

La geoquímica de Fe, Ti y Al como indicadora de la sedimentación volcanoclástica en la laguna costera de San Quintín, Baja California, México

Geochemistry of Fe, Ti and Al as an indicator of volcanoclastic sedimentation in San Quintín coastal lagoon, Baja California, Mexico

E Navarro^{1,2}, LW Daesslé^{1*}, VF Camacho-Ibar¹, MC Ortiz-Hernández³, EA Gutiérrez-Galindo¹

¹ Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California, Apartado postal 453, Ensenada CP 22800, Baja California, México. * E-mail: walter@uabc.mx

² Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, Apartado postal 453, Ensenada CP 22800, Baja California, México

³ Departamento de Ecología Acuática, ECOSUR-Unidad Chetumal, Avenida Centenario Km 5.5, Chetumal CP 77900, Quintana Roo, México

Resumen

Con la finalidad de identificar mediante herramientas geoquímicas la presencia de sedimento volcanoclástico producto del intemperismo y erosión de las rocas basálticas del campo volcánico de San Quintín (CVSQ), se analizaron las concentraciones de Fe, Ti y Al, así como la distribución de tamaño de grano en 32 muestras de sedimento superficial recolectado durante 2002 y 2003 en la laguna costera de San Quintín (LCSQ), Baja California. En esta zona, las rocas del CVSQ se caracterizan por tener concentraciones altas de Ti y Fe, comparadas con la corteza continental y el batolito peninsular. Lo mismo ocurre para los sedimentos de la LCSQ, los cuales tienen concentraciones de Fe (media 3.73%, desviación estándar $S \pm 0.99$) significativamente más altas que otros sedimentos costeros reportados en Baja California y otras localidades. Las altas concentraciones de Fe normalizado (Fe_{norm}) con respecto al porcentaje de sedimento con $<63 \mu m$ en la LCSQ, indican que el enriquecimiento de Fe en algunas muestras se atribuye en parte a la presencia de minerales pesados y/o partículas líticas, relacionados con el intemperismo y erosión del CVSQ. Las altas concentraciones de Ti (media, 0.54%, $S \pm 0.19$) en las muestras son atípicas para sedimentos costeros y marinos. Su enriquecimiento y valores altos de Ti/Al en algunas áreas de la LCSQ, especialmente en Bahía Falsa (BFa), sustentan la hipótesis de la influencia volcanoclástica. Las muestras de sedimento que contienen la mayor proporción de oxihidróxidos de Fe amorfo ($\geq 50\%$ del Fe total) se localizan en BFa. Lo anterior, junto con las altas concentraciones de Fe_{norm} , y valores elevados de Ti y Ti/Al, sugiere una asociación (al menos parcial) entre los oxihidróxidos de Fe amorfo con partículas volcanoclásticas en algunos sitios de BFa. Sin embargo, la alta variabilidad en las características geoquímicas del sedimento, sugiere una compleja interacción entre las propiedades hidrodinámicas, mineralógicas y diagenéticas en la LCSQ.

Palabras clave: sedimento, proveniencia, minerales pesados, metales, titanio, hierro.

Abstract

The geochemistry of Fe, Ti and Al and the grain-size distribution were studied in 32 surficial sediment samples from San Quintín coastal lagoon (SQCL) in Baja California, in order to identify the presence of volcanoclastic sediment derived from the weathering and erosion of basaltic rocks from the San Quintín volcanic field (SQVF). The composition of the SQVF rocks is characterized by high Fe and Ti concentrations in comparison with the continental crust and Peninsular Ranges batholith. Similarly, the sediments from SQCL have significantly higher Fe concentrations (mean 3.73%, standard deviation [S] ± 0.99) than other coastal sediments from Baja California and other regions. The high Fe concentrations normalized relative to the percentage of the $<63\text{-}\mu m$ sediment fraction (Fe_{norm}), indicate that the enrichment of Fe in some samples may in part be due to the presence of heavy minerals and/or rock particles, which were derived from the weathering and erosion of SQVF. The high concentrations of Ti (mean, 0.54%, $S \pm 0.19$) in the sediment are atypical for coastal and marine sediments. This enrichment as well as the high Ti/Al ratios at some sites within SQCL, especially Falsa Bay (FB), support the hypothesis of a volcanogenic influence. The sediment samples that have the highest proportion of amorphous Fe oxyhydroxides ($\geq 50\%$ of bulk Fe) were found in FB. This fact and the high Fe_{norm} and Ti concentrations, as well as high Ti/Al ratios, suggest an association (at least in part) between the amorphous Fe oxyhydroxides and the volcanoclastic particles in some samples from FB; however, the high variability in geochemical characteristics of the sediment suggests a complex combination of hydrodynamic, mineralogical and diagenetic properties in SQCL.

Key words: sediment, provenance, heavy minerals, metals, titanium, iron.

Introducción

Estudios de contaminación marina indican que el enriquecimiento de metales traza en sedimentos se debe a su asociación con las partículas de tamaños limos y arcillas, los cuales tienen mayor área superficial y sustratos geoquímicos más activos que las partículas de tamaño arenas (Jenne *et al.* 1980, Horowitz 1991, Lakhan *et al.* 2003). Por lo anterior, es práctica común corregir el efecto de dilución que tienen las arenas sobre las concentraciones de metales traza, mediante su normalización con respecto al porcentaje de lodos (<63 μm) o la normalización de las concentraciones de metales traza con respecto a la concentración de elementos que, además de reflejar el contenido de partículas finas en el sedimento, comúnmente no interactúan en procesos biogeoquímicos marinos, como el Al y Ti (Bruland *et al.* 1974, Förstner y Wittmann 1981, Loring 1990). El Fe también ha sido utilizado como normalizador en estudios de contaminación en sedimentos de la plataforma continental del sur de California (Schiff y Weisberg 1999).

De la información disponible sobre la geoquímica sedimentaria de LCSQ (Martínez-Magaña 1995, Morales-Ramírez 2002), se infiere que el enriquecimiento de metales (e.g., Fe, Cr y Ni) en la LCSQ es no sólo una función de la abundancia de sedimentos finos, sino que también obedece a procesos sedimentarios que aún faltan por investigar. La limitada información disponible sugiere que la composición química de los sedimentos en la LCSQ difiere notablemente de otros sedimentos costeros de la región, como por ejemplo, de los de Bahía Sebastián Vizcaíno (Daesslé *et al.* 2000), el norte del Golfo de California (Daesslé *et al.* 2004) y el margen continental de California y Baja California (Schiff y Weisberg 1999, Villaescusa-Celaya *et al.* 2000, Muñoz-Barbosa *et al.* 2004). Es probable que las características geoquímicas atípicas del sedimento en la LCSQ se deban a los aportes de partículas originadas por la erosión de rocas básicas y ultrabásicas del campo volcánico de San Quintín (CVSQ), las cuales dominan en la zona (fig. 1). Diversos autores han descrito la geoquímica y petrología de estas rocas (Basu y Murthy 1977, Rogers *et al.* 1985, Saunders *et al.* 1987, Luhr *et al.* 1995).

Gorsline y Stewart (1962) estudiaron las características sedimentológicas de la LCSQ, reportando que los conos volcánicos se encuentran en diversas etapas de erosión, pero en lo general con un bajo grado de intemperismo. Las observaciones sobre la uniformidad en la composición mineralógica de arcillas y la ausencia de clastos gruesos en los sedimentos de la LCSQ, llevaron a Gorsline y Stewart (1962) a concluir que los volcanes contribuyen volúmenes de sedimentos relativamente pequeños hacia la LCSQ. Sin embargo, no existen estudios publicados que sustenten esta hipótesis con base en evidencias geoquímicas. Dada la importancia que tiene la composición de los sedimentos en los procesos biogeoquímicos marinos, tanto durante la diagénesis temprana como durante la resuspensión de sedimentos de fondo hacia la columna de agua (como lo ejemplifican para la LCSQ Ortiz-Hernández *et al.* 2004), este

Introduction

Marine pollution studies indicate that the enrichment of trace metals in sediments is due to their association with silt- and clay-size particles, which have a larger surface area and more active geochemical substrates than sand-size particles (Jenne *et al.* 1980, Horowitz 1991, Lakhan *et al.* 2003). Thus, it is a common practice to correct the dilution effect that sand has on trace metal concentrations by normalizing relative to the percentage of mud (<63 μm), or by normalizing the trace metal concentrations in relation to the concentration of elements that reflect the content of fine particles in the sediment but do not usually interact in marine biogeochemical processes, such as Al and Ti (Bruland *et al.* 1974, Förstner and Wittmann 1981, Loring 1990). Iron has also been used as normalizer in contamination studies of southern California coastal shelf sediments (Schiff and Weisberg 1999).

Information on the sedimentary geochemistry of San Quintín coastal lagoon (SQCL), in Baja California, Mexico (Martínez-Magaña 1995, Morales-Ramírez 2002), suggests that the enrichment of metals (e.g., Fe, Cr and Ni) at this site is not only related to the abundance of fine sediments, but also to sedimentary processes that have yet to be studied. The scant information available indicates that the chemical composition of sediments at SQCL differs notably from that of other coastal sediments in the region, such as Sebastián Vizcaíno Bay (Daesslé *et al.* 2000), the northern Gulf of California (Daesslé *et al.* 2004) and the continental margin of California and Baja California (Schiff and Weisberg 1999, Villaescusa-Celaya *et al.* 2000, Muñoz-Barbosa *et al.* 2004). The atypical geochemical characteristics of the SQCL sediments are probably due to the input of particles resulting from the erosion of basic and ultrabasic rocks from the San Quintín volcanic field (SQVF) that dominate the area (fig. 1). The geochemistry and petrology of these rocks have been described by several authors (Basu and Murthy 1977, Rogers *et al.* 1985, Saunders *et al.* 1987, Luhr *et al.* 1995).

Gorsline and Stewart (1962) studied the sedimentological characteristics of SQCL and reported that the volcanic cones are in diverse stages of erosion, but in general show a low degree of weathering. According to their observations on the uniformity in the composition of clay minerals and the absence of coarse clasts in the SQCL sediments, Gorsline and Stewart (1962) concluded that the volcanoes contribute relatively small volumes of sediments to the coastal lagoon; however, no other studies have been published that substantiate this hypothesis based on geochemical evidence. Given the importance of the composition of sediments in marine biogeochemical processes, during both early diagenesis and the resuspension of bottom sediments to the water column (as shown for SQCL by Ortiz-Hernández *et al.* 2004), this study aims to determine, using geochemical tools, the presence of volcanoclastic sediments (atypical of coastal marine sediments) derived from the weathering and erosion of the basaltic rocks from SQVF. For this, the geochemistry of Fe, Ti and Al was analyzed, since

estudio tuvo como objetivo identificar, mediante herramientas geoquímicas, la presencia de sedimentos volcanoclásticos (atípicos de sedimentos marinos costeros), como producto del intemperismo y la erosión de las rocas basálticas del CVSQ. Para este propósito se analiza la geoquímica del Fe, Ti y Al, elementos que presentan las siguientes características: (1) su uso como elementos conservativos es común en estudios sedimentológicos y geoquímicos (Horowitz 1991), (2) el Fe y el Ti se presentan en altas concentraciones en las rocas del CVSQ (Rogers *et al.* 1985, Saunders *et al.* 1987, Luhr *et al.* 1995) y (3) su uso como elementos normalizadores es también común en estudios de geoquímica y contaminación marina.

Área de estudio

La LCSQ (fig. 1) se subdivide en dos brazos denominados Bahía Falsa (BFa) y Bahía San Quintín (BSQ). Las dos bahías están separadas por conos volcánicos cineríticos conocidos como Monte Ceniza y Monte Kenton. Al oeste y sureste de estos conos, se encuentra otra serie de conos volcánicos con una alineación aproximada norte sur (Woodford 1928). El vulcanismo en la zona dio inicio en el Pleistoceno y continuó durante el Holoceno (Woodford 1928, Luhr *et al.* 1995). La mayoría de las rocas volcánicas en el CVSQ debe su origen a la actividad volcánica, principalmente del tipo estromboliano, la cual se caracteriza por formar depósitos piroclásticos distribuidos en un área de 50 a 5000 m², formando conos de escoria con derrames simultáneos de lava (Luhr *et al.* 1995). El magmatismo de San Quintín es alcalino de tipo basaltos intraplaca y se caracteriza por contener xenolitos peridotíticos del manto superior y granulitas de la corteza inferior (Basu y Murthy 1977, Rogers *et al.* 1985, Saunders *et al.* 1987, Luhr *et al.* 1995). Los minerales estables en las rocas del CVSQ son olivino, plagioclasa, clinopiroxeno, titanomagnetita e ilmenita (Luhr *et al.* 1995). Hacia el oriente del CVSQ (fuera del área de estudio) afloran extensivamente rocas ígneas extrusivas félsicas y tobas riolíticas no diferenciadas correlacionables con la Formación Alisitos del Cretácico Inferior. Esta unidad está intrusionada por cuerpos graníticos (Gastil *et al.* 1975). La planicie costera es una antigua terraza marina formada por areniscas de playa y gravas fluviales y depósitos de aluvión que en conjunto alcanzan espesores de 50 a 250 m. La costa occidental (hacia el Océano Pacífico), es un gran tómbolo que une a dos conos volcánicos. Las características fisiográficas de los conos cineríticos en una planicie costera determinan la dominancia de materiales volcánicos en la porción central entre los brazos de BFa y BSQ (fig. 1).

Materiales y métodos

Se analizaron 32 muestras de sedimento distribuidas principalmente adyacentes a los canales de navegación y recolectadas en 2002 y 2003 (fig. 1). De éstas, 19 muestras fueron recolectadas mediante un muestreador de PVC de lodos someros SHAMUS (Shallow Mud Sampler, por sus siglas en

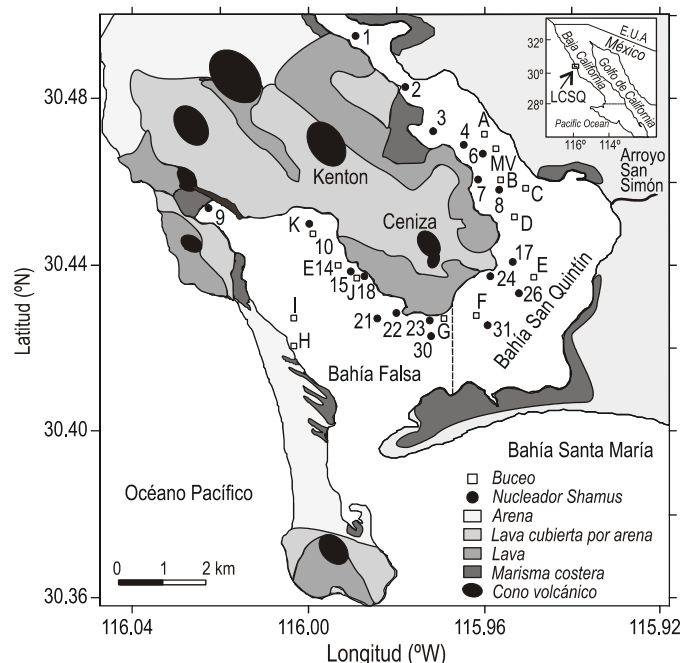


Figura 1. Localización de la laguna costera de San Quintín, geología generalizada, estaciones de muestreo y ubicación de los conos volcánicos. La línea punteada intermite muestra la división entre Bahía Falsa y Bahía San Quintín.

Figure 1. Map of San Quintín coastal lagoon (Baja California, Mexico), showing the general geology and location of the sampling stations and volcanic cones. The broken line indicates the division between Falsa Bay and San Quintín Bay.

these elements have the following characteristics: (1) their use as conservative elements is common in sedimentological and geochemical research (Horowitz 1991), (2) Fe and Ti occur in high concentrations in the SQVF rocks (Rogers *et al.* 1985, Saunders *et al.* 1987, Luhr *et al.* 1995), and (3) they are commonly employed as normalizing elements.

Study area

San Quintín coastal lagoon (fig. 1) subdivides into two arms called Falsa Bay (FB) and San Quintín Bay (SQB). Both bays are separated by two cineritic volcanic cones known as Ceniza and Kenton. To the west and southeast of these cones lies another series of volcanic cones with an approximate north-south alignment (Woodford 1928). Volcanism in the area initiated in the Pleistocene and continued until the Holocene (Woodford 1928, Luhr *et al.* 1995). Most of the volcanic rocks at SQCL originated from primarily Strombolian-type volcanic activity, which forms pyroclastic deposits distributed in an area of 50–5000 m², forming scoria cones with simultaneous lava overflows (Luhr *et al.* 1995). The alkaline, basaltic-intraplate magmatism contains upper-mantle peridotite xenoliths and granulites from the lower crust (Basu and Murthy 1977, Rogers *et al.* 1985, Saunders *et al.* 1987, Luhr *et al.* 1995). The stable minerals in the SQVF rocks are olivine, plagioclase,

inglés), diseñado y fabricado por los autores. Adicionalmente, se recolectaron 13 muestras por medio de buceo autónomo mediante un nucleador de acrílico. El análisis de distribución de tamaño de grano se llevó a cabo mediante un analizador láser de partículas marca Horiba LA910. El análisis geoquímico de Al, Fe y Ti consistió en la disolución total de las muestras de sedimento, mediante el método descrito por Thompson y Walsh (1989), utilizando una combinación de HNO_3 , HClO_4 y HF y la cuantificación mediante espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Asimismo, se analizaron tres fracciones geoquímicas de Fe en 13 muestras. Para ello, se utilizaron los lixiviados producto de las extracciones secuenciales diseñadas para fósforo, de acuerdo al método descrito por Psenner *et al.* (1988) y modificado por Hupfer *et al.* (1995). Este método extrae las siguientes fracciones operacionalmente definidas como: (a) Fe intercambiable o lábil (soluble en NH_4Cl), (b) oxihidróxidos de Fe amorfo “sensibles a redox” (soluble en ditionito bicarbonato) y (c) el Fe asociado con las fases menos solubles del sedimento considerado en este estudio como residual o parcialmente cristalino (la suma de lixiviados con NaOH y posteriormente con HCl). Los detalles del método han sido descritos por Daesslé *et al.* (2004). La precisión del método de análisis de metales fue <10% y se determinó mediante el análisis de muestras aleatorias por duplicado. El sesgo analítico se determinó analizando material de referencia MAG-1 del USGS (Servicio Geológico de EUA), expresado como porcentaje de recuperación (tabla 1).

Resultados

Los resultados analíticos y datos estadísticos se muestran en la tabla 1. Las estaciones de muestreo se indican en la figura 1. De los elementos estudiados, el Fe presenta la mayor variación, con una concentración media de 3.73% y desviación estándar (S) de ± 0.99 . Las concentraciones de Fe tienden a ser más altas (máximo de 5.28%) en BSQ, especialmente en la región cercana a la desembocadura del Arroyo San Simón (fig. 2a). Las concentraciones de Fe, por lo general, son <4% en BFa, exceptuando las estaciones H, L y 22. El valor mínimo de Fe se observa en la estación A (1.50%), localizada al norte de BSQ. Es en esta estación (A, fig. 1) donde se presenta también la concentración más baja de Ti, así como una concentración relativamente alta de Al (fig. 2b, c). Las concentraciones de Al presentan una menor variación que las de Fe, con una media de 7.89% y $S \pm 0.60$. De forma similar al Fe, las concentraciones más altas de Al (máximo 8.98%) se encuentran cercanas a la desembocadura del Arroyo San Simón en BSQ (fig. 2b). En BFa las concentraciones de Al son <8.0%, excepto en las muestras 15, 23, J y L. Si bien el Fe y Al tienen mayores concentraciones en BSQ, estos elementos no se correlacionan estadísticamente ($r = 0.01$, $n = 32$) en la LCSQ. La concentración media de Ti es 0.54% y $S \pm 0.19$. Las muestras con elevadas concentraciones de Ti ($0.5 < \text{Ti} < 1.04\%$) se localizan principalmente en BFa y en la zona intermedia entre

clinopyroxene, titanomagnetite and ilmenite (Luhr *et al.* 1995). To the west of SQVF (outside the study area) lie extensive outcrops of felsic extrusive igneous rocks and undifferentiated rhyolitic tuffs related to the Lower Cretaceous Alisitos Formation. This unit is intruded by granitic bodies (Gastil *et al.* 1975). The coastal plane is an ancient marine terrace composed of beach sandstone and fluvial gravel and alluvial deposits, with a thickness of 50–250 m. The western coast (towards the Pacific Ocean) is a large tombolo connecting two volcanic cones. The physiographic characteristics of the cineritic cones in the coastal plain determine the dominance of volcanic materials in the central part, between FB and SQB (fig. 1).

Material and methods

A total of 32 sediment samples were collected from the navigation channels in SQCL in 2002 and 2003 (fig. 1). Of these, 19 were collected using a PVC shallow mud sampler (SHAMUS), designed and built by the authors, and 13 by SCUBA diving, using an acrylic corer. The grain-size distribution analysis was performed on a Horiba LA910 laser particle analyzer. The geochemical analysis of Al, Fe and Ti consisted of the total dissolution of the sediment samples following the method described by Thompson and Walsh (1989), using a combination of HNO_3 , HClO_4 and HF, and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) for the quantification. In addition, three geochemical fractions of Fe were analyzed in 13 samples, using the leachates produced by the sequential extractions designed for phosphorus, according to the method described by Psenner *et al.* (1988) and modified by Hupfer *et al.* (1995). This method extracts the following fractions operationally defined as: (a) exchangeable or labile Fe (soluble in NH_4Cl), (b) “redox-sensitive” amorphous Fe oxyhydroxides (soluble in bicarbonate dithionite), and (c) Fe associated with the less soluble sediment phases, in this study considered as residual or partially crystalline (sum of leachates with NaOH and then with HCl). The method is described in Daesslé *et al.* (2004). The accuracy of the metal analysis method was <10%, determined through the evaluation of duplicate random samples. The analytical bias was determined by analyzing US Geological Survey (USGS) reference material MAG-1, expressed as the percentage of recovery (table 1).

Results

The analytical results and statistical data are given in table 1. The sampling stations are indicated in figure 1. Of the elements studied, Fe showed the greatest variation, with a mean concentration of 3.73% and standard deviation (S) of ± 0.99 . The concentrations of Fe tended to be higher (maximum of 28%) in SQB, especially in the area close to the mouth of Arroyo San Simón (fig. 2a). In general, Fe contents were <4% in FB, except at stations H, L and 22. The lowest Fe value (1.50%) was recorded at station A, in northern SQB (fig. 1), where the lowest concentration of Ti and a relatively high

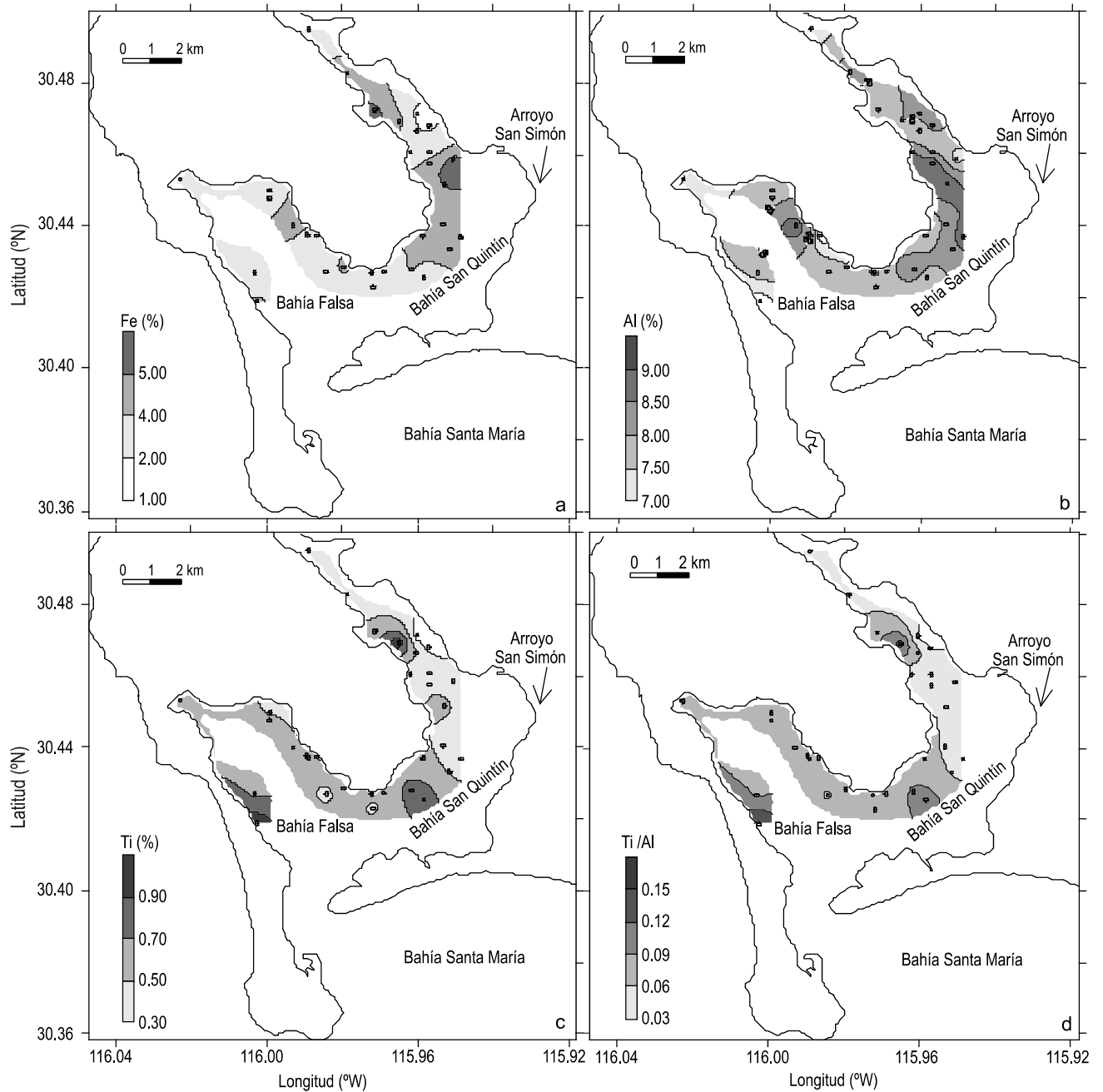


Figura 2. Mapa regional de distribución espacial de la concentración total (%) de (a) Fe, (b) Al, (c) Ti y (d) razones Ti/Al en los sedimentos de la laguna costera de San Quintín.

Figure 2. Regional spatial distribution map of the total concentration (%) of (a) Fe, (b) Al and (c) Ti, and (d) Ti/Al ratios, in sediments from San Quintín coastal lagoon.

ambas bahías (fig. 2c). Sin embargo, tres muestras al norte de BSQ (3, 4 y D, fig. 1) también tienen concentraciones de Ti >0.5%. La razón Ti/Al (fig. 2d) puede ser utilizada como indicadora de proveniencia del sedimento (Krycz *et al.* 2003) y sugiere un enriquecimiento de Ti (enriquecido en rocas del CVSQ) con respecto a Al (Ti/Al > 0.06) en sedimentos de BFa, la zona intermedia entre ambas bahías y las muestras 3, 4 y 6 de BSQ.

concentration of Al were also found (fig. 2b, c). The Al concentrations presented less variation than those of Fe, with a mean of 7.89% and S of ± 0.60 . Like Fe, the highest Al concentrations (maximum of 8.98%) occurred close to the mouth of Arroyo San Simón in SQB (fig. 2b). In BF, the Al concentrations were <8.0%, except in samples 15, 23, J and L. Despite the higher concentrations of Fe and Al in SQB, there was no statistical correlation ($r = 0.01$, $n = 2$) between these two

Tabla 1. Localización, resultados geoquímicos y sedimentológicos, y datos estadísticos para sedimentos superficiales de la laguna costera San Quintín ($n = 32$).
Table 1. Location, geochemical and sedimentological results, and statistical data for surficial sediments from San Quintín coastal lagoon ($n = 32$).

Muestra	Longitud (°W)	Latitud (°N)	Al (%)	Fe (%)	Ti (%)	Ti/Al	Fe _{norm} (%)	% <63µm
1	115.989	30.495	7.13	2.60	0.42	0.059	5.5	47
2	115.979	30.483	8.27	4.74	0.41	0.050	8.2	58
3	115.971	30.472	7.47	5.15	0.56	0.075	5.2	99
4	115.965	30.469	8.01	4.75	1.05	0.131	5.9	80
6	115.960	30.467	7.39	2.17	0.49	0.066	9.4	23
7	115.962	30.461	8.52	2.83	0.30	0.035	5.8	49
8	115.957	30.458	8.98	4.58	0.49	0.055	11.5	40
9	116.024	30.454	6.96	3.83	0.56	0.080	8.3	46
10	115.999	30.450	7.78	3.58	0.49	0.063	6.3	57
15	115.990	30.438	8.16	3.54	0.56	0.069	4.1	87
17	115.953	30.440	8.15	4.25	0.46	0.056	7.5	57
18	115.987	30.437	6.50	3.87	0.48	0.074	7.2	54
21	115.984	30.427	7.89	3.27	0.43	0.054	8.6	38
22	115.980	30.428	7.52	4.29	0.67	0.089	10.0	43
23	115.972	30.427	8.11	2.83	0.53	0.065	6.4	44
24	115.959	30.441	7.34	4.63	0.53	0.072	5.6	82
26	115.952	30.433	8.30	4.51	0.48	0.058	8.4	54
30	115.972	30.423	7.71	3.68	0.47	0.061	8.4	44
31	115.958	30.425	7.73	3.25	0.79	0.102	12.0	27
A	115.960	30.471	8.24	1.51	0.19	0.023	10.8	14
B	115.957	30.461	7.88	3.28	0.45	0.057	5.3	62
C	115.951	30.459	7.32	5.28	0.40	0.055	9.3	57
D	115.953	30.452	8.90	5.02	0.53	0.060	20.9	24
E	115.949	30.437	8.80	4.47	0.36	0.041	19.4	23
F	115.962	30.428	8.37	4.13	0.79	0.094	8.6	48
G	115.969	30.427	7.87	2.80	0.54	0.069	14.0	20
H	116.003	30.419	6.70	4.12	1.04	0.155	41.2	10
I	116.003	30.427	7.73	3.43	0.67	0.087	14.3	24
J	115.989	30.437	8.03	3.03	0.74	0.092	27.5	11
K	115.999	30.448	7.79	3.24	0.52	0.067	5.8	56
E14	115.993	30.440	8.79	5.08	0.53	0.060	13.7	37
MV	115.957	30.468	8.24	1.71	0.25	0.030	7.1	24
Media			7.89	3.73	0.54	0.069	10.7	45
Mediana			7.89	3.76	0.51	0.064	8.4	45
Desv. estándar (S)			0.60	0.99	0.19	0.027	7.5	22
Mínimo			6.50	1.51	0.19	0.023	4.1	10
Máximo			8.98	5.28	1.05	0.155	41.2	99
MAG-1*			7.88 (91%)	5.62 (107%)	0.45 (100%)			

* Material de referencia MAG-1 certificado por USGS (Servicio Geológico de EUA). Se indican los resultados obtenidos en el presente trabajo y en paréntesis el porcentaje de recuperación en relación al valor medio certificado. (Fe_{norm} = Fe normalizado respecto al % de lodos, ver texto.)

El porcentaje de lodos en el sedimento (porcentaje de la muestra < 63 μm) de la LCSQ tiene una gran variación, con una media de 45% y $S = \pm 22$ (tabla 1). Los datos de tamaño de grano son empleados para determinar si el enriquecimiento en Fe en la LCSQ puede ser atribuido a la abundancia de sedimentos finos. En la figura 3 se observa que la correlación entre %Fe y % de lodos es significativa ($r = 0.59$, $n = 19$) solamente para los sedimentos de BSQ (ver límite entre ambas bahías en la fig. 1). El análisis de varianza (ANOVA) para estas variables indica que la covarianza en los sedimentos de BSQ ($F = 61$) es mayor que en los de BFa ($F = 43$). En ambos casos $F > F$ -crítica (Swan y Sandilands 1995), aunque hay que tener cuidado con los datos de BFa donde la relación entre Fe y % de sedimento < 63 μm (fig. 3) es “subhorizontal”, lo que indica que las dos variables no están correlacionadas.

En los sedimentos de la LCSQ la asociación del Fe con las diferentes fracciones geoquímicas (i.e., lábil o intercambiable, oxihidróxidos amorfos y residual o cristalina) es variable (fig. 4). El Fe en la fracción intercambiable está prácticamente ausente en todas las muestras, excepto en las estaciones F y G. En BSQ más del 50% del total del Fe se encuentra en forma residual, mientras que en BFa existe una mayor proporción de muestras en las cuales la fracción que domina son los oxihidróxidos amorfos (exceptuando las muestras I y K).

Discusión

Geoquímica de rocas ígneas y sedimentos

Para determinar las posibles fuentes de sedimento a la LCSQ a partir de la geología y geoquímica de la región, se comparó la composición de Al, Fe y Ti en diferentes tipos de roca y sedimento. Los materiales geológicos utilizados para comparar fueron: (1) lavas del CVSQ; (2) corteza continental superior (CCS); (3) batolito peninsular; (4) lutitas medias; (6) sedimentos de tres bahías de la Península de Baja California; (7) sedimentos del margen continental del Pacífico en la zona fronteriza entre EUA y Baja California, México; (8) sedimentos del Golfo de Carpentaria, Australia; y (9) sedimentos del Mar Amarillo, Corea (tabla 2). De entre las rocas ígneas seleccionadas destaca el enriquecimiento de Fe (~8.5%) y Ti (~1.5%) en el CVSQ, con concentraciones medias que duplican y triplican, respectivamente, las concentraciones de estos elementos en la CCS y los granitos del batolito peninsular. Las concentraciones de Ti en la LCSQ son peculiarmente altas comparadas con las de sedimentos costeros y de mar profundo, en donde el promedio de Ti es de ~0.5% (Chester 1990). Las razones Ti/Al en el CVSQ también son altas (Ti/Al ~ 0.18) en comparación con las de la corteza continental y los granitos del batolito (Ti/Al ~ 0.07). Dado el enriquecimiento de Ti y Fe en los sedimentos de la LCSQ con respecto a las rocas de la CCS y el batolito, así como de los sedimentos costeros de Baja California (donde no se ha reportado Ti) y otros sedimentos costeros para los que se ha reportado Ti (tabla 2), es evidente la de una fuente peculiar responsable de tal enriquecimiento.

elements in SQCL. The mean concentration of Ti was 0.54%, with $S = \pm 0.19$. The samples with the highest concentrations of Ti (0.5% < Ti < 1.04%) were found mainly in FB and in the intermediate zone between both bays (fig. 2c); however, three samples from northern SQB (3, 4 and D; fig. 1) also had concentrations of Ti > 0.5%. The Ti/Al ratio (fig. 2d) can be used as an indicator of sediment provenance (Kryc *et al.* 2003), and suggests an enrichment of Ti (enrichment in SQVF rocks) in relation to Al (Ti/Al > 0.06) in FB sediments, the area between both bays, and samples 3, 4 and 6 from SQB.

The percentage of mud (<63- μm portion of the sample) in the SQCL sediments showed large variation, with a mean of 45% and S of ± 22 (table 1). The grain-size data were used to determine whether Fe enrichment in SQCL can be attributed to the abundance of fine sediments. Figure 3 shows that the correlation between the percentage of Fe and of mud is only significant ($r = 0.59$, $n = 19$) in the case of the SQB sediments (see limit between both bays in fig. 1). The analysis of variance (ANOVA) for these variables indicated that covariance in the SQB sediments ($F = 61$) was higher than in the FB samples ($F = 43$). In both cases $F > \text{critical-}F$ (Swan and Sandilands 1995), though care must be taken with the FB data when the relation between Fe and the percentage of <63- μm sediment (fig. 3) is “subhorizontal”, indicating that both variables are not correlated.

The association of Fe with the different geochemical fractions (i.e., labile or exchangeable, amorphous oxyhydroxides, and residual or crystalline) varied in the SQCL sediments (fig. 4). Exchangeable Fe was absent in practically all the samples, except those from stations F and G. In SQB, more than 50% of the total Fe was in residual form, whereas amorphous oxyhydroxides were the dominant fraction in a higher proportion of the FB samples (except I and K).

Discussion

Geochemistry of igneous rocks and sediments

To determine the possible sources of sediment to SQCL based on the geology and geochemistry of the region, the composition of Al, Fe and Ti in different types of rocks and sediments was compared. The geological materials used for the comparison were: (1) SQVF lava; (2) upper continental crust (UCC); (3) Peninsular Ranges batholith; (4) average shale; (6) sediments from three bays of the Baja California peninsula; (7) sediments from the Pacific continental margin in the California-Baja California border area; (8) sediments from the Gulf of Carpentaria, Australia; and (9) sediments from the Yellow Sea, Korea (table 2). The igneous rocks from SQVF showed significant enrichment of Fe (~8.5%) and Ti (~1.5%), with mean concentrations two- and three-fold higher, respectively, than those of the UCC and Peninsular Ranges batholith granites. The Ti concentrations in SQCL were particularly high compared with the mean value (0.5%) for coastal and deep-sea sediments (Chester 1990). The Ti/Al ratios for SQVF were also

Incluso, al comparar con la composición de lutitas medias (rocas sedimentarias compuestas por limos-arcillosos ricos en Fe y Al), se observa que los sedimentos limo-arenosos de la LCSQ contienen altas concentraciones de Ti y Fe y altas razones Ti/Al. Dichas características se atribuyen a la presencia de material sedimentario producto de la erosión de rocas basálticas alcalinas del CVSQ.

El Fe y el efecto de tamaño de grano

Con el objetivo de establecer si las altas concentraciones de Fe en los sedimentos de la LCSQ son anómalas en relación con otras localidades, y no simplemente reflejan un efecto de tamaño de grano, se compararon las varianzas (mediante pruebas *F*) y las medias (mediante pruebas *t*) de las concentraciones de Fe, normalizadas y sin normalizar, con las de sedimentos de aquellas localidades costeras en México para las que se encontraron publicados datos detallados sobre tamaño de grano (tablas 3 y 4). Dichas localidades incluyen: la costa de Mazatlán (Osuna-López *et al.* 1986), el norte del Golfo de California (Daesslé *et al.* 2002), Bahía Sebastián Vizcaíno (Daesslé *et al.* 2000) y la costa de Tamaulipas (Peña-Anaya 1989). La concentración de Fe normalizada con respecto a la fracción de sedimento < 63 μm se calculó como:

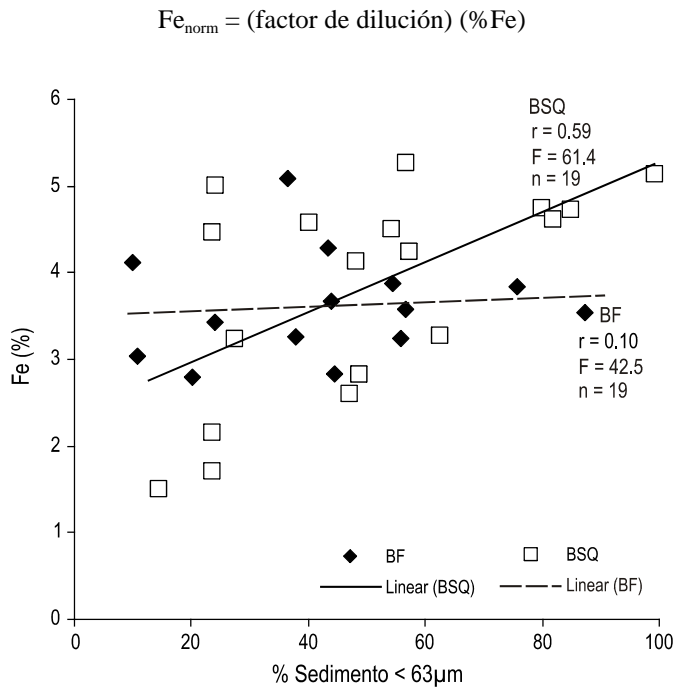


Figura 3. Diagrama bivariado entre las concentraciones de Fe (%) y el porcentaje de sedimento <63 μm para Bahía Falsa (BFa, $n = 13$) y Bahía San Quintín (BSQ, $n = 19$). Los valores de r indican una correlación significativa para BSQ ($\alpha = 0.01$) y una no correlación para BFa. En ambos casos, $F > F$ -crítica.

Figure 3. Bivariate diagram of the Fe concentrations (%) and percentage of <63- μm sediment fraction for Falsa Bay (BFa, $n = 13$) and San Quintín Bay (BSQ, $n = 19$). The r values indicate a significant correlation for San Quintín Bay ($\alpha = 0.01$) and no correlation for Falsa Bay. In both cases, $F > \text{critical-}F$.

high (Ti/Al ~ 0.18) in comparison with those for the UCC and batholith granites (Ti/Al ~ 0.07). The Ti and Fe enrichment in the SQCL sediments in relation to the UCC and batholith rocks, as well as to the coastal sediments of Baja California for which Ti has not been reported and other sediments for which it has (table 2), clearly indicates the existence of a particular source of this enrichment. Moreover, when compared with the composition of average shale (sedimentary rocks composed of clayey-silt rich in Fe and Al), it can be observed that the clayey-silt sediments from SQCL have high concentrations of Ti and Fe and high Ti/Al ratios. These characteristics are attributed to the presence of sedimentary material derived from the erosion of alkaline basaltic rocks from SQVF.

Fe and effect of grain size

In order to establish whether the high concentrations of Fe in the SQCL sediments are anomalous relative to other sites and do not simply reflect a grain-size effect, we compared the variances (*F*-tests) and means (*t*-tests) of the normalized and unnormalized Fe concentrations with those of sediments from other coastal sites in Mexico for which detailed grain-size data are available in the literature (tables 3, 4). These localities

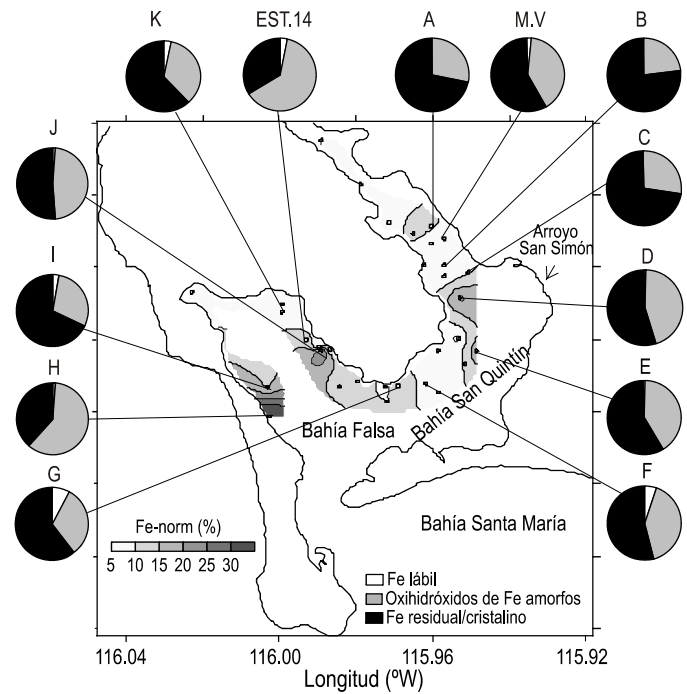


Figura 4. Mapa regional de la distribución espacial de la concentración de Fe_{norm} (%) en la laguna costera de San Quintín. Los diagramas de pastel muestran la partición geoquímica de Fe en las fracciones geoquímicas operacionales: intercambiable/lábil, oxihidróxidos de Fe amorfo y residual/cristalino.

Figure 4. Regional spatial distribution map of the concentration of Fe_{norm} (%) in San Quintín coastal lagoon. The pie charts show the partitioning of Fe in the operational geochemical fractions: exchangeable/labile, amorphous Fe oxyhydroxides, and residual/crystalline.

donde el factor de dilución = 100 dividido entre el porcentaje de sedimento menor a 63 µm.

Los sedimentos de la LCSQ presentan una concentración media de Fe estadísticamente más alta que la de los otros sitios, en los que las medias son claramente menores (tabla 3). En el caso del Fe_{norm}, la concentración media de la LCSQ es significativamente mayor (por un factor de ~2) a la de las otras localidades excluyendo Mazatlán (tabla 4). En esta última, la media es ligeramente superior que en los sedimentos de la LCSQ; sin embargo, la diferencia entre medias no es significativa (tabla 4).

El enriquecimiento en Fe y Fe_{norm} en sedimentos de la LCSQ, en relación con otros sedimentos marinos, permite confirmar que la composición de los sedimentos en esta laguna costera es atípica, como se sugiere al contrastar su composición con la geoquímica de rocas ígneas. Es probable que las medias de Fe_{norm} sean altas y parecidas entre Mazatlán y la LCSQ por razones diferentes. En el caso de los sedimentos de Mazatlán, la concentración media es alta por el sesgo causado en su cálculo debido a la inclusión de una sola muestra (arena recolectada en la porción central del canal de navegación en el puerto), cuya concentración normalizada fue anómalamente alta. Ésto se atribuye a que las operaciones de dragado y la actividad industrial probablemente afectaron los procesos naturales de incorporación de Fe y otros metales en estos sedimentos (cf. Osuna-López *et al.* 1986). Para ello, sería recomendable, en el futuro, evaluar todos los datos de una determinada variable (datos univariados) para posibles valores desviados (o su normalidad), usando pruebas estadísticas apropiadas como las propuestas por Verma *et al.* (1998) y usadas en la evaluación de materiales internacionales de referencia geoquímica. En contraste, en el caso de la LCSQ, los valores altos de Fe_{norm} probablemente no sólo reflejan un

include: the coasts of Mazatlán (Osuna-López *et al.* 1986) and Tamaulipas (Peña-Anaya 1989), Sebastián Vizcaíno Bay (Daesslé *et al.* 2000) and the northern Gulf of California (Daesslé *et al.* 2002). The Fe concentration normalized relative to the <63-µm sediment fraction was calculated as:

$$Fe_{norm} = (\text{dilution factor}) (\%Fe)$$

where the dilution factor = 100 divided by percentage of sediment grain size less than 63 µm.

The mean Fe concentration of SQCL was statistically higher than that of the other sites (table 3). In the case of Fe_{norm}, the mean concentration was also significantly higher (by a factor of ~2) than that of the other localities except for Mazatlán (table 4), which had a slightly higher mean than that of the SQCL sediments; however, the difference between means is not significant (table 4).

The Fe and Fe_{norm} enrichment in SQCL sediments, in relation to other marine sediments, confirms that the composition of the sediments in this coastal lagoon is atypical; this is also observed when contrasting the sediment composition with the geochemistry of igneous rocks. The fact that the mean Fe_{norm} concentrations for SQCL and Mazatlán were high and similar can probably be attributed to different reasons. In the case of the Mazatlán sediments, the mean concentration is high because of the bias produced in its calculation as a result of the inclusion of only one sample (sand collected from the central part of that port's navigation channel). The normalized concentration of this sample was anomalously high, probably because dredging operations and industrial activities affected the natural processes through which Fe and other metals are incorporated into the sediments (cf. Osuna-López *et al.* 1986). It is therefore recommendable that, in the future, all the data of a certain variable (univariate data) be evaluated for possible

Tabla 2. Comparación de las concentraciones de Al, Fe y Ti en el campo volcánico de San Quintín (CVSQ) con la de rocas ígneas y sedimentos de otras localidades. La desviación estándar se indica entre paréntesis.

Table 2. Concentrations of Al, Fe and Ti in the San Quintín volcanic field (CVSQ) compared with those of igneous rocks and sediments from other localities. The standard deviation is given in parentheses.

	Sedimento LCSQ	CVSQ ^a	CVSQ ^b	CVSQ ^c	Corteza continental ^d	Batolito peninsular ^e	Lutitas promedio ^d	Bahía Vizcaíno ^f	Bahía de La Paz ^g	Frontera BC-EUA ^h	Golfo de Carpentaria ⁱ	Mar Amarillo ^j
Al (%)	7.89 (0.60)	8.13 (0.24)	8.22 (0.16)	8.52	7.83	7.72	8.8	3.55 (0.81)	7.0 (2.7)	5.70 (1.49)	6.36	5.75
Fe (%)	3.73 (0.99)	8.11 (0.46)	8.70 (1.10)	8.80	4.17	3.44	4.72	2.01 (0.79)	1.4 (0.9)	2.72 (0.72)	3.25	2.17
Ti (%)	0.54 (0.19)	1.41 (0.22)	1.53 (0.31)	1.65	0.53	0.31	0.46	–	–	–	0.33	0.25
Ti/Al	0.069 (0.027)	0.173 (0.27)	0.175 (0.14)	0.188	0.068	0.097	0.097	–	–	–	0.052	0.043
<i>n</i>	32	23	2	1	–	41	–	17	105	19	12	179

^a Luhr *et al.* (1995), ^b Rogers *et al.* (1985), ^c Saunders *et al.* (1987), ^d Li (2000), ^e Silver y Chappell (1987), ^f Daesslé *et al.* (2000), ^g Green-Ruiz (2000),

^h Villaescusa-Celaya *et al.* (2000), ⁱ Cho *et al.* (1999), ^j Norman y Dedecker (1990).

Tabla 3. Comparación de las concentraciones de Fe en la laguna costera de San Quintín (LCSQ), con las de sedimentos costeros de las regiones de Baja California, Tamaulipas y Mazatlán, indicando valores estadísticos *t* y *F* de las medias y varianzas de LCSQ con respecto a las otras regiones ($\alpha = 0.05$)

Table 3. Comparison of the Fe concentrations in San Quintín coastal lagoon (LCSQ) with those of other coastal sediments from Baja California, Tamaulipas and Mazatlán, showing the statistical *t* and *F* values of the means and variances of the former relative to the other regions ($\alpha = 0.05$).

	<i>n</i>	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	S	<i>t</i> (<i>t</i> -crítica)	<i>F</i> (<i>F</i> -crítica)
LCSQ	32	3.73	3.76	1.51	5.28	0.99		
Mazatlán ^a	10	2.16	1.93	1.09	5.05	1.16	4.1 (1.8)	0.8 (0.5)
Tamaulipas ^b	24	0.24	0.24	0.13	0.38	0.07	19.7 (1.7)	247 (2.0)
Norte del Golfo de California ^c	53	1.84	2.02	0.35	2.83	0.65	9.8 (2.0)	2.5 (1.7)
Bahía Vizcaino ^d	17	1.71	1.76	1.25	2.20	0.28	10.9 (1.7)	13.4 (2.2)

^a Osuna-López *et al.* (1986), ^b Peña-Anaya (1989), ^c Daesslé *et al.* (2002), ^d Daesslé *et al.* (2000).

enriquecimiento del Fe en la fracción de sedimentos < 63 μm , sino también un artificio causado por la normalización, tal y como lo sugieren los valores más altos de Fe_{norm} (tabla 1). Uno de los supuestos de la normalización con cualquier elemento, para corregir el efecto de tamaño de grano, es que la concentración de dicho elemento refleja el contenido de partículas finas (por ejemplo el contenido de arcillas es indicado por el contenido de Al). A su vez, esto supone que las partículas de tamaño arena contienen dichos elementos en cantidades tan pequeñas que su presencia “diluye” la concentración del elemento normalizante. En el caso de los sedimentos de la LCSQ, únicamente las muestras recolectadas en el brazo de BSQ mostraron una correlación entre la concentración de Fe y el contenido de partículas < 63 μm (fig. 3); sin embargo, la relación entre estas variables fue muy dispersa ($r = 0.59$) en este brazo y prácticamente nula en BFa. Ya que es poco probable que un sedimento marino (mezcla heterogénea de partículas de varias fuentes) de zonas someras contenga concentraciones tan altas de Fe como 41% en la estación H o 28% en la estación J (tabla 1), los datos probablemente indican que, al normalizar, se asignó “artificialmente” una masa de Fe a las partículas finas que realmente corresponde a partículas de tamaño arenas.

deviated values (or normality), employing appropriate statistical tests such as those proposed by Verma *et al.* (1998) and used in the evaluation of international geochemical reference materials. On the other hand, in the case of the SQCL sediments, the high Fe_{norm} values may not only reflect Fe enrichment in the <63- μm fraction, but also an artifact caused by the normalization, as suggested by the highest Fe_{norm} values (table 1). One of the assumptions in the normalization of any element to correct the effect of grain size is that the concentration of that element reflects the content of fine particles (e.g., the content of clay is indicated by that of Al). In turn, this assumes that the sand-size particles contain these elements in such small amounts that their presence “dilutes” the concentration of the normalizing element. In the case of the SQCL sediments, only the samples collected from SQB showed any correlation between the concentration of Fe and the content of particles <63 μm (fig. 3); however, the relation between these variables was very irregular ($r = 0.59$) in this arm of the lagoon and practically null in FB. Since it is unusual for a marine sediment (heterogeneous mixture of particles from different sources) from a shallow area to contain Fe concentrations as high as those recorded at stations H and J (41% and 28%, respectively; table 1), the data suggest that during the

Tabla 4. Comparación de las concentraciones de Fe normalizadas con respecto al % de sedimento <63 μm , con las de sedimentos costeros de las regiones de Baja California, Tamaulipas y Mazatlán, indicando los valores estadísticos *t* y *F* entre las medias y varianzas con respecto a la laguna costera de San Quintín (LCSQ) ($\alpha = 0.05$).

Table 4. Comparison of the Fe concentrations normalized to the percentage of the <63- μm sediment fraction with those of other coastal sediments from Baja California, Tamaulipas and Mazatlán, showing the statistical *t* and *F* values of the means and variances relative to San Quintín coastal lagoon (LCSQ) ($\alpha = 0.05$).

	<i>n</i>	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	S	<i>t</i> (<i>t</i> -crítica)	<i>F</i> (<i>F</i> -crítica)
LCSQ	32	10.74	8.61	4.07	41.25	7.67		
Mazatlán ^a	10	12.28	9.36	5.23	35.63	9.14	-0.5 (1.8)	0.7 (0.5)
Tamaulipas ^b	24	6.03	4.84	2.38	21.36	4.18	2.9 (1.7)	3.4 (2.0)
Norte del Golfo de California ^c	53	3.81	2.71	1.06	35.00	4.89	4.6 (1.7)	2.5 (1.7)
Bahía Vizcaíno ^d	17	5.50	3.14	1.95	19.69	5.43	2.8 (2.0)	2.0 (2.2)

^a Osuna-López *et al.* (1986), ^b Peña-Anaya (1989), ^c Daesslé *et al.* (2002), ^d Daesslé *et al.* (2000).

Es probable que, en contraste con los sedimentos costeros “típicos”, la fracción de partículas tamaño arenas en la LCSQ contenga partículas originadas del CVSQ ricas en Fe, como lo indican la presencia de piroxenos y fragmentos de roca identificados por Ortiz-Hernández *et al.* (2004).

Los sedimentos con concentraciones normalizadas de Fe por arriba de la media de 10.7% se ubican tanto en BFa como BSQ. Las dos muestras con mayor Fe_{norm} (H y J) también tienen concentraciones relativamente altas de Ti (1.04% y 0.74%, respectivamente). La presencia de una alta concentración de Ti y altas razones de Ti/Al en estas muestras ubicadas en BFa, sugiere un componente volcanoclástico en ellas. El Ti, además de estar enriquecido en las rocas volcánicas y piroclastos de la zona, es considerado un elemento refractario, conservativo y, que a diferencia del Fe, no interviene en procesos diagenéticos. La diferencia en la concentración de Ti en BFa y BSQ, probablemente sea atribuible a un menor aporte de sedimento volcanoclástico en BSQ o una mayor dilución de los sedimentos volcanoclásticos en esta bahía por los aportes del Arroyo San Simón y/o playas y dunas cercanas. Sin embargo, la presencia de sedimentos ricos en Fe_{norm} en sitios donde no se encuentran enriquecimientos de Ti y viceversa (ver figs. 3d, 4) indica que la sedimentación de fragmentos líticos y minerales provenientes del CVSQ en la LCSQ es un proceso complejo, que aún no puede ser definido con precisión con las variables y el número de muestras estudiadas. Es probable que las distintas condiciones hidrodinámicas en diversos sitios de la LCSQ sean responsables de acumular en algunas zonas minerales pesados (e.g., ilmenita y titanomagnetita) y/o fragmentos de basalto ricos en Fe y Ti derivados del CVSQ (e.g., estaciones H y J en BFa), o bien, de acumular minerales ricos en Fe (e.g., hornblenda y magnetita) de origen granítico (e.g., muestra D y E en BSQ) y/o una combinación de ambos procesos.

La partición geoquímica del Fe

Las muestras de sedimento que contienen la mayor proporción de oxihidróxidos de Fe amorfo ($\geq 50\%$ del Fe total en las muestras H, J y E14) se localizan en BFa. De estas muestras, las H y J también contienen las más altas concentraciones de Fe_{norm} , y valores elevados de Ti y Ti/Al (tabla 1, fig. 4). Lo anterior sugiere una asociación (al menos parcial) entre la fracción operacionalmente definida como oxihidróxidos de Fe amorfo y partículas ricas en Ti en algunos sitios de BFa. Esta asociación no pudo ser comprobada estadísticamente con los datos disponibles. La alta proporción de Fe asociado a la fracción oxihidróxidos amorfos en estas muestras, probablemente se deba al intemperismo de los minerales ricos en Fe como el piroxeno y el olivino (susceptibles a intemperismo químico y comunes en el CVSQ), los fragmentos de roca volcánica y/o cenizas volcánicas. En BSQ, dos de las muestras con mayores proporciones de oxihidróxidos de Fe amorfo ($\sim 50\%$, muestras D y E), también coinciden con valores altos de Fe_{norm} y Fe total. Sin embargo, como se discutió anteriormente, estas muestras no tienen concentraciones importantes de Ti, probablemente

normalization, probably a mass of Fe was “artificially” assigned to the fine particles that most likely corresponded to the sand-size grains. In contrast to “typical” coastal sediments, the fraction of sand-size particles in SQCL contains Fe-rich particles derived from SQVF, as indicated by the presence of rock fragments and pyroxenes identified by Ortiz-Hernández *et al.* (2004).

Sediments with Fe_{norm} concentrations above the mean of 10.7% occurred in both FB and SQB. The two samples with the highest Fe_{norm} (H and J) also contained relatively high concentrations of Ti (1.04% and 0.74%, respectively). The high Ti concentrations and high Ti/Al ratios of these FB samples suggests that they have a volcanoclastic component. Besides being enriched in the volcanic rocks and pyroclasts of the area, Ti is considered a refractory and conservative element that, unlike Fe, does not intervene in diagenetic processes. The difference in the concentration of Ti at FB and SQB is probably due to a smaller input of volcanoclastic sediments or a greater dilution of these sediments by inputs from Arroyo San Simón and/or nearby dunes and beaches in SQB. Nevertheless, the presence of sediments rich in Fe_{norm} at sites that do not show Ti-enrichment and vice versa (see figs. 3d, 4) indicates that the sedimentation of lithic fragments and minerals from SQVF in SQCL is a complex process that can still not be accurately defined with the variables and number of samples studied. The different hydrodynamic conditions that prevail throughout SQCL are most likely responsible for the accumulation in some zones of heavy minerals (e.g., ilmenite and titanomagnetite) and/or basalt fragments rich in Fe and Ti derived from SQVF (e.g., stations H and J in FB), or for the accumulation of Fe-rich minerals (e.g., hornblende and magnetite) of granitic origin (e.g., samples D and E from SQB), and/or a combination of both processes.

Geochemical partition of Fe

The sediment samples containing the highest proportion of amorphous Fe oxyhydroxides ($\geq 50\%$ of total Fe in samples H, J and E14) were collected from FB. Of these samples, H and J also had the highest concentrations of Fe_{norm} and high Ti and Ti/Al values (table 1, fig. 4). This suggests at least a partial association between the fraction operationally defined as amorphous Fe oxyhydroxides and particles rich in Ti at some sites of FB, but this relation could not be statistically confirmed with the available data. The high proportion of Fe associated with the amorphous oxyhydroxide fraction in these samples is probably due to the weathering of Fe-rich minerals such as pyroxene and olivine (susceptible to chemical weathering and common in SQVF), and to the presence of fragments of volcanic rock and/or volcanic ash. At SQB, two of the samples with higher amounts of amorphous Fe oxyhydroxides ($\sim 50\%$, samples D and E), also had high Fe_{norm} and total Fe values; however, as discussed above, these samples do not contain significant concentrations of Ti, probably because their source and/or mineralogical association is different than that of

por tener una fuente y/o asociación mineralógica distinta a las muestras H y J de BFa, o incluso, distinta a la muestra F de BSQ (con alto Ti/Al = 0.94, pero bajo Fe_{norm} = 8.6). No puede obviarse la posibilidad de que la alta proporción de oxihidróxidos de Fe amorfo en algunas muestras (e.g., E14 y MV) sea producto de la removilización y el enriquecimiento superficial diagenético del Fe.

La información disponible indica la presencia de un componente sedimentario en la LCSQ derivado de la erosión de las rocas del CVSQ. Sin embargo, la alta variabilidad en las características geoquímicas del sedimento de la LCSQ sugiere una compleja interacción entre variables hidrodinámicas, mineralógicas y diagenéticas. Esto deberá ser investigado, en el futuro, mediante herramientas geoquímicas y estadísticas más sofisticadas.

Agradecimientos

Agradecemos a las instituciones que a lo largo de los años han apoyado nuestros diversos proyectos de instrumentación, investigación y becas a estudiantes, incluyendo los apoyos empleados para la realización del presente trabajo: SEP-PRONSMEP, CONACYT y UABC. Gracias a V. Macías-Carranza por su ayuda durante la recolección de muestras. Estamos especialmente agradecidos con SP Verma por sus valiosos comentarios y apoyo incondicional que, junto con los comentarios de un revisor anónimo, nos ayudaron a mejorar sustancialmente una versión anterior de este escrito.

Referencias

Basu AR, Murthy VR. 1977. Olivine-spinel equilibria in thersolite xenoliths from San Quintín, Baja California. *Earth Planet. Sci. Lett.* 33: 443–450.

Bruland K, Bertine K, Koide M, Goldberg E. 1974. History of metal pollution in the southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.* 8: 425–432.

Chester R. 1990. *Marine Geochemistry*. Chapman & Hall, London, 698 pp.

Cho, YG, Lee CB, Choi MS. 1999. Chemistry of surface sediments off the southern and western coasts of Korea. *Mar. Geol.* 159: 111–129.

Daesslé LW, Carriquiry JD, Navarro R, Villaescusa-Celaya JA. 2000. Geochemistry of surficial sediments from Sebastián Vizcaíno Bay, Baja California. *J. Coast. Res.* 16: 1133–1145.

Daesslé LW, Ramos SE, Carriquiry JD, Camacho VF. 2002. Clay dispersal and the geochemistry of manganese in the northern Gulf of California. *Cont. Shelf Res.* 22: 1311–1323.

Daesslé LW, Camacho VF, Carriquiry JD, Ortiz MC. 2004. The geochemistry and sources of metals and phosphorus in the recent sediments from the northern Gulf of California. *Cont. Shelf Res.* 24: 2093–2106.

Förstner U, Wittmann G. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2nd ed. Springer Verlag, New York, 486 pp.

Gastil RG, Phillips RP, Allison CC. 1975. Reconnaissance geology of the state of Baja California. *Mem. Geol. Soc. Am.* 140: 170 pp.

Gorsline DS, Stewart RA. 1962. Benthic marine exploration of Bahía de San Quintín, Baja California. *Pac. Nat.* 3: 282–319.

Green-Ruiz CR. 2000. Geoquímica de metales pesados y mineralogía de la fracción arcillosa de los sedimentos de cuatro puertos del

samples H and J from BF or, even, sample F from SQB (with a high Ti/Al ratio of 0.94, but low Fe_{norm} of 8.6). We cannot exclude the possibility that the high proportion of amorphous Fe oxyhydroxides in some of the samples (e.g., E14 and MV) was caused by the remobilization and surficial diagenetic enrichment of Fe.

The available information indicates the presence in SQCL of a sedimentary component derived from the erosion of SQVF rocks; however, the high variability in the geochemical characteristics of the SQCL sediment suggests a complex interaction among hydrodynamic, mineralogical and diagenetic variables. This needs to be studied further using more sophisticated geochemical and statistical tools.

Acknowledgements

The following institutions are gratefully acknowledged for their continued support of our diverse instrumentation and reseach projects (including this one) and student grants: SEP-PROMEP, CONACYT and UABC. We thank V. Macías-Carranza for the assistance provided during the sampling process. We are indebted to S.P. Verma for the valuable comments and unconditional support that, together with the suggestions of an anonymous reviewer, helped to significantly improve a previous version of this paper.

English translation by Christine Harris.

Golfo de California. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Mazatlán, México.

Horowitz AJ. 1991. *A Primer on Sediment-Trace Element Geochemistry*. 2nd ed. Lewis Publishers, USA, 136 pp.

Hupfer M, Gächter G, Giovanoli R. 1995. Transformation of phosphorus species in settling seston and early sediment diagenesis. *Aquat. Sci.* 57: 305–324.

Jenne E, Kennedy V, Burchard J, Ball J. 1980. Sediment collection and processing for selective extraction and for total metal analysis. In: Baker R (ed.), *Contaminants and Sediments*. Vol. 2. Ann Arbor Science Publishers, pp. 169–189.

Kryc KA, Murray RW, Murray DW. 2003. Al-to-oxide and Ti-to-organic linkages in biogenic sediment: Relationships to paleo-export production and bulk Al/Ti. *Earth Planet. Sci. Lett.* 211: 125–141.

Lakhan VC, Cabana K, LaValle PD. 2003. Relationship between grain size and heavy metals in sediments from beaches along the coast of Guyana. *J. Coast. Res.* 19: 600–608.

Li YH. 2000. *A Compendium of Geochemistry: From Solar Nebula to the Human Brain*. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ.

Loring D. 1990. Lithium: A new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Mar. Chem.* 29: 155–168.

Luhr JF, Aranda-Gómez JJ, Todd BH. 1995. The San Quintin volcanic field, Baja California Norte, Mexico: Geology, petrology, and geochemistry. *J. Geophys. Res.* 100: 10353–10380.

Martínez-Magaña VH. 1995. Distribución de metales pesados en sedimentos de Bahía San Quintín, Baja California, México. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, México, 60 pp.

Morales-Ramírez M. 2002. Niveles de metales en sedimento superficial y pasto marino *Zostera marina* en lagunas costeras de Baja

- California y Alaska. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, México, 55 pp.
- Muñoz-Barbosa A, Gutiérrez-Galindo EA, Segovia-Zavala JA, Delgadillo-Hinojosa F, Sandoval-Salazar G. 2004. Trace metal enrichment in surficial sediments of the northwest coast of Baja California, Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* 48: 587–603.
- Norman MD, Dedecker P. 1990. Trace metals in lacustrine and marine sediments: A case study from the Gulf of Carpentaria, northern Australia. *Chem. Geol.* 82: 299–318.
- Ortiz-Hernández MC, Camacho-Ibar VF, Carriquiry JD, Obando S, Daesslé LW. 2004. Contribution of sedimentary resuspension to non-conservative fluxes of dissolved inorganic phosphorus in San Quintín Bay, Baja California: An experimental estimate. *Cienc. Mar.* 30: 85–89.
- Osuna-López JI, Páez-Osuna F, Ortega-Romero P. 1986. Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn in sediments of Mazatlán harbor. *Cienc. Mar.* 12(2): 35–45.
- Peña-Anaya JF. 1989. Metales traza en sedimentos de la zona adyacente a la desembocadura del Río Panuco y Puerto Altamira, Tamaulipas. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, México, 45 pp.
- Psenner R, Boström B, Dinka M, Petterson K, Pucsko R, Sager M. 1988. Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Archiv Hydrobiol. Beih. Ergeb. Limnol.* 30: 98–110.
- Rogers G, Saunders AD, Terrell DJ, Verma SP, Marriner GF. 1985. Geochemistry of Holocene volcanic rocks associated with ridge subduction in Baja California, Mexico. *Nature* 315: 389–392.
- Saunders AD, Rogers G, Marriner GF, Terrell DJ, Verma SP. 1987. Geochemistry of Cenozoic volcanic rocks, Baja California, Mexico: Implications for the petrogenesis of post-subduction magmas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 33: 223–245.
- Schiff KC, Weisberg SB. 1999. Iron as a reference for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48: 161–176.
- Silver LT, Chappell BW. 1987. The Peninsular Ranges Batholith and insight into the evolution of the Cordilleran batholiths of southwestern North America. *Trans. R. Soc. Edinburgh Earth Sci.* 79: 105–121.
- Swan ARH, Swandilands M. 1995. Introduction to Geological data Analysis. Blackwell Science, London, 446 pp.
- Thompson M, Walsh JN. 1989. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Blackie, Glasgow, 273 pp.
- Verma SP, Orduña-Galván M, Guevara M. 1998. SIPVADE: A new computer programme with seventeen statistical tests for outlier detection in evaluation of international geochemical reference materials and its application to Whin Sill Dolerite WS-E from England and soil from Peru. *Geostandards Newslett.: J. Geostandards Geoanalysis* 22: 209–234.
- Villaescusa-Celaya JA, Gutiérrez-Galindo EA, Flores-Muñoz G. 2000. Heavy metals in the fine fraction of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). *Environ. Pollut.* 108: 453–462.
- Woodford AO. 1928. The San Quintín volcanic field, Lower California. *Am. J. Sci.* 15: 337–345.

*Rcibido en octubre de 2005;
aceptado en enero de 2006.*