestran las fracciones geoquímicas definidas según el método utilizado. El hierro total (FeT) en el presente estudio representa la suma de las fracciones geoquímicas del Fe. La exactitud o selectividad de cada una de ellas no se verificó por no existir material de referencia adecuado disponible. Ésta es una limitación común a otros estudios que han utilizado esta técnica (Huerta-Díaz y Morse, 1992).

Las concentraciones de hierro se determinaron en un espectrómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Por cada serie de 7 muestras se introdujo una muestra por triplicado para verificar la precisión y reproducibilidad del método. En todos los casos la precisión fue de $\pm 2\%$ a un nivel de confianza del 95%. Los resultados están expresados en miligramos por kilogramo de sedimento seco (mg kg^{-1}).

Se determinó el grado de pirritización (DOP) propuesto por Berner (1970) para establecer la cantidad de Fe presente como pirita en relación con el llamado Fe reactivo según la siguiente expresión:

$$\text{DOP} = \frac{\text{Fe pirítico}}{\text{Fe pirítico} + \text{Fe-reactivo}} \times 100$$

Resultados y discusión

Características generales de los sedimentos

La distribución en el registro sedimentario de las fracciones granulométricas se muestra en la figura 2. La fracción arena fue la más abundante en todos los testigos, excepto en P7 donde predominó el fango. Aquella presentó un valor medio de $44.99 \pm 22.03\%$, mostrando una tendencia al incremento hacia

eliminating the organic matter with hydrogen peroxide (Guitián and Carballas, 1976).

Organic carbon content was determined by the wet oxidation method, using a modified Sawyerlandt method. The values obtained were transformed to organic matter using a factor of 1.724 (Guitián and Carballas, 1976).

Calcium carbonate was determined for both the total sample (CaCO_3 T) and the sediment fraction smaller than 0.063 mm (CaCO_3 F), according to Guitián and Carballas (1976).

The sequential extraction of Fe was done following the method proposed by Huerta-Díaz and Morse (1990). Because of the high organic matter content in the sediments analyzed, concentrated H_2SO_4 was used as suggested by these authors. The smaller fraction of 0.063 mm was analyzed. Table 1 shows the geochemical fractions defined according to the method used. Total Fe in this study represents the sum of the geochemical fractions of Fe. The accuracy and selectivity of each one of them was not verified because of the lack of suitable reference material, a limitation that has been reported in other studies using this technique (Huerta-Díaz and Morse, 1992).

The Fe concentrations were determined in an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES). For each series of seven samples, one sample was introduced in triplicate to verify the accuracy and reproducibility of the method. In all cases, precision was $\pm 2\%$ at 95% confidence level. The results are expressed in milligrams per kilogram of dry sediment (mg kg^{-1}).

The degree of pyritization (DOP) proposed by Berner (1970) was determined to establish the amount of Fe present as pyrite relative to the reactive Fe, according to the following expression:

$$\text{DOP} = \frac{\text{Pyrite Fe}}{\text{Pyrite Fe} + \text{Reactive Fe}} \times 100$$

Results and discussion

General characteristics of the sediments

The distribution of the granulometric fractions in the sedimentary record is shown in figure 2. The sand fraction was the most abundant in all cores, except in P7 where mud

Tabla 1. Extractantes utilizados para la extracción secuencial del hierro en sedimento según el método descrito por Huerta-Díaz y Morse (1990).
Table 1. Substances used for the sequential extraction of Fe in sediments, according to the method described by Huerta-Díaz and Morse (1990).

Fracción	Extractante	Componentes del sedimento
Fe reactivo	HCl 1N	Iones intercambiables, óxidos y oxihidróxidos de Fe amorfos, carbonatos y sulfuros volátiles en ácido (AVS)
Fe silicato	HF 30 % v/v	Minerales litogénicos
Fe materia orgánica	H_2SO_4 concentrado	Materia orgánica
Fe pirítico	HNO_3 concentrado	Pirita

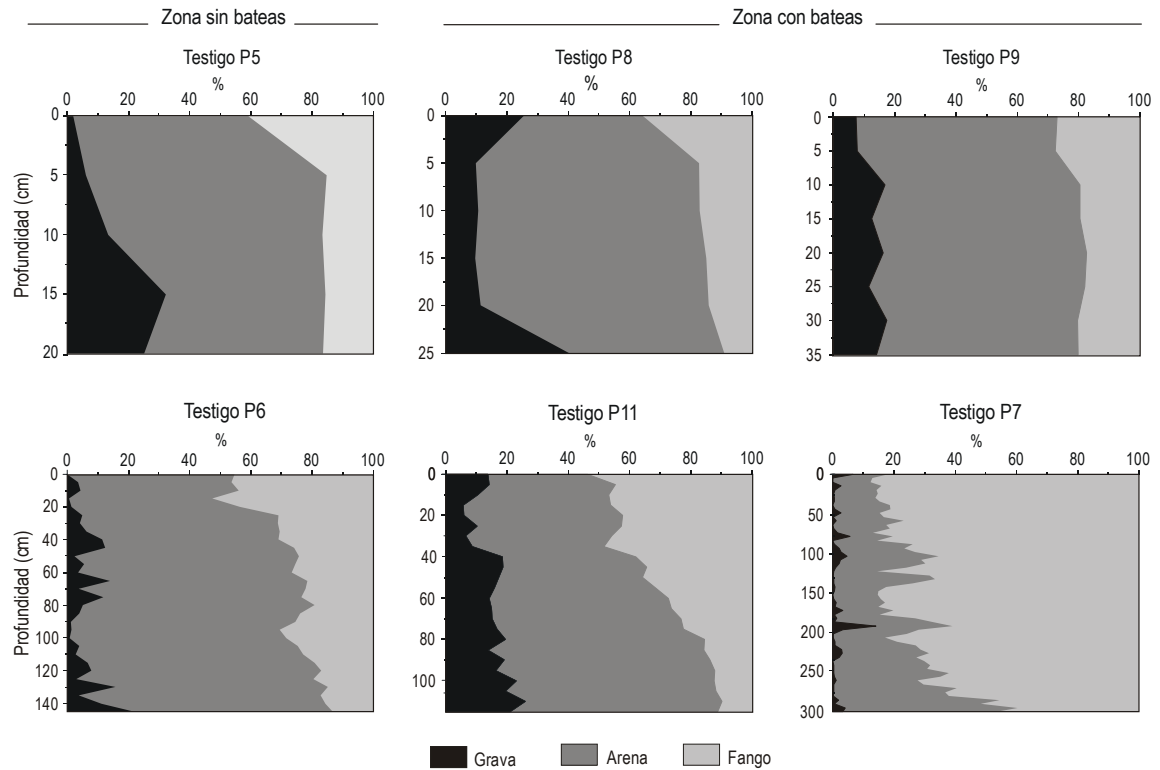


Figura 2. Distribución granulométrica en testigos obtenidos en zonas debajo de bateas (P7, P8, P9 y P11) y testigos de zonas libres de bateas (P5 y P6).
Figure 2. Granulometric distribution in sediment cores obtained from areas with (P7, P8, P9 and P11) and without (P5 and P6) mussel culture rafts.

la base de los testigos. El fango fue la segunda fracción granulométrica en los sedimentos estudiados. Únicamente dominó en P7 en todo el registro sedimentario, presentando un contenido medio superior al 74%. Cabe destacar, para esta fracción, un incremento progresivo hacia la parte superior de los testigos donde alcanzó los máximos valores. La fracción grava fue la menos abundante, con porcentajes medios cercanos al 15%, y estando representada principalmente por fragmentos de conchas de bivalvos. El patrón de distribución vertical y los porcentajes medios de las distintas fracciones granulométricas concuerdan con lo señalado en trabajos previos en la Ría de Pontevedra (Rubio *et al.*, 1995, 1996, 2001) y en las otras Rías Baixas (Nombela *et al.*, 1995; Rubio *et al.*, 2000a; entre otros).

El contenido en carbonato cálcico, tanto en muestra total como en la fracción fina, presentó un amplio rango de variación en sus valores y con cierta tendencia a incrementarse progresivamente hacia la base de los testigos, excepto en P9 (fig. 3). Los valores de carbonato cálcico en muestra total oscilaron entre 10.39 y 61.79% con un valor medio de $32.08 \pm 15.03\%$, mientras que en la fracción fina los porcentajes fueron menores (entre 6.30 y 39.01%) con un porcentaje medio del $18.30 \pm 8.00\%$. Los contenidos medios en ambas fracciones son superiores a los señalados por otros autores en estuarios

predominado; it has a mean value of $44.99 \pm 22.03\%$ and tends to decrease towards the base of the cores. Mud was the second granulometric fraction, dominating only in P7, with a mean content above 74%. This fraction progressively increases towards the upper part of the cores where maximum values are attained. The gravel fraction was the least abundant, with mean values of around 15%, and was mainly represented by bivalve shell fragments. The vertical distribution patterns and mean percentages of the different granulometric fractions concur with that indicated in other studies on Ría de Pontevedra (Rubio *et al.*, 1995, 1996, 2001) and the other Rías Baixas (Nombela *et al.*, 1995; Rubio *et al.*, 2000a; among others).

The calcium carbonate content values, for both the total sample and fine fraction, presented a wide range of variation and tended to increase progressively towards the base of the cores, except in P9 (fig. 3). The calcium carbonate values for the total sample ranged from 10.39% to 61.79%, with a mean value of $32.08 \pm 15.03\%$. Lower values were obtained for the fine fraction, ranging from 6.30% to 39.01%, with a mean value of $18.30 \pm 8.00\%$. The mean contents in both fractions are higher than those reported by other authors for estuaries (Piron *et al.*, 1990; among others), and reflect the influence of bivalve culture on the ria's sediments (Vilas *et al.*, 1996).

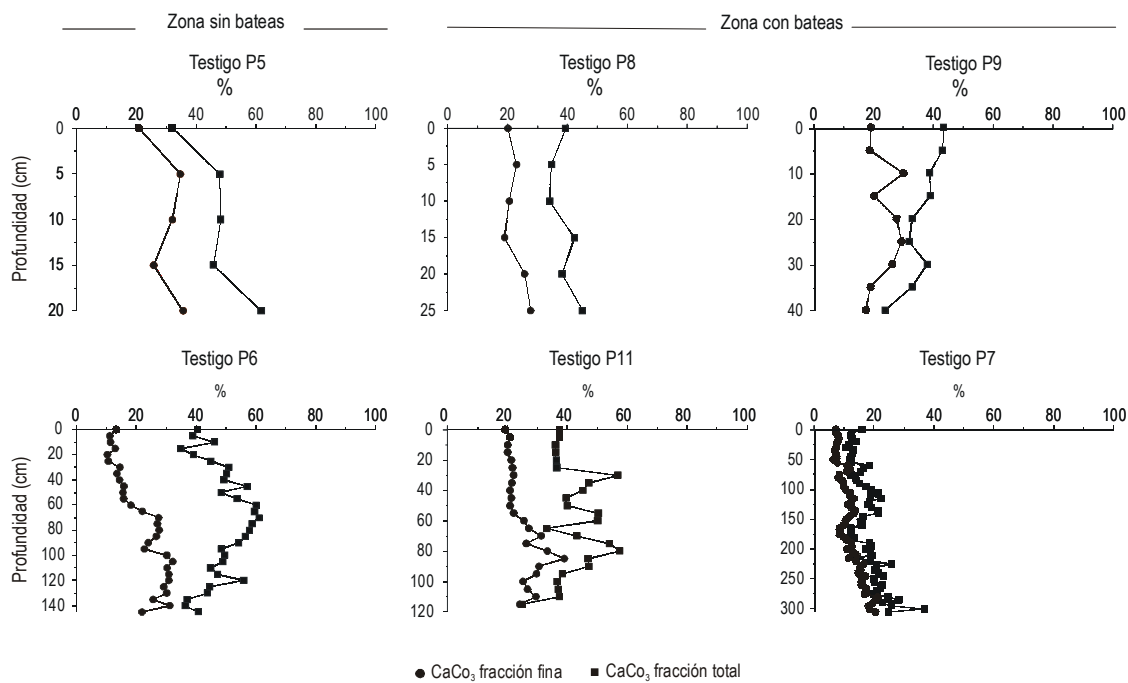


Figura 3. Distribución vertical de carbonatos (%) en muestra total y en la fracción fina (<0.063 mm) de testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra.
Figure 3. Vertical distribution of carbonates (%) in the total sample and in the fine fraction (<0.063 mm) of sediment cores from Ría de Pontevedra.

(Piron *et al.*, 1990; entre otros), y reflejan la influencia del cultivo de bivalvos en los sedimentos de la ría (Vilas *et al.*, 1996).

La materia orgánica (tabla 2) presentó un amplio rango de variación (1.13–23.09%) alcanzando los menores valores en los testigos extraídos en zonas libres de bateas (P5 y P6), cuyos contenidos medios fueron inferiores al 5%. Sin embargo, estos valores son del orden de los citados por algunos autores (Barreiro, 1991; Rubio *et al.*, 1995; Vilas *et al.*, 1999) para rías gallegas, pero superiores a otras áreas costeras (Lückge *et al.*, 1999). En los biodepósitos se presentaron los valores más altos de materia orgánica, especialmente en el testigo P7 (más del 10%, por término medio). Este testigo se localiza en la zona más próxima a los núcleos urbanos de Marín y Pontevedra, y por tanto, posible receptora de aportes domésticos e industriales que contribuyen a aumentar la carga orgánica en el sedimento.

Hierro total

Las concentraciones de hierro total (FeT) oscilaron entre 7.52×10^3 y 27.30×10^3 mg kg⁻¹ con un valor medio de $12.80 \times 10^3 \pm 3.77$ mg kg⁻¹. Los valores más elevados se obtuvieron en los testigos P6 y P7 y los menores en P9 y P11. Estos valores son inferiores a los señalados en otros trabajos en la Ría de Pontevedra (Rubio *et al.*, 2000b; Rubio *et al.*, 2001) y en las otras Rías Baixas (Marcet, 1994; Belzunce-Segarra *et al.*, 1997) debido a que el FeT no se ha extraído completamente

Organic matter (table 2) presented a wide range of variation (1.13–23.09%). The cores taken from the areas not subject to raft culture (P5 and P6) had lower values, with mean contents below 5%. These values are similar to those reported by some authors (Barreiro, 1991; Rubio *et al.*, 1995; Vilas *et al.*, 1999) for Galician rías, but higher than those for other coastal areas (Lückge *et al.*, 1999). The biodeposits had the highest organic matter values, especially core P7 (a mean of more than 10%). This core is located in the area closest to the urban centers of Marín and Pontevedra, and it probably receives domestic and industrial discharges that contribute to increase the organic load in the sediment.

Tabla 2. Materia orgánica (%) en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra.

Table 2. Organic matter (%) in sediment cores from Ría de Pontevedra.

	Testigo	Media ± DS
Zona sin bateas	P5	4.01 ± 0.45
	P6	3.24 ± 0.22
Zona con bateas	P8	5.54 ± 0.69
	P9	4.43 ± 0.51
	P11	6.36 ± 0.46
	P7	10.50 ± 0.49

con el método de extracción utilizado (Huerta-Díaz and Morse, 1990).

Fases geoquímicas del hierro

Los porcentajes medios por testigo de las fases geoquímicas del Fe se muestran en la figura 4. El Fe ligado a los silicatos (Fe silicatos) fue la fracción dominante en los testigos P5, P6 y P11 (> 50%). El Fe ligado a la materia orgánica (Fe materia orgánica) presentó los valores más bajos, excepto en P8 y P9 donde representó más del 20 y 30%, respectivamente, superando más de cinco veces a los del resto de los testigos. Para el Fe reactivo los valores oscilaron entre 22% y 37% con un valor medio cercano al 30%. Para esta fracción los porcentajes máximos se obtuvieron en P8 y P9 y los menores en P7. Las proporciones del Fe pirítico fueron del orden de las del Fe reactivo (> 26%), oscilando entre 14% y 37%. Los fondos bajo bateas presentaron marcadamente más Fe pirítico que las áreas no sometidas al cultivo del mejillón. Los valores máximos correspondieron al testigo P7 y los menores a P5 y P6. A excepción de los testigos P8 y P9, en general el orden de las fases geoquímicas del Fe fue: Fe silicatos > Fe reactivo > Fe pirítico > Fe materia orgánica.

La distribución de las formas geoquímicas del Fe en el registro sedimentario se muestra en la figura 5. El Fe en la fracción silicatos presentó una distribución vertical prácticamente constante en la mayoría de los testigos, aunque algunos de ellos (P6 y P11) presentaron un ligero incremento hacia la parte superior de los mismos, posiblemente debido al mayor contenido en finos en estos testigos hacia techo. Los valores de esta fracción oscilaron en un amplio rango (0.28×10^3 a 17.35×10^3 mg kg⁻¹) con un valor medio de $4.59 \times 10^3 \pm 3.40 \times 10^3$ mg kg⁻¹, alcanzándose los menores valores en los testigos P8 y P9, y los máximos en el P6.

El Fe ligado a materia orgánica presentó, en la mayoría de los testigos, una distribución vertical constante con valores muy bajos ($< 1 \times 10^3$ mg kg⁻¹), excepto en los testigos P8 y P9. Así, en el P8 los valores aumentan desde la superficie hasta los primeros 15 cm de profundidad y, a partir de este nivel, experimentan un brusco descenso hacia la base del testigo. Por el contrario, en el P9 las concentraciones de Fe materia orgánica descienden desde la superficie hasta los 30 cm de profundidad y, a partir de allí, los valores aumentan hacia la base del testigo. Los máximos subsuperficiales ($> 3 \times 10^3$ mg kg⁻¹) encontrados en ambos testigos sugieren que el aumento del Fe ligado a materia orgánica se debe a procesos diagenéticos. Es decir, una parte del Fe reactivo reacciona con la materia orgánica y se incorpora a su estructura incrementando las concentraciones en esas profundidades. Se ha reconocido que algunos compuestos de la materia orgánica, como los ácidos húmicos, establecen interacciones fuertes con el Fe para formar complejos ferroorgánicos (Morse y Wang, 1997).

Las concentraciones de Fe reactivo presentaron un patrón vertical heterogéneo que está asociado a las diferentes condiciones óxido-reductoras en el registro sedimentario en cada

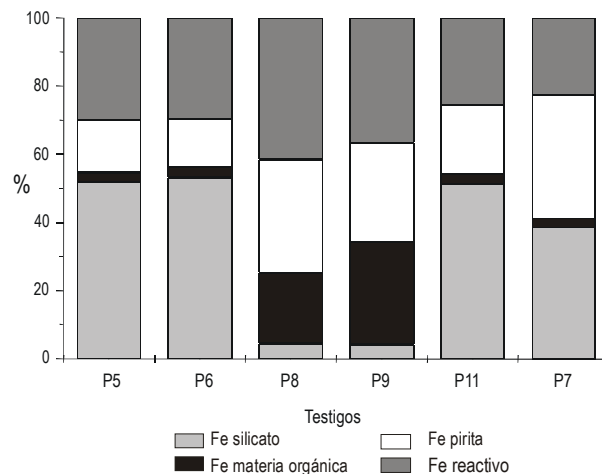


Figura 4. Distribución porcentual de las fases geoquímicas del Fe (% valores medios) en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra.

Figure 4. Percent distribution of the geochemical phases of Fe (% mean values) in sediment cores from Ría de Pontevedra.

Total Fe

The total Fe (FeT) concentrations ranged from 7.52×10^3 to 27.30×10^3 mg kg⁻¹, with a mean value of $12.80 \times 10^3 \pm 3.77$ mg kg⁻¹. The highest values were obtained in cores P6 and P7, and the lowest in cores P9 and P11. These values are lower than those reported in other works for Ría de Pontevedra (Rubio *et al.*, 2000b; Rubio *et al.*, 2001) and the other Rías Baixas (Marcet, 1994; Belzunce-Segarra *et al.*, 1997) because FeT was not completely removed with the extraction method used (Huerta-Díaz and Morse, 1990).

Geochemical phases of Fe

The mean percentages per core of the geochemical phases of Fe are presented in figure 4. The Fe bound to silicates (silicate Fe) was the dominant fraction in cores P5, P6 and P11 (>50%). The Fe bound to organic matter (organic matter Fe) had the lowest values, except in P8 and P9, where it represented more than 20% and 30%, respectively, exceeding more than five times the values for the rest of the cores. The values for reactive Fe ranged from 22% to 37%, with a mean value close to 30%. For this fraction, the highest percentages were obtained in P8 and P9, and the lowest in P7. The percentages of pyrite Fe were similar to those of reactive Fe (>26%), ranging from 14% to 37%. The bottoms in the mussel raft areas clearly had more pyrite Fe than the areas not subject to mussel raft culture. Maximum values corresponded to P7 and minimum to P5 and P6. Except for cores P8 and P9, in general the order of the geochemical phases of Fe was: silicate Fe > reactive Fe > pyrite Fe > organic matter Fe.

Figure 5 shows the distribution of the geochemical forms of Fe in the sedimentary record. The vertical distribution of Fe in

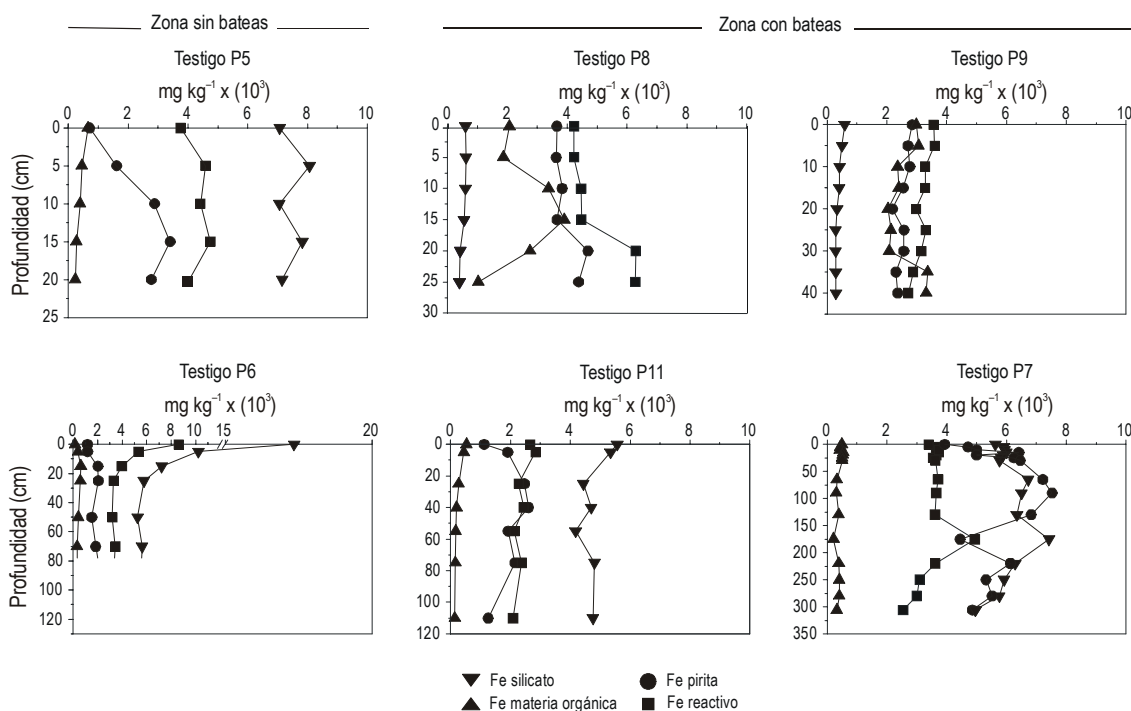


Figura 5. Distribución vertical de las fases geoquímicas del Fe ($\text{mg kg}^{-1} \times 10^3$) en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra.
Figure 5. Vertical distribution of the geochemical phases of Fe ($\text{mg kg}^{-1} \times 10^3$) in sediment cores from Ría de Pontevedra.

uno de los testigos. En el testigo P8 la tendencia es a aumentar los valores hacia la base. Por el contrario, en P6 los valores disminuyen hacia el fondo del testigo debido a condiciones más reductoras que favorecen la transferencia de Fe reactivo a Fe pirítico (fig. 5). Debe hacerse notar que en el testigo P8 el Fe reactivo y el Fe pirítico aumentan simultáneamente en profundidad, además el Fe reactivo es muy abundante y por ello no se aprecia la mencionada transferencia en el perfil vertical. Este mecanismo de transferencia ha sido observado también en otras Rías Baixas (Álvarez-Iglesias *et al.*, 2003a) y se debe a la disolución de los oxihidróxidos de Fe en condiciones reductoras transformándose en otras fases sedimentarias, principalmente sulfuros de hierro.

Las concentraciones de Fe pirítico, en general, aumentan desde la superficie hasta profundidades intermedias donde alcanzan los máximos valores (a 15 cm en P5; a 75 cm en P7 y a 20 cm en el resto de los testigos) (fig. 5). Este comportamiento en el registro sedimentario coincide con lo observado en otros lugares (Carreón *et al.*, 2001) e indica que con el enterramiento del material sedimentario se incrementan las condiciones reductoras favoreciendo la producción de esta forma química del Fe, que será mayor en aquellas zonas que posean un mayor contenido de materia orgánica.

Con el fin de establecer un comportamiento general del Fe reactivo y el Fe pirítico en el área de estudio, se compararon las concentraciones superficiales (0–5 cm) y de fondo (últimos 5 cm de cada testigo) de ambos parámetros (tabla 3). Los valores

the silicate fraction was practically constant in most of the cores, although P6 and P11 presented a slight upward increase, possibly because of the high fine content in the upper part of these cores. The values of this fraction varied widely from 0.28×10^3 to $17.35 \times 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$, with a mean value of $4.59 \times 10^3 \pm 3.40 \times 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$. The lowest values were recorded in P8 and P9, and the highest in P6.

The Fe bound to organic matter presented a constant vertical distribution with very low values ($<1 \times 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$), except in cores P8 and P9. In P8 the values increase from the surface to the first 15 cm depth and then decrease abruptly to the base of the core. On the contrary, in P9 the organic matter Fe concentrations decrease from the surface to 30 cm depth and then increase to the base. The subsurface maxima ($>3 \times 10^3 \text{ mg kg}^{-1}$) found in both cores suggest that the increase of organic matter Fe is due to diagenetic processes. That is, part of the reactive Fe reacts with the organic matter and is incorporated into its structure, increasing the concentrations at those depths. Some organic matter compounds, such as humic acids, have been found to establish strong interactions with Fe to form ferro-organic complexes (Morse and Wang, 1997).

The reactive Fe concentrations presented a heterogeneous vertical pattern related to different oxide-reducing conditions in the sedimentary record in each of the cores. In P8, the values tend to increase towards the base, whereas in P6, the values decrease towards the bottom because of the more reducing conditions that favour the conversion of reactive Fe to pyrite.

del Fe reactivo fueron mayores en superficie que los del Fe pirítico y viceversa en el fondo, constatando que la mayor transferencia de Fe reactivo a Fe pirítico ocurre en las capas más profundas del sedimento tal como han demostrado otros autores en otras Rías Baixas (Informe del proyecto PGIDT99 MAR AE, 2001). Sin embargo, cabe resaltar que en la mayoría de los testigos es a nivel subsuperficial donde ocurren con mayor intensidad los procesos diagenéticos que favorecen la transferencia de Fe reactivo a Fe pirítico, debido al enterramiento del material sedimentario.

Grado de pirritización

El DOP ha sido utilizado para clasificar ambientes sedimentarios marinos por ser un índice geoquímico paleoambiental útil que ha sido correlacionado y corroborado con datos paleoecológicos (Raiswell *et al.*, 1988). Estos autores, basándose en un estudio de sedimentos antiguos, propusieron que los sedimentos con $DOP < 0.42$ indican condiciones aeróbicas, sedimentos con $DOP > 0.75$ reflejan un fondo inhóspito y entre ambos se encontrarían los ambientes restringidos, aunque Raiswell *et al.* (1988) no establecen límites precisos. Posteriormente varios autores (Wijsman *et al.*, 2001; Álvarez-Iglesias *et al.*, 2003b; Roychoudhury *et al.*, 2003) han aplicado los límites del DOP de Raiswell *et al.* (1988) a sedimentos recientes con resultados satisfactorios, sin embargo, han modificado de modo variable la nomenclatura y establecido límites más precisos en las fronteras de la clasificación de Raiswell *et al.* (1988).

Con el fin de homogeneizar la citada diversidad de nomenclaturas se propone una nueva clasificación que combina los trabajos citados y la pionera clasificación geoquímica de ambientes sedimentarios de Berner (1981). Esta nueva clasificación, basada en los valores del DOP del sedimento determinados mediante la extracción con HCl (DOP_{HCl}), establece que el ambiente sedimentario es óxico cuando los valores del DOP son $< 42\%$, dióxico o subóxico entre 42 y 55%, anóxico entre 55 y 75% y euxínico cuando el DOP es $> 75\%$.

Los valores del DOP para los testigos de la Ría de Pontevedra oscilaron en un amplio rango (entre 11.89 y 67.30%) con un valor medio de $46.36 \pm 13.15\%$. Los valores medios del DOP para cada testigo indican claramente la existencia de diferentes ambientes sedimentarios en la Ría de Pontevedra. En las áreas no sujetas directamente al cultivo de mejillón en bateas (testigos P5 y P6), considerando la clasificación antes expuesta, el ambiente sedimentario es óxico prácticamente en todo el registro sedimentario, mientras que en las áreas debajo de las bateas varía desde un ambiente dióxico o subóxico en los testigos P8, P9 y P11 a un ambiente anóxico en P7 (fig. 6) siendo las diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.01$) entre testigos de zonas de bateas y zonas sin ellas.

La distribución del DOP en el registro sedimentario (fig. 7) indica que los valores aumentan desde la superficie hasta profundidades intermedias (entre 10 y 25 cm) donde alcanzan los valores máximos. A partir de esas profundidades el DOP tiende a estabilizarse con pocas variaciones hacia la base de los

Fe (fig. 5). Note that in P8, the reactive Fe and pyrite Fe increase simultaneously with depth, and as the reactive Fe is more abundant, the conversion is not apparent in the vertical profile. This conversion mechanism has also been observed in other Rías Baixas (Álvarez-Iglesias *et al.*, 2003a) and is due to the dissolution of the Fe oxyhydroxides in reducing conditions in other sedimentary phases, mainly iron sulphides.

In general, the concentrations of pyrite Fe increase from the surface to intermediate depths, where maximum values occur (at 15 cm in P5, at 75 cm in P7 and at 20 cm in the rest of the cores) (fig. 5). This behaviour in the sedimentary record coincides with that observed elsewhere (Carreón *et al.*, 2001) and indicates that reducing conditions increase when the sedimentary matter is buried, favouring the production of this chemical form of Fe, which will be greater in those areas that have greater organic matter content.

To establish a general behaviour of reactive Fe and pyrite Fe in the study area, the surface (0–5 cm) and bottom (last 5 cm of each core) concentrations of both parameters were compared (table 3). The reactive Fe values were higher at the surface than those of pyrite Fe and vice versa at the bottom, indicating that most transfer of reactive Fe to pyrite Fe occurs in the deepest layers of the sediment, as has been shown for other Rías Baixas (Informe del Proyecto PGIDT99 MAR AE, 2001). Nevertheless, it is important to note that in most cores the diagenetic processes that favour the conversion of reactive Fe to pyrite Fe occur in the subsurface level, because of the burial of sedimentary material.

Degree of pyritization

The DOP has been used to classify sedimentary marine environments because it is a useful paleoenvironmental geochemical index that has been correlated and corroborated with paleoecological data (Raiswell *et al.*, 1988). These authors, based on a study of old sediments, proposed that sediments with $DOP < 0.42$ indicate aerobic conditions and sediments with $DOP > 0.75$ reflect an inhospitable bottom, with restricted environments between both, though Raiswell *et al.* (1988) did not establish precise limits. Several authors (Wijsman *et al.*, 2001; Álvarez-Iglesias *et al.*, 2003b; Roychoudhury *et al.*, 2003) have applied Raiswell *et al.*'s (1988) DOP limits to recent sediments with satisfactory results; however, the nomenclature has undergone diverse modifications and more precise limits have been established.

To homogenize the differences in nomenclatures, a new classification is proposed that combines the above-mentioned works and Berner's (1981) pioneering geochemical classification of sedimentary environments. This new classification, based on sediment DOP values determined by extraction with HCl (DOP_{HCl}), establishes that the sedimentary environment is oxic when DOP values are $< 42\%$, dioxic or suboxic between 42% and 55%, anoxic between 55% and 75%, and euxinic when DOP is $> 75\%$.

Tabla 3. Concentración de Fe reactivo y Fe pirítico (mg kg^{-1}) $\times 10^3$ en sedimentos costeros. Valor medio y desviación estándar.
Table 3. Concentration of reactive Fe and pyrite Fe (mg kg^{-1}) $\times 10^3$ in coastal sediments. Mean value and standard deviation.

Lugar	Sector	Fe reactivo	Fe pirítico
Ría de Pontevedra	Superficie	4.2 ± 0.54	2.4 ± 0.31
	Fondo	3.6 ± 0.27	3.0 ± 0.45
Rías de Vigo y Arousa ¹	Superficie	6.8 ± 3.02	3.1 ± 2.21
	Fondo	3.4 ± 1.82	8.0 ± 1.79
Ensenada, México ²			0.27–3.39
Baja California, México ³		5.9 ± 1.45	0.4 ± 0.27

¹ Informe del proyecto PGIDT99 MAR AE (2001). ² Carreón *et al.* (2001). ³ Nava-López *et al.* (2001).

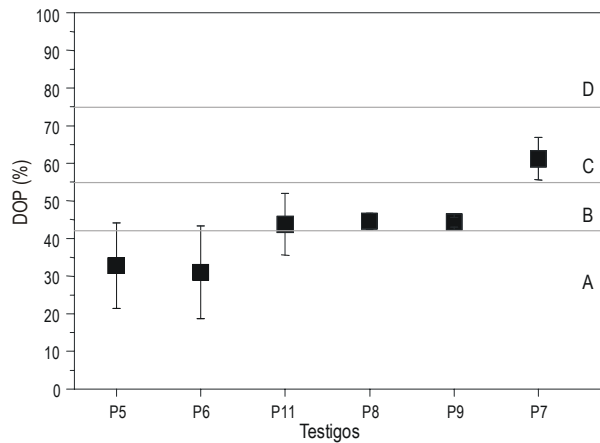
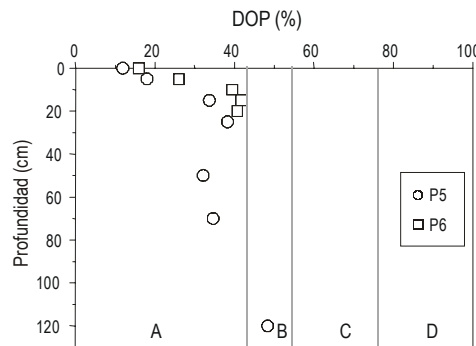


Figura 6. Ambientes sedimentarios de la Ría de Pontevedra en función del DOP (% valores medios): Óxico (A), dióxico o subóxico (B), anóxico (C) y euxínico (D) según Raiswell *et al.* (1988).

Figure 6. Sedimentary environments of Ría de Pontevedra in terms of degree of pyritization (DOP, % mean values): oxic (A), dioxic or suboxic (B), anoxic (C) and euxinic (D), according to Raiswell *et al.* (1988).



The DOP values for the Ría de Pontevedra cores presented a wide range of variation (11.89–67.30%), with a mean value of $46.36 \pm 13.15\%$. The mean DOP values for each core clearly indicate the occurrence of different sedimentary environments at Ría de Pontevedra. Considering the classification presented above, in the areas not subject to mussel raft culture (cores P5 and P6) the sedimentary environment is oxic in practically all the sedimentary record, whereas in the mussel raft areas, the environment varies from dioxic or suboxic in cores P8, P9 and P11 to anoxic in P7 (fig. 6), with significant statistical differences ($P < 0.01$) between the cores from the areas with and without mussel rafts.

The distribution of DOP in the sedimentary record (fig. 7) indicates that the values increase from the surface to intermediate depths (between 10 and 25 cm), where maximum values are reached, after which DOP tends to stabilize with little variation towards the base of the cores. DOP was higher in the areas with mussel rafts than in those without. The values are similar to those reported for other Rías Baixas, but they can be considered relatively high when compared with those recorded in other parts of the world (table 4). In particular, DOP in core

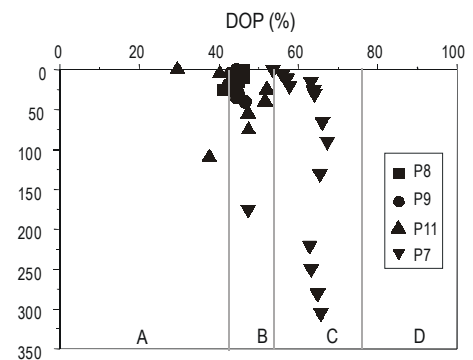


Figura 7. DOP (%) en el registro sedimentario y ambientes sedimentarios de la Ría de Pontevedra en función del mismo: Óxico (A), dióxico o subóxico (B), anóxico (C) y euxínico (D) según Raiswell *et al.* (1988).

Figure 7. Degree of pyritization (DOP, %) in the sedimentary record and environments of Ría de Pontevedra: oxic (A), dioxic or suboxic (B), anoxic (C) and euxinic (D), according to Raiswell *et al.* (1988).

testigos. En las zonas con bateas el DOP en el registro sedimentario fue mayor que en las áreas sin bateas. Sus valores son del orden de los señalados en otras Rías Baixas, pero pueden considerarse relativamente altos si los comparamos con los indicados en otros lugares del mundo (tabla 4), particularmente el DOP en el testigo P7 que está dentro del rango señalado para cuencas anóxicas como los fiordos noruegos (Müller, 2002) y el Mar Negro (Wijsman *et al.*, 2001).

Para los testigos P8, P9 y P11 los valores medios del DOP fluctuaron en un estrecho rango (entre 43 y 45%), pero superaron ligeramente a los señalados para ambientes óxicos. En los testigos P8 y P9, a pesar de haber sido extraídos en zonas con bateas, las condiciones reductoras no son tan intensas como para producir un agotamiento del oxígeno con la reducción importante de sulfatos, como ocurriría en el testigo P7, obteniéndose DOPs que superan ligeramente el valor considerado por Raiswell *et al.* (1988) como límite del ambiente óxico. Conviene recordar que en estos testigos se obtuvieron las concentraciones más elevadas de Fe materia orgánica. Así, la reacción del Fe con algunos compuestos de la materia orgánica, como los ácidos húmicos, podría favorecerse en ambientes deposicionales dióxicos que tengan contenidos moderados de materia orgánica metabolizable. Probablemente esto sea lo que ocurre en los testigos P8 y P9, y que se corrobora por las correlaciones negativas altamente significativas ($r^2 = 0.89$ y

P7 is within the range reported for anoxic basins, such as Norwegian fiords (Müller, 2002) and the Black Sea (Wijsman *et al.*, 2001).

For cores P8, P9 and P11, the mean DOP values had a narrow range of variation (43–45%), but slightly exceeded those indicated for oxic environments. In cores P8 and P9, despite having been extracted from mussel raft areas, the reducing conditions are not sufficiently intense to cause oxygen depletion with the important reduction of sulphates, as occurred in P7, producing DOPs that slightly surpass the value considered by Raiswell *et al.* (1988) as the limit of the oxic environment. Note that the highest concentrations of organic matter Fe were obtained in these cores. Hence, the reaction of Fe with some compounds of the organic matter, such as humic acids, could be favoured in dioxic depositional environments with moderate contents of metabolizable organic matter. This is what probably occurs in cores P8 and P9, and is corroborated by the highly significant negative correlations ($r^2 = 0.89$ and $r^2 = 0.92$, $P < 0.001$, respectively) between reactive Fe and organic matter Fe (fig. 8). In P7, DOP (mean value $> 60\%$) suggests a highly reducing environment that originates due to a complete reduction of sulphate, in addition to a high degradation of organic matter. According to Berner (1981), once the different electron acceptors with free energy higher than the substrate have been depleted, methane gas is formed. The presence of

Tabla 4. Grado de piritización (DOP, %) en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra y otros lugares costeros. Rango, valor medio y desviación estándar.

Table 4. Degree of pyritization (DOP, %) in sediment cores from Ría de Pontevedra and other coastal areas. Range, mean value and standard deviation.

Lugar	Rango (%)	Media (%)
P5	15.95–41.74	32.79 ± 11.35
P6	11.89–48.35	31.01 ± 12.31
P8	41.10–46.32	44.58 ± 2.17
P9	42.39–46.56	44.33 ± 1.30
P11	29.60–52.06	43.70 ± 8.26
P7	47.00–67.30	61.20 ± 5.60
Todos los datos	11.89–67.30	46.36 ± 13.15
Ría de Vigo y Arousa ¹		47.70 ± 10.00
Baja California, México ²		7.00 ± 5.00
Golfo de México ³		9.00 ± 13.00
Ensenada, México ⁴		10.00 ± 8.00
Mar Negro (zona anóxica-euxínica) ⁵	57–80	
Mar Negro (interfase óxica-anóxica) ⁵	2–63	
Mar Negro (fase óxica) ⁵	1–42	
Fiordo Nordasvannet, Noruega ⁶	49.2–59.0	

¹ Informe del proyecto PGIDT99 MAR AE (2001). ² Nava-López y Huerta Díaz (2001).

³ Huerta-Díaz (1989). ⁴ Carreón *et al.* (2001). ⁵ Wijsman *et al.* (2001). ⁶ Müller (2002).

$r^2 = 0.92$, $P < 0.001$, respectivamente) entre el Fe reactivo y el Fe materia orgánica (fig. 8). En P7 el DOP (valor medio $> 60\%$) sugiere un ambiente altamente reductor que se origina debido a una completa reducción del sulfato, además de una elevada degradación de la materia orgánica. Según Berner (1981) una vez agotados los diferentes aceptores de electrones con energía libre mayor que el sustrato se forma gas metano. La presencia de este gas en la zona interna de la Ría de Pontevedra ha sido recientemente constatada por García-Gil (2002). En esta zona de la ría se registra una menor energía del oleaje que conlleva una mayor acumulación de materiales finos con la consiguiente y bien conocida asociación con la materia orgánica (Rubio *et al.*, 2000a, b). Este hecho, junto con la existencia de los polígonos de bateas que persisten desde hace más tiempo (desde al menos 1974), concuerda con la presencia de campos de gas relativamente superficiales (menos de 1 m) cartografiados en esta zona (García-Gil *et al.*, 2000) y que indican, claramente, un alto grado de transformación de la materia orgánica en este sector de la ría.

La presencia de sectores anóxicos en la Ría de Pontevedra es una situación atípica en un ecosistema donde el oxígeno disuelto de la columna de agua no se agota totalmente, dada la alta productividad biológica como consecuencia del proceso de afloramiento costero que allí tiene lugar (Figueiras *et al.*, 1986). Sin embargo, debido a la alta tasa de sedimentación y carga orgánica en los fondos debajo de bateas (Tenore y González, 1975; Cabanas *et al.*, 1979) se produce un ambiente reductor en la interfase agua-sedimento en estas zonas, y a nivel de poros, generándose condiciones anóxicas.

Relaciones entre las propiedades del sedimento y las formas químicas del hierro

Los coeficientes de correlación de Spearman (r) entre las propiedades del sedimento y el FeT confirman la influencia del tamaño de grano y el efecto diluyente de los carbonatos en el contenido del mismo (tabla 5). En general, las correlaciones del FeT son positivas y estadísticamente significativas con la materia orgánica y el contenido en fango, y son negativas y estadísticamente significativas con las fracciones más gruesas y el contenido de carbonato cálcico. Se han señalado resultados similares sobre el FeT en trabajos previos en otras Rías Baixas (Rubio *et al.*, 2001). La materia orgánica juega un papel fundamental en el DOP en la Ría de Pontevedra. La correlación positiva significativa entre el DOP y la materia orgánica permite sugerir que ésta es el factor limitante en la génesis de pirita, no así el Fe reactivo por presentar una correlación negativa baja con el DOP indicando que no ha sido utilizado en su totalidad para la formación de pirita. La especiación del Fe también está influenciada por la materia orgánica, lo cual se corrobora por la correlación negativa significativa con el Fe reactivo. Esto indica que durante el proceso de descomposición orgánica se generan las condiciones para que se convierta Fe reactivo en Fe pirítico, proceso que será más intenso en

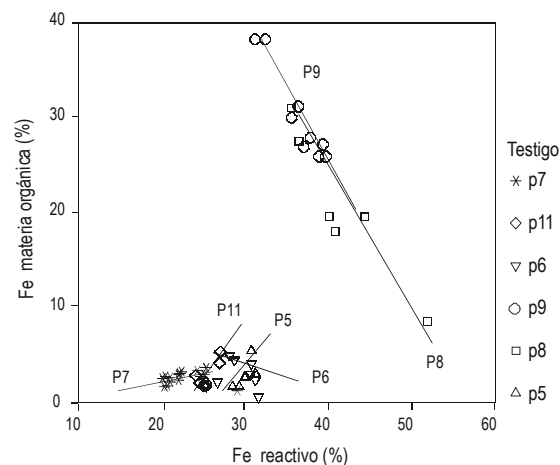


Figura 8. Correlación entre Fe reactivo (%) vs Fe ligado a la materia orgánica (%) en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. P7 ($r^2 = 0.47$), P11 ($r^2 = 0.59$), P6 ($r^2 = 0.14$), P5 ($r^2 = 0.55$), P9 ($r^2 = 0.92$) y P8 ($r^2 = 0.89$).

Figure 8. Correlation between reactive Fe (%) and Fe bound to organic matter (%) in sediment cores from Ría de Pontevedra. P7 ($r^2 = 0.47$), P11 ($r^2 = 0.59$), P6 ($r^2 = 0.14$), P5 ($r^2 = 0.55$), P9 ($r^2 = 0.92$) and P8 ($r^2 = 0.89$).

this gas in the internal zone of Ría de Pontevedra has recently been confirmed by García-Gil (2002). Lower wave energy is recorded in this zone, which leads to greater accumulation of fine materials with the consequent and well known association with organic matter (Rubio *et al.*, 2000a, b). This fact, together with the presence of raft polygons since at least 1974, concurs with the occurrence of relatively superficial (less than 1 m) gas fields mapped in this zone (García-Gil *et al.*, 2000), which clearly indicates a high degree of conversion of organic matter in this part of the ría.

The presence of anoxic sectors in Ría de Pontevedra is an atypical situation in an ecosystem where the dissolved oxygen in the water column is not entirely depleted, given the high biological productivity resulting from the coastal upwelling that occurs there (Figueiras *et al.*, 1986). Nevertheless, because of the high rate of sedimentation and organic load in the bottoms of the mussel raft areas (Tenore and González, 1975; Cabanas *et al.*, 1979), a reducing environment is produced in the sediment-water interface in these zones, and at pore level, leading to anoxic conditions.

Relation between sediment properties and chemical forms of Fe

Spearman's correlation coefficients (r) between the sediment properties and FeT confirm the influence of grain size and diluting effect of the carbonates on FeT content (table 5). In general, the correlations of FeT are positive and statistically significant with organic matter and mud content, and negative and statistically significant with the coarser sediments and

aquellas zonas que presenten condiciones reductoras de potencial más negativo. En consecuencia, aumentan los valores del DOP con la profundidad en el registro sedimentario, alcanzando los máximos en las zonas con bateas, especialmente las ubicadas en la parte interna de la ría.

Implicaciones del cultivo del mejillón en bateas en la sedimentología y geoquímica del hierro

En la tabla 6 se muestran los resultados de la comparación, a través del análisis de varianza de una vía (ANOVA), entre las zonas con bateas (biodepósitos) y las áreas no sujetas al cultivo del mejillón en función de los parámetros estudiados. Se observa que existen diferencias estadísticamente significativas entre ambos sectores en cuanto a las propiedades generales del sedimento (excepto en gravas), las formas químicas del Fe (excepto Fe reactivo) y el DOP.

Las zonas libres de bateas se caracterizaron por presentar mayores contenidos de carbonatos y un predominio de las fracciones más gruesas en el sedimento. Además, la fracción geoquímica del Fe dominante fue la asociada a los silicatos, característica común en la mayor parte de los sedimentos marinos y, a su vez, el DOP encontrado fue relativamente bajo. Estas condiciones son típicas de ambientes con poca actividad diagenética, donde el contexto deposicional de la pirita corresponde a aguas bien oxigenadas propias de sedimentos marinos "normales" (Berner, 1981; Raiswell *et al.*, 1988). Por el contrario, en las zonas con bateas son más elevados los contenidos en fango, materia orgánica y DOP, y la forma química del Fe dominante fue el Fe pirítico. Este panorama configura en los fondos bajo bateas un ambiente muy reductor con una intensa actividad diagenética que permite una mayor reactividad y movilización del Fe en el sedimento. Por eso el Fe reactivo, cuyos valores son muy cercanos entre ambas zonas, se transforma en Fe pirítico o reacciona con compuestos orgánicos más rápidamente y en mayor proporción en las zonas con bateas que en las áreas no utilizadas para el cultivo. Ahora bien, entre los testigos correspondientes a los fondos con bateas la magnitud de las variables y la intensidad de los procesos geoquímicos no son iguales. Estas diferencias están asociadas a su ubicación en la ría más que a la antigüedad de las bateas. Esto se explica por la influencia del sistema de corrientes y configuración de los fondos de la ría en los procesos sedimentarios de la misma. La circulación del agua se hace más lenta hacia la parte interna (Rey, 1993; Durán *et al.*, 2000), por lo tanto, en estos sectores menos energéticos se acumulará más material fino enriquecido orgánicamente, como es el caso del testigo P7. Esta influencia se aprecia también en los testigos P5 y P6 (zona sin bateas), cuyo alto contenido en fango en la superficie puede deberse a su posición axial en la ría y, consecuente, mayor batimetría (superior a 30 m). En el sector medio, donde se localiza el testigo P9 (zona con bateas más antiguas), al ser más energético que la parte interna de la ría, la

calcium carbonate content. Similar results have been reported for other Rías Baixas (Rubio *et al.*, 2001). Organic matter plays an important role in DOP at Ría de Pontevedra. The significant positive correlation between DOP and organic matter indicates that the latter is the limiting factor in pyrite genesis, and not the reactive Fe that has a low negative correlation with DOP, indicating that it has not been entirely used for pyrite formation. The speciation of Fe is influenced by organic matter and corroborated by the significant negative correlation with reactive Fe. This indicates that during the organic decomposition process, suitable conditions are created for the conversion of reactive Fe to pyrite Fe, a process that will be more intense in those areas that present more reducing conditions, i.e. lower Eh. Consequently, DOP values increase with depth in the sedimentary record, reaching maximum values in the mussel raft areas, especially those located in the internal part of the ria.

Influence of mussel raft culture on the sedimentology and geochemistry of Fe

Table 6 shows the results of the comparison, using one-way analysis of variance (ANOVA), between the areas with (biodeposits) and without mussel rafts in terms of the parameters studied. There are significant statistical differences between both sectors in relation to the general properties of the sediment (except gravel), chemical forms of Fe (except reactive Fe) and DOP.

The raft-free areas present higher carbonate contents and predominance of coarser sediments. Also, the dominant geochemical fraction of Fe was the one associated with silicates, a common characteristic in most marine sediments, and in turn, the DOP found was relatively low. These conditions are typical of environments with low diagenetic activity, where the depositional context of pyrite corresponds to the well-oxygenated waters of "normal" sediments (Berner, 1981; Raiswell *et al.*, 1988). On the contrary, in the mussel raft areas, higher contents of mud, organic matter and DOP are found, and the dominant chemical form of Fe was pyrite. Hence, the bottoms under the mussel rafts form a very reducing environment, with intense diagenetic activity that allows greater reactivity and mobilization of Fe in the sediment. That is why the reactive Fe, whose values are similar in both areas, is transformed to pyrite Fe or reacts with organic compounds more quickly and in greater proportion in the areas with mussel rafts than in those without. However, in the cores taken from the mussel raft areas, the magnitude of the variables and intensity of the geochemical processes are not the same. These differences are related to their location in Ría de Pontevedra rather than to the age of the rafts. This is explained by the influence of the current system and configuration of the ria's bottoms on the sedimentary processes that occur there. Water circulation lessens towards the inner part (Rey, 1993; Durán *et al.*, 2000); therefore, more organically-enriched fine material will

Tabla 5. Coeficientes de correlación de Spearman entre las propiedades del sedimento y las formas químicas del hierro.
Table 5. Spearman's correlation coefficients between the sediment properties and the chemical forms of Fe.

	Arena	CaCO ₃ F	CaCO ₃ T	Materia orgánica	DOP	Fango	Grava	Fe pirítico	Fe m. orgánica	Fe reactivo	Fe silicato
Arena											
CaCO ₃ F	0.72**										
CaCO ₃ T	0.69**	0.69**									
M. orgánica	-0.75**	-0.63**	-0.59**								
DOP	-0.55**	-0.48*	-0.65**	0.61**							
Fango	-0.86**	-0.82**	-0.71**	0.75**	0.55**						
Grava	0.45*	0.71**	0.56**	-0.45*	-0.35*	-0.75**					
Fe pirítico	-0.43*	-0.38*	-0.60**	0.50*	0.84**	0.37*	-0.26				
Fe m. orgánica	0.40*	0.11	0.04	-0.19	-0.23	-0.32*	0.27	0.05			
Fe reactivo	0.66**	0.50**	0.48**	-0.54**	-0.64**	-0.68**	0.51**	-0.31*	0.65**		
Fe silicato	-0.14	0.03	0.25	0.01	-0.39*	0.18	-0.17	-0.68**	-0.62**	-0.36*	
FeT	-0.54**	-0.60**	-0.37*	0.41*	0.29	0.55**	-0.70**	0.27	-0.55**	-0.49**	0.23

* $P < 0.01$, ** $P < 0.001$

Tabla 6. Comparación (ANOVA) de las formas químicas del Fe, FeT, DOP y propiedades del sedimento entre las zonas con bateas y las áreas no sujetas al cultivo de mejillón (valor medio y desviación estándar). Valores medios seguidos por la misma letra no son significativamente diferentes al nivel $P < 0.05$.

Table 6. Comparison (ANOVA) of the chemical forms of Fe, total Fe (FeT), degree of pyritization (DOP) and sediment properties between the areas with and without mussel culture rafts (mean value and standard deviation). Mean values followed by the same letter are not significantly different at $P < 0.05$.

	Zona con bateas	Zona sin bateas
Formas químicas del Fe (%)		
Fe reactivo	29.65 ± 8.29 a	29.67 ± 1.53 a
Fe pirítico	30.94 ± 7.02 a	14.65 ± 6.49 b
Fe materia orgánica	12.27 ± 12.68 a	3.03 ± 1.47 b
Fe silicato	27.12 ± 19.13 a	56.56 ± 5.34 b
DOP (%)	51.09 ± 9.81 a	31.75 ± 11.42 b
Propiedades generales del sedimento (%)		
Fango	46.67 ± 30.02 a	28.61 ± 14.02 b
Arena	43.49 ± 23.75 a	62.90 ± 11.03 b
Grava	9.88 ± 9.10 a	8.47 ± 10.19 a
Materia orgánica	8.02 ± 4.60 a	4.03 ± 1.11 b

acumulación de finos y materia orgánica es menor, lo que conlleva condiciones menos reductoras.

Un condicionante físico de este comportamiento geoquímico es que la materia orgánica juega un doble papel. Por un lado aísla el poro del medio y, por otro, consume el oxígeno del agua del poro creando las condiciones reductoras necesarias para la formación de pirita. En este caso se hace evidente que los testigos situados fuera de la influencia de las bateas son

accumulate in these less energetic sections, as is the case of core P7. This influence is also apparent in cores P5 and P6 (raft-free areas), whose high mud content at the surface can be due to their axial position in the ria and, consequently, greater bathymetry (more than 30 m). The middle part, where P9 is located (area with older mussel rafts), is more energetic than the inner zone, so there is less accumulation of fine material and organic matter, leading to less reducing conditions.

más arenosos (y más porosos) y el agua intersticial presenta condiciones oxidantes, próximas al agua del medio, debido a una circulación del agua por los poros. En cambio, los testigos influenciados por las bateas son más finos y más orgánicos, encontrándose las condiciones ideales para la formación de pirita.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer los comentarios y sugerencias de tres revisores anónimos que han contribuido a mejorar significativamente este trabajo. Este trabajo es parte de los proyectos REN2003-02822 MAR, REN2003-03233 MAR, VEM2003-20093-C03-03 del MCYT y PGDIT03RMA 30101PR de la Xunta de Galicia. Trabajo nº 321 del Grupo de Geología Marina y Ambiental (XM2) de la Universidad de Vigo.

Referencias

- Álvarez-Iglesias, P., Rubio, B. and Vilas, F. (2003a). Pollution in intertidal sediments of San Simón Bay (Inner Ría de Vigo, NW of Spain): Total heavy metal concentrations and speciation. *Mar. Pollut. Bull.*, 46: 491–521.
- Álvarez-Iglesias, P., Rubio, B. and Vilas, F. (2003b). Grado de piritización de metales traza en sedimentos intermareales de la Ensenada de San Simón (parte interna de la Ría de Vigo, Noroeste de España). In: F. Vilas, B. Rubio, J.B. Diez, G. Francés, A.M. Bernabeu, E. Fernández, D. Rey and G. Rosón (eds.), 4th Symposium on the Atlantic Iberian Continental Margin, Spec. Vol. *Thalassas*, 19(2b): 73–75.
- Arbones, M., Andrade, M., Marcet, P. y Montero, M. (1992). Niveles de materia orgánica, nitrógeno y fósforo depositados por efluentes en la zona de costa de la Ría de Pontevedra. *Thalassas*, 10: 59–69.
- Barreiro, R. (1991). Estudio de metales pesados en medio y organismos de un ecosistema de ría (Pontedeume, A Coruña). Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 227 pp.
- Belzunce-Segarra, M., Bacon, J., Prego, R. and Wilson, M. (1997). Chemical forms of heavy metals in surface sediments of the San Simón Inlet, Ría de Vigo, Galicia. *J. Environ. Sci. Health*, A32(5): 1271–1292.
- Berner, R. (1970). Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.*, 268: 1–23.
- Berner, R. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sedimen. Petrol.*, 51(2): 359–365.
- Berner, R. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 605–615.
- Berner, R., Westrich, J., Graber, R., Smith, J. and Martens, C. (1978). Inhibition of aragonite precipitation from supersaturated seawater. A laboratory and field study. *Am. J. Sci.*, 278: 816–837.
- Cabanas, J., Mariño, J., Pérez, A. y Román, G. (1979). Estudio del mejillón y de su epifauna en los cultivos flotantes de la Ría de Arousa. III. Observaciones previas sobre la retención de partículas y la biodeposición de una batea. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.* 268: 45–50.
- Cabanas, J., González, J. and Iglesias, M. (1982). Physico-chemical conditions in winter in the Ría of Pontevedra (NW Spain) and their influences on contamination. *ICES CMIE*: 53.
- Calvert, S. and Karlín, R. (1991). Relationships between sulphur, organic, and iron in the modern sediments of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2483–2490.

A physical determinant of this geochemical behaviour is that organic matter plays a double role. On the one hand, it isolates the pore from the environment and, on the other, it consumes the pore water oxygen, creating the reducing conditions necessary for the formation of pyrite. In this case it is evident that the cores from the areas not influenced by mussel rafts are sandier (and more porous) and that the interstitial water presents oxidizing conditions, close to those of the environment's water, because of water circulation through the pores. In turn, the cores influenced by the mussel rafts are finer and more organic, ideal conditions for the formation of pyrite.

Acknowledgements

The authors thank three anonymous reviewers for their comments and suggestions that helped to improve the manuscript. This work is part of projects REN2003-02822 MAR, REN2003-03233 MAR, VEM2003-20093-C03-03 of MCYT and PGDIT03RMA 30101PR of Xunta de Galicia. Contribution No. 321 of the Marine and Environmental Geology Group (XM2) at Vigo University.

English translation by Christine Harris.

- Carreón, L., Huerta-Díaz, M., Nava-López, C. and Siqueiros, A. (2001). Mercury and silver concentrations in sediments from the port of Ensenada, Baja California, Mexico. *Mar. Pollut. Bull.*, 42(5): 415–418.
- Chamberlain, J., Fernandes, T., Read, P., Nickell, T. and Davies, I. (2001). Impacts of biodeposits from suspended mussel (*Mytilus edulis* L.) culture on the surrounding surficial sediments. *ICES J. Mar. Sci.*, 58: 411–416.
- Durán, R., García-Gil, S. y Vilas, F. (2000). Aplicación del Sonar de Barrido Lateral a la cartografía de fondos marinos. Ejemplo de la Ría de Pontevedra (Galicia, NO España). *J. Iberian Geol.*, 26: 45–66.
- Ferdelman, T., Church, T. and Luther, G. (1991). Sulfur enrichment of humic substances in a Delaware salt marsh core. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 979–988.
- Figueiras, F., Niell, F. y Zapata, M. (1985). Hidrografía de la Ría de Pontevedra (NO de España) con mención especial al banco de Placeres. *Invest. Pesq.*, 49: 451–472.
- Figueiras, F., Niell, F. y Mourinho, C. (1986). Nutrientes y oxígeno en la Ría de Pontevedra (NO de España). *Invest. Pesq.*, 50: 97–115.
- García-Gil, S. (2002). A brand new laboratory for shallow gas: The Rias Baixas (Spain). 7th International Conference. Gas in Marine Sediments. Azarbaijan National Academy of Science Geology Institute, 7–12 October, pp. 61–63.
- García-Gil, S., Vilas-Martin, F., Muñoz, A., Acosta, J. and Uchupi, E. (1999). Quaternary sedimentation in the Ría de Pontevedra (Galicia), Northwest Spain. *J. Coast. Res.*, 15: 1083–1090.
- García-Gil, S., Durán, R. and Vilas, F. (2000). Side scan sonar imagen and geologic interpretation of the Ría de Pontevedra seafloor (Galicia, NW Spain). *Sci. Mar. (Barc.)*, 64(4): 393–402.
- Goldhaber, M. and Kaplan, I. (1974). The sulfur cycle. In: M. Golhaber (ed.), *Marine Chemistry*. Wiley, New York, pp. 559–655.
- Gutián, F. y Carballas, T. (1976). Técnicas de Análisis de Suelos. Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela, 288 pp.

- Hartstein, N.D. and Rowden, A.A. (2004). Effect of biodeposits from mussel culture on macroinvertebrate assemblages at sites of different hydrodynamic regime. *Mar. Environ. Res.*, 57: 339–357.
- Hayakawa, Y., Kobayashi, M. and Izawa, M. (2001). Sedimentation flux from mariculture of oyster (*Crassostrea gigas*) in Ofunato estuary, Japan. *J. Mar. Sci.*, 58: 435–444.
- Heilskov, A. and Holmer, M. (2001). Effects of benthic fauna on organic matter mineralization in fish-farm sediments: Importance of size and abundance. *J. Mar. Sci.*, 58: 427–434.
- Huerta-Díaz, M. (1989). Geochemistry of trace metals associated with sedimentary from anoxic marine environments. Ph.D. thesis, Texas A&M University, 299 pp.
- Huerta-Díaz, M. and Morse, J. (1990). A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29: 119–144.
- Huerta-Díaz, M. and Morse, J. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2681–2702.
- Ibarra, E. y Prego, R. (1997). La Ría de Pontevedra: Revisión de su conocimiento. *Monogr. Química Oceanogr.*, 1: 55–87.
- Informe del Proyecto PGIDT99 MAR AE (2001). Procesos biogeoquímicos y comunidades bentónicas en fondos de rías bajo bateas de mejillón. Departamentos de Biología Animal y Química Agrícola. Universidad de Santiago de Compostela.
- Jaramillo, E., Bertrán, C. and Bravo, A. (1992). Mussel biodeposition in an estuary in southern Chile. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 82: 85–94.
- Lebron, I. and Suarez, D. (1996). Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25°C and pH > 7.5. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 2765–2776.
- León, I., Rubio, B. y Méndez, G. (2001). Formas químicas de metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra (NO España). Taller y Tertulia en Oceanografía. Congreso Interdisciplinar en Ciencias del Mar. Universidad de Vigo, 19–23 de noviembre, 9.
- López-Jamar, E. (1978a). Primeros datos sobre la biomasa y la composición del bentos infaunal de la Ría de Pontevedra, en relación con el contenido en materia orgánica del sedimento. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 4 (240): 57–69.
- López-Jamar, E. (1978b). Macrobentos infaunal de la Ría de Pontevedra. *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 4: 111–130.
- Lückge, A., Ercegoval, M., Strauss, H. and Littke, R. (1999). Early diagenetic alteration of organic matter by sulphate reduction in Quaternary sediments from the northeastern Arabian Sea. *Mar. Geol.*, 158: 1–13.
- Luther, G. (1991). Pyrite synthesis polysulfide compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2839–2849.
- Luther, G., Shellenbarger, P. and Brendel, P. (1996). Dissolved organic Fe (III) and Fe (II) complexes in salt marsh porewaters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 951–960.
- Macías, F., Fernández de Landa, J.L. y Calvo de Anta, R. (1991). Composición química y mineralógica de biodepositos bajo bateas de mejillón. Datos para la evaluación de su uso como fertilizante y/o enmendante de suelos de Galicia. *Thalassas*, 9: 23–29.
- Marcet, P. (1994). Contribución al estudio de la contaminación de la Ría de Vigo. Contenido y distribución de nutrientes y metales pesados. Tesis doctoral, Universidad de Vigo, 287 pp.
- Morse, J. and Luther, G. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(19/20): 3373–3378.
- Morse, J. and Mackenzie, F. (1990). *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier, Amsterdam, 707 pp.
- Morse, J. 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.
- Morse, J., Millero, F., Cornwell, J. and Rickard, D. (1987). The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Sci. Rev.*, 24: 1–42.
- Müller, A. (2002). Pyritization of iron and trace metals in anoxic fjord sediments (Nordsvannet fjord, western Norway). *Appl. Geochem.*, 17: 923–933.
- Muramoto, J., Honjo, S., Fry, B., Howarth, R. and Cisne, J. (1991). Sulfur, iron and organic carbon fluxes in the Black Seasulfur isotopic evidence for origin of sulfur fluxes. *Deep-Sea Res.*, 38: S1151–S1187.
- Nava-López, C. and Huerta-Díaz, M. (2001). Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Cienc. Mar.*, 27(2): 289–309.
- Nombela, M., Vilas, F. and Evans, G. (1995). Sedimentation in the mesotidal Rías Bajas de Galicia (north-western Spain): Ensenada de San Simón. *Inner Ría de Vigo. Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ.*, 24: 295–302.
- Piron, M., Pineau, A. and Mabele, R. (1990). Sediment, parameters and distribution of metals in fine sediments of Loire estuary. *Water, Air and Soil Pollut.*, 50: 267–277.
- Raiswell, R. and Berner, R. (1985). Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *Am. J. Sci.*, 285: 710–724.
- Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R. and Anderson, T. (1988). Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *J. Sedimen. Petrol.*, 58: 812–819.
- Rey, J. (1993). Relación morfosedimentaria entre la plataforma continental de Galicia y las Rías Bajas y su evolución durante el cuaternario. *Publ. Esp. Inst. Esp. Oceanogr.*, 17: 232 pp.
- Roychoudhury, A.N., Kostka, J.E. and Van Cappellen, P. (2003). Pyritization: A palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 57 (5–6): 1183–1193.
- Rubio, B., Nombela, M., Vilas, F., Alejo, I., García-Gil, S., García-Gil, E. y Pazos, O. (1995). Distribución y enriquecimiento de metales en sedimentos actuales de la parte interna de la Ría de Pontevedra. *Thalassas*, 11: 35–45.
- Rubio, B., Gago, L., Vilas, F., Nombela, M., García-Gil, S., Alejo, I. y Pazos, O. (1996). Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. *Thalassas*, 12: 137–152.
- Rubio, B., Nombela, M. and Vilas, F. (2000a). Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ría de Vigo (NW Spain): Assessment of metal pollution. *Mar. Pollut. Bull.*, 40, (11): 986–980.
- Rubio, B., Nombela, M. y Vilas, F. (2000b). La contaminación por metales pesados en las Rías Baixas gallegas: Nuevos valores de fondo para la Ría de Vigo (NO de España). *J. Iberian Geol.*, 26: 121–149.
- Rubio, B., Pye, K., Rae, J. and Rey, D. (2001). Sedimentological characteristics, heavy metal distribution and magnetic properties in subtidal sediments, Ría de Pontevedra, NW Spain. *Sedimentology*, 48: 1277–1296.
- Tenore, K. and González, N. (1975). Food chain patterns in the Ría de Arousa, Spain: An area of intense mussel aquaculture. 10th European Symposium of Marine Biology, Ostend, Belgium, 17–23 September, 12: 601–619.
- Vilas, F. (2002). Rías and tidal-sea estuaries. Chap. 11.6.3. In: UNESCO-EOLSS (ed.), *Knowledge for Sustainable Development, an Insight into the Encyclopedia of Life Support Systems*. Vol. II. UNESCO-EOLSS, Oxford, UK, pp. 799–829.
- Vilas, F., García-Gil, G., García-Gil, S., Nombela, M., Alejo, I., Rubio, B. y Pazos, O. (1996). Cartografía de sedimentos

- submarinos, Ría de Pontevedra. E: 1:50000. Xunta de Galicia, Consellería de Pesca, Marisqueo e Acuicultura, 39 pp.
- Vilas, F., García-Gil, S., García-Gil, E., Nombela, M., Alejo, I., Francés, G. y Méndez, G. (1999). Cartografía de sedimentos submarinos, Ría de Arousa. E: 1:50000. Ed. Xunta de Galicia, Consellería de Pesca, Marisqueo e Acuicultura, 31 pp.
- Wang, Q. and Morse, J. (1996). Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments. I. Pathway and morphology. *Mar. Chem.*, 52: 99–121.
- Wijsman, J., Middelburg, J. and Heip, C. (2001). Reactive iron in Black Sea sediments: Implications for iron cycling. *Mar. Geol.*, 172: 167–180.
- Wilkin, R. and Barnes, H. (1996). Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(21): 4167–4179.
- Wilkin, R., Arthur, M. and Dean, W. (1997). History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148: 517–525.