

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



Biogeoquímica de Cu, Fe y Mn en el Delta del Río Colorado

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

ARMANDO FÉLIX BERMÚDEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO. NOVIEMBRE DEL 2012

RESUMEN

Se realizaron cuatro campañas de muestreo durante la primavera, verano y otoño del 2009, e invierno del 2010, con el objetivo de estudiar la variabilidad espacio-temporal de la concentración de los metales Cu, Fe y Mn en las fases disuelta y particulada, a lo largo del turbio y actualmente hipersalino Delta del Río Colorado (DRC). En cada uno de los muestreos, se utilizaron las técnicas de ultralimpieza en la recolección de muestras superficiales de agua en 16 estaciones. En el laboratorio, se separó la fase disuelta del material particulado en suspensión (MPS). Los metales disueltos se preconcentraron con la resina Chelex-100, mientras que los metales en la fase particulada se extrajeron por medio de una digestión ácida total, y la cuantificación de ambas fases se realizó por espectrofotometría de absorción atómica. En general, se observó un claro gradiente espacial en la distribución de la salinidad, el MPS y la concentración de los metales disueltos (Cu_d , Fe_d y Mn_d), el cual se caracterizó por presentar valores altos en la zona del canal del Río Colorado (RC) y bajos hacia el Alto Golfo de California (Alto GC). En contraste, las distribuciones espaciales de los metales particulados (Cu_p , Fe_p y Mn_p) fueron mucho más homogéneas en primavera y verano, mientras que en otoño e invierno también mostraron una tendencia a disminuir hacia el Alto GC. Los diagramas de mezcla mostraron una conducta no-conservativa de Cu_d , Fe_d y Mn_d , implicando la adición neta de Cu_d y adición-remoción para Fe_d y Mn_d en el DRC. El análisis de balance de masas indicó que en el canal del RC, en primavera se registraron los mayores flujos no-conservativos de Cu_d , Fe_d y Mn_d (1.54 ± 0.35 , 27 ± 31 y $1.9 \pm 1.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente). Además, bajo condiciones de primavera y verano, la relación inversa entre el logaritmo del coeficiente de partición ($\log K_d = [\text{M}_p]/[\text{M}_d]$) y el logaritmo del MPS, sugirió que la adición neta de los Me_d hacia la columna de agua, principalmente en la zona de máxima turbidez (canal del RC), es el resultado de procesos de desadsorción desde el MPS, un incremento en la concentración de coloides en la fase disuelta y la liberación de agua intersticial desde el sedimento durante eventos de resuspensión. En general, la incursión de la marea y la mezcla intensa que provoca en la cuenca deltaica, genera condiciones propicias (eg. alta turbidez) para la adición neta de Cu_d y la adición/remoción de Fe_d y Mn_d , la cual se magnifica en las zonas someras con una limitada renovación de agua (de 35 a 99 días en el canal del RC) y que también son muy productivas ($>2 \text{ mg m}^{-3}$). En conclusión, los resultados de este trabajo sugieren que para algunos elementos traza como el Cu, Fe y Mn, el DRC actúa como un reactor biogeoquímico.

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA

Biogeoquímica de Cu, Fe y Mn en el Delta del Río Colorado

T E S I S

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

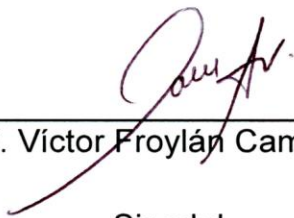
ARMANDO FÉLIX BERMÚDEZ

Aprobada por:



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa

Director de tesis



Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar

Sinodal



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz

Sinodal

DEDICATORIA

Por todo tu amor y ejemplo de vida, aunque ya estés lejos querida abuela Armida, te siento muy cerca de mí. Siempre serás parte de mis logros, de mis pensamientos y de mi vida.

A mi madre, porque siempre estaré muy agradecido por todo tu cariño y apoyo. Los momentos más difíciles de mi vida los hiciste tan sencillos, Me has enseñado a luchar por lo que quiero y me has dado el valor para hacerlo.

A mi padre, por apoyarme en todas mis metas y por tus sabios consejos. Por haberme dicho que no hay nada mejor en la vida que trabajar en algo que se disfruta y creo que ya lo encontré.

A mis hermanos Oscar, Georgina y Patricia, porque que no podría vivir sin ustedes. Sus logros han marcado mi vida y me han motivado a seguir adelante.

A mis dos principales razones de vivir mi esposa Paulina y mi hijo Esteban, cada paso que doy es por y con ustedes.

A mi director Francisco, un gran amigo, me enseñó que no existen imposibles, la diferencia entre el éxito y el fracaso depende del esfuerzo, la dedicación y de estar convencido que tu trabajo es único.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Francisco Delgadillo, por todo su apoyo en la elaboración de mi tesis. Gracias por creer en mí. Tuve la fortuna de conocer a un gran investigador, que le gusta compartir sus conocimientos y la emoción de seguir aprendiendo.

A la M.C. Vanessa Torres, por que hicimos un buen equipo. Gracias por enseñarme tantas cosas, por el apoyo en el laboratorio y por compartir conmigo muy buenos momentos. Siempre estaré muy agradecido contigo.

Al Dr. Víctor Camacho, maestro y amigo. Gracias por todo su apoyo, por sus atinados comentarios y correcciones en mi trabajo de tesis, y por creer en mí. Estos años he aprendido mucho sobre la biogeoquímica de nutrientes en dos Golfos y un Pacífico, gracias a que me incorporó a su equipo de trabajo. Usted me abrió un gran panorama sobre la relevancia de nuestros estudios frente al cambio global que acontece.

Al Dr. Miguel Ángel Huerta, por su espíritu crítico que me ha ayudado tanto, por sus correcciones y comentarios en mi trabajo de tesis. Gracias por las atenciones que ha tenido conmigo en la discusión de los resultados de mi tesis. Le agradezco ser mi guía en el campo de la geoquímica de sedimentos.

A mis grandes amigos Patricio, Miguel, Sara y Ana, gracias por todos estos años de amistad y por todo su apoyo.

Al grupo de personas que conforman el Seminario de Oceanografía Química. Gracias por sus críticas y comentarios, ha sido evidente el crecimiento que he tenido desde mi primera ponencia.

A mis amigos Piña, Chinos, Gaby la Católica, Xochitl, Augusto, Charly, Selma, Martín, Arturo, Daniel, Julieta, María, Belén, Linda, Vladimir, Ramoncito, La Llama, La Chilanga, Tacos, Argüendira, Mauricio, Yesenia, Lalo, Félix, Lilí, Alexander, Cristina, Pedro, Maupix, Sandra, Roberto y todas las personas que han compartido conmigo muchas experiencias y buenos momentos durante mi maestría.

Al CONACYT por otorgarme una beca de maestría por 2 años y a la UABC por financiar el proyecto 403/1/C/27/13 intitulado “Caracterización Hidrográfica y Sedimentaria Biogeoquímica por Nutrientes, Metales Traza y Productividad Orgánica Primaria en el Delta del Río Colorado”, dentro de la 13va convocatoria interna de investigación.

ÍNDICE

Lista de tablas	VIII
Lista de figuras	X
1 Introducción	1
2 Objetivos	5
3 Hipótesis	5
4 Área de Estudio	6
5 Materiales y Métodos	9
5.1 Procedimientos de limpieza del material de laboratorio	9
5.2 Diseño de muestreo en el DRC	9
5.3 Recolecta de muestras de agua	11
5.4 Determinación del MPS, la salinidad y otras variables accesorias	12
5.5 Metales en la fase disuelta (Cu_d , Fe_d y Mn_d)	12
5.6 Metales en la fase particulada (Al_p , Cu_p , Fe_p y Mn_p)	14
5.7 Control de calidad del análisis de los metales disueltos y particulados	15
5.8 Procesamiento de datos	17
5.8.1 Análisis estadístico y graficado	17
5.8.2 Diagramas de mezcla	17
5.8.3 Balances de masa y determinación de flujos no conservativos	19
5.8.3.1 Balance de masa de agua	21
5.8.3.2 Balance de sal	22
5.8.3.3 Tiempo de Residencia	23
5.8.3.4 Flujos no conservativos de metales disueltos	23
5.8.4 Factores de enriquecimiento	24
5.8.5 Coeficiente de Partición	25

6	Resultados	27
6.1	Hidrografía	27
6.1.1	Variación espacial y temporal de la temperatura y salinidad	27
6.1.2	Circulación	29
6.2	Altura de marea y la concentración del MPS	34
6.3	Clorofila “a”	37
6.4	Metales	37
6.4.1	Distribución espacial y variación temporal de la concentración y factores de enriquecimiento de Cu_p , Fe_p y Mn_p	37
6.4.2	Distribución espacial y variación temporal de la concentración de los metales Cu_d , Fe_d y Mn_d	44
6.4.2.1	Diagramas de mezcla e identificación de las zonas de reactividad estuarina en el DRC	49
6.4.2.2	Tiempos de residencia y Flujos no conservativos de metales disueltos	51
7	Discusión	54
7.1	Hidrografía del DRC	54
7.2	Variación espacial y temporal de las partículas en el DRC	58
7.3	Variación espacial y temporal de los metales particulados en el DRC	59
7.4	Variación espacial y temporal de los metales disueltos en el DRC	67
7.4.1	Flujos no conservativos de metales disueltos en el DRC	74
7.4.1.1	Aportes de Metales disueltos del Río Colorado y de la Ciénega de Santa Clara al DRC	76
7.4.1.2	Efecto de la resuspensión por marea sobre la adición/remoción de metales disueltos en el	81

	DRC	
7.4.1.3	Interacciones entre los metales disueltos y las partículas	85
7.4.1.4	Efecto de procesos biológicos y condiciones redox en la adición/remoción de metales disueltos	90
7.5	Influencia de los aportes de metales disueltos del DRC en las aguas del Alto Golfo de California	93
8	Conclusiones	96
9	Bibliografía	98

Lista de tablas

<p>Tabla I.- Control de calidad de las mediciones de la concentración en la fase disuelta de los metales traza Cu, Fe y Mn ($[Me_d \pm \sigma]$) en los estándares de referencia de agua de mar costera CASS-4 y CASS-5 (National Research Council of Canada, 1999 y 2009). LD es el límite de detección del método y Blanco es el blanco de reactivos. En la columna cinco se indica entre paréntesis, el porcentaje que constituye el LD en referencia a la concentración más pequeña de los Me_d medidos en las muestras del DRC. n= numero de alícuotas del estándar de referencia o del blanco analizadas.</p>	16
<p>Tabla II.- Control de calidad de las mediciones de concentración en la fase particulada de los metales Al, Cu, Fe y Mn ($[Me_p \pm \sigma]$) en el estándar de referencia de sedimentos costeros MESS-3 (National Research Council of Canada, 2000). LD es el límite de detección del método y BF blanco de filtro. El LD representa $\leq 0.5\%$ de la concentración más pequeña de los metales particulados medidos en las muestras del DRC. n= numero de muestras del estándar de referencia o de filtros analizados.</p>	16
<p>Tabla III.- Promedios de área, profundidad (Z), salinidad (P: primavera; V: verano; O: otoño; I: Invierno), y flujos de precipitación (V_p) y evaporación (V_e) en los compartimentos en que fue dividido el DRC para los cálculos de balances de agua y sal. Para el cálculo de V_p y V_e se consideró la precipitación promedio anual de 68 mm (Miranda-Reyes et al., 1990) y la evaporación promedio de 1.1 mm año^{-1} (Lavin et al., 1998), respectivamente.</p>	20
<p>Tabla IV.- Razones molares entre los metales Cu_p, Fe_p, Mn_p y Al_p durante las cuatro campañas en el DRC.</p>	43
<p>Tabla V.- Flujos no conservativos (F_{Med}) de Cu_d, Fe_d y Mn_d (media \pm desviación estándar) para las cuatro campañas en el DRC. El estuario se dividió en dos zonas: Río (R; E9-E12) y estuario (E; E3-E7, E13 y E14). Los F_{Med} en R+E representan todo el estuario (E9-E12, E3-E7, E13 y E14), es decir, se obtuvieron por medio de un modelo de una sola caja.</p>	53
<p>Tabla VI.- Flujos no conservativos (F_{Med}) de Cu_d en el DRC y flujos de Cu_d reportados en otros estuarios. *Resuspensión por arrastres de camarón.</p>	75

Tabla VII.- Flujos no conservativos (F_{Med}) de Fe_d y Mn_d en el DRC y en otros estuarios. *Resuspensión por arrastres de camarón.
** Sedimento cubierto por marismas.

77

Lista de figuras

- Figura 1.- Mapa del área de estudio y red de estaciones de muestreo visitadas durante las campañas de primavera, verano y otoño del 2009 e invierno del 2010 en el Delta del Río Colorado. 7
- Figura 2.- Nivel del mar en el DRC durante las cuatro campañas de muestreo. Los asteriscos rojos representan el momento y las condiciones de altura de marea prevalecientes durante la recolecta de cada muestra; a) primavera, b) verano, c) otoño y d) invierno. 10
- Figura 3.- División del Delta del Río Colorado para cálculos de balances de agua y sal mediante el modelo LOICZ de dos cajas: Estuario (E: amarillo) y Río (R: café). Las estaciones oceánicas se muestran de color azul. 20
- Figura 4.- Gráficos de cajas de la variación temporal de: altura de marea (a), temperatura (b), MPS (c), salinidad (d) y clorofila "a" (e) para cada campaña en el DRC. Las líneas representan: media (roja punteada), mediana (negra sólida); cajas: percentil 75^a (arriba) y 25^a (abajo); barras de error: percentiles 90^a (superior) y 10^a (inferior). 28
- Figura 5.- Variación de la altura de marea (a, b) y distribución espacial del MPS (c, d), salinidad (e, f) y temperatura (g, h) para cada campaña en el DRC bajo condiciones de primavera (verde) y verano (rojo). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del RC (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del RC (O), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). Note como en primavera, el rango de temperatura (g) del gráfico insertado permite visualizar la presencia de un gradiente similar al descrito por la concentración de MPS (c) y la salinidad (e). 30
- Figura 6.- Variación de la altura de marea (a, b) y distribución espacial del MPS (c, d), salinidad (e, f) y temperatura (g, h) para cada campaña en el DRC bajo condiciones de otoño (amarillo) e invierno (azul). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del RC (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron 32

en tres zonas: canal del RC (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). Note como en otoño, el MPS (c) del gráfico insertado, permite visualizar la presencia de un máximo de MPS intermedio.

Figura 7.- Isosuperficies (0 m) de la anomalía de densidad o σ_θ (kg m^{-3}) en el DRC durante las cuatro campañas de muestreo. Con el propósito de resaltar los patrones de distribución de σ_θ , los rangos de concentración son diferentes para cada época del año. Note como en los cuatro paneles se observa la influencia de aguas de menor σ_θ en el canal Sonora, en contraste con σ_θ más altos en los canales del RC y de BC. 35

Figura 8.- Relación entre el promedio estacional de la concentración de partículas en suspensión (log MPS) y el nivel del mar promedio en cada campaña. Las líneas verticales y horizontales representan el error estándar asociado a cada variable. Verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno). 36

Figura 9.- Gráficos de cajas de la variación temporal de la concentración de los metales en las partículas: Cu_p (a), Fe_p (c) y Mn_p (e); así como en la fase disuelta: Cu_d (b), Fe_d (d) y Mn_d (f) durante las cuatro campañas de muestreo en el DRC. Las líneas representan: media (roja punteada), mediana (negra sólida); cajas: percentil 75^a (arriba) y 25^a (abajo); barras de error: percentiles 90^a (superior) y 10^a (inferior). 38

Figura 10.- Distribución espacial de la concentración de los metales Cu_p (a y b), Fe_p (c y d) y Mn_p (e y f) en el DRC bajo condiciones de primavera (verde) y verano (rojo). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del Río Colorado (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). 40

Figura 11.- Distribución espacial de la concentración de los metales Cu_p (a, b), Fe_p (c, d) y Mn_p (e, f) en el DRC bajo condiciones de otoño (amarillo) e invierno (azul). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del Río Colorado (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). 41

Figura 12.- Factores de enriquecimiento de los metales Cu (a), Fe (b) y Mn (c) en el material particulado en suspensión del DRC. La 42

distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del RC (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del RC (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). Verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno). Los FE se calcularon tomando como referencia la razón Me/Al de la base del núcleo HR1 (entre 85 y 93 cm de profundidad), reportado como el más antiguo de la zona por Daessle et al. (2009).

Figura 13.- Razones molares totales entre los metales particulados Cu, Fe y Mn en el DRC . 43

Figura 14.- Distribución espacial de la concentración de los metales Cu_d (a, b), Fe_d (c, d) y Mn_d (e, f) en el DRC bajo condiciones de primavera (verde) y verano (rojo). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del RC (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del RC (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). En la imagen “d” se inserta la distribución de Fe_d en verano con una escala menor, con la finalidad de apreciar mejor el comportamiento de este elemento. 45

Figura 15.- Distribución espacial de la concentración de los metales Cu_d (a, b), Fe_d (c, d) y Mn_d (e, f) en el DRC bajo condiciones de otoño (amarillo) e invierno (azul). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del Río Colorado (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). En otoño (c y e), la concentración de Fe_d y Mn_d es muy baja, por lo que fue necesario insertar imágenes con un rango menor de concentración para observar la distribución de ambos elementos. 46

Figura 16.- Isosuperficies (0 m) de Cu_d en el DRC durante las cuatro campañas de muestreo. Con el propósito de resaltar los patrones de distribución de Cu_d , los rangos de concentración son diferentes para cada época del año. En las figuras se observa la influencia de aguas con baja concentración de Cu_d en el canal Sonora en contraste con niveles más altos en los canales del RC y de BC. 48

Figura 17.- Diagramas de mezcla de los metales Cu_d , Fe_d y Mn_d para las campañas de primavera (a), verano (b), otoño (c) e invierno (d) en el DRC. Los Símbolos agrupan las estaciones en 50

tres zonas: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△), y los números identifican cada estación. La línea en cada gráfico es la línea teórica de mezcla (ecuación 2). Debido a la baja concentración de algunos metales, los gráficos insertados tienen un menor rango de concentración para identificar mejor la adición o remoción de los elementos disueltos.

Figura 18.- Diagramas de balances de agua y sal para un modelo de dos cajas (caja del Río o R y caja del Estuario o E, delimitadas por las líneas discontinuas rojas) en el DRC durante primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul). Las cantidades conocidas son los flujos de precipitación (V_p) y evaporación (V_e) y la salinidad promedio en cada zona (ver mapa a la izquierda). Los flujos residuales (V_r) y flujos de mezcla (V_x) fueron calculados del balance de agua y sal. Las flechas representan la dirección de los flujos de agua y sal para V_r y la dirección del flujo de sal para V_x . Las unidades de los flujos de agua, flujos de sal y tiempos de residencia (τ) son $\times 10^3 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, $\times 10^3 \text{ ups m}^3 \text{ d}^{-1}$ y días, respectivamente.

Figura 19.- Relación entre la razón Me_p/Al_p y la concentración del MPS para valores menores de 500 mg L^{-1} durante primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul).

Figura 20.- Concentraciones mínimas y máximas de Cu_p (a), Fe_p (b) y Mn_p (c) medidas en primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul) en el DRC comparados con los reportados para otros estuarios en el mundo: Estuario Dee, Inglaterra (Turner et al., 1994), Estuario Humber, Inglaterra (Turner et al., 1991), Estuario Weser, Alemania (Turner et al., 1991), Estuario Mersey, Inglaterra (Martino et al., 2002), Estuario Gironde, Francia (Masson et al., 2011), Río Huanghe, China (Zhang et al., 1994), Estuario Támesis, Inglaterra (Turner et al., 1991), Estuario Penzé, Francia (Waeles et al., 2005a), Estuario Changjiang, China (Wang y Liu, 2003) y Estuario Severn y Canal Bristol, Inglaterra (Jonas y Millward, 2010).

Figura 21.- Concentraciones mínimas y máximas de Cu_d medidas en primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul) en el DRC comparados con otros sistemas costeros en el mundo: Centro del Golfo de California (*Región de las Grandes Islas; superficie), México (Rojas-Leal, 2006), Bahía de San Francisco (**pluma), Estados Unidos (Hurst y Bruland, 2008), Estuario Krka, Croacia (Elbazpoulichet et al., 1991), Estuario Penzé, Francia (Waeles et al., 2005a), Estuario Loire, Francia

(Waeles et al., 2004), Estuario Bang Pakong, Tailandia (Windom et al., 1988), Río Huanghe, China (Zhang et al., 1994), Estuario Changjiang, China (Wang y Liu, 2003), Laguna de Patos, Brasil (Windom et al., 1999), Estuario Severn y Canal Bristol, Inglaterra (Jonas y Millward, 2010), Bahía de San Diego, Estados Unidos (Chadwick et al., 2004), Laguna de Venecia, Italia (Delgadillo-Hinojosa et al., 2008), Estuario St. Lawrence, Canadá (Bewers y Yeats, 1978), Estuario Mersey, Inglaterra (Martino et al., 2002), Estuario Danshuei, China (Jiann et al., 2005) y el puerto Shelter Island dentro de la Bahía de San Diego, Estados Unidos (Neira et al., 2009). Los estuarios a la derecha de la línea discontinua roja se consideran como altamente contaminados.

Figura 22.- Concentraciones mínimas y máximas de Fe_d (a) y Mn_d (b) medidas en primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul) en el DRC comparados con otros sistemas costeros en el mundo: Centro del Golfo de California (*Región de las Grandes Islas; superficie), México (Segovia-Zavala et al., 2009), Bahía de San Francisco (**pluma), Estados Unidos (Hurst y Bruland, 2008), Estuario Krka, Croacia (Elbazpoulichet et al., 1991), Río Huanghe, China (Zhang et al., 1994), Estuario Bang Pakong, Tailandia (Windom et al., 1988), Estuario Changjiang, China (Wang y Liu, 2003), Estuario Connecticut, Estados Unidos (Hong y Kester, 1985), Laguna de Patos, Brasil (Windom et al., 1999), Estuario St. Lawrence, Canadá (Bewers y Yeats, 1978) y Estuario del Río Columbia (Klinkhammer y McManus, 2001).

Figura 23.- Composición en color verdadero de imágenes del satélite Landsat 7 (Sensor Thematic Mapper) correspondientes a las cuatro campañas de muestreo: (a) Primavera (11 de abril del 2009), (b) verano (17 de agosto del 2009), (c) otoño (21 de noviembre del 2009) e (d) invierno (13 de marzo del 2010). Note como cambia el llenado de la Ciénega de Santa Clara durante los cuatro muestreos, el máximo llenado ocurrió en invierno y el mínimo en primavera.

Figura 24.- Relación entre el promedio estacional de la concentración de Cu_d y el logaritmo de la concentración de partículas en suspensión (log MPS) (a) así como del Cu_d y la altura de marea (b). Las líneas verticales y horizontales representan el error estándar asociado a cada variable. Verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno).

Figura 25.- Relación entre la concentración de Cu_d y el logaritmo de la concentración de partículas en suspensión (log MPS) (a) así

como del Cu_d y el Silicato (b). Símbolos: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△); verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno). Datos de silicato tomados de Santa-Ríos (2012).

Figura 26.- Variación espacial y temporal del porcentaje de Cu_p y Cu_d con respecto al metal total contenido en un litro de agua de mar (Cu_d (nM) + Cu_p (nM) = 100%). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del Río Colorado (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). Verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno).

Figura 27.- Relación entre el logaritmo del coeficiente de partición ($\log K_d$) de los metales Cu (a), Fe (b) y Mn (c) y el logaritmo del MPS ($\log MPS$). Símbolos: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△); primavera (verde), verano (rojo), Otoño (amarillo) e invierno (azul). $\log K_{dCu}$ VS $\log MPS$ (a): Primavera $n= 16$, $r= -0.83$ y $p < 0.001$; verano $n= 16$, $r= -0.92$ y $p < 0.001$; otoño $n= 16$, $r= -0.43$ y $p= 0.09$; invierno $n= 16$, $r= -0.75$ y $p < 0.001$. $\log K_{dFe}$ VS $\log MPS$ (b): Invierno $n= 16$, $r= -0.50$ y $p= 0.05$. $\log K_{dMn}$ VS $\log MPS$ (c): Primavera $n= 15$, $r= -0.72$ y $p= 0.002$; verano $n= 16$, $r= -0.75$ y $p < 0.001$; invierno, $n= 16$, $r= 0.50$ y $p= 0.05$.

Figura 28.- Relación entre la concentración de Cu_d y el carbono orgánico disuelto (COD) en el muestreo de otoño. ($n= 16$, $r= 0.75$ y $p < 0.001$). Símbolos: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△).

Figura 29.- Secciones transversales Norte-Sur de la concentración del Cu_d (a) y el Fe_d (b) en la región central del Golfo de California en el crucero Umbral II en la primavera del 2003. Los datos de Cu_d y Fe_d fueron tomados de Rojas-Leal (2006) y Segovia-Zavala et al. (2010), respectivamente.

1 Introducción

Los ríos constituyen la principal fuente de agua dulce y de materiales (sedimentos, materia orgánica, nutrientes y metales) al océano, ya sea en forma de partículas o de sustancias disueltas, producto de la erosión de la plataforma granítica y basáltica, la descomposición de materia orgánica, la depositación atmosférica seca y húmeda, y en caso de algunos ríos, de la contaminación (Chester, 2000). Para que la interacción río-océano se lleve a cabo, debido a su posición en la interface de ambos sistemas, los estuarios, lagunas costeras y deltas representan zonas de transición claves entre el ambiente oceánico y continental. En estos cuerpos costeros, los patrones de distribución de los componentes disueltos y particulados, son el producto de la mezcla física y de una variedad de reacciones químicas y biogénicas que se llevan a cabo de manera independiente y simultánea, constituyéndose potencialmente como fuente o sumidero de dichos componentes (Duinker, 1980; Windom et al., 1991; Yang y Sañudo-Wilhelmy, 1998; Turner et al., 2002).

En particular, en aguas estuarinas los metales se encuentran enriquecidos en las partículas y, debido a su limitada solubilidad y su efectiva remoción, su concentración en la fase acuosa es muy pequeña. Se sabe que por lo menos una docena de los metales con masa atómica mayor de 50 (entre ellos el Cu, Fe y Mn) tienen un rol biológico, participando como cofactores en enzimas y como elementos estructurales de proteínas (Morel y Price, 2003). Además, su distribución en el espacio y su variación temporal están controladas por la química de la solución (pH, potencial redox, contenido iónico, concentración de ligandos complejantes, nutrientes, compuestos orgánicos y materia particulada), sujetos a grandes variaciones producto de transformaciones entre la fase particulada y la disuelta (adsorción-desadsorción en partículas suspendidas, precipitación, floculación-agregación

e incorporación vía procesos biológicos), la especiación propia de cada elemento y, finalmente, por la componente física del sistema (Chester, 2000; Wang y Liu, 2003).

Por razones de interés medioambiental y con la finalidad de desarrollar balances de masa oceánicos más precisos, la distribución de los metales traza ha sido extensivamente estudiada en las pasadas dos décadas. En la literatura existen reportes para diferentes sistemas estuarinos, que indican que ocurre una intensa redistribución entre las fases particulada y disuelta a lo largo de un gradiente de salinidad, produciéndose así en este tipo de sistemas, una gran variedad de comportamientos conservativos y no conservativos (Chester, 2000; Monbet, 2004b). Estos estudios han sido enfocados principalmente en estuarios industrializados (e.g. Yeats y Loring, 1991; Laslett y Balls, 1995; Millward y Turner, 1995; Zwolsman y van Eck, 1999), con desarrollo agrícola (Monbet, 2004a), minero (Braungardt et al., 2003; Teasdale et al., 2003) y turístico (Chadwick et al., 2004), o bajo algún tipo de forzamiento producto del represamiento de ríos (Shiller y Boyle, 1987; Breuer et al., 1999). Algunos de estos estudios, además de la componente antropogénica, describen la conducta de dichos elementos bajo la influencia de un régimen macromareal, como es el caso de los estuarios de Europa Occidental, en donde la adición de metales traza hacia la fase disuelta en la mezcla estuarina, es una observación común reportada por varios estudios (Morris, 1990; Martino et al., 2002). Sin embargo, poco se conoce sobre la biogeoquímica de elementos traza en ambientes hipersalinos propios de climas áridos, donde la evaporación excede por mucho las entradas de agua dulce (Shumilin et al., 2002a; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2008), y mucho menos la co-ocurrencia de esta condición y una alta dinámica física como la que acontece en sistemas macromareales.

En la actualidad el delta del Río Colorado (DRC), alguna vez uno de los estuarios desérticos más grandes del mundo (Luecke et al., 1999), se

encuentra inundado por aguas del Alto Golfo de California (Alto GC) tan lejos como el límite superior de la marea. Este cambio ha sucedido en un periodo muy corto (~100 años), debido a que el flujo del Río Colorado (RC), la principal fuente de agua dulce hacia el DRC, ha sido altamente manipulado (Vaux, 1992) por medio de la construcción de presas e intrincadas desviaciones de su cauce hacia zonas de riego y humedales. Teniendo en cuenta que una drástica modificación en la magnitud de esta fuente puede sustancialmente afectar la razón y los pasos de muchos procesos químicos, biológicos y geoquímicos (Jickels, 1998; Cotrim da Cunha et al., 2007), el DRC ofrece la oportunidad única de estudiar la biogeoquímica de metales como el Cu, Fe y Mn en su reciente estatus hipersalino (Miranda-Reyes et al., 1990; Lavin et al., 1998). Este sistema, es dominado por un régimen mareal considerado como entre los más grandes del mundo (Álvarez-Borrego, 2003), presenta un alto contenido de material particulado en suspensión ($MPS > 1000 \text{ mg L}^{-1}$), es inundado por el muy productivo Golfo de California (Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991) y se encuentra bordeado por desiertos y zonas agrícolas. Además, en el DRC existe un escaso conocimiento sobre la concentración, distribución, interacción y procesos que modulan el comportamiento de los metales en las partículas y en el agua.

Previamente algunos trabajos han descrito el comportamiento de los metales traza Cu, Fe y Mn en el GC, particularmente en el Centro (CGC) y Alto GC. En general, esos estudios reportan que a pesar del prácticamente nulo aporte de agua dulce hacia el GC, los metales traza disueltos (Me_d) Cu (Rojas-Leal, 2006; Segovia-Zavala et al., 2011), Fe (Segovia-Zavala et al., 2009; Segovia-Zavala et al., 2010; Segovia-Zavala et al., 2011) y Mn (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006) se encuentran enriquecidos en toda la columna de agua (Cu_d), y superficie y fondo (Fe_d y Mn_d) con respecto al Pacífico Nororiental (Bruland, 1980; Landing y Bruland, 1980, 1987). Este enriquecimiento se mantiene por procesos de aporte como son el bombeo de aguas

subsuperficiales hacia la superficie en la región de las grandes islas (CGC), depositación atmosférica de aerosoles (producidos en abundancia por los desiertos circundantes y transportados por fuertes vientos principalmente en invierno), por flujos bentónicos y posiblemente por flujos hidrotermales. Estos mecanismos a su vez, dependen de las tasas de consumo de metales por organismos, las condiciones redox del medio (e.g. zona mínima de oxígeno), foto-reducción, diagénesis y remineralización de la materia orgánica.

Sin embargo, la influencia del DRC con y sin aporte de agua dulce del RC en el Alto GC y CGC se ha mencionado reiteradamente (Carriquiry y Sánchez, 1999; Lavin y Sanchez, 1999; Carriquiry et al., 2001; Álvarez y Jones, 2002; Daessle et al., 2002; Daessle et al., 2004; Carriquiry et al., 2011). Estos estudios han reportado que a pesar del nulo aporte del RC hacía su delta, en la actualidad, las razones de sedimentación en las cuencas profundas del Alto GC han mantenido magnitudes propias de condiciones normales de aporte del RC (Baba et al., 1991a), gracias al estatus actual erosivo-destructivo del DRC, donde la resuspensión de material fino ($< 63 \mu\text{m}$) rico en metales (Castro-Castro, 1999) y su posterior advección hacía el Alto GC, constituye una fuente importante de metales particulados, recorriendo 160 millas náuticas hasta la Cuenca Tiburón (Daessle et al., 2002). A pesar de la prevalencia de grandes retos en la comprensión de la biogeoquímica de los metales Cu, Fe y Mn en esta zona, este trabajo es una aproximación a la comprensión de la interacción entre los metales en las partículas y en solución, siendo estos últimos, los primeros datos de metales disueltos reportados en el DRC. Considerando el gran potencial del DRC como fuente de metales hacía el alto GC y con la finalidad de contribuir a la comprensión de la biogeoquímica del Cu, Fe y Mn en este mar marginal, este trabajo pretende estudiar la variabilidad espacial y temporal de la concentración de estos metales en la fase disuelta y particulada, así como el análisis cualitativo y cuantitativo (total) de los procesos involucrados en la adición/remoción de estos metales en el DRC.

2 Objetivos

Estudiar la variabilidad espacial y temporal de la concentración de Cu, Fe y Mn en la fase disuelta y particulada a lo largo de un gradiente de salinidad cuasi permanente, en donde la salinidad incrementa desde el océano hacia el canal del RC en el extremo norte del DRC.

Determinar el comportamiento conservativo o no conservativo de los metales traza Cu_d , Fe_d y Mn_d en este estuario inverso. En caso de presentar una conducta no conservativa estimar la magnitud de estos flujos.

Estudiar el papel que juegan las partículas en el control de la distribución de estos metales, estimando los coeficientes de partición (K_d) y los factores de enriquecimiento de la fase particulada.

Comparar las concentraciones y los flujos no conservativos de Cu_d , Fe_d y Mn_d en el DRC con otros sistemas estuarinos en el mundo.

3 Hipótesis

Debido a que el DRC es un estuario hipersalino afectado por la mezcla intensa del flujo y refluo marea, se espera que dentro de este ambiente turbio y rico en partículas, exista un desequilibrio de los procesos que controlan el intercambio de los metales Cu, Fe y Mn entre la fase particulada y disuelta, presentando comportamientos no conservativos en la zona estuarina del DRC.

Al ser un estuario altamente turbio, las partículas en la zona alta del estuario representarán el mayor porcentaje del metal total, existiendo un gradiente negativo hacia el océano en donde la fase disuelta predominará.

4 Área de Estudio

Antes de los represamientos en el Siglo XX, distribuyéndose en una cuenca de 632 000 Km² y después de recorrer aproximadamente 2 250 Km desde las Montañas Rocallosas, el agua del RC finalmente se mezclaba con las aguas del Alto GC en el DRC (Getches, 1985). El RC también transportaba de 50-500 millones de toneladas de sedimento anualmente, de las cuales llegaba de 70-80% al delta (Minckley, 1991; Morrison et al., 1996). Sin embargo, desde 1905, el flujo del RC fue interrumpido por la construcción de reservorios a lo largo de su cuenca, siendo los principales el Lago Mead y el Lago Powell. El volumen de agua que actualmente llega la DRC es muy escaso y, de acuerdo al tratado de 1944 entre México y EUA, la cuota anual establecida de $1\,850 \times 10^6 \text{ m}^3$ se utiliza principalmente en la agricultura y actividades urbanas en la región fronteriza (Gleick, 2003). Adicionalmente, a partir de 1977 flujos de retorno de drenaje del distrito agrícola Wellton-Mohawk (EUA) han sido descargados en la zona SE del DRC, creando la Ciénega de Santa Clara (CSC).

El DRC se ubica entre 31.5° y 32.0° de latitud N y entre 114.5° y 115.0° de longitud O (Fig. 1). Esta bordeado al Oeste por la Sierra de los Cucapá y la Sierra de Juárez en el Estado de Baja California, y al Este por el gran desierto de Altar en el Estado de Sonora. Tiene forma de un embudo invertido, con aproximadamente 70 Km de longitud desde el océano (Alto GC) hasta la cuenca del RC. El DRC se divide en tres canales principales: canal Baja California (canal BC), canal Sonora (canal SON) y canal del Río Colorado (canal RC), separados por dos barras elongadas que emergen como las islas Montague y Pelicano (Meckel, 1975).

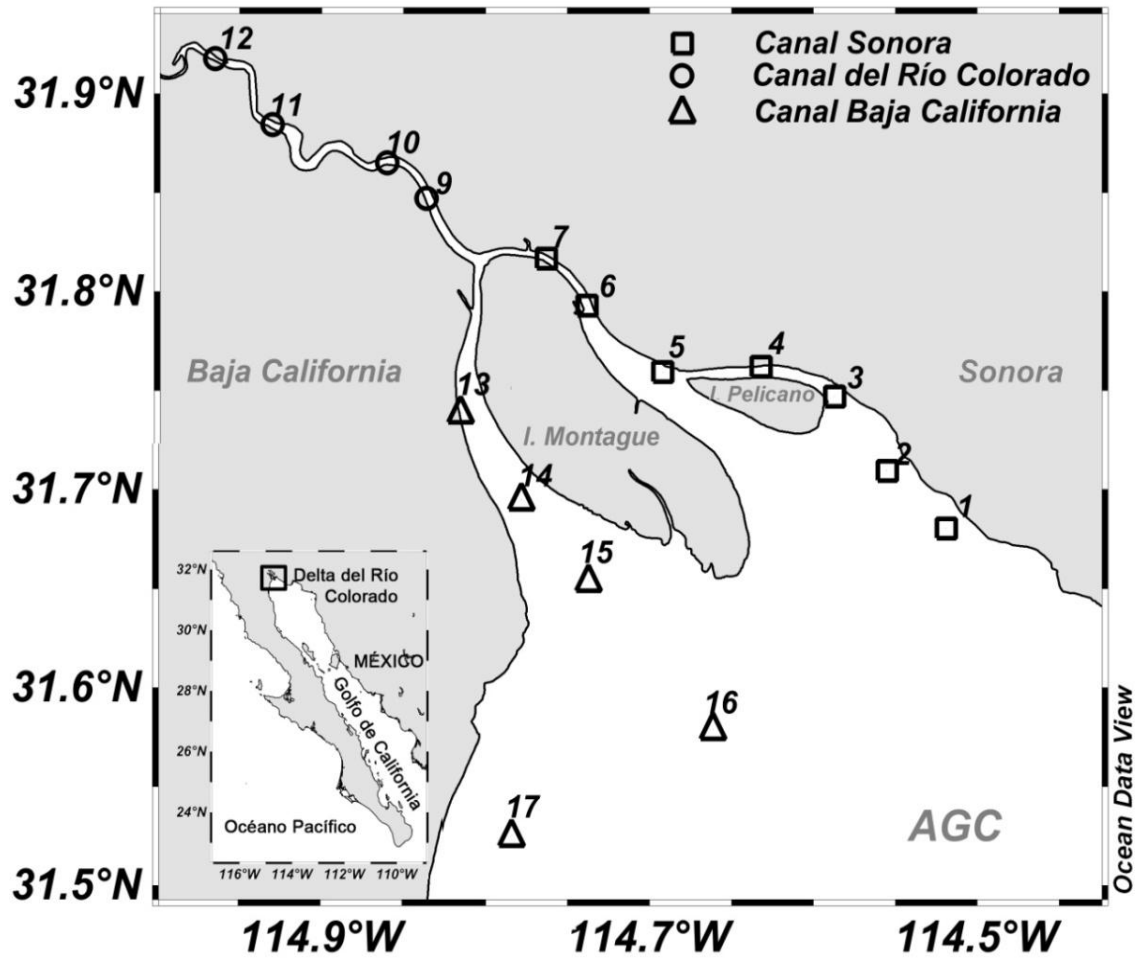


Figura 1.- Mapa del área de estudio y red de estaciones de muestreo visitadas durante las campañas de primavera, verano y otoño del 2009 e invierno del 2010 en el Delta del Río Colorado.

Su clima es árido, caracterizado por lluvias escasas y baja humedad, con tasas de evaporación de ~1.1 m por año (Lavin et al., 1998) y con una precipitación anual de apenas 68 mm (Miranda-Reyes et al., 1990). Las temperaturas alcanzan valores máximos de 40 °C en verano y mínimos de hasta -5 °C en invierno (Miranda-Reyes et al., 1990). De acuerdo a Hernández-Ayón et al. (1993), el DRC funciona como un estuario hipersalino debido a que la salinidad se incrementa de la boca (36.1) hacia la cabeza (40.9). La temperatura del agua igualmente indica que es un ambiente extremo, ya que varía desde 8.5 °C en invierno a 32 °C en verano (Álvarez-Borrego y Galindo-Bect, 1974).

Las mareas son de semidiurnas a mixtas, con una amplitud promedio de 6.5 m, alcanzando 10 m en mareas vivas (Thompson, 1975; Zamora-Casas, 1993). En el canal del RC, a medida que la onda de marea viaja, se forman olas de marea (1 m de altura) que al propagarse generan turbulencia y resuspensión de sedimento del fondo, propiciando un ambiente rico en partículas arcillosas (alta concentración de metales traza) que potencialmente son exportadas por el canal de Baja California hacia el Alto GC (Carriquiry y Sánchez, 1999; Daessle et al., 2004; Carriquiry et al., 2011). Estos procesos de resuspensión por marea mantienen un sistema rico en nutrientes (Hernández-Ayón et al., 1993; Cupul-Magaña, 1994; Carriquiry et al., 2011; Santa-Ríos, 2012) y altamente productivo (Barocio-Leon, 1991; De-la-Peña-Nettel, 1991; Millan-Nunez et al., 1999). Por su importancia ecológica y con la finalidad de menguar las alteraciones antropogénicas en su cuenca deltaica, el DRC actualmente es regido por los lineamientos inherentes a los títulos de Reserva de la Biosfera Marina Alto Golfo de California y Delta del Río Colorado (1993), Área Natural Protegida (2000) y Patrimonio Natural de la Humanidad (UNESCO, 2005).

5 Materiales y Métodos

5.1 Procedimientos de limpieza del material de laboratorio.

El material utilizado durante la recolecta en el campo y análisis en el laboratorio, fue estrictamente limpiado y procesado bajo los lineamientos establecidos por Bruland et al. (1979) y Kremling (1983). Las botellas de polietileno para la recolecta de muestras, puntas de micro pipetas, filtros de de policarbonato (0.45 μm , 47 mm), conos de filtración, etc., se lavaron con jabón micro, se mantuvieron por lo menos una semana en HCl al 20% (grado reactivo) y posteriormente se enjuagaron abundantemente con agua desionizada ($>18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

5.2 Diseño de muestreo en el DRC.

Con la finalidad de “capturar la señal estacional”, se realizaron cuatro campañas de muestreo durante primavera (24, 26 y 27 de abril), verano (18 al 20 de agosto) y otoño (1 al 3 de diciembre) del 2009, e invierno (13 al 15 de marzo) del 2010. El muestreo fue diseñado para cubrir el DRC espacialmente con una red de 16 estaciones, abarcando la costa de Baja California (canal BC), la costa de Sonora (canal SON) y la cuenca del río (canal RC) (Fig. 1). Todos los muestreos se realizaron en periodos de mareas vivas a bordo de una panga con motor fuera de borda. Cada campaña tuvo una duración de tres días, recolectándose muestras diariamente a lo largo de un transecto de aproximadamente seis estaciones, siempre procurando situarse en el tiempo correspondiente a la cresta del prisma de marea (Fig. 2). Las variables que se midieron abordo fueron temperatura y profundidad del disco de Secchi. Además, se recolectaron muestras de agua para la posterior medición en el laboratorio de salinidad, material particulado en suspensión (MPS), nutrientes, carbono orgánico disuelto (COD), metales, CO_2 y clorofilas.

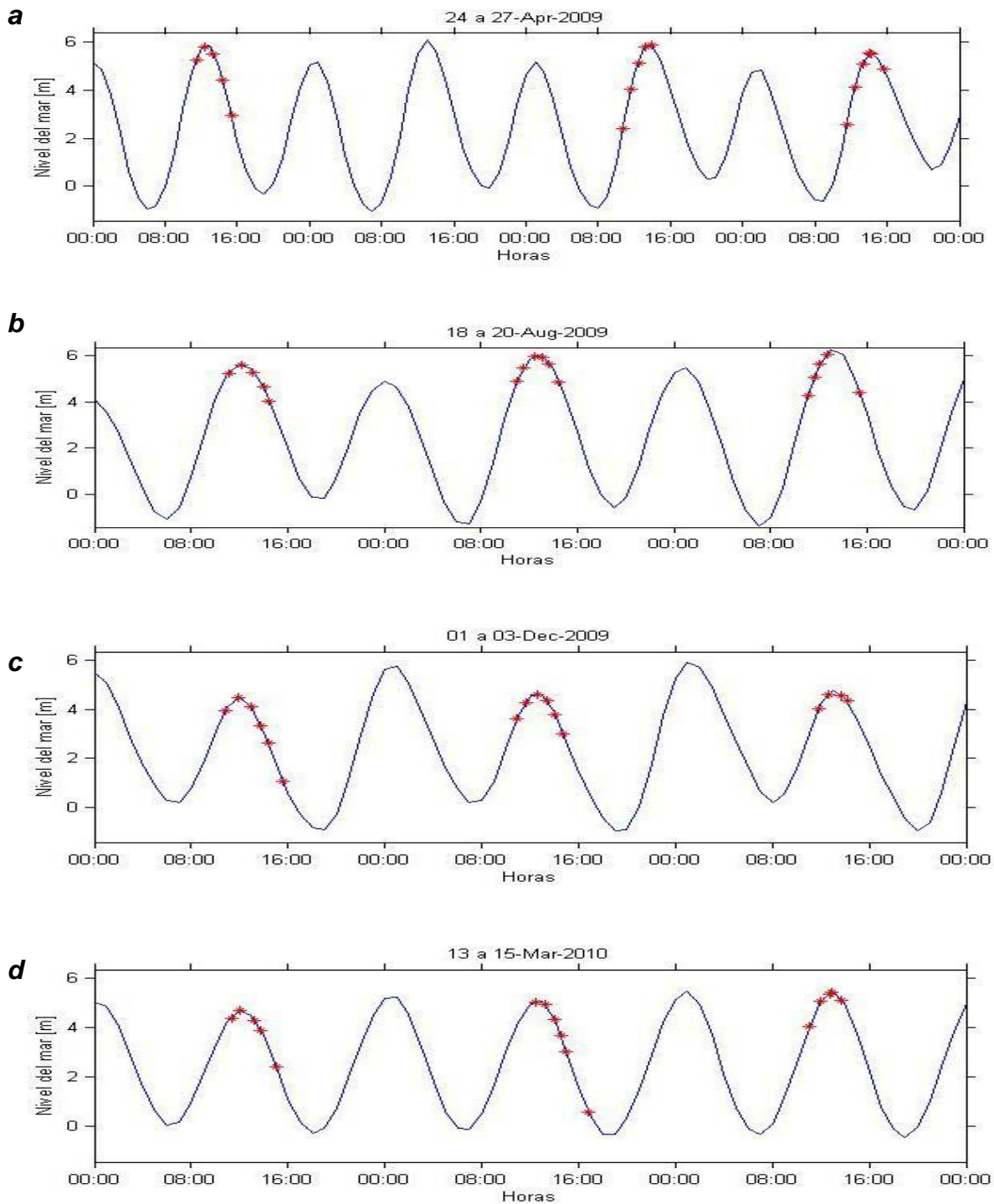


Figura 2.- Nivel del mar en el DRC durante las cuatro campañas de muestreo. Los asteriscos rojos representan el momento y las condiciones de altura de marea prevalecientes durante la recolecta de cada muestra; a) primavera, b) verano, c) otoño y d) invierno.

5.3 Recolecta de muestras de agua

La toma de muestras para el análisis de metales traza fue cuidadosamente diseñada para evitar cualquier tipo de contaminación. Se utilizaron botellas de polietileno de alta densidad (500 mL) previamente lavadas, transportadas al campo en el interior de cubetas de plástico revestidas por dentro y por fuera con bolsas de plástico limpias. En cada estación, la primera muestra que se tomó fue la de metales traza utilizando un asa extensible, procurando que las muestras fueran recolectadas por lo menos dos metros lejos de la embarcación en contracorriente, de tal manera que el agua proviniera de una zona sin influencia de la embarcación. La botella de recolecta se enjuagó al menos una vez con agua de mar antes de recolectar la muestra definitiva, Finalmente, las muestras se introdujeron en una bolsa de plástico, se guardaron en el interior de la cubeta y se transportaron al laboratorio.

Después de cada campaña de muestreo (aproximadamente una semana), los 500 mL de las muestras de agua fueron pasadas a través de filtros de policarbonato (47 mm de diámetro y luz de malla de 0.45 μm) montados sobre conos de filtración conectados a una bomba de vacío. La fase disuelta fue acidificada hasta un $\text{pH} < 2$ agregando 500 μL de HNO_3 Ultrex y se guardaron en bolsas de plástico dentro de cubetas para su posterior análisis. Los filtros con la fase particulada se secaron a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar, se guardaron en cajas Petri en el interior de bolsas de plástico dentro de un recipiente y se mantuvieron congelados hasta su análisis.

5.4 Determinación del MPS, la salinidad y otras variables accesorias

La diferencia en masa de los filtros de policarbonato (0.45 μm) antes y después del proceso de filtrado, dividida entre el volumen de la muestra, se utilizó para determinar la cantidad de MPS por cada litro de agua en el DRC. La salinidad se midió por medio de la conductividad utilizando un salinómetro Guildline AutoSal 8400B previamente calibrado con agua de mar estándar de la IAPSO. En colaboración con los integrantes del proyecto 403/1/C/27/13 (Galindo-Bect et al., 2009) se obtuvieron las concentraciones de clorofila, nutrientes inorgánicos y COD (otoño). La clorofila “a” se determinó espectrofotométricamente utilizando las ecuaciones de Millan-Núñez y Álvarez-Borrego (1978) y de Jeffrey y Humphrey (1975). Los nutrientes inorgánicos (NO_3 , PO_4 y SiO_2) fueron determinados por medio de un autoanalizador de flujo segmentado Skalar San Plus utilizando técnicas colorimétricas (Strickland y Parsons, 1972), con límites de detección (LD) menores de 0.21 μM para todos los nutrientes, mientras que el COD fue medido mediante un analizador TOC con LD < 10 μM .

5.5 Metales en la fase disuelta (Cu_d , Fe_d y Mn_d)

La fase disuelta de los metales se preconcentró con la resina de intercambio iónico Chelex-100 (Bruland et al., 1979; Bruland et al., 1985; Pai et al., 1990), bajo condiciones de ultralimpieza en un laboratorio clase-100 siguiendo la técnica descrita por Delgadillo-Hinojosa et al. (2001). Cabe mencionar que esta técnica logra preconcentrar con éxito los metales traza de transición contenidos en una muestra de agua de mar mediante cambios en las concentraciones de protones y oxidrilos, debido a que la resina Chelex-100, un copolímero de estireno divinilbenceno, preconcentra los metales en un pH entre 5 y 6.5 y los libera a pHs < 4.5 (Kingston et al., 1978). Para cada muestra se siguieron los siguientes pasos:

- Preparación de las muestras:

Previo a la preconcentración, se tomó una alícuota de ~200 mL de la muestra original y se llevó de un pH < 2 hasta un pH de 6-6.5 adicionando NH_4OH Suprapure. Para estabilizar el pH de la muestra, se agregaron 500 μL de acetato de amonio 1 M limpio, el cual fue previamente pasado por resina tres veces para proporcionar un grado de alta pureza (Suprapure) y fue acidificado ligeramente con HNO_3 Ultrex hasta un pH de 5-5.5.

- Activación de la resina Chelex-100

Se agregaron 3 mL de resina Chelex-100 a una columna de polipropileno. El sistema columna-resina se limpió haciendo pasar 5 mL de HNO_3 Ultrex (proceso de eliminación de posibles metales). Después, se enjuagó tres veces con agua desionizada (~10 mL por lavado) y se activó en la forma amonio al agregar NH_4OH Suprapure. Por último, el sistema se lavó con agua desionizada para ajustar un pH final de la columna de 6.5.

- Preconcentración de los metales de las muestras de agua de mar

Antes de pasar la muestra por la columna, se armó un sistema cerrado con frascos de polietileno de alta densidad y mangueras de teflón, el cual consta de un reservorio de muestra conectado a la columna que contiene la resina activada, misma que a su vez es conectada a un frasco colector de la muestra ya pasada por columna. El sistema se conectó a una bomba peristáltica cuya función fue mantener el flujo de la muestra que pasa a través de la resina. La muestra se pasó por la resina con un flujo aproximado de 0.8 a 1 mL/min.

- Elución de iones mayores y de metales traza

Se realizaron cuatro lavados con agua desionizada (~10 mL por lavado), se agregaron 4 mL de acetato de amonio 1 M (pH 5-5.5) y se hicieron otros

cuatro lavados con agua desionizada. Probablemente el proceso más crítico fue la recuperación del metal, ya que se agregaron volúmenes (~500 μL) sucesivos de HNO_3 2 M a la resina hasta alcanzar un pH de ~5-5.5 e inmediatamente cada gota se recolectó en frascos de polietileno de alta densidad. El volumen final del extracto fue de aproximadamente 5 mL.

- Cuantificación de la concentración de los metales traza Cu_d , Fe_d y Mn_d

Por último, la cuantificación de los metales disueltos se llevó a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (Varian 880Z) equipado con un sistema de corrección de fondo Zeeman. La medición de los metales se realizó usando el método de adición de estándares, el cual consiste en utilizar una muestra de “sacrificio” en cada curva para eliminar interferencias de la matriz.

5.6 Metales en la fase particulada (Al_p , Cu_p , Fe_p y Mn_p)

Para la medición de metales en la fase particulada se utilizó un método de digestión total (Carignan y Tessier, 1988; Landing y Lewis, 1991), el cual consiste en un tratamiento de digestión de la muestra de MPS por medio de calor y una mezcla de ácidos fuertes (HNO_3 , HClO_4 y HF). Para cada muestra del DRC se siguió el siguiente tratamiento:

- Disolución de cationes adsorbidos, sulfuros, carbonatos, sulfatos, oxihidróxidos de Fe y Mn, y materia orgánica

Después de haber sido descongelados y secados, los filtros con el MPS se colocaron en el interior de bombas de digestión de teflón con tapa, se les agregó 3 mL de HNO_3 Ultrex y se mantuvieron a temperatura ambiente por 12 horas. Posteriormente, las bombas se calentaron a una temperatura de 250 °C por 30 minutos y se dejaron aclimatar a temperatura ambiente. Después de completar este periodo, se volvieron a calentar a 200 °C con la tapa semi-

abierta para promover la evaporación del HNO_3 hasta obtener aproximadamente el 10% del volumen original. Cuando la solución alcanzó la temperatura ambiente se agregó 1 mL de HClO_4 , se elevó la temperatura a $250\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo a reflujo por 30 minutos más.

- Disolución de silicatos.

Una vez estabilizada la muestra con la temperatura ambiente, se calentó a reflujo con 2 ml de HF a una temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 minutos y finalmente se evaporó a sequedad ($200\text{ }^\circ\text{C}$). La recuperación consistió en lavar la bomba de digestión con HNO_3 Ultrex (5%) y transferir la solución a frascos de polietileno (a los que previamente se agregaron 0.5 mL de H_3BO_3 1 M para neutralizar el HF), hasta alcanzar un volumen final de 8 mL. Los metales Al_p , Cu_p , Fe_p y Mn_p presentes en los digeridos se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica de flama Varian modelo Spectra 220FS.

5.7 Control de calidad del análisis de los metales disueltos y particulados

Para conocer la calidad de las mediciones obtenidas, se analizaron blancos de reactivos y material de referencia certificado. En el caso de los metales en la fase disuelta se utilizaron los estándares certificados de agua de mar costera CASS 4 y CASS 5, mientras que para los metales en la fase particulada se usó el estándar de referencia certificado de sedimento marino MESS-3. Las recuperaciones de Cu_d , Fe_d y Mn_d estuvieron entre el 105 y 113%, y para los metales Al_p , Cu_p , Fe_p y Mn_p entre el 92 y el 109% (Tablas I y II). Todas las muestras presentaron concentraciones de los metales particulados y disueltos por arriba del LD. El LD para el Cu_d , Fe_d y Mn_d representó $\leq 25\%$ de la concentración más baja medida en todo el conjunto de muestras, y $\leq 0.5\%$ del valor más pequeño medido de los metales Al_p , Cu_p , Fe_p y Mn_p . Los blancos de filtros, de reactivos y de procedimiento fueron bajos y nos indican que tuvimos un procedimiento de análisis "limpio" (Tabla I y II).

Tabla I.- Control de calidad de las mediciones de la concentración en la fase disuelta de los metales traza Cu, Fe y Mn ($[Me_d \pm \sigma]$) en los estándares de referencia de agua de mar costera CASS-4 y CASS-5 (National Research Council of Canada, 1999 y 2009). LD es el límite de detección del método y Blanco es el blanco de reactivos. En la columna cinco se indica entre paréntesis, el porcentaje que constituye el LD en referencia a la concentración más pequeña de los Me_d medidos en las muestras del DRC. n = numero de alícuotas del estándar de referencia o del blanco analizadas.

Metal	CASS Certificado [nM]	CASS Medido [nM] (n)	Blanco [nM] (n)	LD [nM]
Cu_d	9.32 ± 0.86*	9.32 (1)*	0.67 (1)	0.19 (7%)
	5.98 ± 0.44**	6.56 (1)**		
Fe_d	12.8 ± 1.0*	12.8 (1)*	2.11 ± 0.02 (2)	0.25 (25%)
	25.8 ± 2.0**	29.7 ± 1.0 (2)**		
Mn_d	50.6 ± 3.5*	55.0 (1)*	0.05 ± 0.02 (2)	0.03 (8%)
	47.7 ± 3.6**	48.1 (1)**		

*CASS-4 y **CASS-5

Tabla II.- Control de calidad de las mediciones de concentración en la fase particulada de los metales Al, Cu, Fe y Mn ($[Me_p \pm \sigma]$) en el estándar de referencia de sedimentos costeros MESS-3 (National Research Council of Canada, 2000). LD es el límite de detección del método y BF blanco de filtro. El LD representa $\leq 0.5\%$ de la concentración más pequeña de los metales particulados medidos en las muestras del DRC. n = numero de muestras del estándar de referencia o de filtros analizados.

Metal	MESS 3 Certificado [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	MESS 3 Medido [$\mu\text{mol g}^{-1}$] (n)	BF [$\mu\text{mol g}^{-1}$] (n)	LD [$\mu\text{mol g}^{-1}$]
Cu_p	0.53 ± 0.02	0.49 ± 0.03 (8)	< LD (1)	0.0006
Fe_p	(7.77 ± 0.20) X10 ²	(8.18 ± 0.40) X10 ² (8)	0.47 ± 0.33 (4)	0.001
Mn_p	5.90 ± 0.22	5.61 ± 0.29 (9)	0.04 ± 0.03 (2)	0.0004
Al_p	(3.18 ± 0.09) X10 ³	(3.46 ± 0.32) X10 ³ (8)	6.62 ± 5.04 (4)	0.023

5.8 Procesamiento de datos

5.8.1 Análisis estadístico y graficado

Se elaboró una matriz de variables de interés en las cuatro campañas de muestreo, a la cual se le hizo un análisis estadístico descriptivo y pruebas estadísticas con la finalidad de encontrar diferencias temporales y espaciales utilizando el software SigmaStat 12.0. En todos los casos, antes de probar diferencias entre muestras, se realizaron pruebas de normalidad y homocedasticidad para elegir qué tipo de estadística se iba a usar (paramétrica o no paramétrica). Las pruebas a priori utilizadas fueron ANOVA de una vía (paramétrica) y Kruskal Wallis (no paramétrica). Cuando se rechazó la hipótesis nula en las pruebas a priori (*H₀*: las medias son iguales) se aplicaron contrastes múltiples con Holm-Sidak (paramétrica), Tukey (no paramétrica) y Dunn`s (no paramétrica con diferentes tamaños de muestra).

Las representaciones gráficas de los resultados se hicieron con los programas SigmaPlot 12.0 y Ocean Data View 4.3.10. (Schlitzer, 2011)

5.8.2 Diagramas de mezcla

Una herramienta muy utilizada para identificar la reactividad de los metales en la zona estuarina son los diagramas de mezcla. Un diagrama de mezcla, es una representación gráfica que muestra la concentración de algún elemento en su fase disuelta respecto a un gradiente de salinidad. Generalmente los diagramas de mezcla se componen de dos miembros terminales, que en este caso sería la mezcla de dos tipos de agua; por ejemplo, la mezcla de agua de río y agua de mar. Sin embargo, en condiciones hipersalinas como las que prevalecen en el DRC, solo se cuenta con un

miembro terminal que es el agua de mar. La línea teórica de mezcla para el DRC se calculó utilizando la siguiente ecuación (Boyle et al., 1974):

$$\frac{[Me_d]_{DRC}}{S_{DRC}} = \frac{[Me_d]_{oc\acute{e}ano}}{S_{oc\acute{e}ano}} \quad (1)$$

en donde $[Me_d]$ se refiere a la concentración teórica del metal disuelto, S a la salinidad, y los subíndices en ambas variables indican la región a la cual pertenecen (DRC o océano). Por lo tanto, para poder construir la línea teórica de mezcla, se despeja la concentración del metal disuelto en el DRC ($[Me_d]_{DRC}$). La salinidad y concentración del metal disuelto correspondiente al océano ($S_{Océano}$ y $[Me_d]_{Océano}$, respectivamente) permanecen constantes, por lo que $[Me_d]_{DRC}$ va a depender de la salinidad medida en la zona estuarina (S_{DRC}):

$$[Me_d]_{DRC} = \frac{([Me_d]_{oc\acute{e}ano}) * S_{DRC}}{S_{oc\acute{e}ano}} \quad (2)$$

Se dice que un elemento tiene un comportamiento conservativo cuando éste se relaciona linealmente a lo largo de la línea teórica de mezcla con la variación de la salinidad, por lo que se puede inferir que los procesos físicos controlan la concentración de tal elemento, o que los procesos de adición y remoción ocurren simultáneamente y con la misma intensidad. Las desviaciones desde la línea teórica de mezcla son consideradas como comportamientos no conservativos: de adición (por encima de la línea de mezcla), de remoción (por debajo de la línea de mezcla) y mixto (cualquier combinación entre conservativo, adición y remoción). Estas desviaciones, se encuentran estrechamente relacionadas con reacciones estuarinas naturales y actividades antropogénicas.

5.8.3 Balances de masa y determinación de flujos no conservativos

Con la finalidad de estimar el tiempo de residencia (τ) del agua en el DRC se realizó un balance de agua y sal utilizando el modelo biogeoquímico de LOICZ (Gordon et al., 1996; Smith et al., 2005). Para poder utilizar este modelo, es necesario suponer que el agua y la sal no experimentan transformaciones biogeoquímicas significativas dentro del sistema y que éste se encuentra en estado estacionario.

A pesar de que el DRC se compone de tres canales principales, de los cuales dos presentan comunicación con el océano (canal BC y SON), con la finalidad de simplificar el modelo, la región del delta se dividió en dos cajas: Río (R; E9-E12) y Estuario (E; E3-E7, E13 y E14), abarcando un área de $25\,750 \times 10^3 \text{ m}^2$ y $87\,760 \times 10^3 \text{ m}^2$, respectivamente (Fig. 3). La elección de la profundidad en cada caja es importante si se quiere conocer con mayor precisión el τ . Debido a que no fue posible obtener una batimetría actualizada del DRC, se tomó entonces como referencia la batimetría reportada por Thompson (1965), la cual muestra profundidades al sur de la Isla Montague de aproximadamente 10 m. Además, asumiendo un gradiente positivo somero hacia el norte, se consideró una profundidad promedio para la caja E de 8 m mientras que para la caja R fue de 5 m. Los datos de áreas, profundidades, flujos y salinidades que alimentan el modelo se presentan en la Tabla III.

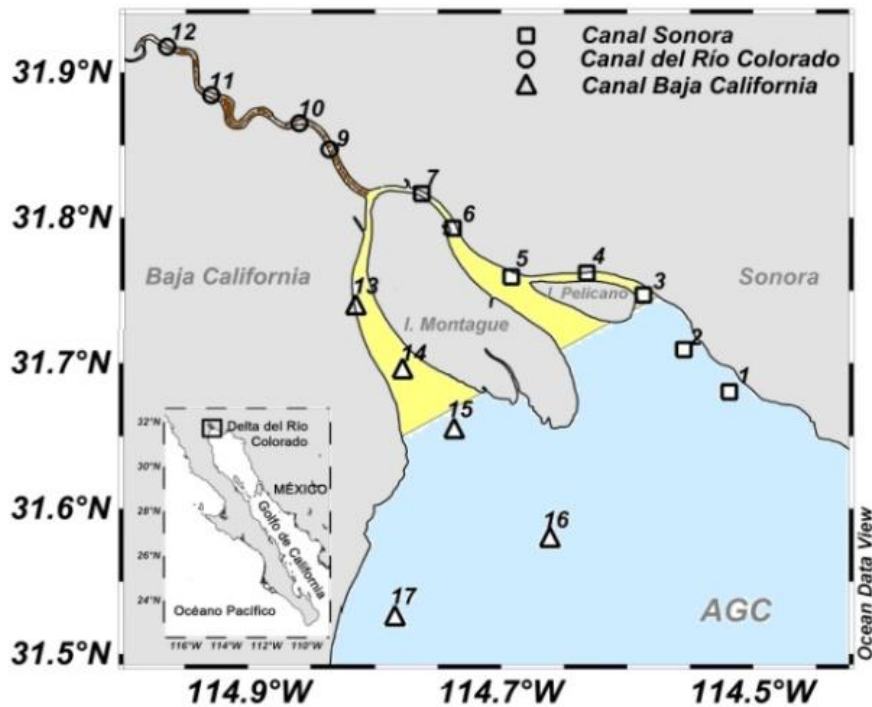


Figura 3.-División del Delta del Río Colorado para cálculos de balances de agua y sal mediante el modelo LOICZ de dos cajas: Estuario (E: amarillo) y Río (R: café). Las estaciones oceánicas se muestran de color azul.

Tabla III.- Promedios de área, profundidad (Z), salinidad (P: primavera; V: verano; O: otoño; I: Invierno), y flujos de precipitación (V_p) y evaporación (V_e), en los compartimentos en que fue dividido el DRC para los cálculos de balances de agua y sal. Para el cálculo de V_p y V_e se consideró la precipitación promedio anual de 68 mm (Miranda-Reyes et al., 1990) y la evaporación promedio de 1.1 mm año⁻¹ (Lavin et al., 1998), respectivamente.

Zona	Área* [m ²]	Z [m]	Salinidad				V_p^* [m ³ d ⁻¹]	V_e^* [m ³ d ⁻¹]
			P	V	O	I		
Río (R)	25 750	5	39.4	40.7	40.6	39.8	5	78
Estuario (E)	87 760	8	38.6	38.4	38.5	38.3	16	264
R+E**	113 510	6.5	38.9	39.3	39,3	38.9	21	342
Océano (O)			36.5	36.9	37.1	36.4		

*Cantidad X10³

**Modelo de una caja

5.8.3.1 Balance de masa de agua

Cuando se hace un balance de masa de agua es necesario considerar las entradas y salidas de agua, partiendo del supuesto que la masa del sistema no experimenta cambios con el tiempo. En el DRC, un estuario árido y actualmente desprovisto de agua del RC, los flujos negativos y positivos son la evaporación (V_e) y la precipitación (V_p), respectivamente. Los flujos de agua subterráneos (V_{sub}) podemos descartarlos por la poca permeabilidad de los sedimentos de la cuenca estuarina, aunado a la explotación de mantos acuíferos río arriba. Finalmente el flujo que hace que el volumen del DRC permanezca constante es el flujo residual (V_r).

Para la estimación del flujo residual en las cajas E y R se utilizaron las siguientes ecuaciones:

Canal del RC (R)

$$\frac{dV}{dt} = V_{p(R)} - V_{e(R)} + V_{r(E-R)} = 0 \quad (3)$$

Suponiendo que el DRC se encuentra en estado estacionario se despejó $V_{r(E-R)}$:

$$V_{r(E-R)} = V_{e(R)} - V_{p(R)} \quad (4)$$

Estuario (E)

$$\frac{dV}{dt} = V_{p(E)} - V_{e(E)} + V_{r(O-E)} - V_{r(E-R)} = 0 \quad (5)$$

Despejando V_r (O-E):

$$V_{r(O-E)} = V_{e(E)} - V_{p(E)} + V_{r(E-R)} \quad (6)$$

5.8.3.2 Balance de sal

Para el balance de sal se considera que la salinidad no cambia con el tiempo y que los flujos de agua subterránea, al igual que el agua de lluvia y la de río, no aportan sal al sistema. En consecuencia, el flujo de sal está controlado por el flujo residual ($V_r S_r$) que proviene del océano. El flujo que hace que la concentración de sal no cambie con el tiempo es el flujo de mezcla (V_x). Las ecuaciones de balance de sal y el cálculo del flujo de mezcla utilizadas fueron:

Canal del RC

$$\frac{d(SV)}{dt} = V_r S_{r(E-R)} + V_{x(E-R)} (S_E - S_R) = 0 \quad (7)$$

Despejando $V_{x(E-R)}$

$$V_{x(E-R)} = \frac{-V_r S_{r(E-R)}}{(S_E - S_R)} \quad (8)$$

Estuario (E)

$$\frac{d(SV)}{dt} = V_r S_{r(O-E)} + V_{x(O-E)} (S_O - S_E) = 0 \quad (9)$$

Despejando $V_{x(O-E)}$

$$V_{x(O-E)} = \frac{-V_r S_r(O-E)}{(S_O - S_E)} \quad (10)$$

5.8.3.3 Tiempo de Residencia

El τ se calculó dividiendo el volumen total de la caja entre la suma de los flujos de entrada V_r y V_x como se muestra en la ecuación:

Canal del RC (R)

$$\tau_R = \frac{V_R}{(V_{x(E-R)} + |V_{r(E-R)}|)} \quad (11)$$

Estuario (E)

$$\tau_E = \frac{V_R}{(V_{x(O-E)} + V_{x(E-R)} + |V_{r(E-R)}|)} \quad (12)$$

5.8.3.4 Flujos no conservativos de metales disueltos

El cálculo de los flujos no conservativos (F_{Med}) consistió en dos etapas. En la primera etapa, como fue desarrollado en la sección anterior, se calculó el tiempo de residencia del agua en el Río (R) y Estuario (E) utilizando el modelo de LOICZ (ecuaciones 3-12). La segunda etapa consistió en calcular la concentración promedio por zona (R y E) del metal adicionado hacia o removido desde la columna de agua utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta Med = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ([Med]_{zona}) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{([Med]_{océano}) * (S_{zona})}{S_{océano}} \right) \quad (13)$$

donde el primer término representa el promedio del metal disuelto medido en determinada zona ($[Me_d]_{zona}$ en E o R), mientras que el segundo término se obtuvo de la ecuación 2 y representa el promedio del metal teórico calculado para cualquier zona. Debido a que $[Me_d]_{océano}$ y $S_{océano}$ son constantes (miembro terminal oceánico), la ecuación 13 se puede simplificar de la siguiente forma:

$$\Delta Me_d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ([Me_d]_{zona}) - \frac{[Me_d]_{océano}}{(n)(S_{océano})} \sum_{i=1}^n (S_{zona}) \quad (14)$$

Finalmente, el F_{Med} ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) se calculó con la siguiente ecuación:

$$F_{Med} = \frac{(\Delta Me_d) * (z)}{\tau} \quad (15)$$

En el cálculo de F_{Med} se consideró el ΔMe_d promedio con su desviación estándar asociada, la profundidad promedio (z) y el τ en cada zona. Por lo que en tablas, la desviación estándar del F_{Med} se refiere a la desviación estándar obtenida en el cálculo de ΔMe_d (ecuación 14) transformada a unidades de F_{Med}

5.8.4 Factores de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento es la razón entre la concentración del metal en la muestra y su concentración en la corteza terrestre, ambas normalizadas con la concentración de aluminio:

$$FE = \frac{\left[\frac{Me}{Al} \right]_{muestra}}{\left[\frac{Me}{Al} \right]_{Referencia}} \quad (16)$$

En nuestro caso, la razón Me/Al de referencia se tomó de la base del núcleo HR1 (85-93 cm) reportadas por Daessle et al. (2009), quienes en su cálculo de los FE en la región del DRC consideraron estas concentraciones como sus valores de referencia. El núcleo ubicado en el Río Hardy se considera como el sedimento más antiguo debido a su ubicación alejada de la resuspensión por marea, por lo que se pueden apreciar claramente sucesiones entre episodios de depositación de arcillas y cambios abruptos a sedimento limo-arenoso (Daessle et al. 2009).

Si el FE es >1 representa un enriquecimiento del metal en la muestra que se estudia, mientras que si el FE es <1 significa un empobrecimiento del metal en la muestra.

5.8.5 Coeficiente de partición

El uso del coeficiente de partición (K_d) es una aproximación común para describir las interacciones partícula/solución y se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_d = \frac{[Me]_p}{\frac{m}{[Me]_d} V} \quad (17)$$

donde V es el volumen de la solución (L) y m la masa del sedimento (g) (Li et al., 1984). Dada su simplicidad y universal aplicabilidad, este cálculo ha sido muy utilizado en los estuarios alrededor del mundo y es la aproximación más apropiada cuando se trata de estudiar la conducta de sólidos heterogéneos, como es el caso del MPS en el medio ambiente acuático (Benoit y Rozan, 1999). Este valor no constituye un coeficiente de equilibrio; es un término empírico que depende de factores tales como el pH, temperatura, la composición de la solución, concentración de coloides, etc. (Benoit y Rozan,

1999). En la mayoría de los trabajos donde se reportan los K_d , se considera a la fracción geoquímica desadsorbible, asociadas a carbonatos o a oxihidróxidos de Fe y Mn, como la concentración en la fase particulada. Por esta razón, en este estudio el K_d se calculó multiplicando las concentraciones de los metales en la fase particulada por 0.30, 0.10 y 0.80 para Cu_p , Fe_p y Mn_p , respectivamente. Estos factores representan el porcentaje de dichos metales en la fracción lábil (carbonatos + oxihidróxidos de Fe y Mn + asociada a la materia orgánica y sulfuros) reportados por Castro-Castro (1999) en el MPS del DRC en 1992.

6 Resultados

6.1 Hidrografía

En la Fig. 2 se puede observar el nivel del mar en el DRC correspondiente a las cuatro campañas de muestreo, así como el momento exacto en el que se recolectó cada muestra (símbolos rojos). En general, todas las campañas se realizaron en mareas vivas. Del total de las 64 muestras recolectadas en las cuatro campañas, 73% fueron recolectadas cuando el nivel del mar se encontraba entre 4 y 5 metros de altura, y bajo condiciones de flujo la mitad de las estaciones y reflujo el resto. El muestreo de verano fue aquel que presentó la menor variabilidad en el nivel del mar correspondiente al momento de la toma de cada muestra, donde las estaciones que conforman cada día de muestreo (~6), fueron cubiertas durante la cresta del prisma de marea (Fig. 2b). En primavera, otoño e invierno (Fig. 2: a, c y d), las condiciones del nivel del mar durante la recolecta de muestras fue más variable, Sin embargo, a pesar de que las 16 estaciones distribuidas alrededor del DRC fueron cubiertas durante tres días, no existieron diferencias significativas entre el nivel del mar promedio de cada día (*Kruskal-Wallis* $p= 0.77$, $p= 0.38$, $p= 0.15$ y $p= 0.07$ para primavera, verano, otoño e invierno, respectivamente). Por lo tanto, a pesar de que si existen diferencias entre la magnitud promedio del nivel del mar de cada campaña (Fig. 4a), las 16 muestras que integran cada época del año (e.g. verano), se recolectaron durante las mismas condiciones de marea.

6.1.1 Variación espacial y temporal de la temperatura y salinidad

La temperatura superficial del agua presentó una clara variación estacional (Fig. 4b), con valores altos en verano (31.7 ± 0.8 °C) y bajos en el

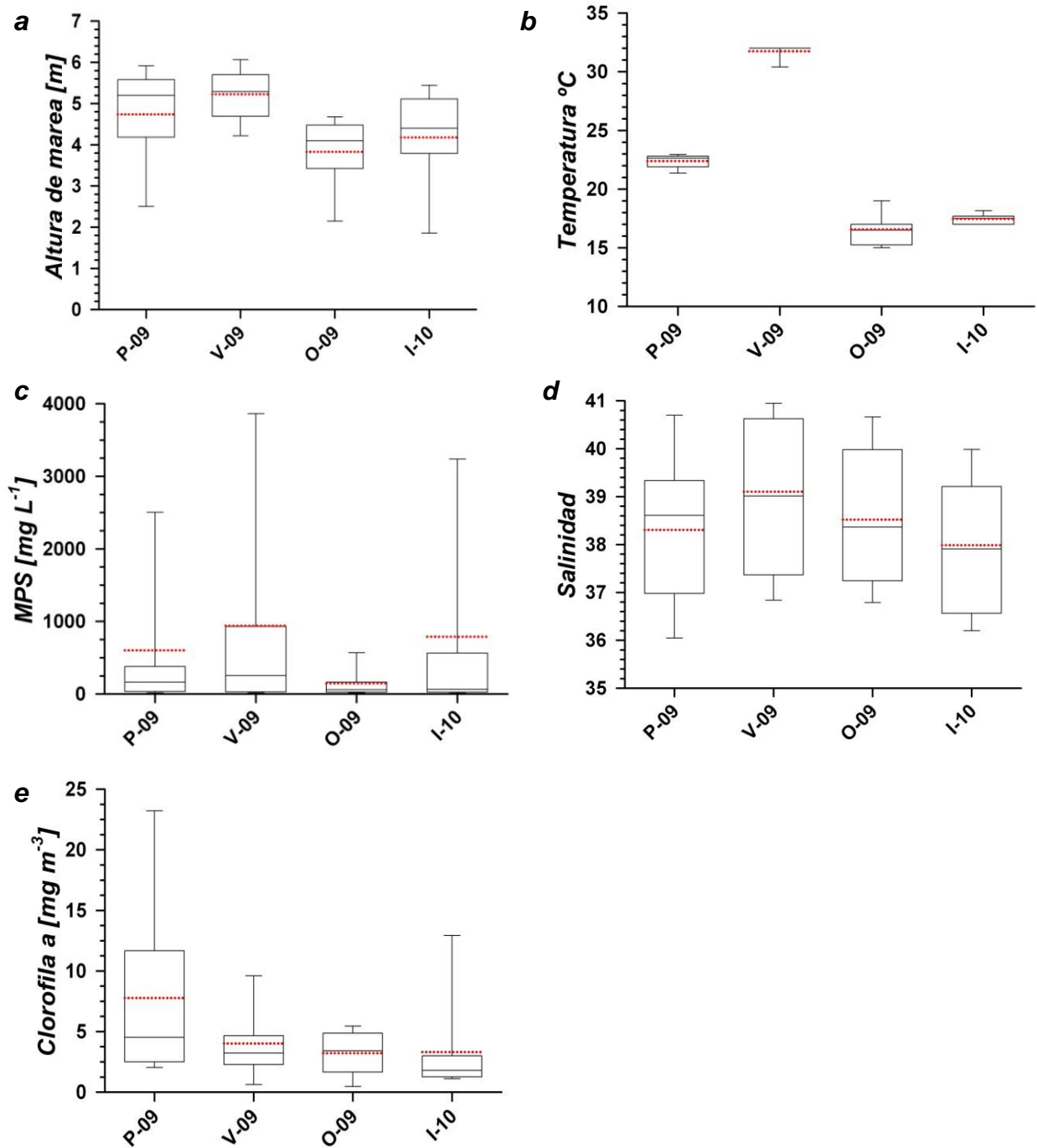


Figura 4.- Gráficos de cajas de la variación temporal de: altura de marea (a), temperatura (b), MPS (c), salinidad (d) y clorofila "a" (e) para cada campaña en el DRC. Las líneas representan: media (roja punteada), mediana (negra sólida); cajas: percentil 75^a (arriba) y 25^a (abajo); barras de error: percentiles 90^a (superior) y 10^a (inferior).

otoño (16.6 ± 1.3 °C). Además, durante la primavera la temperatura presentó un gradiente positivo sur-norte, con aguas de menor temperatura en estaciones oceánicas (Fig. 5g: distancia ≥ 50 Km) y más cálidas en el canal del RC (Fig. 5g: distancia <20 Km), mientras que el gradiente fue inverso durante la época fría de otoño e invierno (6g-h). En contraste con la temperatura, la salinidad no presentó una variación estacional en el DRC. En general, la salinidad promedio fue de 38.4 ± 1.5 ($n= 64$) y no se detectaron diferencias significativas (Kruskal-Wallis $H= 3.46$ $gl= 3$ $p= 0.32$) entre los promedio de salinidad de cada campaña (Fig. 4d). Sin embargo, en todos los muestreos las estaciones oceánicas, principalmente en el canal SON, presentaron bajas salinidades. Por ejemplo, las primeras tres estaciones del canal SON (E1, E2 y E3) en las cuatro campañas, tuvieron una salinidad promedio de 36.5 ± 0.4 , la cual incrementa gradualmente ($n= 44$ $r= 0.94$ y $p <0.001$) hacia el canal del RC (área sombreada en Figs. 5e-f y 6e-f) alcanzando una salinidad promedio de 40.1 ± 0.8 ($n= 16$). Este gradiente hipersalino ($\Delta S = \bar{S}_{E9-E12} - \bar{S}_{E1-E3}$) en todas las campañas siempre fue superior a 3. Además, en la Fig. 5e-f se puede observar que existieron diferencias entre la salinidad de los canales BC y SON en las campañas de primavera y verano, donde en el canal BC se distinguieron dos máximos de salinidad ($S > 40$): un máximo intermedio en primavera (entre 30 y 40 Km) y altas salinidades en estaciones oceánicas en verano (a partir de los 40 Km).

6.1.2 Circulación

Durante el muestreo de primavera, las primeras dos estaciones del canal SON (E1 y E2) presentaron en promedio una temperatura y salinidad de 21.3 °C y 36.1 , respectivamente, y aumentaron su magnitud en el canal BC, donde en las estaciones 14 y 15 (ubicadas en latitudes similares a E1 y E2), la temperatura fue de 22.8 °C y la salinidad de 40.3 (Fig. 5: e-h). En contraste, en los meses fríos de otoño e invierno, agua más cálida y de menor salinidad se

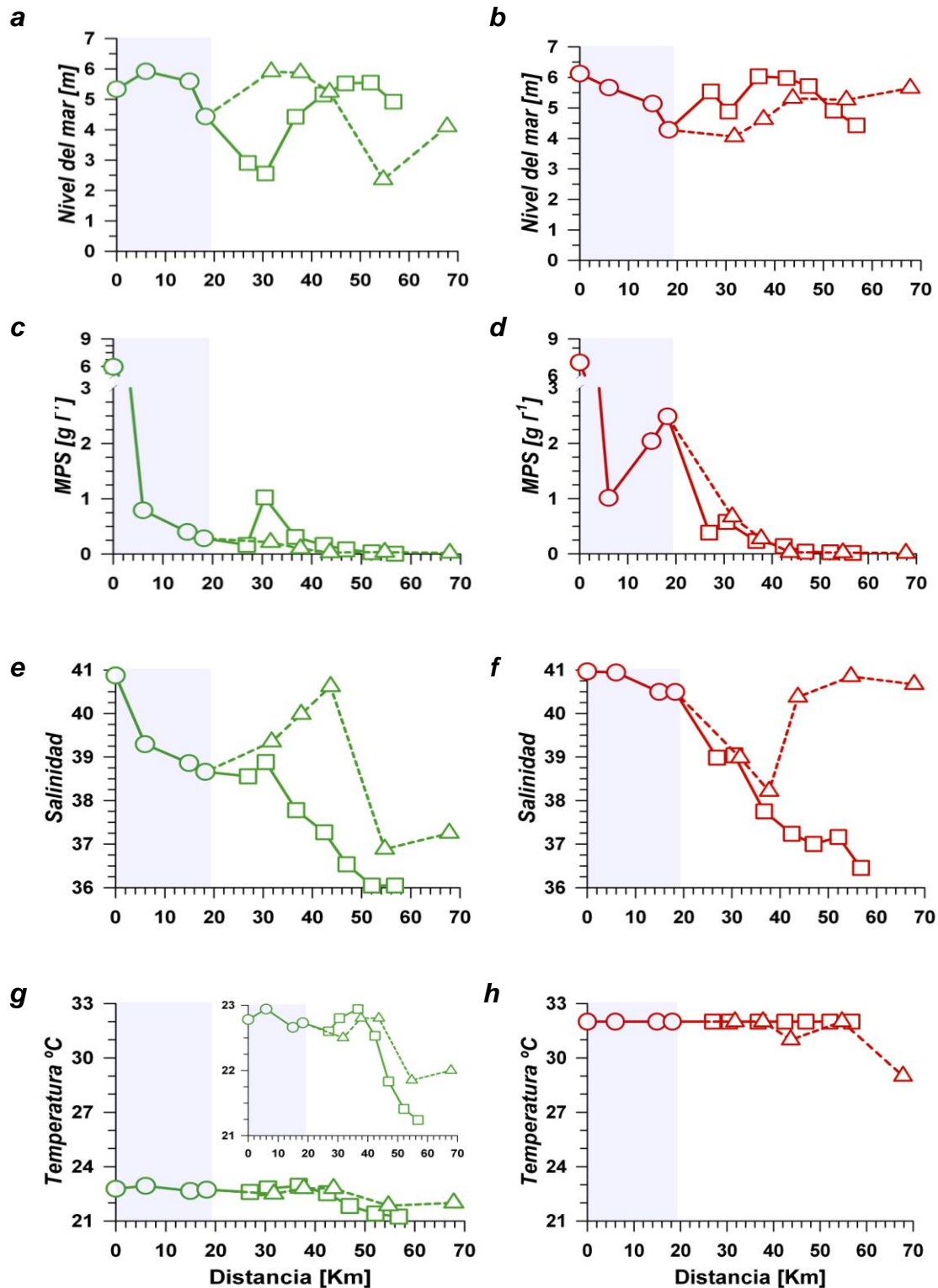


Figura 5.- Variación de la altura de marea (a, b) y distribución espacial del MPS (c, d), salinidad (e, f) y temperatura (g, h) para cada campaña en el DRC bajo condiciones de primavera (verde) y verano (rojo). La distancia en el eje x

es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del RC (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del RC (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). Note como en primavera, el rango de temperatura (g) del gráfico insertado permite visualizar la presencia de un gradiente similar al descrito por la concentración de MPS (c) y la salinidad (e).

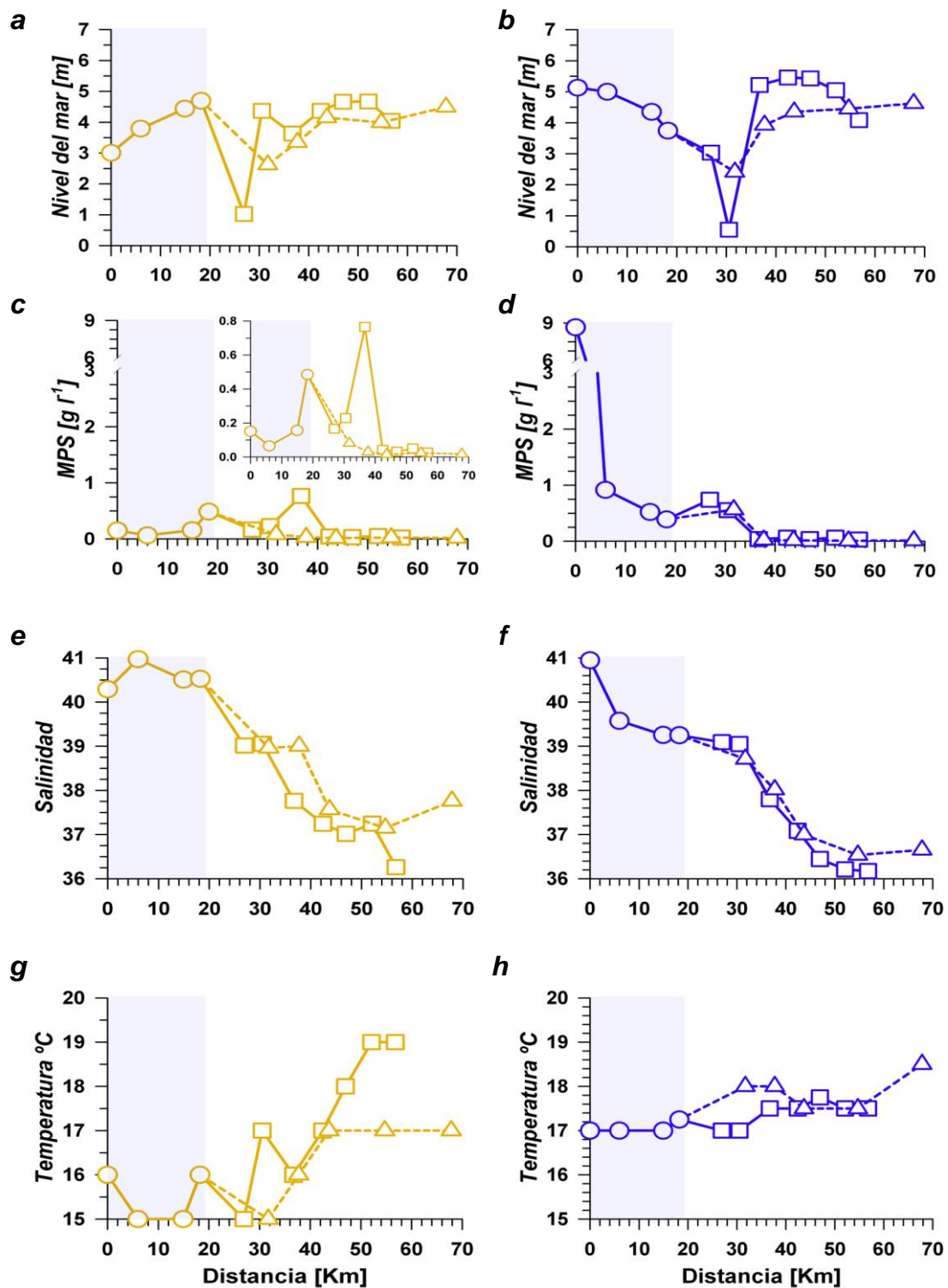


Figura 6.- Variación de la altura de marea (a, b) y distribución espacial del MPS (c, d), salinidad (e, f) y temperatura (g, h) para cada campaña en el DRC bajo condiciones de otoño (amarillo) e invierno (azul). La distancia en el eje x

es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del RC (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del RC (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). Note como en otoño, el MPS (c) del gráfico insertado, permite visualizar la presencia de un máximo de MPS intermedio.

observó en el canal SON y más fría y salada en el canal BC (Figs. 6: e-h). Consistente con esta observación, la Fig. 7 muestra que en todo el estuario, el agua de menor anomalía de densidad (σ_θ) se encontró en la costa de Sonora. Por ejemplo en primavera, agua con un σ_θ promedio de $25.5 \pm 0.3 \text{ kg m}^{-3}$ caracterizó las estaciones 2, 3 y 4 del canal SON, cuya magnitud fue significativamente menor que la del canal del RC ($27.5 \pm 0.7 \text{ kg m}^{-3}$) y que las estaciones 13, 14 y 15 (ubicadas en latitudes similares a las mencionadas en el canal SON) con una σ_θ promedio de $27.8 \pm 0.4 \text{ kg m}^{-3}$. Cabe mencionar que, con excepción del invierno, existieron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre la σ_θ promedio de los canales SON y BC, lo que apoya la presencia de un patrón de circulación ciclónico, como ya se ha reportado en trabajos previos en la zona.

6.2 Altura de marea y la concentración del MPS

En general, más de la mitad de las estaciones presentó concentraciones de MPS mayores de 100 mg L^{-1} , en consecuencia, las condiciones de alta turbidez estuvieron presentes en todas las campañas. Como se puede ver en la Fig. 4c, la concentración promedio máxima de MPS ($940 \pm 1795 \text{ mg L}^{-1}$) se registró en verano, la mínima concentración en otoño ($146 \pm 204 \text{ mg L}^{-1}$), mientras que valores intermedios se midieron en primavera ($601 \pm 1457 \text{ mg L}^{-1}$) e invierno ($790 \pm 2119 \text{ mg L}^{-1}$; Fig. 4c). Sin embargo, no hubo diferencias significativas entre el MPS promedio de cada campaña (Kruskal-Wallis $H= 2.14$, $gl= 3$ y $p= 0.54$) debido a diferencias de concentración de hasta 3000 mg L^{-1} entre las estaciones oceánicas y las del canal del RC (Ver barras de error en Fig. 4c). Además, especialmente la concentración de partículas suspendidas en el agua, aumentó desde el océano hacia el canal del RC (Figs. 5c-d y 6c-d). La zona de máxima turbidez (elevadas concentraciones de MPS) dentro del DRC, se encontró en el canal del RC y varió estacionalmente. Durante el verano en esta zona se midió un promedio de $3154 \pm 2684 \text{ mg L}^{-1}$,

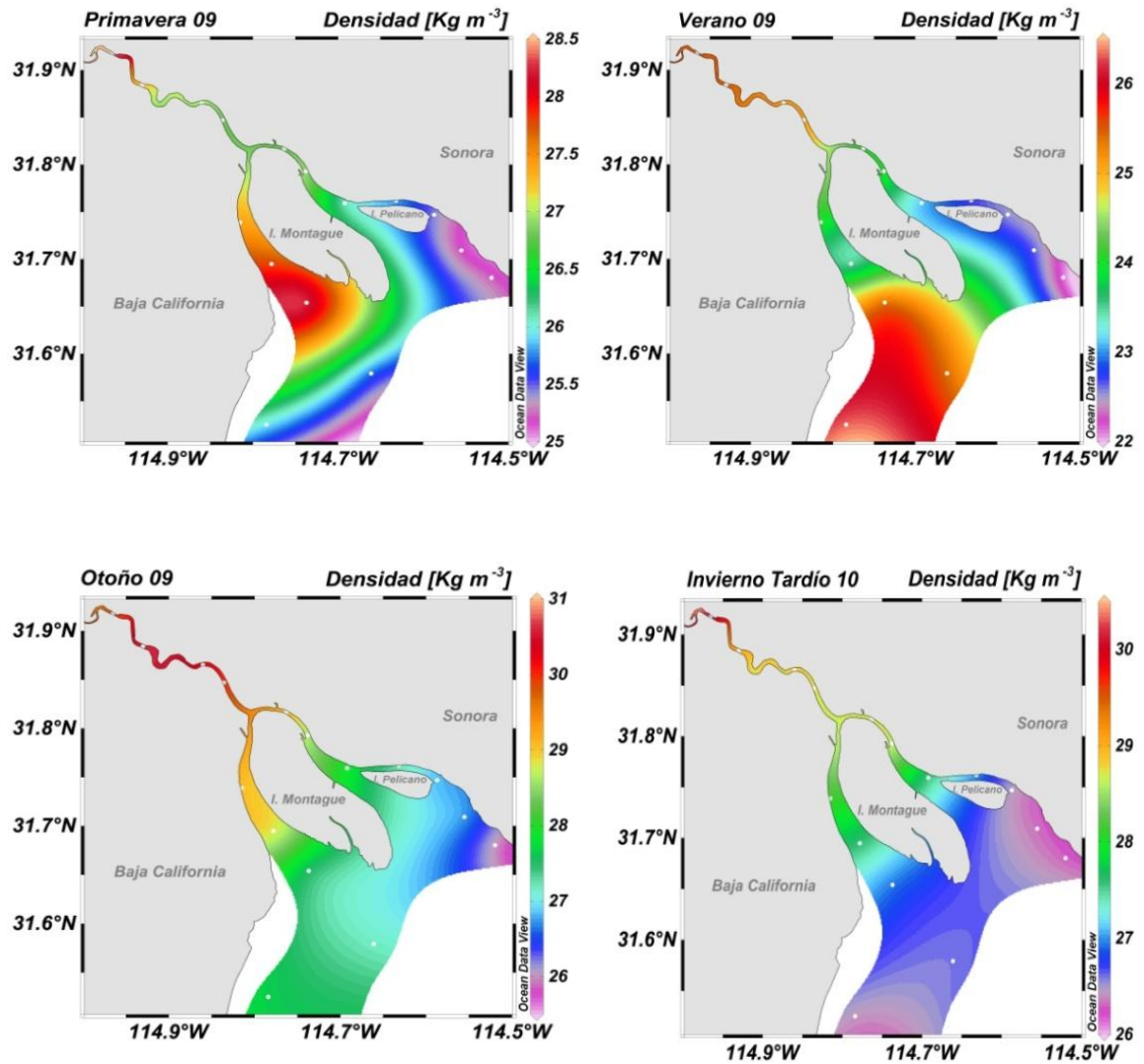


Figura 7.- Isosuperficies (0 m) de la anomalía de densidad o σ_θ (kg m^{-3}) en el DRC durante las cuatro campañas de muestreo. Con el propósito de resaltar los patrones de distribución de σ_θ , los rangos de concentración son diferentes para cada época del año. Note como en los cuatro paneles se observa la influencia de aguas de menor σ_θ en el canal Sonora, en contraste con σ_θ más altos en los canales del RC y de BC.

mientras que en el otoño se registró un promedio de $215 \pm 185 \text{ mg L}^{-1}$, ambos significativamente diferentes (Mann-Whitney $T=26$, $U=0$, $p=0.03$). Un resultado interesante es que bajos niveles del mar se asociaron con concentraciones de MPS relativamente altas. Por ejemplo, en primavera en la estación E6, la altura del mar más pequeña fue de 2.6 m y coincidió con valores de MPS de 1024 mg L^{-1} (Figs. 5a y 5c). De igual manera, en invierno en esta misma estación, el nivel del mar registrado de 0.6 m, estuvo asociado con concentraciones de MPS de 555 mg L^{-1} (Figs. 6b y 6d). Considerando en conjunto el total de datos, se encontró una clara relación positiva ($r=0.96$ y $p < 0.05$) entre la concentración de MPS promedio en cada campaña y la altura media del nivel del mar (Fig. 8).

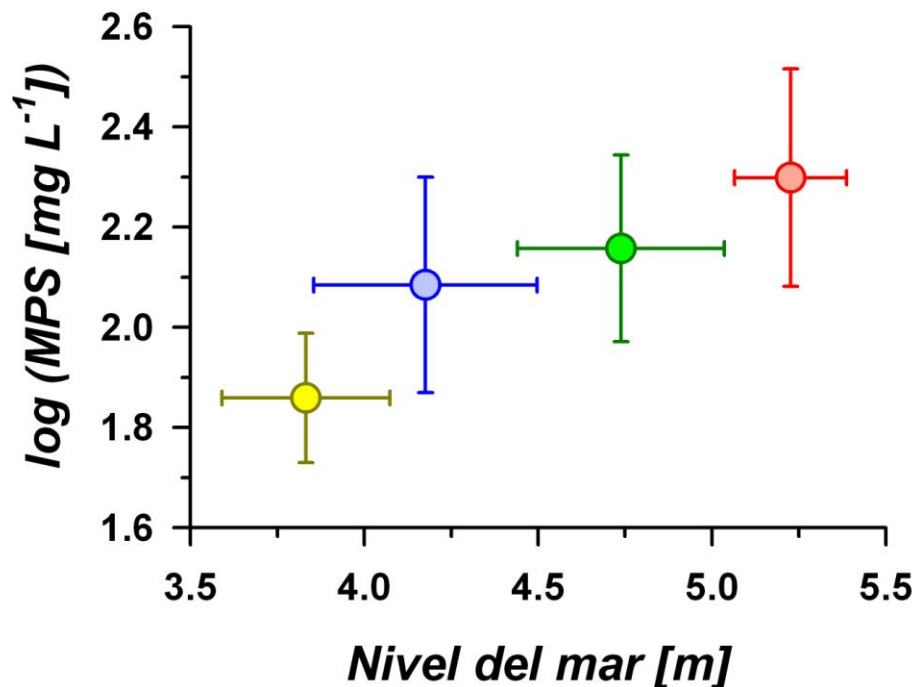


Figura 8.- Relación entre el promedio estacional del logaritmo de la concentración de partículas en suspensión (log MPS) y el nivel del mar promedio en cada campaña. Las líneas verticales y horizontales representan el error estándar asociado a cada variable. Verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno).

6.3 Clorofila “a”

En las cuatro campañas de muestreo, cerca del 75% ($n=55$) de las estaciones presentaron concentraciones de clorofila “a” mayores de 2 mg m^{-3} . Las concentraciones promedio de clorofila más altas se detectaron en primavera ($7.8 \pm 7.8 \text{ mg m}^{-3}$) y en verano ($4.0 \pm 3.6 \text{ mg m}^{-3}$) (Fig. 4e). En contraste, las campañas de otoño e invierno tuvieron una concentración promedio de clorofila “a” de 3.2 ± 1.8 y $3.3 \pm 1.2 \text{ mg m}^{-3}$, respectivamente. A diferencia de las demás campañas, en primavera se presentó un claro gradiente con mínimos de $2.6 \pm 0.3 \text{ mg m}^{-3}$ en las estaciones oceánicas del canal SON incrementando gradualmente ($0.3 \text{ mg m}^{-3} \text{ Km}^{-1}$, $r= 0.69$ $p= 0.003$) hacia el canal del RC hasta alcanzar un máximo de 29.1 mg m^{-3} en la estación más norteña E12. En Invierno en cambio, en la mitad de las estaciones la clorofila “a” estuvo por debajo de los 2 mg m^{-3} ; sin embargo, se encontraron dos máximos de 13.2 y 12.7 mg m^{-3} en las estaciones 14 y 16, respectivamente.

6.4 Metales

6.4.1 Distribución espacial y variación temporal de la concentración y factores de enriquecimiento de Cu_p , Fe_p y Mn_p .

En general, los rangos de concentración de cada metal en la fase particulada fueron similares durante los cuatro muestreos, aunque en la campaña de otoño los intervalos de concentración fueron más amplios (Figs. 9: a, c y e). La concentración promedio de Cu_p no presentó diferencias significativas entre las campañas (Kruskal-Wallis $H= 0.36$ $gl= 3$ $p= 0.95$), con un promedio general de $0.36 \pm 0.07 \mu\text{mol g}^{-1}$ ($n= 64$). En cambio, las concentraciones promedio de Fe_p y Mn_p fueron altas en las épocas cálidas de

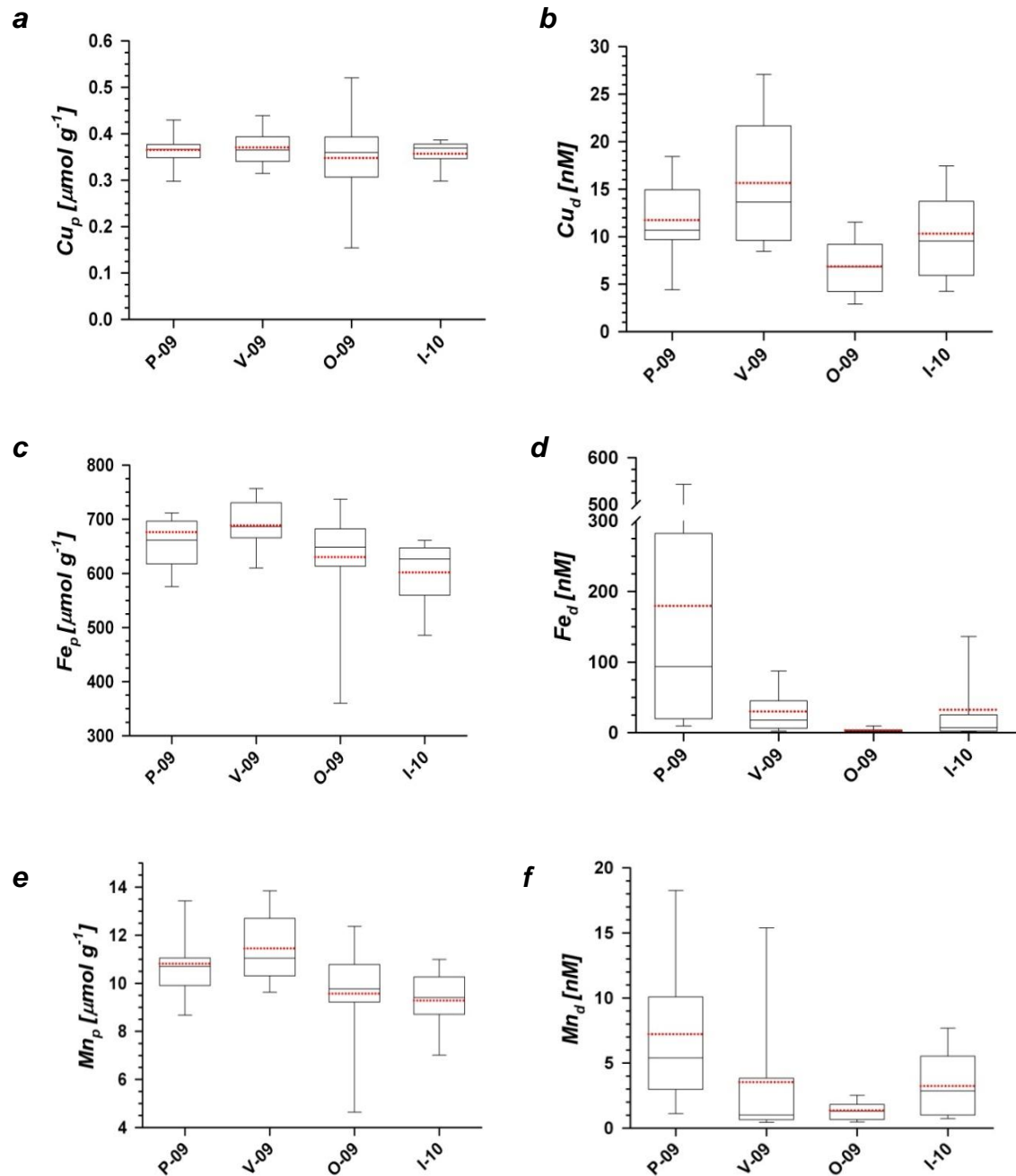


Figura 9.- Gráficos de cajas de la variación temporal de la concentración de los metales en las partículas: Cu_p (a), Fe_p (c) y Mn_p (e); así como en la fase disuelta: Cu_d (b), Fe_d (d) y Mn_d (f) durante las cuatro campañas de muestreo en el DRC. Las líneas representan: media (roja punteada), mediana (negra sólida); cajas: percentil 75^a (arriba) y 25^a (abajo); barras de error: percentiles 90^a (superior) y 10^a (inferior).

primavera y verano, y bajas en las frías de otoño e invierno. Por ejemplo, durante el verano se registró un promedio de $689 \pm 58 \mu\text{mol g}^{-1}$ de Fe_p y $11.5 \pm 1.6 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Mn_p , mientras que en invierno sus concentraciones fueron de $602 \pm 65 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $9.3 \pm 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Fe_p y Mn_p , respectivamente. Esta variabilidad también se observó en la distribución espacial de los metales particulados a lo largo del DRC (Figs. 10 y 11). Las distribuciones espaciales de los metales Cu_p , Fe_p y Mn_p presentaron un patrón similar, con una variabilidad relativamente reducida los primeros 30 Km y un ligero gradiente decreciente hacia estaciones oceánicas.

Las concentraciones de Cu_p , Fe_p y Mn_p en las estaciones del canal del RC fueron aproximadamente $0.10 \mu\text{mol g}^{-1}$, $3.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $200 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente mayores que las concentraciones de Cu_p , Fe_p y Mn_p en las partículas de zonas bajas con mayor influencia oceánica. Para poder conocer si las diferencias en la composición metálica de las partículas en diferentes zonas del estuario, se debe a eventos de enriquecimiento o empobrecimiento de los metales en la fase particulada, se calculó el factor de enriquecimiento (FE). El cálculo del FE se presenta en la ecuación 13 y básicamente consiste en normalizar el Me_p con la concentración de Al_p de cada muestra, comparando esta relación con la razón Me/Al de sedimentos de referencia en la zona (Fig. 12). Los FE de los metales particulados en general estuvieron muy cercanos al equilibrio ($\text{FE} = 1$). El Cu_p presentó un FE promedio de 1.2 ± 0.2 y no fue significativamente diferente entre cada campaña (Kruskal-Wallis $H = 2.91$, $g = 3$ y $p = 0.40$), mientras que los mayores FE promedio para Fe_p y Mn_p se registraron en verano, con promedios de 1.4 ± 0.2 y 1.1 ± 0.2 respectivamente.

Las razones molares entre los metales Cu, Fe, y Mn del MPS en el DRC se presentan en la Fig. 13 y tabla IV. En general, las concentraciones de cada

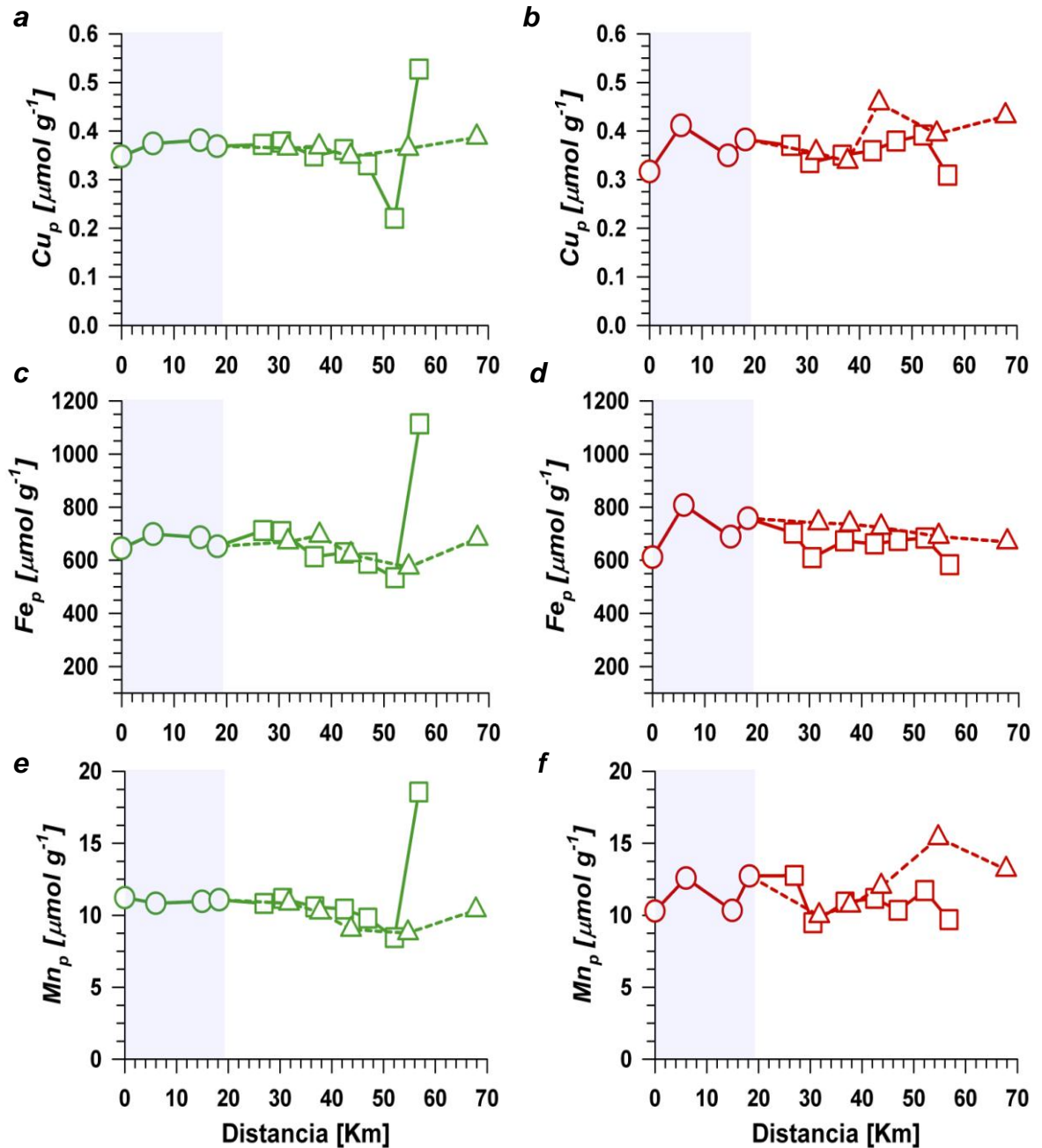


Figura 10.- Distribución espacial de la concentración de los metales Cu_p (a y b), Fe_p (c y d) y Mn_p (e y f) en el DRC bajo condiciones de primavera (verde) y verano (rojo). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del Río Colorado (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△).

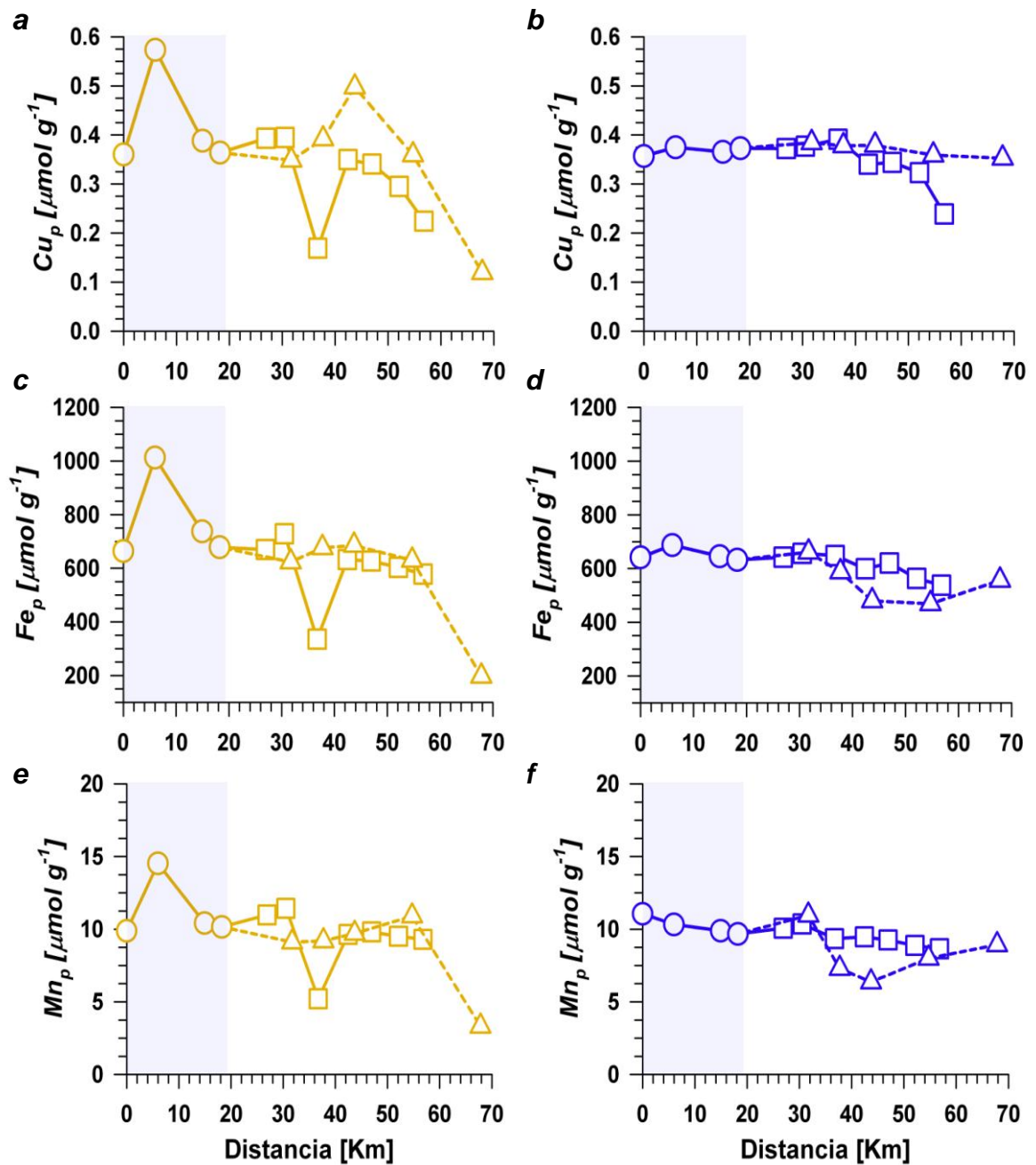


Figura 11.- Distribución espacial de la concentración de los metales Cu_p (a, b), Fe_p (c, d) y Mn_p (e, f) en el DRC bajo condiciones de otoño (amarillo) e invierno (azul), La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del Río Colorado (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△).

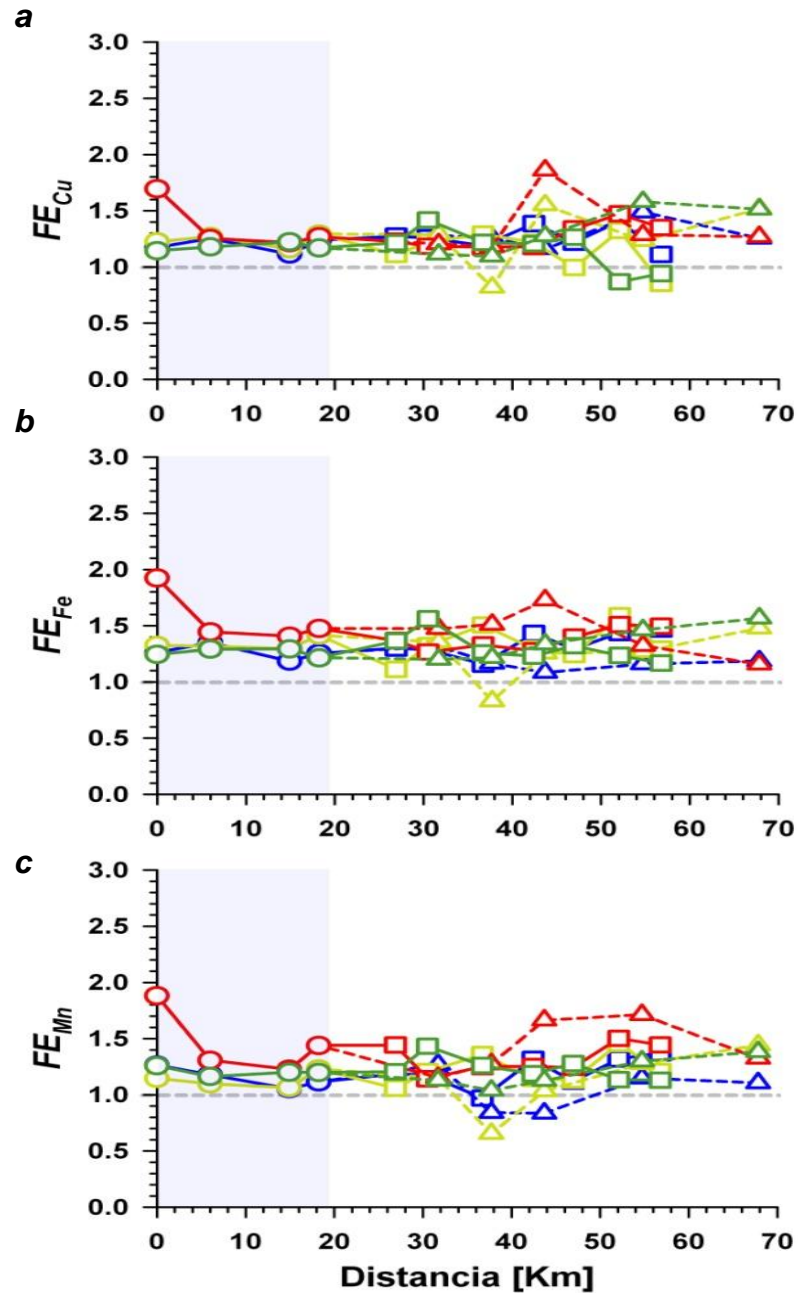


Figura 12.- Factores de enriquecimiento de los metales Cu (a), Fe (b) y Mn (c) en el material particulado en suspensión del DRC. La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del RC (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del RC (O), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). Verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno). Los FE se calcularon tomando como referencia la razón Me/Al de la base del núcleo HR1 (entre 85 y 93 cm de profundidad), reportado como el más antiguo de la zona por Daessle et al. (2009).

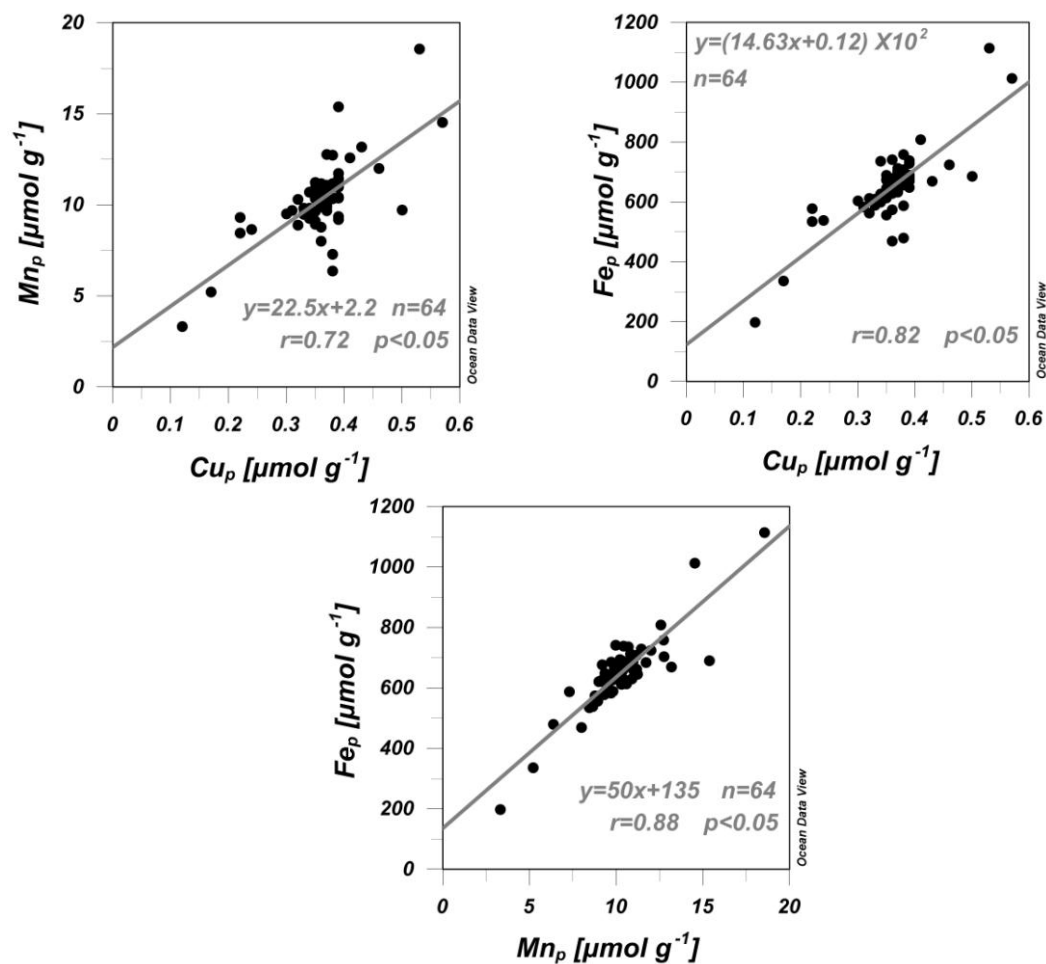


Figura 13.- Razones molares totales entre los metales particulados Cu, Fe y Mn en el DRC.

Tabla IV.- Razones molares entre los metales Cu_p , Fe_p , Mn_p y Al_p durante las cuatro campañas en el DRC.

	$Cu:Fe$ ($\times 10^{-4}$) $n=16$	$Cu:Mn$ $n=16$	$Cu:Al$ ($\times 10^{-4}$) $n=16$	$Mn:Fe$ $n=16$	$Mn:Al$ ($\times 10^{-3}$) $n=16$	$Fe:Al$ $n=16$
Primavera	5.42 ± 0.48	0.034 ± 0.004	1.14 ± 0.17	0.016 ± 0.001	3.34 ± 0.28	0.21 ± 0.02
Verano	5.39 ± 0.49	0.033 ± 0.003	1.24 ± 0.18	0.017 ± 0.002	3.82 ± 0.58	0.23 ± 0.03
Otoño	5.51 ± 0.68	0.036 ± 0.006	1.14 ± 0.18	0.015 ± 0.001	3.20 ± 0.51	0.21 ± 0.03
Invierno	5.98 ± 0.83	0.039 ± 0.008	1.20 ± 0.10	0.015 ± 0.001	3.14 ± 0.43	0.20 ± 0.02

par de metales se encontraron relacionadas positivamente. Además, de manera similar a las concentraciones de los metales, las proporciones molares entre los metales en la fase particulada presentaron variaciones estacionales (Tabla IV). Por ejemplo, durante la campaña de invierno, las razones Cu:Mn (0.039 ± 0.008) y Cu:Fe ($(5.98 \pm 0.83) \times 10^{-4}$) fueron significativamente mayores que las razones Cu:Mn (0.033 ± 0.003) y Cu:Fe ($(5.39 \pm 0.49) \times 10^{-4}$) de la campaña de verano. Por su parte, la razón Mn:Al en verano ($(3.82 \pm 0.58) \times 10^{-3}$) fue significativamente mayor respecto a las razones estimadas para los otros muestreos. Así, las variaciones espaciotemporales de las razones molares y de la concentración de los metales particulados, son evidencia de cambios en la concentración de partículas y el tamaño de grano de dicho material en suspensión, que aparentemente es controlado por las fuertes corrientes de marea generadas por el flujo y reflujo mareal (Fig. 8).

6.4.2 Distribución espacial y variación temporal de la concentración de los metales Cu_d , Fe_d y Mn_d

La variación temporal de la concentración de los metales Cu_d , Fe_d y Mn_d en el DRC se muestra en la Fig. 9 (b, d y f). En general, en otoño se presentaron las concentraciones más pequeñas de los tres metales disueltos en el delta, con promedios de 6.9 ± 2.9 , 3.3 ± 2.7 y 1.36 ± 0.74 nM para Cu_d , Fe_d y Mn_d , respectivamente. En cambio, las concentraciones promedio más altas de Fe_d (178 ± 197 nM) y Mn_d (7.2 ± 6.5 nM) se determinaron durante el muestreo de primavera, mientras que las de Cu_d (15.6 ± 7.0 nM) se detectaron en verano.

En relación a la distribución espacial, en los cuatro muestreos el Cu_d mantuvo un gradiente positivo muy marcado, con un incremento gradual de su concentración desde las estaciones oceánicas hacia el canal del RC (Figs. 14 y 15: a-b). Este resultado, contrastó con la distribución espacial de la concentración del Fe_d y Mn_d (con excepción de primavera y verano) que

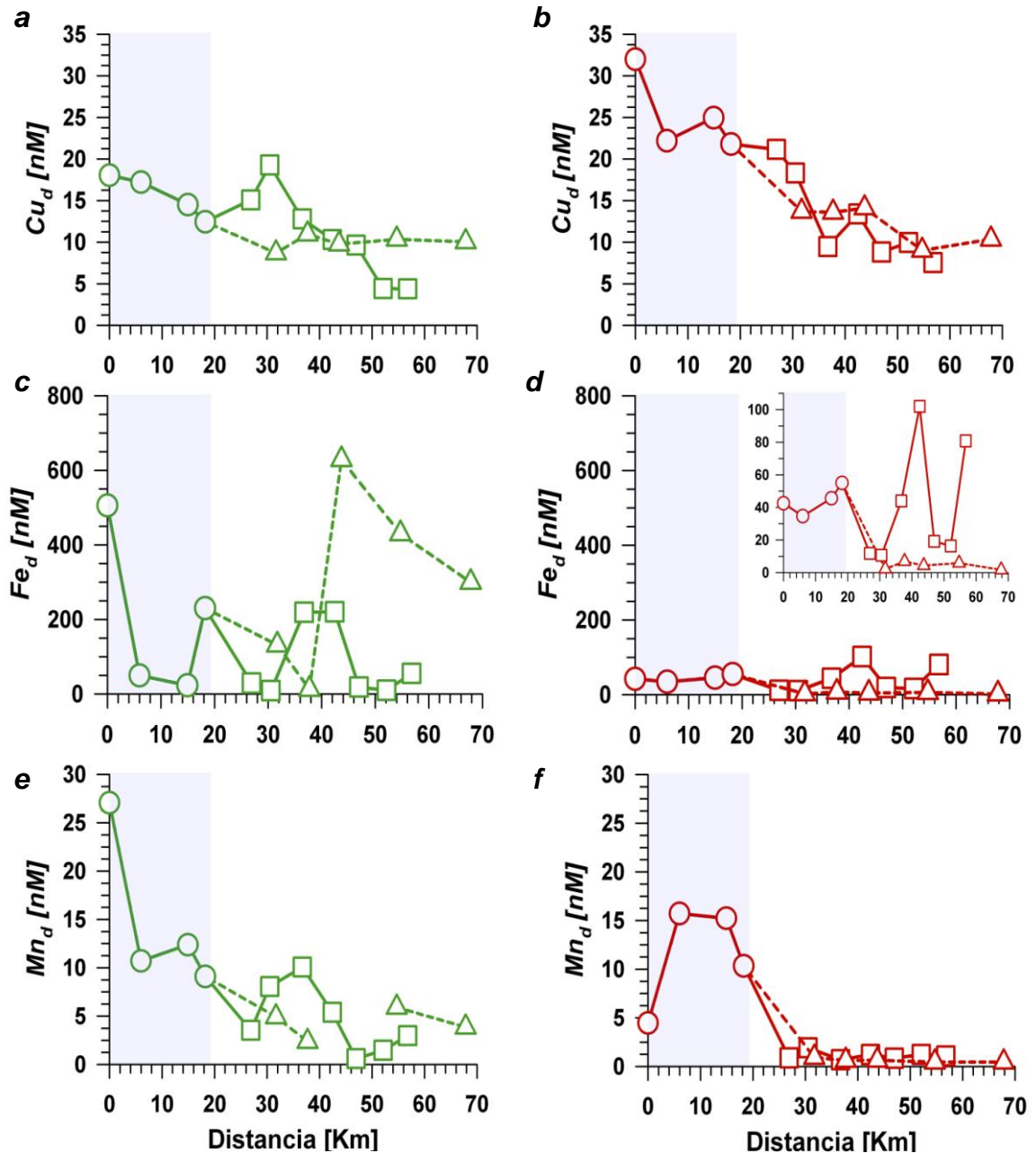


Figura 14.- Distribución espacial de la concentración de los metales Cu_d (a, b), Fe_d (c, d) y Mn_d (e, f) en el DRC bajo condiciones de primavera (verde) y verano (rojo). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del RC (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del RC (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). En la imagen “d” se inserta la distribución de Fe_d en verano con una escala menor, con la finalidad de apreciar mejor el comportamiento de este elemento.

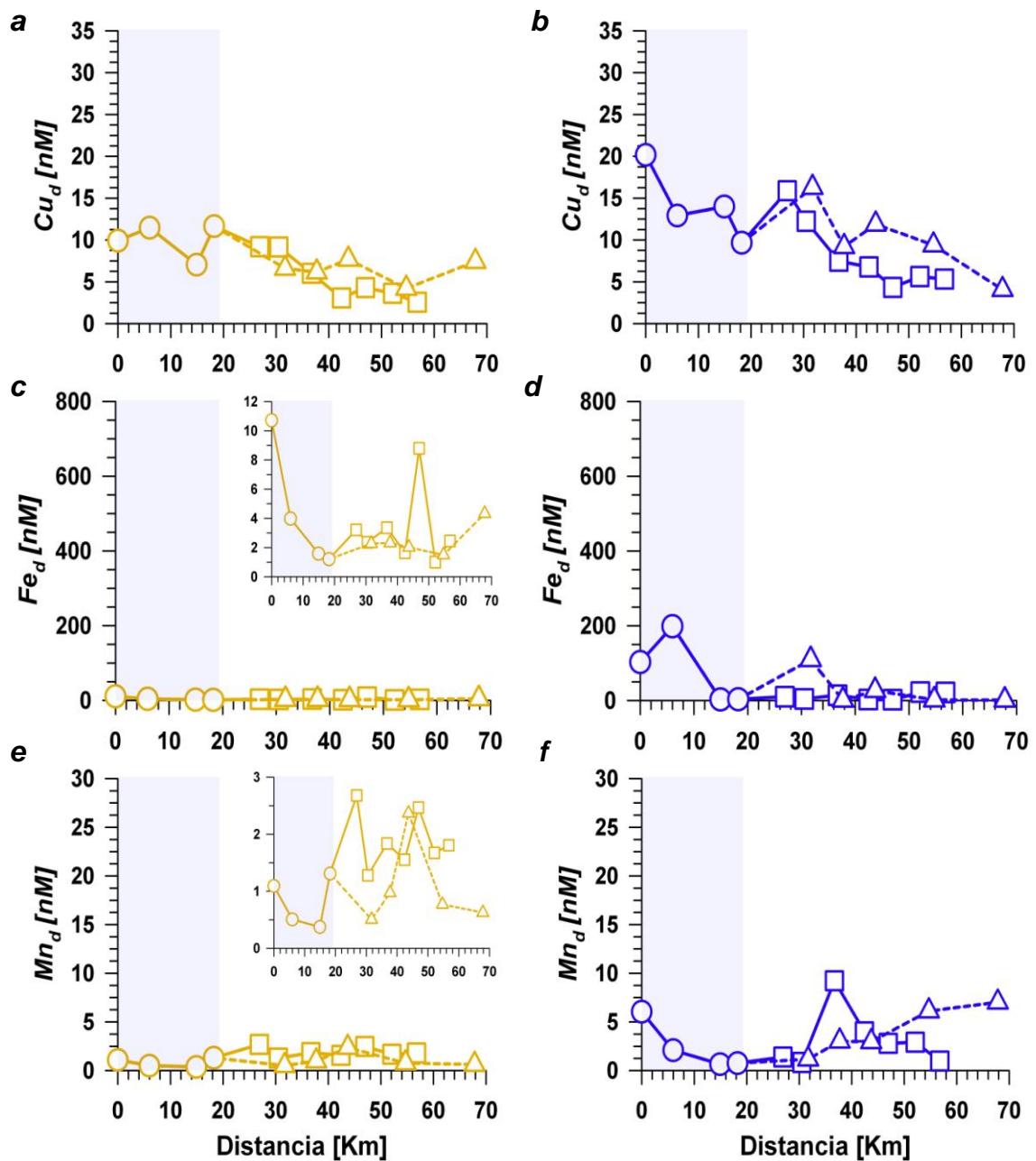


Figura 15.- Distribución espacial de la concentración de los metales Cu_d (a, b), Fe_d (c, d) y Mn_d (e, f) en el DRC bajo condiciones de otoño (amarillo) e invierno (azul). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del Río Colorado (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del Río Colorado (O), canal Sonora (\square) y canal Baja California (\triangle). En otoño (c y e), la concentración de Fe_d y Mn_d es muy baja, por lo que fue necesario insertar imágenes con un rango menor de concentración para observar la distribución de ambos elementos.

presentaron distribuciones más variables (Figs. 14 y 15: c-f). El Cu_d en el DRC incrementó su concentración desde el océano hacia el canal del RC aproximadamente a una razón de 0.17 nM Km^{-1} ($n=64$, $r=0.63$ y $p<0.001$), manteniendo las mayores concentraciones en el canal del RC en todos los muestreos. El gradiente de Cu_d entre las estaciones oceánicas de Sonora (E1-E3) y el canal del RC (E9-E12) fue de 16.5 nM en verano, mucho mayor que los apenas 6.5 nM que separaron estas dos zonas en otoño. En el muestreo de primavera, el gradiente positivo S-N de Cu_d fue interrumpido por un máximo intermedio de 19.3 nM en la estación 6 (Fig. 14a), que fue la primera muestra recolectada el día 27 de abril del 2009 bajo condiciones de marea baja (2.6 m ; Fig. 5a) y alto MPS (1000 mg L^{-1} ; Fig. 5c), sugiriendo la posible relación entre eventos de resuspensión y liberación de Cu_d .

De igual manera que la anomalía de densidad o σ_θ (Fig. 7), la distribución del Cu_d en el DRC sugiere un patrón de circulación ciclónico (Fig. 16), con la influencia de agua del Alto GC baja en Cu_d en las primeras estaciones del canal SON (E1-E4). El Cu_d incrementa sus niveles hacia el canal del RC y finalmente sale por el canal BC con concentraciones intermedias propias de la mezcla de agua rica en Cu_d del canal del RC y aguas del Alto GC. A pesar de la significativa relación entre el Cu_d y la salinidad ($n=44$ $r=0.73$ $p<0.001$), esta entrada de agua del Alto GC con menor concentración de Cu_d por el canal SON y su posterior enriquecimiento gradual hacía el norte de la zona deltaica, no fue explicado por la simple pérdida de agua mediante el proceso de evaporación, como se explicará más adelante.

Por otra parte, a diferencia de la distribución espacial del Cu_d , el Fe_d y Mn_d no presentaron un patrón espacial común durante todos los muestreos y mostraron una alta variabilidad (Figs. 14 y 15: a-f). En el muestreo de primavera por ejemplo, la mitad de las estaciones presentaron concentraciones de Mn_d superiores a 5 nM y todas las estaciones tuvieron niveles de Fe_d por

arriba de los 8 nM. En contraste, en otoño el total de estaciones presentaron concentraciones menores de 3 nM de Mn_d y solamente la estación 12 estuvo 2 nM arriba de la mínima concentración de Fe_d en primavera (< 8.8 nM).

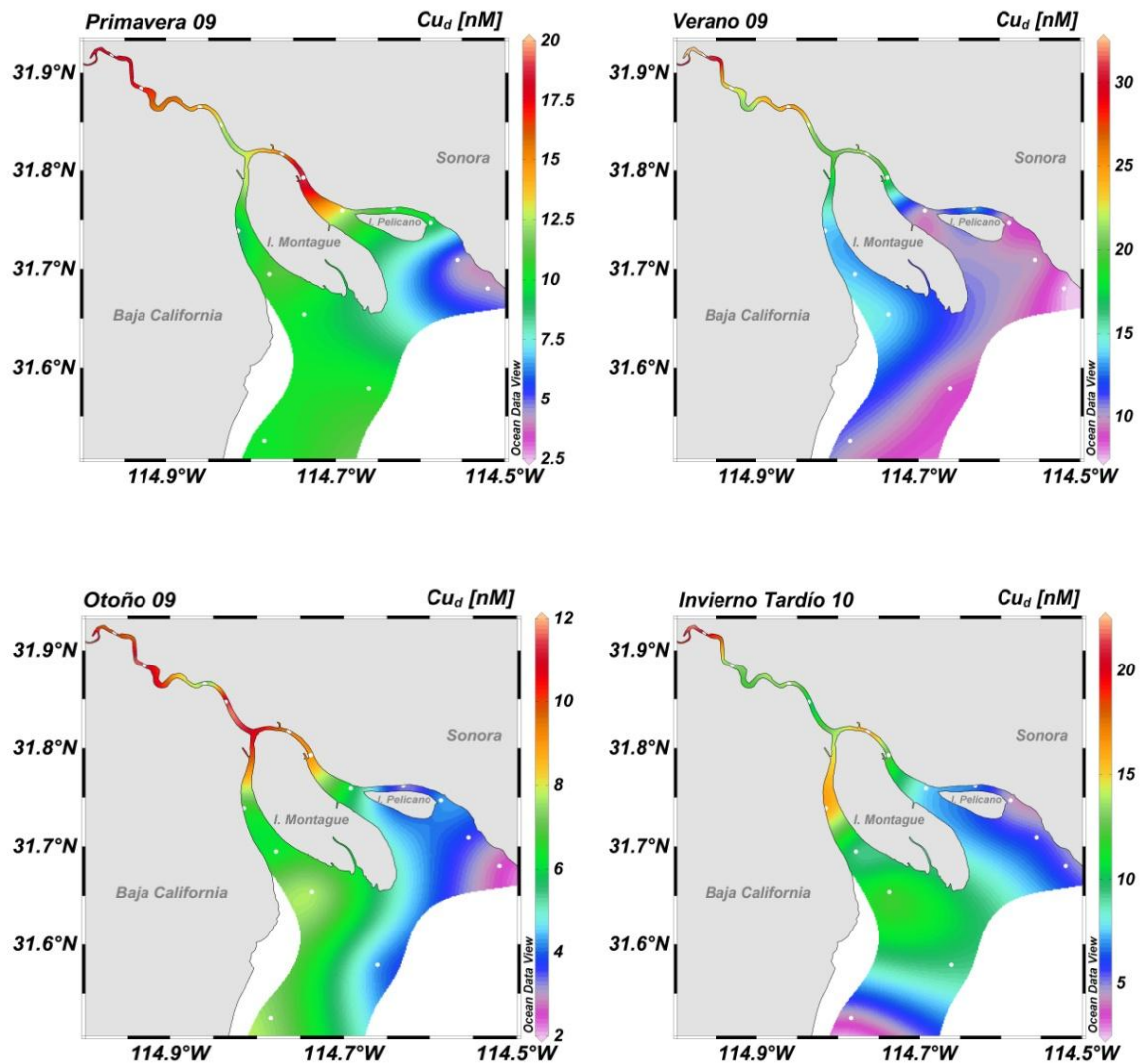


Figura 16.- Isosuperficies (0 m) de Cu_d en el DRC durante las cuatro campañas de muestreo. Con el propósito de resaltar los patrones de distribución de Cu_d , los rangos de concentración son diferentes para cada época del año. En las figuras se observa la influencia de aguas con baja concentración de Cu_d en el canal Sonora en contraste con niveles más altos en los canales del RC y de BC.

6.4.2.1 Diagramas de mezcla e identificación de las zonas de reactividad estuarina en el DRC.

Con la finalidad de identificar zonas de mayor reactividad donde se magnifican los procesos de adición o remoción de estos metales traza a lo largo del DRC, se elaboraron diagramas de mezcla considerando como concentraciones oceánicas (miembro terminal) las primeras estaciones del canal SON (E1 o E2). Estas estaciones fueron elegidas como miembros terminales después de observar los patrones de circulación descritos por σ_θ y el Cu_d (Figs. 7 y 16, respectivamente). Los diagramas de mezcla muestran que durante las cuatro campañas el Cu_d presentó un comportamiento no conservativo, con una clara adición de este elemento a la columna de agua a largo de todo el DRC. La zona de máxima reactividad se localizó en el canal del RC (círculos verdes; Fig. 17), con la mayor concentración adicionada promedio de Cu_d (ΔCu_d ; ecuación 14) de 16.8 ± 4.7 nM en verano en contraste con un ΔCu_d de 7.2 ± 2.1 nM en otoño.

En primavera, las concentraciones de Fe_d y Mn_d presentaron comportamientos no conservativos de adición a lo largo de todo el estuario ubicando dos zonas de máxima adición: la zona entre salinidades de 37 y 39, y en salinidades cercanas a 41 (Fig. 17). Sin embargo, como se puede apreciar en la Fig. 17, en los otros muestreos el Fe_d y el Mn_d presentaron comportamientos no conservativos contrastantes. Por ejemplo, en otoño el Fe_d se adicionó a la columna de agua en la mayoría de las estaciones (ΔFe_d promedio= 0.6 ± 2.7 nM), mientras que el Mn_d fue removido en casi todo el estuario (ΔMn_d promedio= -0.75 ± 0.74 nM). Por el contrario en invierno, el Fe_d es removido desde la fase disuelta en casi todo el estuario, con excepción de las estaciones más norteñas del río, mientras que el Mn_d se adiciona en la zona con salinidades de 36 a 38, así como en la estación más norteña del canal del RC (Fig. 17).

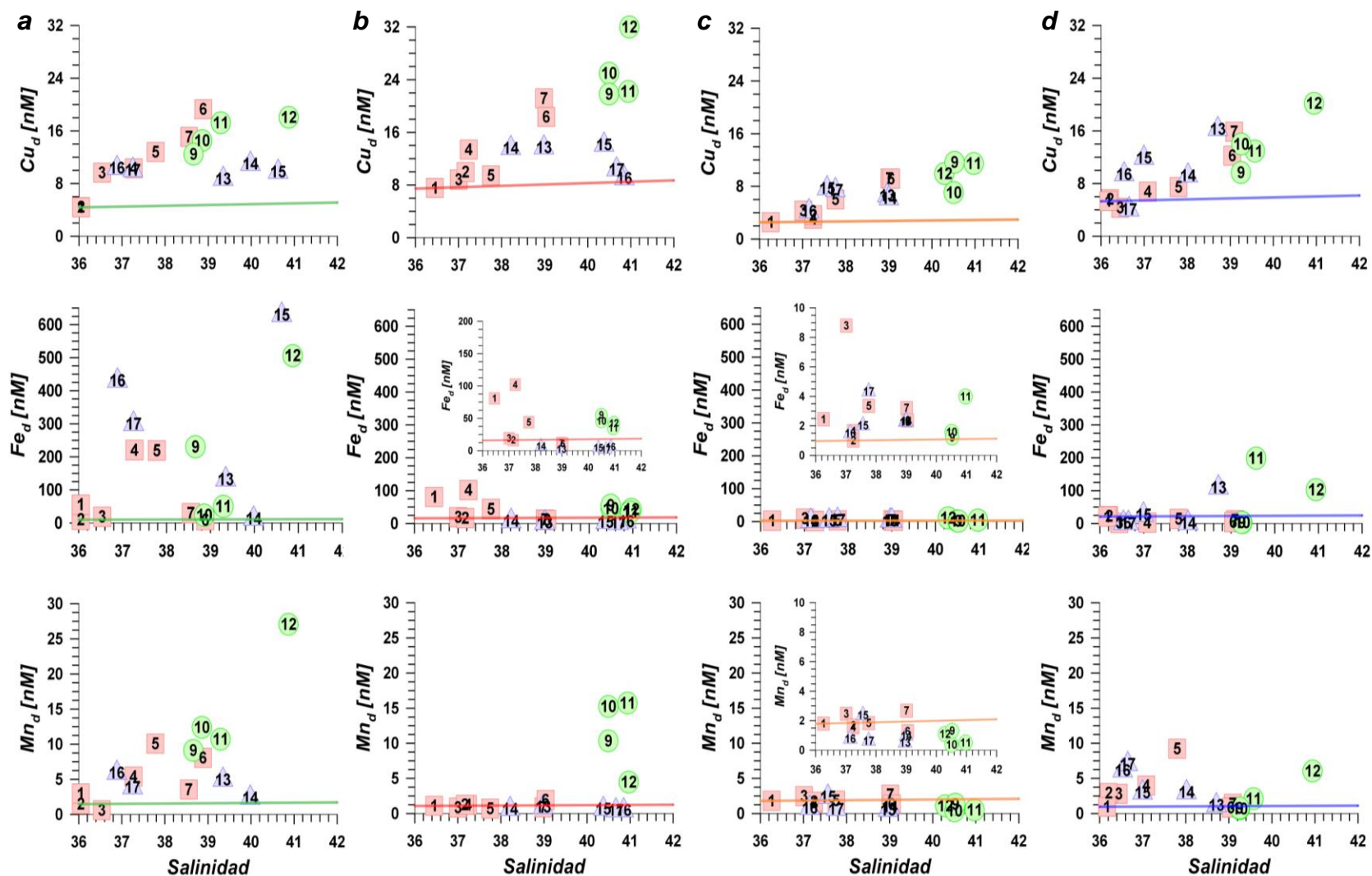


Figura 17.- Diagramas de mezcla de los metales Cu_d , Fe_d y Mn_d para las campañas de primavera (a), verano (b), otoño (c) e invierno (d) en el DRC. Los Símbolos agrupan las estaciones en tres zonas: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△) y los números identifican cada estación. La línea en cada gráfico es la línea teórica de mezcla (ecuación 2). Debido a la baja concentración de algunos metales, los gráficos insertados tienen un menor rango de concentración para identificar mejor la adición o remoción de los elementos disueltos.

6.4.2.2 Tiempos de residencia y flujos no conservativos de metales disueltos

Los τ de las cajas río (R) y estuario (E) se presentan en la Fig. 18. En la caja R, el τ máximo fue de 99 días en verano, mientras que el mínimo fue de 35 días en la primavera. Los tiempos de residencia durante los muestreos de verano y otoño fueron máximos en el río y mínimos en el estuario. En cambio, en primavera e invierno, el agua en el río se intercambió más rápido que en el estuario.

En la tabla V se presentan los flujos no conservativos (F_{Med}) de Cu_d , Fe_d y Mn_d en el DRC. En general, especialmente los F_{Med} máximos se estimaron en la zona del río y los mínimos en el estuario. De igual forma, los F_{Med} más altos correspondieron a las campañas cálidas de primavera y verano, mientras que los menores F_{Med} se registraron en las campañas de otoño e invierno. En particular, durante la campaña de primavera los mayores F_{Med} de adición se encontraron en el canal del RC, con promedios de $1.54 \pm 0.35 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, $27 \pm 31 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y $1.9 \pm 1.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ para Cu_d , Fe_d y Mn_d , respectivamente. En contraste, la campaña fría de otoño se caracterizó por la prevalencia de F_{Med} menores en el canal del RC, con una adición de Cu_d y Fe_d a razones promedio de $0.41 \pm 0.12 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y $0.09 \pm 0.25 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente, y una remoción de Mn_d con un F_{Med} de $-0.07 \pm 0.03 \mu\text{mol m}^{-2}$ en el río y $-0.05 \pm 0.09 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en el estuario (Tabla V).

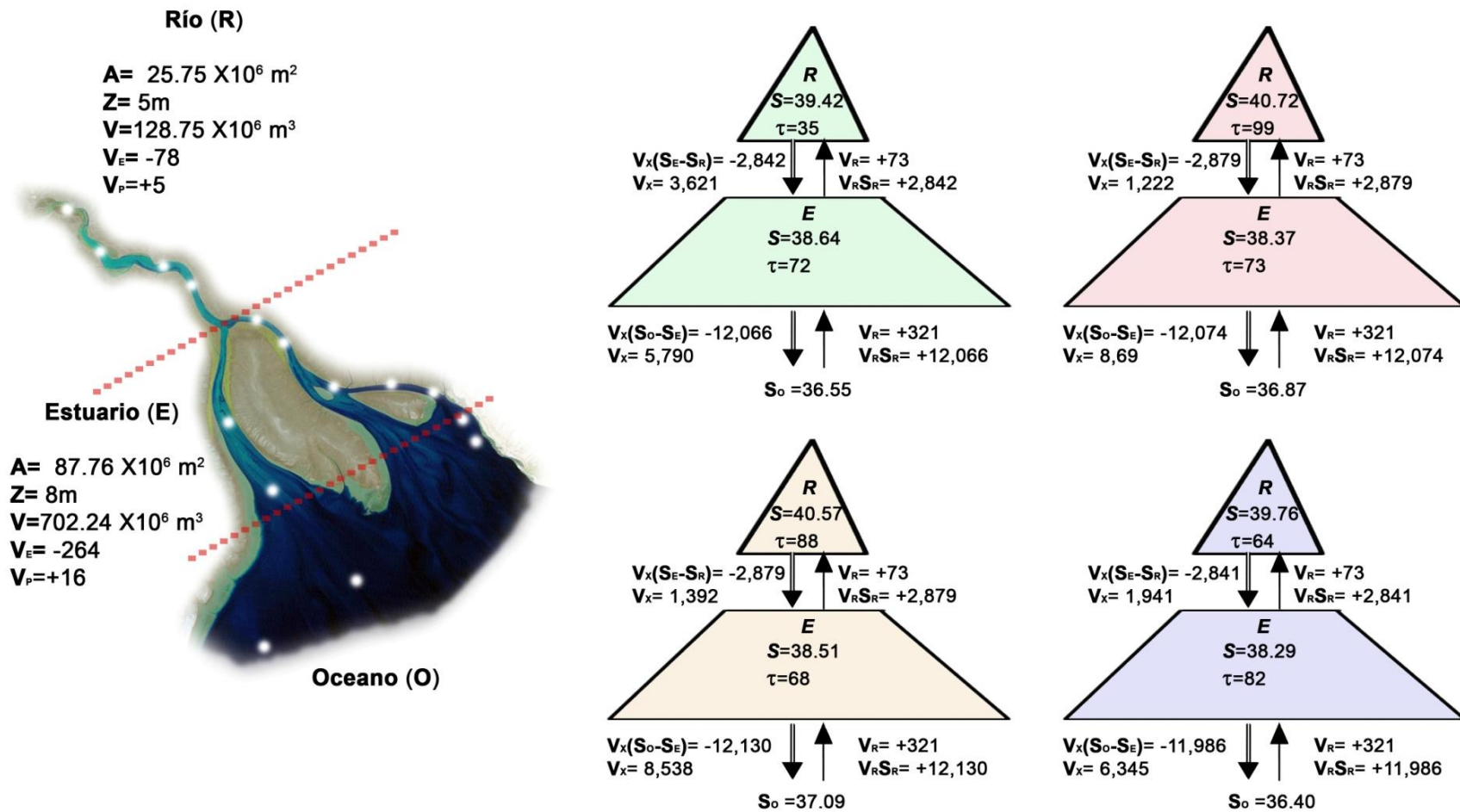


Figura 18.- Diagramas de balances de agua y sal para un modelo de dos cajas (caja del Río o R y caja del Estuario o E, delimitadas por las líneas discontinuas rojas) en el DRC durante primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul). Las cantidades conocidas son los flujos de precipitación (V_p) y evaporación (V_e) y la salinidad promedio en cada zona (ver mapa a la izquierda). Los flujos residuales (V_r) y flujos de mezcla fueron calculados del balance de agua y sal. Las flechas representan la dirección de los flujos de agua y sal para V_r y la dirección del flujo de sal para V_x . Las unidades de los flujos de agua, flujos de sal y tiempo de residencia (τ) son $10^3 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, $10^3 \text{ ups m}^3 \text{ d}^{-1}$ y días, respectivamente

Tabla V.- Flujos no conservativos (F_{Med}) de Cu_d , Fe_d y Mn_d (media \pm desviación estándar) para las cuatro campañas en el DRC. El estuario se dividió en dos zonas: Río (R; E9-E12) y estuario (E; E3-E7, E13 y E14). Los F_{Med} en R+E representan todo el estuario (E9-E12, E3-E7, E13 y E14), es decir, se obtuvieron por medio de un modelo de una sola caja.

F_{Med}	Muestreo	Canal del RC (R) ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Estuario (E) ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	R+E ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
Cu_d	Primavera	1.54 ± 0.35	0.91 ± 0.43	0.39 ± 0.15
	Verano	0.85 ± 0.24	0.77 ± 0.44	0.45 ± 0.27
	Otoño	0.41 ± 0.12	0.47 ± 0.26	0.24 ± 0.12
	Invierno	0.65 ± 0.33	0.55 ± 0.39	0.27 ± 0.17
Fe_d	Primavera	27 ± 31	10 ± 11	5.5 ± 6.6
	Verano	1.34 ± 0.43	1.4 ± 4.2	0.76 ± 1.26
	Otoño	0.09 ± 0.25	-0.01 ± 0.07	0.03 ± 0.12
	Invierno	4.1 ± 7.3	0.10 ± 4.11	0.90 ± 2.77
Mn_d	Primavera	1.9 ± 1.2	0.46 ± 0.32	0.33 ± 0.29
	Verano	0.52 ± 0.26	-0.01 ± 0.05	0.17 ± 0.26
	Otoño	-0.07 ± 0.03	-0.05 ± 0.09	-0.03 ± 0.03
	Invierno	0.10 ± 0.20	0.22 ± 0.31	0.08 ± 0.11

7 Discusión

7.1 Hidrografía del DRC.

La temperatura superficial del agua en el DRC presentó una clara variación estacional, con valores altos en verano y bajos en otoño e invierno (Fig. 4b). Además, durante la campaña de primavera se observó un gradiente positivo sur-norte, con las temperaturas más bajas en las estaciones oceánicas y un incremento de la temperatura hacia el canal del RC (Fig. 5g). Sin embargo, el gradiente positivo sur-norte de primavera se invirtió en los muestreos fríos de otoño e invierno (Fig. 6: g-h). En estas campañas, la temperatura del agua del canal del RC alcanzó los valores más bajos (hasta 15 °C) y se incrementó hacia las estaciones oceánicas (donde la máxima diferencia entre el canal del RC y estaciones oceánicas como E1 y E2, fue de 4 °C en otoño; Fig. 6g). Estos gradientes fueron observados por Álvarez-Borrego y Galindo-Bect (1974) y Álvarez-Borrego et al. (1975) en una serie de muestreos realizados en el DRC entre 1972 y 1973. Estos autores reportaron que a principios de primavera y otoño ocurre una inversión térmica del gradiente cálido de verano y lo atribuyeron al ciclo anual de irradiación solar. Por lo tanto, de acuerdo a Valle-Levinson (2010), el DRC en condiciones de primavera-verano se puede considerar como un estuario hipertermal y en otoño-invierno como un sistema hipotermal.

De igual forma, durante el periodo de estudio se encontró un marcado gradiente hipersalino desde el océano ($36 < S < 37.5$) hasta el canal del RC ($38.5 < S < 41$) (Figs. 5e-f y 6e-f). Para que este gradiente termohalino se mantenga, el tiempo de recambio del agua en el sistema debe ser necesariamente alto y aquí se presenta evidencia de ello. El τ del agua en el canal del RC varió entre 99 días en verano a 35 días en primavera, mientras que en la zona del estuario el τ del agua presentó un máximo en invierno de 82

días y un mínimo de 68 días en otoño (Fig. 18). Como antecedente, solo existe un trabajo que reporta el τ del agua en el DRC por medio de un balance de sal y agua utilizando una caja (Muñoz-Arriola et al., 1999). Estos autores calcularon un τ de 15 días en un periodo con aportes del RC (abril de 1996) y de 31 días bajo condiciones de nulo aporte del RC (abril de 1993). Estos τ son menores debido a que Muñoz-Arriola et al. (1999) encontraron un gradiente de salinidad de 0.35 entre la caja del estuario y el océano, mientras que en el presente estudio se registró un gradiente de salinidad mayor a 2 entre la zona del estuario y la región oceánica (Tabla III).

El DRC se caracteriza por rangos de marea de 7 a 12 m durante mareas vivas (Sykes, 1937), lo que genera fuertes corrientes de marea ($> 3 \text{ m s}^{-1}$; Carriquiry y Sánchez, 1999) y la excursión de la marea puede alcanzar hasta los 25 Km (Carriquiry et al., 2011). Los tiempos de residencia calculados en este trabajo son posibles, partiendo del supuesto de que si bien la intensa dinámica del sistema no permite que el agua permanezca mucho tiempo en un mismo sitio, los volúmenes de agua distribuidos en los ~70 Km de longitud del DRC van a subir y bajar conforme lo haga la marea, limitando así su tiempo de recambio. De esta manera, dependiendo de la amplitud y excursión de la marea, esta traerá agua más oceánica por el canal SON (como será discutido enseguida) hacia zonas con menor comunicación principalmente en la zona norte del estuario. Una situación similar a la que ocurre en el DRC se presenta en el Estuario Severn-Canal Bristol (Inglaterra), un estuario positivo e hipermareal (con alturas de marea promedio de 12.3 m y 6.5 m en mareas vivas y muertas, respectivamente), aquí las corrientes de marea llegan a exceder los 1.5 m s^{-1} y la excursión de la marea se encuentra en el rango de 10 a 20 Km; en este sistema altamente dinámico el tiempo de recambio del agua se encuentra entre los 100 y 200 días (Uncles y Radford, 1980; Uncles, 1984).

Además de los gradientes positivos sur-norte de temperatura en las campañas cálidas y su inversión térmica en las campañas frías, junto con un gradiente hipersalino permanente en las cuatro campañas en dirección sur-norte, los canales SON y BC presentaron diferencias en temperatura y salinidad que sugieren un patrón de circulación (Fig. 7). Este patrón fue evidente debido a que todos los muestreos se hicieron en periodos de mareas vivas, donde se ha reportado que el agua oceánica del Alto GC alcanza la mayor incursión en la cuenca deltaica, en comparación con periodos de mareas muertas (Carriquiry et al., 2011). Bray (1988a) determinó la presencia de 9 masas de agua en el GC, de las cuales entre salinidades de 35.2 y 36.1, y temperaturas de 13.8 y 30.6, tres masas de agua se encuentran en la región norte del GC: agua del golfo norte (AGN), agua de la cuenca Wagner (ACW) y agua del Delta del Río Colorado (ADC). Posteriormente Torres-Orozco (1993) unió estas tres masas de agua definiéndolas como aguas cálidas ($T > 12$ °C) y salinas ($S > 35$) que constituyen el Agua del Golfo de California (AGC). En todas las campañas de muestreo, agua con salinidad similar al límite superior del AGN (36.1) se encontró en las primeras tres estaciones del canal SON (E1-E3), presentando variaciones temporales con bajas salinidades en primavera e invierno (36.2 ± 0.3 y 36.3 ± 0.2 , respectivamente) aumentando en otoño y verano (36.8 ± 0.5 y 36.9 ± 0.4 , para cada una). En cambio, en el canal BC (estaciones oceánicas con latitudes similares a las del canal SON: E14-E16) se detectaron salinidades mayores con máximos en primavera y verano (39.2 ± 1.2 y 39.8 ± 1.4 , respectivamente) y mínimos en otoño (37.9 ± 1.0) e invierno (37.2 ± 0.8).

A pesar de las limitaciones metodológicas para recolectar simultáneamente muestras a lo largo de ~ 325 Km² que conforman la cuenca estuarina del DRC, las distribuciones espaciales de σ_θ (Fig. 7) y Cu_d (Fig. 16) durante las cuatro campañas de muestreo, sugieren una circulación ciclónica en el estuario. Estas figuras indican que el agua menos densa y pobre en Cu_d

de procedencia oceánica ingresa al DRC por el canal SON, se desplaza hacia el canal del RC incrementando su σ_θ y contenido de Cu_d , para finalmente abandonar el DRC por el canal BC, con una mayor σ_θ y altos valores de Cu_d , producto de la mezcla de agua del canal del RC y agua oceánica del Alto GC. Este patrón de circulación en sentido contrario a las manecillas de reloj en la zona es similar al propuesto por Álvarez-Borrego y Galindo-Bect (1974), quienes estudiaron la distribución superficial de la temperatura y salinidad en dos muestreos realizados en la época de otoño de 1972. Dicha circulación ciclónica, presenta variaciones estacionales de acuerdo con las condiciones meteorológicas predominantes, particularmente durante invierno debido al patrón de vientos que soplan desde el noroeste (Bray, 1988a, b; Carbajal, 1993). Sin embargo, Lavin et al. (1998) observaron que las isotermas e isohalinas en la zona siguen el patrón de distribución de las isobatas, por lo que la batimetría de la región pudiera estar controlando esta distribución que fue evidente en todos los muestreos del 2009.

A pesar de la falta de estudios físicos que implicarían la instalación de correntómetros en el DRC para determinar con mayor precisión los patrones de circulación, la distribución descrita por el σ_θ en este y otros trabajos (Lavin et al., 1998), es consistente con la que han reportado otros autores en la zona, con respecto a la distribución espacial de nutrientes inorgánicos disueltos (Hernández-Ayón et al., 1993), sedimento y patrones de turbidez (Carrquiry y Sánchez, 1999), y a la distribución de arcillas asociadas a Fe y Mn (Daessle et al., 2002). Sin embargo, no existieron diferencias significativas entre la concentración de MPS del canal SON y del canal BC. En este estudio, la única variable que sigue un patrón de circulación ciclónico similar al Cu_d y σ_θ fue el fosfato en el muestreo de otoño, reportado por Santa-Ríos (2012).

7.2 Variación espacial y temporal de las partículas en el DRC

Un rasgo característico de los muestreos de primavera, verano e invierno fue la permanencia de un gradiente de MPS, el cual se incrementó desde el océano hacia el canal del RC, mientras que en otoño la zona central del DRC presentó las mayores concentraciones de MPS (Figs. 5 y 6: c y d). Además, la magnitud de este gradiente varió estacionalmente, con las mayores concentraciones de partículas en verano ($940 \pm 1795 \text{ mg L}^{-1}$) y las menores en otoño ($146 \pm 204 \text{ mg L}^{-1}$) (Fig. 4c). A pesar de la existencia de un gradiente muy marcado de MPS entre las estaciones oceánicas y las del Río, cabe destacar que el 25% del total de muestras ($n=64$) presentaron valores de MPS $\geq 500 \text{ mg L}^{-1}$. Concentraciones de MPS de esta magnitud se han reportado en estuarios positivos macromareales de Europa Occidental; por ejemplo, en los estuarios franceses Penzé y Sena, los intervalos de MPS son de $1\text{-}287 \text{ mg L}^{-1}$ (Waeles et al., 2005a) y de $1\text{-}300 \text{ mg L}^{-1}$ (Chiffolleau et al., 1994), respectivamente. Sin embargo, los niveles de MPS en el DRC se podrían comparar mejor con el estuario Changjiang en Asia (mejor conocido como Yangtzé), formado por la desembocadura del río con el mismo nombre. Al igual que el DRC, el estuario Changjiang presenta un régimen macromareal ($4.5 - 5 \text{ m}$) con fuertes corrientes de marea (hasta 2.5 m s^{-1}) y un promedio de MPS de 544 mg L^{-1} (Zhang et al., 2008). En contraste con el Río Changjiang, debido a la construcción de presas en su cauce, la descarga anual del RC disminuyó sustancialmente hasta solo el 4% de su descarga histórica (Baba et al., 1991a), disminuyendo la carga de sedimentos a solamente el 0.5% de las 160×10^6 toneladas métricas originales (Baba et al., 1991b).

Sin embargo, a pesar de que los aportes de sedimento al DRC se han reducido de manera radical, las mayores concentraciones de MPS se registraron en verano con las mareas más vivas (nivel de marea máximo de 6.1 m), mientras que la cantidad de partículas suspendidas disminuyó durante

el otoño bajo condiciones de marea viva menos intensa (nivel de marea máximo de 4.7 m). La Fig. 8 muestra que el logaritmo de la concentración promedio de MPS en el DRC se relacionó positivamente con la altura de marea promedio en cada campaña, implicando que la intensidad de los procesos de resuspensión en el DRC está fuertemente controlada por la amplitud de la marea. Sin embargo, durante la cresta mareal los procesos de resuspensión son menores, incrementando su magnitud durante el flujo y reflujo mareal, donde se alcanzan las mayores velocidades de corrientes de marea. Además, durante la incursión de la onda de marea, olas de hasta 1 m de altura conocidas como olas de marea o “bore tides” (Sykes, 1937), van a generar una fuerte mezcla turbulenta y en consecuencia, una gran cantidad de sedimento en suspensión (Mossa et al., 2004).

7.3 Variación espacial y temporal de los metales particulados en DRC

La geoquímica de los sedimentos del Alto GC y DRC ha sido estudiada por Daessle et al. (2004), Daessle et al. (2002) y Shumilin et al. (2002b). Estos autores señalan que debido al actual estatus del DRC, existen nuevas fuentes de materiales hacia el GC producto de la erosión de la cuenca deltaica y de las costas de Sonora. Además, de acuerdo con los patrones de circulación prevalecientes en la zona, concentraciones altas de MPS se transportan hacia las cuencas profundas del Alto GC y llegan incluso hasta la Cuenca Tiburón en la Región de las Grandes Islas, manteniendo tasas de sedimentación similares a las que prevalecían cuando el RC aportaba sedimento al delta. Como se explicó previamente, existe un patrón de circulación residual en el DRC en sentido contrario a las manecillas del reloj. Este patrón divide al DRC en dos provincias sedimentarias: la del canal SON con sedimento más grueso y mejor sorteado, aportado por erosión de las costas de Sonora y deposición atmosférica desde el Gran Desierto de Sonora, y la del canal BC con sedimento de origen deltaico (Carriquiry y Sánchez, 1999; Shumilin et al.,

2002b). Lo que implica que en las costas de Sonora el sedimento tendrá menores concentraciones de metales comparado con el sedimento de tamaño más fino de origen deltaico en el canal BC.

En el presente estudio, a pesar de haber evidenciado el patrón de circulación ciclónico, no se encontraron diferencias significativas entre la concentración de metales en la fase particulada (Figs. 10 y 11) de las dos provincias mineralógicas propuestas por Carriquiry y Sánchez (1999). La concentración de Cu_p fue muy constante a lo largo del DRC en los cuatro muestreos, con una concentración promedio de $0.36 \pm 0.07 \mu\text{mol g}^{-1}$. En contraste, la concentración Fe_p y Mn_p fue mayor en las campañas cálidas en comparación con las frías, además de presentar un gradiente con concentraciones máximas en la zona alta y media del estuario, y mínimas en las estaciones oceánicas (Figs. 10 y 11). Así, las fluctuaciones relacionadas con la composición metálica de las partículas parecen estar asociadas con los procesos que controlan la cantidad y tipo de material en suspensión.

Daessle et al. (2004) y Shumilin et al. (2002b) reportaron concentraciones de Cu, Fe y Mn en el sedimento del Alto GC y DRC de 0.21, 327 ± 121 y $5.8 \pm 1.8 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Estos valores son similares a los registrados en el sedimento recolectado en el muestreo de abril del presente estudio (el único muestreo donde se tomaron muestras de sedimento superficial) con concentraciones promedio de: 0.22 ± 0.10 , 360 ± 118 y $7.3 \pm 2.0 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Cu, Fe y Mn, respectivamente ($n=16$; Huerta-Díaz en preparación). Sin embargo, es interesante notar que los niveles de metales en el MPS del DRC de este estudio son más altos que los medidos previamente en sedimentos del Alto GC (Daessle et al. 2002) y del DRC (Shumilin et al. (2002b). Las concentraciones más pequeñas de Cu ($0.35 \pm 0.11 \mu\text{mol g}^{-1}$), Fe ($602 \pm 65 \mu\text{mol g}^{-1}$) y Mn ($9.3 \pm 1.3 \mu\text{mol g}^{-1}$) medidas en el MPS del DRC tienen aproximadamente el doble de la concentración reportada para los

sedimentos del Alto GC (Fig. 9). Consistente con este trabajo, Castro-Castro (1999) recolectó muestras durante un ciclo de marea en una estación en el canal del RC en 1992 y, después de una digestión secuencial (que incluye al HF), reportó promedios de Cu_p , Fe_p y Mn_p de 0.61 ± 0.44 , 536 ± 273 y $11.8 \pm 5.4 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente.

Este incremento de la concentración de los metales en la fase particulada en el DRC era de esperarse, debido a que la resuspensión generada por las corrientes de marea retrabaja eficientemente el sedimento a lo largo de la zona intermareal, manteniendo suspendido los sedimentos más finos ($\leq 2 \mu\text{m}$ arcillosos y ricos en metales) y dejando sedimentos más gruesos y mejor sorteados en el fondo ($>2 \mu\text{m}$ principalmente cuarzo y feldespatos) (Chester, 2000). El control que ejerce el tamaño de las partículas sobre la concentración de los metales en la fase particulada ha sido ampliamente reconocido. Sedimentos finos tienen una elevada capacidad de asociarse con elementos traza debido a su gran superficie específica (energía/área) (Zhang, 1995). En el DRC, la concentración de Al en la fase particulada es un buen indicador de la presencia de aluminosilicatos. Por ejemplo, tomando las concentraciones de Al y el porcentaje de arcillas del núcleo HR1 (Daessle et al., 2009), el coeficiente de determinación (r^2) entre estas dos variables es de 0.90, indicando que el 90% de la variabilidad del Al se explica por el porcentaje de arcillas presentes en el sedimento del DRC. De esta manera, a medida que disminuye el tamaño de grano, se incrementa tanto el porcentaje de arcillas como la concentración de Al.

Los procesos de resuspensión de los sedimentos mantienen condiciones de alta turbidez en el DRC, las cuales se caracterizan por el predominio en la zona estuarina de partículas muy finas de alto contenido metálico. En contraste, en la zona oceánica la disminución de la concentración de los Me_p se debe al incremento de material de mayor tamaño de grano

(arenoso) y a la presencia de material biogénico en la columna de agua, así como al aumento en la profundidad, lo que disminuye la posibilidad de resuspensión del sedimento. De esta manera, con la finalidad de conocer el comportamiento de los metales particulados sin el efecto del tamaño de las partículas que componen el MPS, se normalizó cada metal dividiendo entre la concentración del Al_p . En la zona estuarina la razón Me/Al para Cu, Fe y Mn se estabilizó cuando se tuvieron concentraciones de $MPS > 100 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que en las estaciones oceánicas la variabilidad de la razón Me/Al claramente se incrementó asociado a valores de $MPS < 100 \text{ mg L}^{-1}$ (Fig. 19). Muy probablemente este comportamiento se debe al predominio del MPS de origen litogénico en la zona deltaica, mientras que a medida que nos aproximamos a condiciones más oceánicas, el MPS litogénico disminuye y aumenta la presencia del material de origen biogénico. El detritus biogénico está constituido principalmente de organismos planctónicos o restos de ellos, con altas (bioacumulan metales) y bajas (eliminan efectivamente metales de sus estructuras) concentraciones de metales, provocando el aumento o la dilución de los metales en el MPS de esta zona tan dinámica. Por otro lado, se sabe que el Fe_p y el Mn_p son elementos extremadamente importantes en los procesos geoquímicos acuáticos, debido a su variedad de especies de óxidos e hidróxidos que capturan metales traza (Chester, 2000). Cabe destacar que probablemente estos oxihidróxidos de Fe y Mn también jueguen un papel muy importante en el transporte de metales traza en el DRC, ya que la razón Cu_p/Al_p aumentó significativamente con forme aumentaron las razones Fe_p/Al_p ($n= 64$, $r= 0.62$ y $p < 0.05$) y Mn_p/Al_p ($n= 64$, $r= 0.53$ y $p < 0.05$).

Para evaluar si existía un exceso de metal en las partículas del DRC, se calculó el FE de cada metal utilizando la ecuación 13 y tomando como

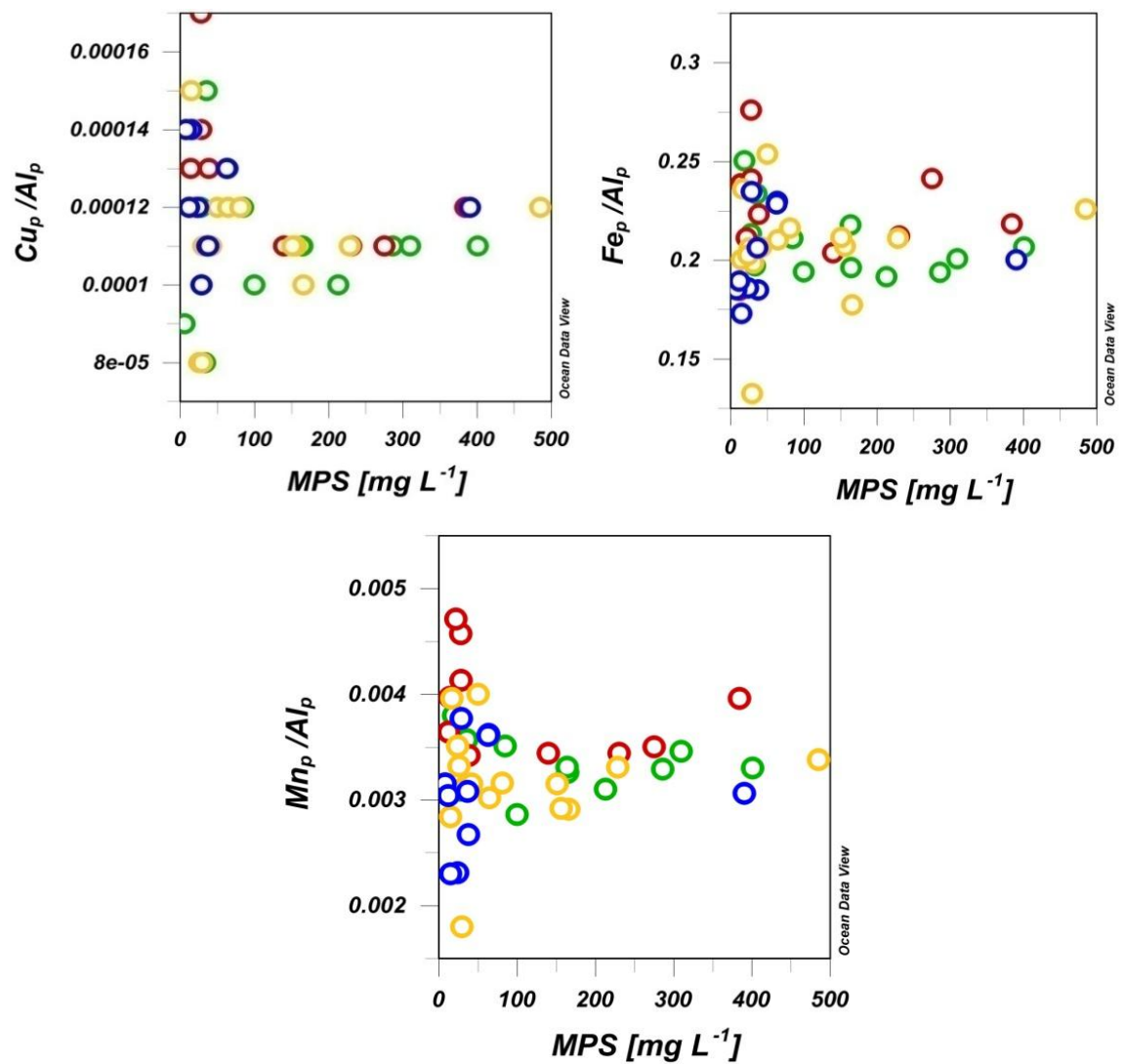


Figura 19.- Relación entre la razón Me_p/Al_p y la concentración del MPS para valores menores de 500 $mg L^{-1}$ durante primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul).

referencia la razón Me/Al de la base del núcleo HR1 recolectado en el Río Hardy por Daessle et al. (2009). En general, los FE de los tres metales en el material particulado del DRC se mantuvieron en un valor muy cercano al equilibrio (FE= 1) (Fig. 12). El FE más alto se estimó para el Cu_p (1.8) en la estación 12 durante el verano, mientras que el Mn_p presentó el FE más pequeño (0.5) en la estación 14 en la campaña de otoño. Estos resultados sugieren que es posible descartar la influencia antropogénica como una causa que explique el incremento de los valores de concentración de Cu_p , Fe_p y Mn_p en el material particulado del DRC. En contraste, Shumilin et al. (2002b) reportaron que elementos como el arsénico y el selenio en los sedimentos superficiales del delta presentan muy altos FE de 9.5 y 100, respectivamente.

A pesar de que existen trabajos que reportan el comportamiento de metales en sedimentos de zonas hipersalinas (Brunskill et al., 2001; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2008; Huerta-Díaz et al., 2011), poco se conoce de la composición química del MPS en estuarios negativos-macromareales-prístinos como se caracteriza al DRC. En este trabajo se realizó una comparación entre la concentración de Cu, Fe y Mn en el MPS del DRC y los de distintos sistemas estuarinos en el mundo que presentan, al igual que el delta, una dinámica física muy intensa y niveles elevados de MPS. La gran mayoría de los sistemas considerados son estuarios positivos, macromareales, muy turbios ($>100 \text{ mg L}^{-1}$) y con una fuerte componente de aportes de origen antropogénico (Fig. 20). En general, las concentraciones de Cu_p fueron muy similares a los rangos reportados en la mayoría de esos cuerpos de agua costeros, con excepción de las concentraciones de los estuarios Penzé (Francia), Changjiang (China) y Severn-Canal Bristol (Inglaterra), los cuales presentaron los rangos más grandes de concentraciones de Cu_p . En el caso del Mn_p , los rangos de concentración del Río Huanghe (China) y del Estuario Támesis (Inglaterra) fueron muy similares a los del DRC. Sin embargo, las concentraciones de Fe_p en el DRC fueron altas en comparación con los otros estuarios, con la

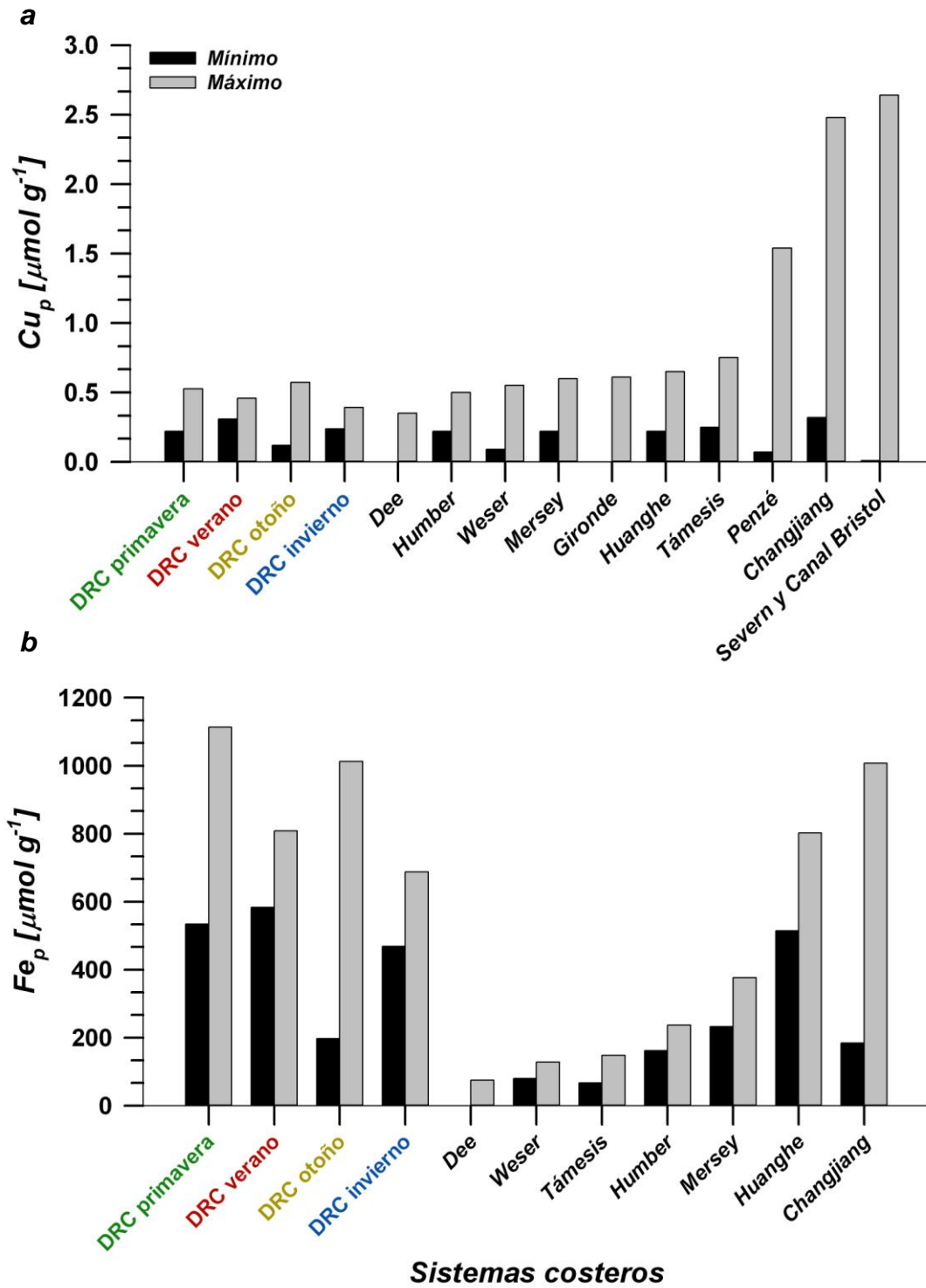


Figura 20.-Descripción en la siguiente pagina

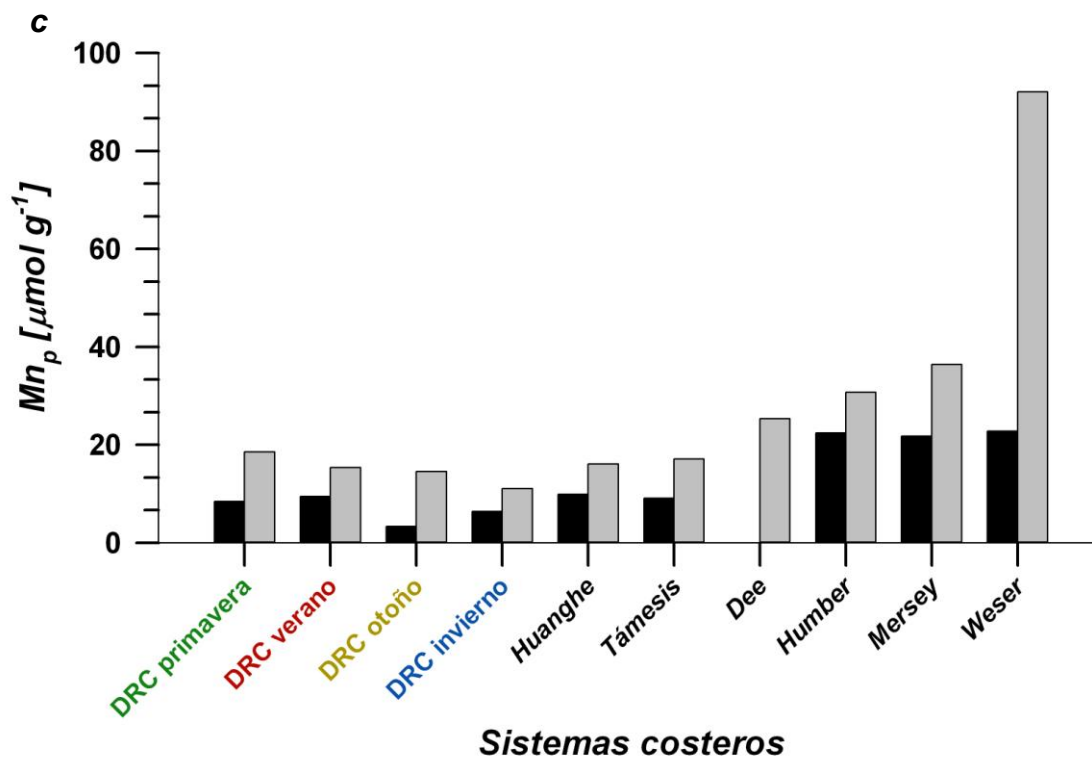


Figura 20.- Concentraciones mínimas y máximas de Cu_p (a), Fe_p (b) y Mn_p (c) medidos en primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul) en el DRC comparados con los reportados para otros estuarios en el mundo: Estuario Dee, Inglaterra (Turner et al., 1994), Estuario Humber, Inglaterra (Turner et al., 1991), Estuario Weser, Alemania (Turner et al., 1991), Estuario Mersey, Inglaterra (Martino et al., 2002), Estuario Gironde, Francia (Masson et al., 2011), Río Huanghe, China (Zhang et al., 1994), Estuario Támesis, Inglaterra (Turner et al., 1991), Estuario Penzé, Francia (Waeles et al., 2005a), Estuario Changjiang, China (Wang y Liu, 2003) y Estuario Severn y Canal Bristol, Inglaterra (Jonas y Millward, 2010).

excepción del Río Huanghe y estuario Changjiang en Asia que presentaron rangos de Fe_p similares a los del delta. A pesar de las limitaciones para establecer una comparación de concentraciones válida, debido al uso de diferentes técnicas de medición de los metales en la fase particulada, la concentración de metales (extracción total) en el MPS del Río Huanghe es muy similar a la encontrada en el DRC. El Huanghe o Río Amarillo transporta 1.1×10^9 toneladas de sedimento cada año hacia el océano por lo que es un río muy turbio ($\sim 5 \text{ g L}^{-1}$). La similitud de la composición metálica de las partículas suspendidas entre el Río Amarillo y el DRC puede ser explicada por las condiciones de alta dinámica en ambos sistemas que mantienen condiciones turbias asociadas a altos porcentajes de partículas arcillosas ricas en metales.

7.4 Variación espacial y temporal de los metales disueltos en el DRC

A diferencia de la fase particulada, el Cu, Fe y Mn en la fase disuelta presentaron distintos patrones en su variación temporal y en su distribución espacial (Figs. 9, 14 y 15). La distribución de cada metal disuelto está estrechamente relacionada con los cambios espacio-temporales de los procesos que los adicionan o remueven, y cuya influencia, depende de la naturaleza y características biogeoquímicas de cada elemento. Por ejemplo, la distribución de Cu_d en las cuatro campañas de muestreo adoptó un gradiente de incremento hacia la cabeza del estuario, similar al descrito para la temperatura, salinidad y el MPS (Figs. 5 y 6). En contraste, los metales Fe_d y Mn_d no mostraron un patrón de distribución espacial del todo claro y mantuvieron concentraciones bajas, con excepción de la campaña de primavera, cuando las concentraciones de Fe_d y Mn_d se incrementaron notablemente.

El rango de concentraciones de Cu_d en el DRC durante los cuatro muestreos fue de 2.55 nM a 32.0 nM, alcanzando los niveles más altos en el

turbio y cálido verano, y las menores concentraciones en el frío y claro muestreo de otoño (Fig. 9b). Estos valores de Cu_d se encuentran en el rango de concentraciones reportadas para otros sistemas estuarinos en el mundo (Fig. 21), incluyendo las del estuario Loire donde se presumen condiciones prístinas y las de estuarios macromareales, turbios, productivos y contaminados como el Río Amarillo. Sin embargo, es interesante notar que el DRC se encuentra enriquecido con respecto a los valores reportados para el Alto GC (1.21 a 6.94 nM; Rojas-Leal, 2006) y también por debajo de los rangos de concentración propios de estuarios altamente contaminados (que se pueden identificar a la derecha de la línea discontinua roja de la Fig. 21), comenzando por los estuarios ingleses Mersey y Severn-Canal Bristol, y la Bahía de San Diego (con el puerto Shelter Island) en EUA. (Fig. 21). Además, la distribución espacial del Cu_d a lo largo del delta fue muy similar en todos los muestreos, con las menores concentraciones en las estaciones oceánicas y las máximas en el canal del RC (Figs. 14 y 15: a y b). El gradiente espacial de Cu_d , se incremento hacia el norte a una razón de 0.17 nM Km^{-1} ($r= 0.63$, $p < 0.001$, $n= 64$). Debido a que el Cu_d se transporta hacia el océano principalmente por los ríos, la mayoría de los estudios en estuarios positivos sugieren que el Cu_d se remueve al cruzar por la zona estuarina (Shiller y Boyle, 1991; Waeles et al., 2005b). Sin embargo, los únicos trabajos que han mostrado gradientes de Cu_d similares a estuarios positivos pero bajo condiciones hipersalinas, son estudios en bahías o estuarios con infraestructuras portuarias, donde debido a su morfología, forzamientos atmosféricos y actividades antropogénicas, prevalecen condiciones hipersalinas y de altos niveles de metales disueltos, principalmente en las zonas aisladas de dichos sistemas. En particular, la Bahía de San Diego en verano del 2000, presentó estos gradientes cálidos e hipersalinos, con aguas poco saladas, frías y con bajos niveles de Cu_d en la boca de la bahía (33, 16 °C y 5 nM,, respectivamente), incrementando gradualmente hacia la cabeza (donde el τ llega a ser de hasta 40 días en esta época) con aguas saladas, calientes y con niveles elevados de Cu_d (35., 25 °C

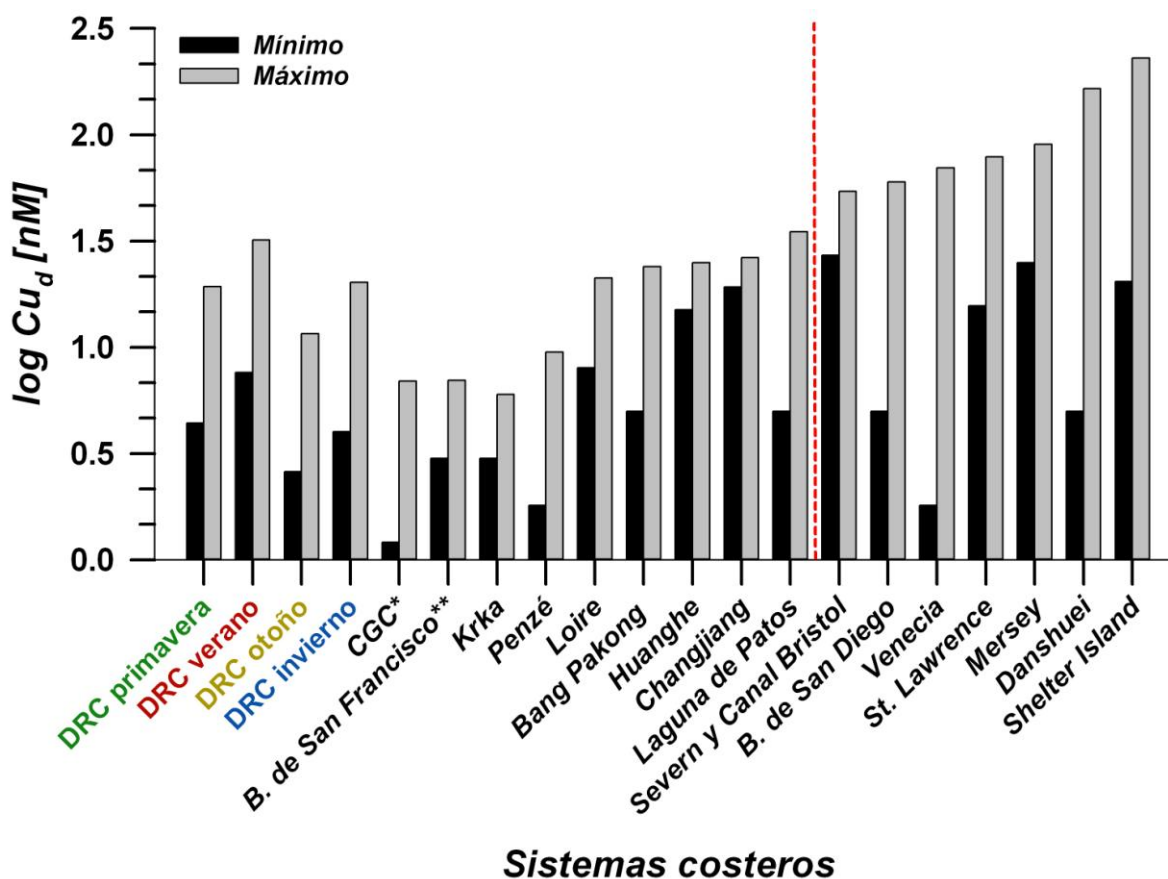


Figura 21.- Concentraciones mínimas y máximas de Cu_d medidas en primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul) en el DRC comparados con otros sistemas costeros en el mundo: Centro del Golfo de California (*Región de las Grandes Islas; superficie), México (Rojas-Leal, 2006), Bahía de San Francisco (**pluma), Estados Unidos (Hurst y Bruland, 2008), Estuario Krka, Croacia (Elbazpoulichet et al., 1991), Estuario Penzé, Francia (Waeles et al., 2005a), Estuario Loire, Francia (Waeles et al., 2004), Estuario Bang Pakong, Tailandia (Windom et al., 1988), Río Huanghe, China (Zhang et al., 1994), Estuario Changjiang, China (Wang y Liu, 2003), Laguna de Patos, Brasil (Windom et al., 1999), Estuario Severn y Canal Bristol, Inglaterra (Jonas y Millward, 2010), Bahía de San Diego, Estados Unidos (Chadwick et al., 2004), Laguna de Venecia, Italia (Delgadillo-Hinojosa et al., 2008), Estuario St. Lawrence, Canadá (Bewers y Yeats, 1978), Estuario Mersey, Inglaterra (Martino et al., 2002), Estuario Danshuei, China (Jiann et al., 2005) y el puerto Shelter Island dentro de la Bahía de San Diego, Estados Unidos (Neira et al., 2009). Los estuarios a la derecha de la línea discontinua roja se consideran como altamente contaminados.

y 60 nM, respectivamente) (Blake et al., 2004; Chadwick et al., 2004). A diferencia del DRC, en la Bahía de San Diego las concentraciones de este metal disuelto no variaron estacionalmente, debido a que los máximos valores encontrados en las zonas más apartadas de la influencia oceánica, se mantienen por los aportes antropogénicos relativamente constantes a lo largo del tiempo (Chadwick et al., 2004). Esta situación es común en estuarios con un limitado intercambio de agua con el océano (Delgadillo-Hinojosa et al., 2008), y que tienen fuentes puntuales de contaminación asociadas con descargas industriales y domésticas, así como en estuarios en que el tráfico de embarcaciones y el dragado de sedimentos representan un aporte importante de Cu_d de origen antropogénico (Zheng et al., 2002; Delgadillo-Hinojosa et al., 2008; Neira et al., 2009)

Por su parte, el Fe_d y el Mn_d presentaron los rangos de concentración más amplios durante la campaña de primavera (9-629 nM y 0.6-27.1 nM, respectivamente), estos rangos disminuyeron más de un 90% en la campaña de otoño. En la Fig. 22 se muestra una comparación entre los niveles máximos y mínimos del Fe_d (a) y Mn_d (b) encontrados en este trabajo y en otros sistemas costeros. En los muestreos de primavera los intervalos de concentración de Fe_d y Mn_d fueron muy similares a los reportados en el Río Amarillo, sin embargo, en la campaña de otoño las concentraciones de Fe_d y Mn_d se encontraron en los rangos reportados en el Alto GC (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006; Segovia-Zavala et al., 2010). En contraste, las concentraciones de Fe_d y Mn_d en el DRC son bajas cuando se comparan con sistemas contaminados como la Laguna de Patos en Brasil. En esta gran laguna, la adición de Fe_d y Mn_d hacia la columna de agua aumenta debido a las condiciones reductoras del medio, causadas por el alto tiempo de residencia del agua y los aportes antropogénicos de materia orgánica desde la Ciudad de Porto Alegre (la quinta ciudad más grande en Brasil; (Windom et al., 1999) .

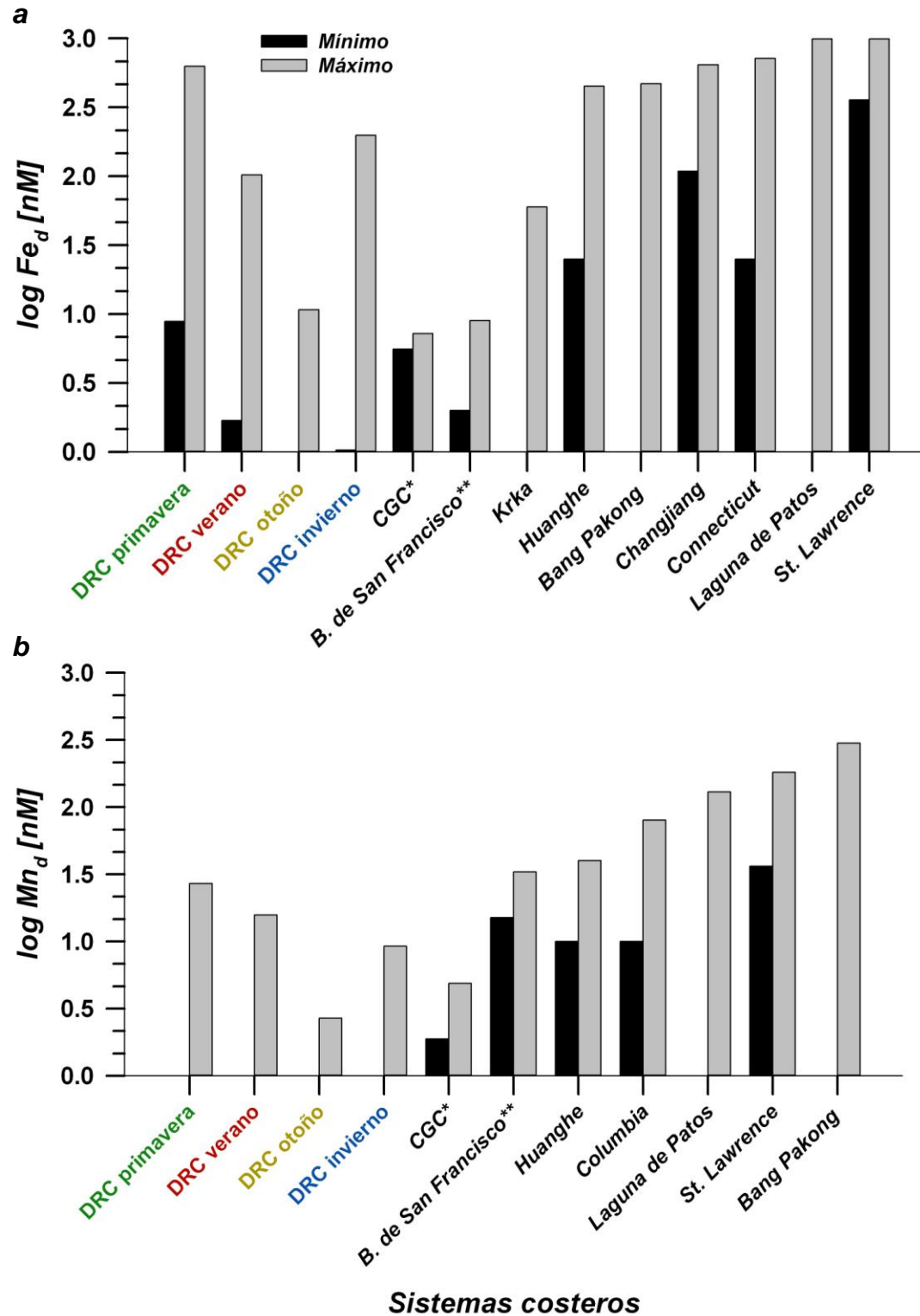


Figura 22.- Concentraciones mínimas y máximas de Fe_d (a) y Mn_d (b) medidas en primavera (verde), verano (rojo), otoño (amarillo) e invierno (azul) en el DRC

comparados con otros sistemas costeros en el mundo: Centro del Golfo de California (*Región de las Grandes Islas; superficie), México (Segovia-Zavala et al., 2009), Bahía de San Francisco (**pluma), Estados Unidos (Hurst y Bruland, 2008), Estuario Krka, Croacia (Elbaspoulichet et al., 1991), Río Huanghe, China (Zhang et al., 1994), Estuario Bang Pakong, Tailandia (Windom et al., 1988), Estuario Changjiang, China (Wang y Liu, 2003), Estuario Connecticut, Estados Unidos (Hong y Kester, 1985), Laguna de Patos, Brasil (Windom et al., 1999), Estuario St. Lawrence, Canadá (Bewers y Yeats, 1978) y Estuario del Río Columbia (Klinkhammer y McManus, 2001).

La biogeoquímica de los metales Fe y Mn ha sido muy estudiada en la zona costera, debido a que además de ser vehículos de transporte para varios elementos cuando se encuentran en forma de oxihidróxidos, también son considerados elementos bioesenciales que suelen limitar la productividad primaria (Ouddane et al., 1999). Estos metales son transportados por los ríos hacia los estuarios en las fases particulada y disuelta. Sin embargo, mientras el Fe viaja como óxido (III) en la fracción coloidal, una fracción muy importante del Mn viaja en su estado reducido (II). Ambos metales son removidos justo en la zona de confluencia de agua de dulce y agua de mar (que en la mayoría de los estuarios corresponde con la ZMT), por procesos de coagulación y oxidación (Fe_d y Mn_d , respectivamente), (Chester, 2000). En el DRC no existe este tipo de transporte asociado a la presencia de agua dulce ni las condiciones fisicoquímicas encontradas en estuarios positivos, siendo la intensa mezcla, elevada productividad y los altos tiempos de residencia del agua los procesos que podrían controlar la distribución de estos metales. La distribución de Fe_d y Mn_d en el delta fue diferente en cada campaña, donde los muestreos cálidos (en especial la campaña de primavera) presentaron máximos en el canal del RC y mínimos en estaciones oceánicas (Fig. 14: de c a f).

Los diagramas de mezcla mostraron que efectivamente el Cu_d , Fe_d y Mn_d se comportaron de manera no conservativa a lo largo del cuasi permanente gradiente hipersalino en el DRC (Fig. 17). Estos resultados aparentemente sugieren la adición de Cu_d , Fe_d y Mn_d en las campañas de primavera y verano principalmente en el canal del RC, mientras que en los muestreos de otoño e invierno la remoción de los metales disueltos Fe y Mn mantiene niveles bajos de estos elementos. En comparación con el Fe_d y Mn_d , el Cu_d fue el único metal que la mayoría de las estaciones de los 4 muestreos se adicionó a la columna de agua, alcanzando las máximas adiciones (ΔCu_d) en las estaciones del canal del RC de hasta 16.8 ± 4.7 nM en verano (puntos verdes en la Fig. 17b). Mientras que el Fe_d y Mn_d presentaron comportamientos

no conservativos mixtos con adiciones y remociones a lo largo del gradiente hipersalino en el mismo periodo (Fig. 17).

Debido a que el DRC actualmente es un estuario negativo, con salinidades que incrementan desde el océano hacia el estuario alto, para calcular la línea teórica de mezcla se consideró solamente un miembro terminal. Por ejemplo, niveles bajos de Cu_d (de 2.0 a 7.6 nM) en salinidades oceánicas (~36), incrementan su concentración teórica a medida que la salinidad aumenta producto de la evaporación (ecuaciones 1 y 2). Así, durante la campaña de verano, en la estación 12 se registró una concentración Cu_d de 32.0 nM, y si se considerara que el Cu_d se distribuye conservativamente a lo largo del gradiente de salinidad, la salinidad de esta estación debería ser de 154, lo cual contrasta con la salinidad de 41.0 que se midió. Este resultado implicaría que existiera una diferencia en salinidad de 79 entre el océano y el canal del RC y un tiempo de residencia de hasta 600 días en la zona, lo cual no ocurre. La Fig. 17 muestra que a pesar de que el DRC aparentemente no recibe agua dulce rica en Cu_d , Fe_d y Mn_d , existen procesos de adición de estos metales hacia la columna de agua. Por lo tanto, a continuación se presentan las magnitudes y los posibles procesos involucrados en el control de los F_{Med} de estos elementos.

7.4.1 Flujos no conservativos de metales disueltos en el DRC

Los F_{Cu_d} en el canal del RC, varían entre $1.54 \pm 0.35 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en primavera y $0.41 \pm 0.12 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en otoño, y cuando se comparan con los F_{Cu_d} de diferentes estuarios del mundo se observa que son de la misma magnitud (Tabla VI). En Primavera por ejemplo, se estimó un flujo de $1.54 \pm 0.35 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ de Cu_d en el DRC, muy parecido al rango de flujos bentónicos de la Bahía de Thau (Francia) y de la Bahía de Galveston (EUA)

Tabla VI.- Flujos no conservativos (F_{Med}) de Cu_d en el DRC y flujos de Cu_d reportados en otros estuarios. *Resuspensión por arrastres de camarón

Fuente	Cita	Estuario	Cu_d $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$
F_{Med}	Este trabajo (primavera 2009)	DRC (Río) México	1.54 ± 0.35
F_{Med}	(verano 2009)	DRC (Río) México	0.85 ± 0.24
F_{Med}	(otoño 2009)	DRC (Río) México	0.41 ± 0.12
F_{Med}	(invierno 2010)	DRC (Río) México	0.65 ± 0.33
Flujo bentónicos	Ciceri et al. (1992)	Bahía de Ansedonia, Italia	3.02
*Flujos bentónicos	Warnken et al. (2003)	Bahía Galveston, Estados Unidos	1.5 ± 1.0
Flujos bentónicos	Berelson et al. (2003)	Bahía Monterey, Estados Unidos	1.5 ± 0.1
Flujos bentónicos	Point et al. (2007)	Laguna Thau, Francia	2.1 ± 21.2
Flujos bentónicos	Turetta et al. (2005)	Laguna de Venecia, Italia	0.07-0.12

(Tabla VI). Por su parte, los F_{Med} de Fe_d y Mn_d llegaron a ser de $27 \pm 32 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y $1.9 \pm 1.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente en el canal del RC en primavera (Tabla V). La magnitud de los flujos no conservativos de Fe_d fue elevada en contraste con flujos bentónicos de este elemento, ya sea en sistemas contaminados o estuarios con una extensa cobertura de marisma (Laguna de Venecia en Italia y el Estuario Tagus en Portugal, respectivamente) (Ver Tabla VII). Por otro lado, los F_{Mnd} fueron menores que los reportados en sistemas costeros, donde por lo general se alcanzan flujos bentónicos en ambas direcciones del orden de los $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

El hecho de que los mayores F_{Med} de adición se encontraron en las campañas cálidas y en particular en las estaciones del canal del RC sugiere la ocurrencia de procesos variables en tiempo y espacio que controlan la adición de dichos elementos. Por lo que, con la finalidad identificar los procesos que adicionan o remueven metales traza hacia la columna de agua, a continuación serán discutidas tres rutas principales involucradas en el control de la biogeoquímica de estos metales disueltos: 1) Aportes del RC y CSC, 2) Efecto de la resuspensión por marea y 3) Procesos biológicos y condiciones redox.

7.4.1.1 Aportes de metales disueltos del Río Colorado y de la Ciénega de Santa Clara al DRC

Las concentraciones promedio máximas de metales disueltos en el canal del RC fueron de $25.24 \pm 4.72 \text{ nM}$ (verano), $202.30 \pm 222.36 \text{ nM}$ (primavera) y $14.82 \pm 8.28 \text{ nM}$ (primavera) para Cu_d , Fe_d y Mn_d , respectivamente. Estas concentraciones fueron menores a las reportadas en ríos contaminados por descargas domésticas e industriales como los ríos Mersey, Clyde y Támesis en Reino Unido, cuyos niveles de Cu_d oscilan entre 69-139 nM, de Mn_d entre 116-3600 nM y de Fe_d de 561 nM (Neal et al., 2000; Turner y Mawji, 2005).

Tabla VII.- Flujos no conservativos (F_{Med}) de Fe_d y Mn_d en el DRC y en otros estuarios. *Resuspensión por arrastres de camarón. **Sedimento cubierto por marismas

Fuente	Cita	Estuario	Fe_d $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Mn_d $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$
F_{Med}	Este trabajo (primavera 2009)	DRC (Río) México	27 ± 32	1.9 ± 1.2
F_{Med}	(verano 2009)	DRC (Río) México	1.34 ± 0.43	0.52 ± 0.26
F_{Med}	(otoño 2009)	DRC (Río) México	0.09 ± 0.25	-0.07 ± 0.03
F_{Med}	(invierno 2010)	DRC (Río) México	4.2 ± 7.3	0.10 ± 0.20
**Flujos bentónicos	Santos- Echeandía et al. (2010)	Estuario Tagus, Portugal	De 0.1 a 0.5	De 4.8 a 0.29
Flujos bentónicos	Turetta et al. (2005)	Laguna de Venecia, Italia	De -0.8 a -1.5	De 4.4 a 2.9
Flujos bentónicos	Point et al. (2007)	Laguna Thau, Francia	-----	246 ± 165
Flujo bentónicos	Ciceri et al. (1992)	Bahía de Ansedonia, Italia	9.0	240
*Flujos bentónicos	Warnken et al. (2003)	Bahía Galveston, Estados Unidos	-----	190 ± 200

Sin embargo, las concentraciones de metales disueltos en el canal del RC son altas comparadas con las encontradas en estaciones más oceánicas (Fig. 16).

De esta manera, para poder descartar la presencia de aportes de metales disueltos desde el RC hacia el DRC se calculó la concentración de Cu_d que debería tener el RC para sostener los flujos no conservativos de adición encontrados en el canal del RC en verano. Los cálculos se hicieron con el Cu_d debido a que fue el único metal traza que presentó un claro gradiente en las cuatro campañas, con máximos en el canal del RC que disminuyen gradualmente hacia estaciones más oceánicas. Además, cabe destacar que estos cálculos se realizaron bajo el supuesto de que la salinidad no va a cambiar si se consideran pequeños flujos de agua dulce desde el RC hacia el canal del RC, manteniéndose condiciones hipersalinas en las cuatro campañas (Figs. 5 y 6: e-f).

Antes de la construcción de los represamientos, el RC tenía un flujo promedio anual de $17\,000 \times 10^6 \text{ m}^3$, medido a 1 067 Km río arriba del DRC en Lees Ferry Arizona (Meko et al., 1995). El tratado de aguas entre Estados Unidos y México de 1944 establece como cuota un flujo desde el RC hacia México de $1\,658 \times 10^6 \text{ m}^3$ cada año. El agua que llega a México a la zona deltaica es destinada principalmente a la agricultura, agotando la cuota antes de mezclarse con el agua de Alto GC en la zona estuarina (Cohen y Henges-Jeck, 2001). Para poder descartar los posibles aportes de Cu_d del RC hacia el delta, se determinó la concentración que debería tener el agua del RC para sostener un F_{Cu_d} de $1.54 \pm 0.35 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (campaña de verano) considerando dos escenarios de flujo del RC medido después de pasar por la Presa Morelos (Nagler et al., 2007) en el valle de Mexicali: 1) años con un flujo muy reducido de $2.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y 2) Años con un flujo de agua de $200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Si consideramos el primer escenario, sería necesario que el agua del RC que llegara al delta tuviera concentraciones de Cu_d en el rango de 161 a 256 nM.

En el caso 2, cuando existen eventos de inundación, la concentración de Cu_d en el agua del RC debería fluctuar entre 2 y 3 nM. El primer escenario es el más probable para la época en que se llevo a cabo este trabajo. A pesar de que niveles de Cu_d de 157 nM se han registrado en las aguas del Río Gila, uno de los principales afluentes del RC (McCarty et al., 2002), la mayor parte del agua dulce que atraviesa la presa Morelos se agota en los canales de riego a lo largo del Valle de Mexicali, antes de llegar a la zona estuarina. Por lo que estos F_{Med} de adición de Cu_d en el canal del RC podrían ser el resultado de procesos ajenos al aporte del RC hacia el delta.

Por otro lado, parte de las descargas de agua provenientes del distrito agrícola Welton y Mohawk en Arizona son liberadas a la CSC, donde se han reportado altas concentraciones de Se y pesticidas (Garcia-Hernandez et al., 2001). En la Fig. 23 se presentan cuatro composiciones de imágenes en color verdadero tomadas por el sensor Thematic Mapper a bordo del satélite Landsat 7. Dado que el satélite tiene una periodicidad de 16 días y en algunos muestreos la cobertura nubosa es casi del 100%, se escogieron las fechas más cercanas a cada campaña. Claramente la inundación de la CSC ocurrió de manera estacional, alcanzando el nivel máximo en la campaña de invierno y disminuyendo hasta en un 50% en primavera (Fig. 23). En los momentos de máxima inundación, la CSC podría tener alguna influencia en la concentración de los metales disueltos en el DRC. Sin embargo no se encontraron asociaciones entre la variación estacional de la concentración promedio de los metales disueltos (Fig. 9: b, d y f) con las variaciones en el proceso de inundación de la CSC. Por lo tanto, en este estudio no se encontraron suficientes evidencias que indiquen que los flujos superficiales del RC o la CSC controlen los F_{Med} en el canal del RC.

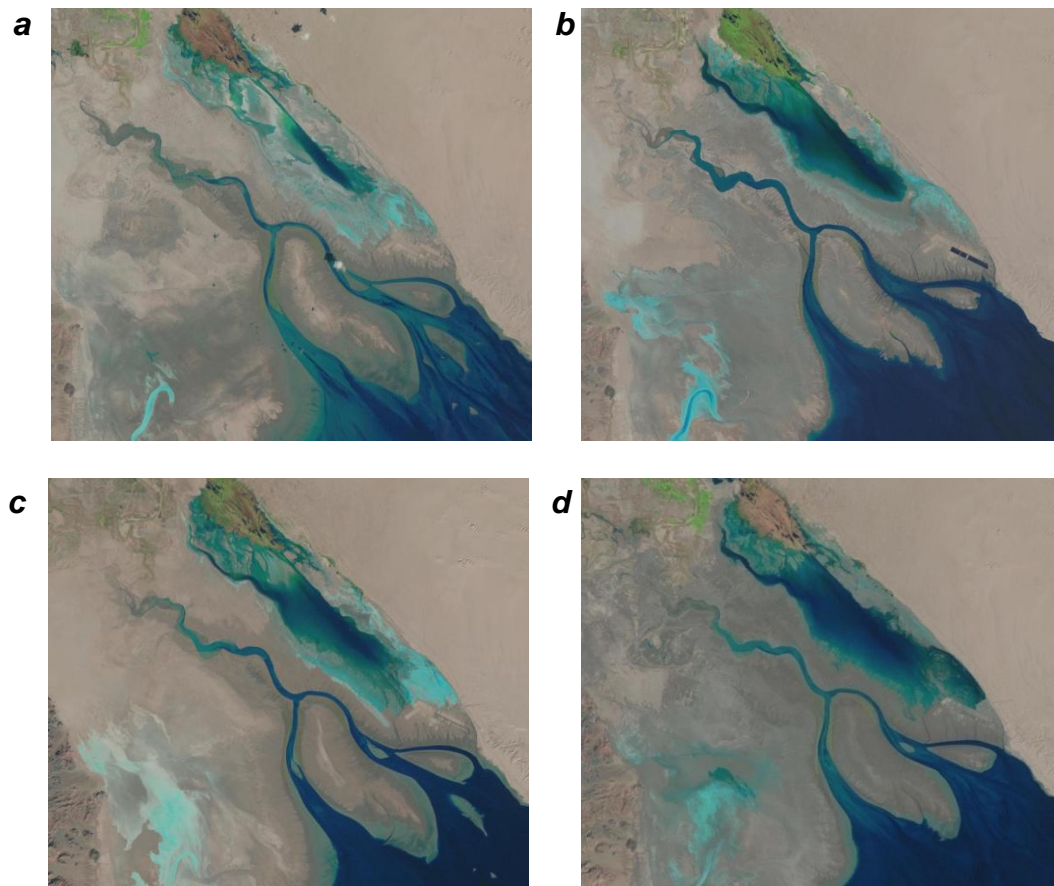


Figura 23.- Composición en color verdadero de imágenes de satélite Landsat 7 (Sensor Thematic Mapper) correspondientes a las cuatro campañas de muestreo: (a) Primavera (11 de abril del 2009), (b) verano (17 de agosto del 2009), (c) otoño (21 de noviembre del 2009) e (d) invierno (13 de marzo del 2010). Note como cambia el llenado de la Ciénega de Santa Clara durante los cuatro muestreos, el máximo llenado ocurrió en invierno y el mínimo en primavera.

Sin embargo, existe la posibilidad de la presencia de flujos de agua subterránea hacia el canal del RC, en donde se presentaron altas concentraciones de Si (Santa-Ríos, 2012) y COD (datos no publicados Camacho-Ibar 2009). Estas variables han sido comúnmente utilizadas como indicadores indirectos de los flujos de aguas subterráneas (Knee y Paytan, 2011). Además, estudios previos en el delta han propuesto este tipo de flujos para explicar las altas concentraciones de nutrientes en el canal del RC (Hernández-Ayón et al., 1993; Carriquiry et al., 2011). A pesar de ello, estos autores mencionan que dichos flujos no son constantes y dependen de procesos de resuspensión por marea.

7.4.1.2 Efecto de la resuspensión por marea sobre la adición/remoción de metales disueltos en el DRC

En estuarios macromareales del mundo las zonas de máxima turbidez (ZMT) son sitios de gran reactividad biogeoquímica, cuya ubicación depende del lugar donde converge el agua del río y el agua del mar (Chester, 2000). Sin embargo, en el DRC la ZMT se encuentra en el estuario alto y, a diferencia de los estuarios positivos, se origina principalmente por las fluctuaciones en el nivel del mar y la batimetría del estuario. Como se discutió previamente, en el DRC los procesos de resuspensión por marea mantienen concentraciones elevadas de material arcilloso, alcanzando las mayores concentraciones de MPS durante las mareas más vivas de verano en contraste con las menores alturas de marea en otoño (Fig. 8). Excluyendo cualquier aporte externo, existen evidencias reportadas que sugieren la ocurrencia de fuentes internas de nutrientes en la zona deltaica, las cuales se encuentran muy relacionadas con eventos de alta turbidez y cuya magnitud es variable durante los ciclos de marea (Hernández-Ayón et al., 1993; Carriquiry et al., 2011). A pesar de que no era uno de los objetivos de este trabajo determinar la relación entre las fluctuaciones de la marea y la concentración de Me_d durante el flujo y reflujos

mareal, se encontró que los mayores niveles de Cu_d y MPS correspondieron con las campañas de mayor altura de marea, mientras que las menores concentraciones de Cu_d y MPS se presentaron en los muestreos con las menores alturas de marea (Fig. 24: a y b). Por lo que la concentración de partículas aparentemente representa una medida indirecta de los procesos de resuspensión por marea, consistentes con las variaciones estacionales de la concentración de Cu_d . Sin embargo, las concentraciones promedio de Fe_d y Mn_d con respecto al MPS, no siguieron este mismo comportamiento.

Carriquiry et al. (2011) estudiaron la variación temporal de la salinidad, del MPS y de los nutrientes en una estación en el DRC durante un periodo de quince días y propusieron la ocurrencia de tres eventos durante el flujo y reflujos de la marea: 1) evento erosivo de resuspensión de MPS que ocurre durante el reflujos mareal, 2) dilución del MPS por el aporte de agua desde el Alto GC al subir la marea y 3) sedimentación del MPS justo en la cresta del flujo mareal. A pesar de que la mayoría de los muestreos en el presente estudio se presentaron durante condiciones de marea alta, y muy probablemente teníamos eventos en que el MPS se encontraba en la fase de sedimentación (Fig. 2), probablemente los mecanismos propuestos por Carriquiry et al. (2011) también modulan los niveles de MPS y Cu_d estacionalmente, es decir, las corrientes de marea serán más intensas a medida que la amplitud de la marea sea mayor, incrementando el Cu_d y MPS en la columna de agua durante las mareas más vivas a diferencia de mareas menos intensas (Fig. 24). Estos mismos autores señalan que durante los eventos de resuspensión por marea, además de aumentar el MPS, también se incrementa la concentración de nutrientes inorgánicos disueltos como resultado de procesos de resuspensión de sedimento y de agua intersticial (o subterránea) rica en nutrientes hacia la columna de agua.

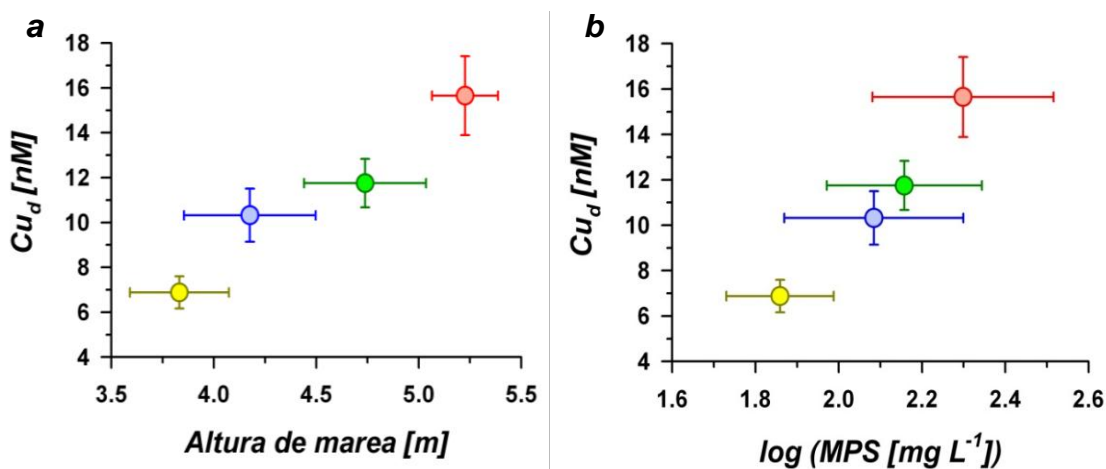


Figura 24.- Relación entre el promedio estacional de la concentración de Cu_d y el logaritmo de la concentración de partículas en suspensión ($\log MPS$) (a) así como del Cu_d y la altura de marea (b). Las líneas verticales y horizontales representan el error estándar asociado a cada variable. Verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno).

Además, en este estudio se encontró una buena relación entre la concentración de Cu_d y el logaritmo del MPS, así como el Cu_d con la concentración de silicatos (Fig. 25 a-b). En verano, el logaritmo del MPS y los silicatos explican un 64% y 77% de la variabilidad del Cu_d , respectivamente. Estos resultados sugieren que la resuspensión por marea (corrientes de marea y olas de marea) de partículas, que implica la liberación de agua intersticial (o subterránea) rica en metales, adiciona Cu_d hacia la columna de agua del DRC. Sin embargo, también deben considerarse las interacciones metal partícula-metal disuelto. Por ejemplo, como resultado de las condiciones de alta concentración de MPS prevaecientes, la proporción de Cu, Fe y Mn entre la fase disuelta y la particulada fue muy contrastante, con las máximas concentraciones de Cu_d (32.0 nM), Fe_d (629 nM) y Mn_d (27.1 nM) representando solamente el 2, 4 y 0.04% de la concentración de cada metal, respectivamente en la fase particulada por litro de agua. Por esta razón, las interacciones entre los metales particulados y disueltos, serán discutidas utilizando herramientas biogeoquímicas que contemplen dicha interacción.

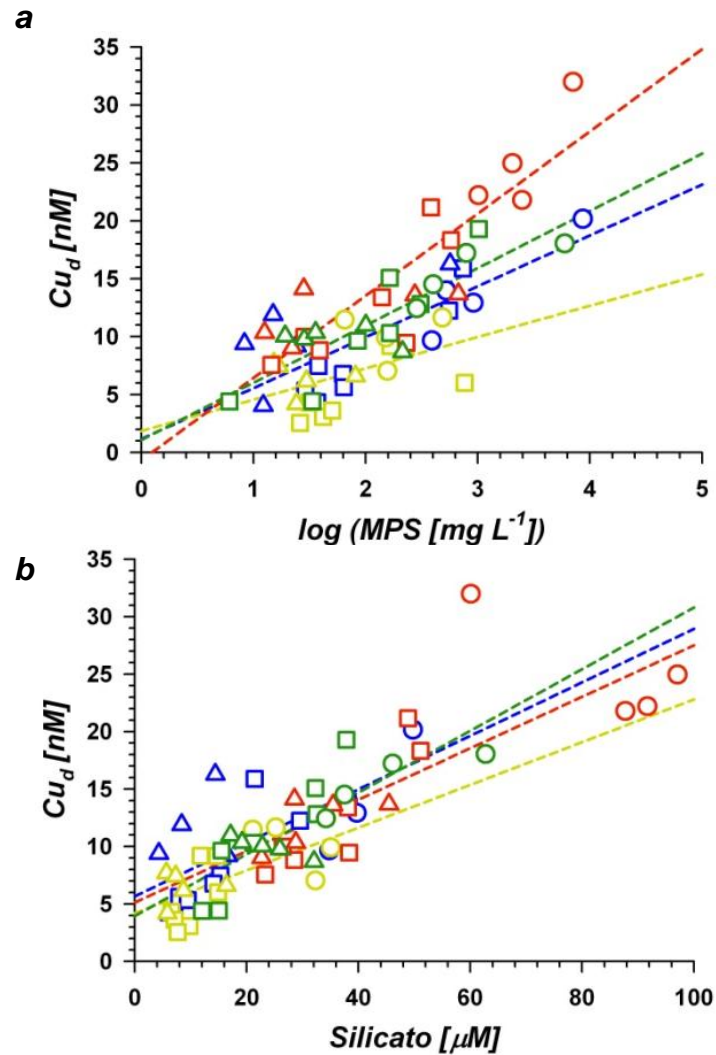


Figura 25.- Relación entre la concentración de Cu_d y el logaritmo de la concentración de partículas en suspensión ($\log MPS$) (a), así como del Cu_d y el Silicato (b). Símbolos: canal del Río Colorado (○), canal Sonora (□) y canal Baja California (△); verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno). Datos de silicato tomados de Santa-Ríos (2012).

7.4.1.3 Interacciones entre los metales disueltos y las partículas.

A diferencia del Fe_p y el Mn_p , la concentración de Cu_p por cada gramo del MPS se mantuvo constante durante todos los muestreos, probablemente debido a que la mayor parte de su composición se encuentra en la fracción refractaria y solamente un 27% se encuentra en la fracción lábil (Castro-Castro, 1999). Sin embargo, si el Cu_p es normalizado con la cantidad de partículas en cada litro de agua, su concentración adopta la variación espacial y temporal del MPS alcanzando una concentración promedio de 1081 ± 802 nM en canal del RC en verano. De esta manera, la suma del Cu_d y el Cu_p (por litro de agua) constituye la concentración de Cu_T . Como se puede apreciar en la Fig. 26, en la zona alta y media del estuario (30 Km desde la estación 12 hacia el sur), el porcentaje del Cu_p fue la fracción dominante, sin embargo en los siguientes 40 Km el Cu_d aumentó hasta constituir cerca del 80% del Cu_T en estaciones oceánicas. De esta manera, en el canal del RC el Cu_p puede ser una fuente potencial de Cu_d . Por lo que, para alcanzar la adición promedio de 16.8 nM de Cu_d encontrada en verano, solamente sería necesario que por medio de disolución o desadsorción el 4% de la mínima concentración de Cu_p (por litro de agua) encontrada en el canal del RC (417 nM en E11) pasara a la fase disuelta. Por otro lado, el Fe y Mn en su fase particulada por litro de agua, representan más del 90% del metal total en todo el estuario durante las cuatro campañas (Fig. no mostrada).

Para poder identificar de manera más clara los procesos involucrados en la adición de Me_d fue necesario calcular el K_d (ecuación 17), herramienta que contempla las interacciones metal partícula-metal disuelto. El K_d ha sido una herramienta muy utilizada en estudios enfocados en conocer el papel de las partículas como sumideros de contaminantes marinos (Turner, 1996).

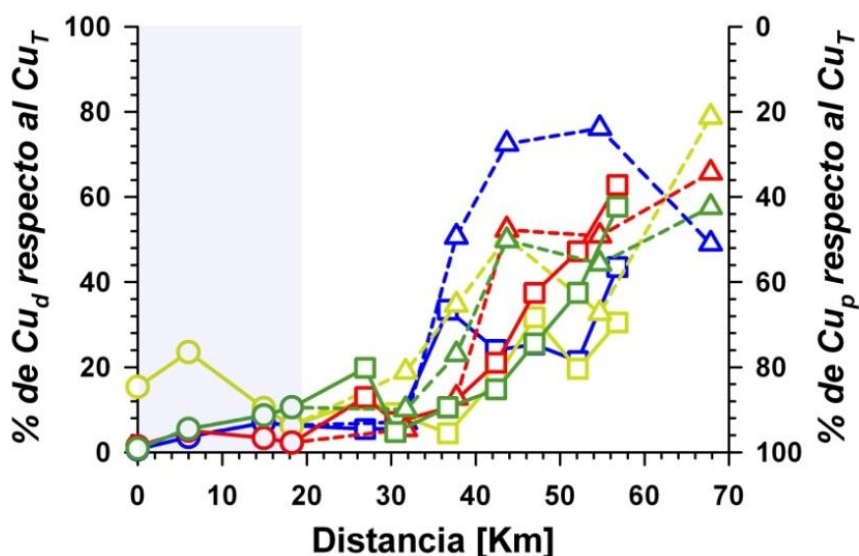


Figura 26.- Variación espacial y temporal del porcentaje de Cu_p y Cu_d con respecto al metal total contenido en un litro de agua de mar (Cu_d (nM) + Cu_p (nM) = 100%). La distancia en el eje x es con relación a la E12 (0 Km) en el canal del Río Colorado (sombreado) y en dirección de la estación más oceánica E17 (70 Km). Las estaciones se separaron en tres zonas: canal del Río Colorado (O), canal Sonora (□) y canal Baja California (△). Verde (primavera), rojo (verano), amarillo (otoño) y azul (invierno).

La relación entre el logaritmo del coeficiente de partición de los Me_d y el logaritmo de la concentración de MPS a lo largo del DRC se presenta en la Fig. 27. En todos los muestreos el logaritmo del K_d del Cu o $\log K_d$ del Cu, disminuyó conforme aumentó la concentración de partículas, sugiriendo que la desadsorción del Cu desde las partículas en las zonas de alta turbidez pudiera estar incrementando la concentración de este metal en la fase disuelta (Fig. 27a). Por su parte, el $\log K_d$ del Mn siguió la distribución de desadsorción del Cu en las campañas de primavera y verano (Fig. 27c). La campaña de invierno fue el único muestreo donde el $\log K_d$ del Fe sigue un patrón claro de desadsorción, mientras que el $\log K_d$ del Mn incrementa a medida que lo hace el \log MPS, describiendo un comportamiento típico de adsorción/precipitación (Fig. 27: b y c).

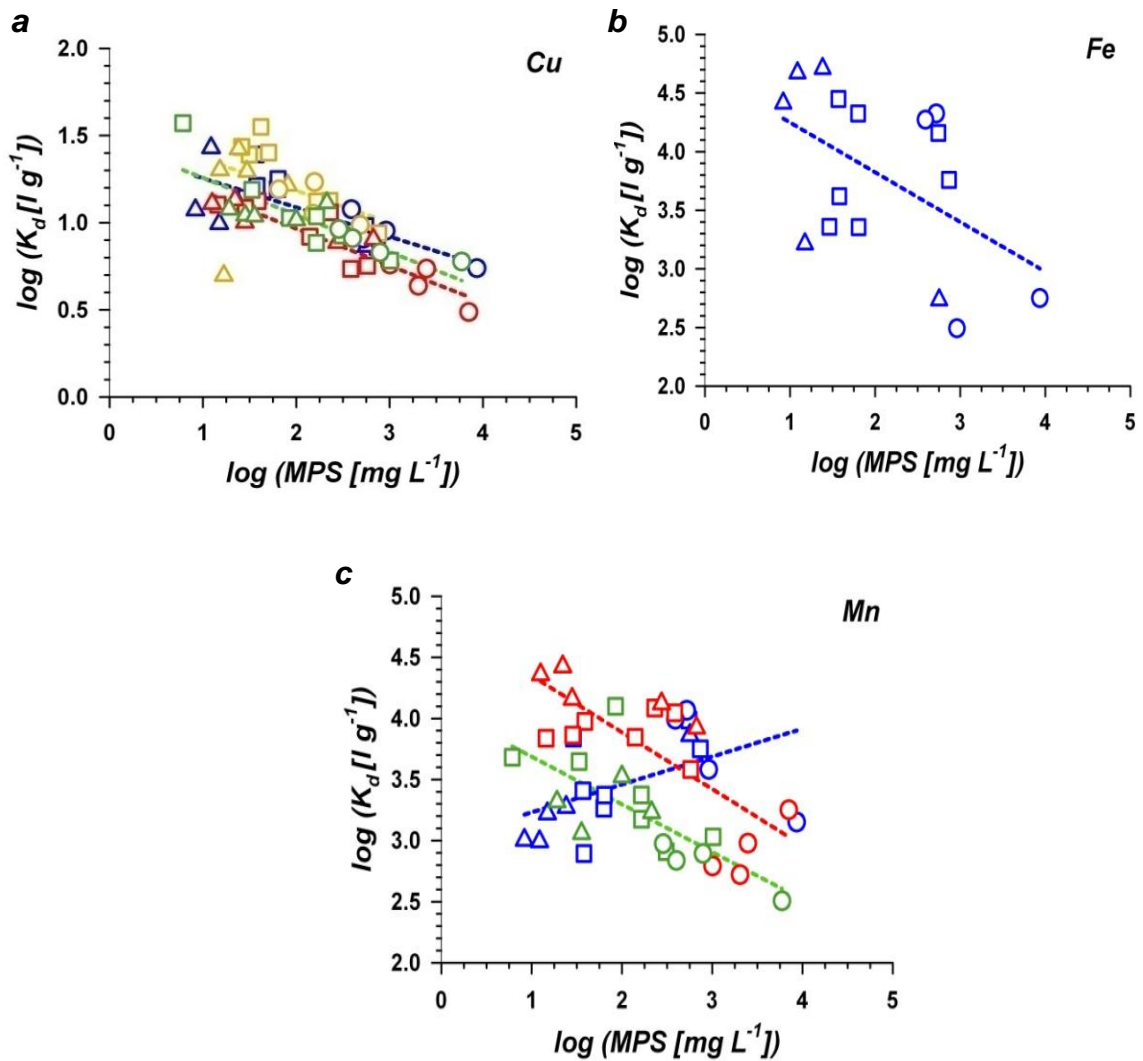


Figura 27.- Relación entre el logaritmo del coeficiente de partición ($\log K_d$) de los metales Cu (a), Fe (b) y Mn (c) y el logaritmo del MPS ($\log \text{MPS}$). Símbolos: canal del Río Colorado (\circ), canal Sonora (\square) y canal Baja California (\triangle); primavera (verde), verano (rojo), Otoño (amarillo) e invierno (azul). $\log K_{d\text{Cu}}$ VS $\log \text{MPS}$ (a): Primavera $n=16$, $r=-0.83$ y $p<0.001$; verano $n=16$, $r=-0.92$ y $p<0.001$; otoño $n=16$, $r=-0.43$ y $p=0.09$; invierno $n=16$, $r=-0.75$ y $p<0.001$. $\log K_{d\text{Fe}}$ VS $\log \text{MPS}$ (b): Invierno $n=16$, $r=-0.50$ y $p=0.05$. $\log K_{d\text{Mn}}$ VS $\log \text{MPS}$ (c): Primavera $n=15$, $r=-0.72$ y $p=0.002$; verano $n=16$, $r=-0.75$ y $p<0.001$; invierno, $n=16$, $r=0.50$ y $p=0.05$.

Con excepción del Mn en invierno, la disminución del $\log K_d$ conforme incrementa la concentración del log MPS mostrado en la Fig 27., es contrario a lo esperado, ya que varios estudios en el laboratorio han demostrado que a medida que se incrementan la concentración de MPS aumenta el $\log K_d$, indicando que debido a la asociación con las partículas (a pH del agua de mar tienen carga negativa), los metales son removidos de la solución en la ZMT. Así, la conducta del K_d de los metales (principalmente para el Cu) en el DRC, podría deberse al efecto de la concentración de partículas (O'Connor y Connolly, 1980). Este término se ha empleado para poder explicar el aumento de metales disueltos en zonas donde existe una gran cantidad de MPS. A partir de los resultados de experimentos controlados, se ha encontrado que a medida que se incrementa el MPS también lo hacen los coloides metálicos, los cuales poseen un gran número de sitios superficiales de complejación por unidad de masa en comparación al MPS. Los coloides son micropartículas y macromoléculas con un rango de tamaño entre 1 y 450 nm que pasan a menudo a través de los filtros de 0.45 μm empleados tradicionalmente para separar la fase disuelta de la particulada (Stolpe et al., 2010), y generalmente se presentan formando complejos con la materia orgánica, incrementando de esta manera la concentración del metal disuelto con respecto a la fase particulada (Benoit y Rozan, 1999). Los datos de la campaña de otoño muestran la existencia de una relación positiva entre el Cu_d y el COD (Fig. 28). Considerando que en algunos sistemas hipersalinos como la Bahía de San Diego y la Laguna de Venecia, se ha reportado que entre el 24 y el 48% de la concentración de Cu_d se encuentra como coloides complejados orgánicamente (Dai et al., 2000; Blake et al., 2004), es probable que la fracción coloidal del Cu_d sea importante en el DRC. En este estudio se utilizaron filtros de policarbonato de 0.45 μm de luz de malla para separar el MPS de la fase disuelta, por lo que es muy probable que la concentración de metales en la fase disuelta de las muestras del canal del RC sean la sumatoria de la fracción

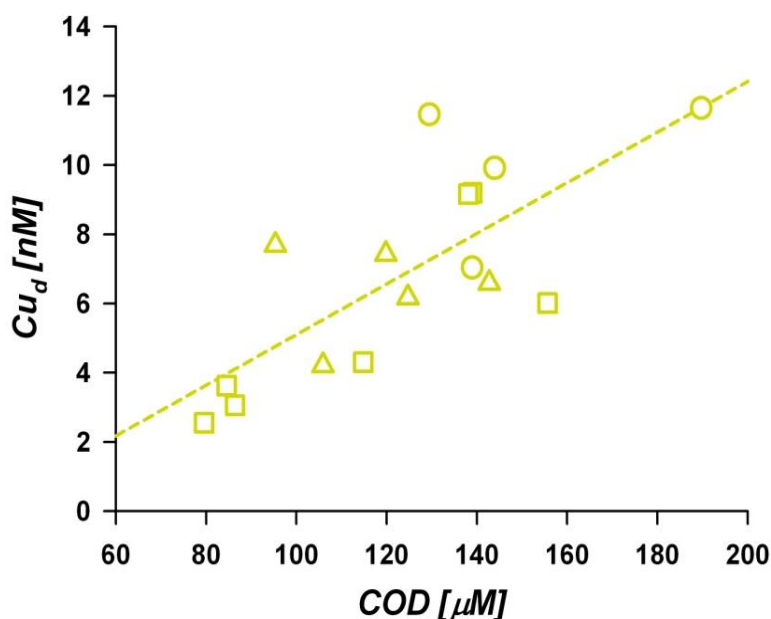


Figura 28.- Relación entre la concentración de Cu_d y el carbono orgánico disuelto (COD) en el muestreo de otoño. ($n=16$, $r=0.75$ $p<0.001$). Símbolos: canal del Río Colorado (O), canal Sonora (□) y canal Baja California (Δ).

coloidal en una alta proporción y la fracción verdaderamente disuelta. Por lo que los coloides podrían jugar un papel muy importante en el transporte y reciclamiento de elementos como el Cu (Honeyman y Santschi, 1989). Evidencia de esto, son las magnitudes de los $\log K_d$ s de los metales; mientras que los $\log K_d$ s del Fe y Mn se encuentran en el mismo orden de magnitud del los $\log K_d$ s reportados para otros estuarios en el mundo, el rango de los $\log K_d$ del Cu en el DRC ($0.5-1.5 \text{ l g}^{-1}$) es muy pequeño en comparación a los $\log K_d$ s reportados en grandes ríos como el Changjiang, Mississippi y el Nilo (entre 4.3 y 4.3 l g^{-1}) (Trefry et al., 1986; Abdel-Moati, 1990; Huang y Zhang, 1994), implicando un incremento de la concentración de Cu “disuelto” con respecto a la concentración del Cu particulado.

Aparentemente los procesos de desadsorción o el transporte en la fracción coloidal en las aguas del DRC son responsables de las altas

concentraciones de Cu_d encontradas en este estudio, mientras que el Fe_d y Mn_d a pesar de también estar relacionados con estos procesos, la adición y remoción mixta de dichos elementos parece estar controlada por procesos biológicos y por las condiciones redox del agua.

Por lo tanto, a pesar del nulo aporte de RC hacia el delta, la adición de Cu_d encontrada en el presente trabajo aparentemente es mantenida por el flujo y reflujo mareal, que en mareas muy vivas las intensas corrientes y olas de marea van a generar altas concentraciones de MPS, coloides y la liberación de agua intersticial (o subterránea), donde cada uno de estos reservorios ricos en metales adicionan Cu hacia la columna de agua. La contribución de cada proceso es hasta ahora desconocida, por lo que se plantea la necesidad de estudios más específicos que involucren especiación del Cu_d y experimentos de cuantificación de flujos que consideren sedimentos, partículas y agua intersticial.

7.4.1.4 Efecto de procesos biológicos y condiciones redox en la adición/remoción de metales disueltos

Diariamente se inundan grandes extensiones de marismas que cubren los bordes, islas y pequeños canales de la región deltaica. En varios trabajos se ha demostrado la transferencia de metales traza hacia ambientes marinos a través del detritus generado por las plantas de las marismas (Cacador et al., 2009). Además, otros estudios han mostrado que las marismas sujetas a eventos de inundación pueden actuar como fuente de metales disueltos del sedimento hacia la columna de agua (Santos-Echeandía et al., 2010). En el DRC, la especie de mayor abundancia es *Distichlis palmen* cuyo nombre común en Cucapá es nipa. La nipa es la única especie endémica de la región y sus granos han sido cosechados por los Cucapás con fines alimenticios (Felger, 2000). Estas praderas de halófitas, con una producción de biomasa de

$2.36 \text{ kg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ (Pearlstein et al., 2012), están sujetas a un gran estrés osmótico, por lo que podrían contribuir adicionando COD y metales disueltos cuando son inundadas por el agua del Alto GC. Por ejemplo, Santos-Echeandía et al. (2010) estudiaron el efecto de las marismas sobre la adición de metales a la columna de agua del estuario Tagus (Portugal), encontrando que durante los primeros minutos de inundación, la concentración de metales como el Cu_d , Fe_d y Mn_d disminuye en el agua intersticial, aumentando abruptamente su concentración en el agua que inunda la pradera debido a procesos difusivos desde el sedimento hacia la columna de agua. Estos autores concluyeron que la magnitud de estos flujos depende de la especie de marisma que domina la zona, ya que la forma y tamaño de la raíz (variable entre cada especie) permite o evita estos flujos difusivos. Por lo tanto, de igual manera que la adición permanente del Cu_d a la columna de agua dentro del DRC responde aparentemente a eventos de resuspensión por marea (liberación de agua intersticial, partículas y coloides ricos en metales), existe la posibilidad de que la magnitud de dichos eventos se relacione con fluctuaciones en la cobertura de inundación sobre estas praderas de marismas, donde las mareas vivas de verano podrían contribuir adicionando Cu_d y otros metales hacia la columna de agua.

Por otro lado, los niveles de los metales Fe y Mn en la fase disuelta, son notablemente mayores en la campaña de primavera con respecto a los otros muestreos (Fig. 9: d y f). Para poder identificar los procesos que catalizan dicha adición, se examinó el comportamiento espacial y temporal de la temperatura, salinidad, MPS, y clorofila "a" (Fig. 4). En particular, la variación estacional de las concentraciones de clorofila "a" se asemeja mucho a la descrita por estos dos metales, donde en la campaña de primavera las concentraciones de clorofila "a" fueron muy altas ($7.8 \pm 7.8 \text{ mg m}^{-3}$) en comparación a las otras campañas (Fig. 4e). Así, un incremento de la biomasa fitoplanctónica en la columna de agua del DRC podría sugerir la existencia de un aumento del flujo

de material orgánico hacia el sedimento. Altos niveles de materia orgánica y condiciones subóxicas en el sedimento, favorecen que los óxidos de Fe y Mn sean utilizados como aceptores de electrones por microorganismos heterotróficos en los procesos de remineralización de la materia orgánica y, como consecuencia, producirse un incremento de las concentraciones de estos elementos en la fase disuelta (Libes, 1992). En el DRC a pesar de que esta secuencia de procesos no es inmediata, los altos τ calculados sugieren que el agua permanece el tiempo suficiente para lograr dichas adiciones (Fig. 18).

En el presente estudio no se tienen datos de la concentración de oxígeno disuelto, solamente Martínez-Rojas-Reinoso (1990) reporta niveles altos de oxígeno con saturaciones de hasta 120 % en el DRC, por lo que la adición de Fe_d y Mn_d por limitación de oxígeno no podría esperarse. Sin embargo, estos procesos de adición son posibles y se ha sugerido que incluso podrían ocurrir en el interior de las mismas partículas en suspensión (Klinkhammer y McManus (2001). Camacho-Ibar et al. (2003) reportaron bajas concentraciones de carbono orgánico en sedimentos de procedencia deltaica en las cuencas del Alto GC comparados con otros sistemas productivos y propusieron que los procesos de degradación de la materia orgánica en la columna de agua del Alto GC deben ser muy efectivos. Del mismo modo, es posible que antes de llegar al sedimento, las partículas ricas en carbono orgánico del altamente productivo DRC (Santamaria-del-Angel et al., 1996; Millan-Nunez et al., 1999), generen en el interior de sus agregados micro condiciones subóxicas, lo que aumentaría la limitación de oxígeno en el centro de la partícula (Klinkhammer y McManus, 2001), promoviendo finalmente la adición de Fe_d y Mn_d a la columna de agua sin ser necesarias condiciones limitantes de oxígeno en los sedimentos o en la columna de agua misma. De igual forma, considerando que las concentraciones de clorofila "a" en la mayoría de los muestreos fueron mayores a 2 mg m^{-3} , estos procesos de micro limitación de O_2 podrían explicar el comportamiento no conservativo alternado

entre el Fe_d y Mn_d (se remueve Fe_d y se adiciona Mn_d) en los muestreos de otoño e invierno (Fig. 17), sabiendo que por ejemplo ante limitaciones de O_2 en el agua intersticial la oxidación del Fe (II) por el Mn (IV) es un proceso común (Canfield et al., 1993).

La identificación de claros patrones de distribución estuarina del Fe_d y Mn_d en el DRC no fue evidente. La química de estos metales es compleja, por un lado el Mn_d es uno de los elementos más reactivos y móviles, afectado por los cambios en el estado de oxidación en respuesta de la química redox del agua estuarina, mientras que el Fe_d , además de también ser muy sensible a las condiciones redox, se encuentra fuertemente relacionado con la acción de micro-organismos, siendo su biodisponibilidad controlada por su especiación química y procesos biológicos (Ouddane et al., 1999). Por lo tanto, se deben realizar estudios más específicos de Fe_d y Mn_d en el DRC que contemplen la medición de variables claves como oxígeno disuelto, potencial redox y pH, así como también estudios de especiación y cinética de dilución de estos elementos, contrastando la campaña altamente productiva de primavera con el resto del año.

7.5 Influencia de los aportes de metales disueltos del DRC en las aguas del Golfo de California

La biogeoquímica de los metales disueltos Cu, Fe y Mn ha sido estudiada en el Golfo de California principalmente en la región de las Grandes Islas y en el Alto GC (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006; Rojas-Leal, 2006; Segovia-Zavala et al., 2009; Segovia-Zavala et al., 2010; Segovia-Zavala et al., 2011). Estos autores han reportado que el GC se encuentra enriquecido con Cu, Fe y Mn disueltos con respecto al Océano Pacífico Nororiental y que se debe a las características oceanográficas, climáticas y a la dinámica física prevaleciente en este altamente productivo mar marginal. Dado que el GC se

localiza en una zona desértica con escasez de aportes riverinos, adquieren especial importancia: 1) los flujos eólicos de materiales ricos en Fe y Mn provenientes de los desiertos que lo bordean, 2) la prevalencia de una circulación positiva tipo estuarina, con un flujo profundo de aguas profundas ricas en nutrientes y metales desde el Océano Pacífico y 3) la mezcla vertical en la región de las islas, la cual bombea las aguas subsuperficiales hacia la superficie y mantiene de este modo las concentraciones elevadas de nutrientes y metales en el GC. Sin embargo, la influencia que actualmente tiene el delta como posible fuente de metales disueltos hacia el Alto GC no ha sido considerada, a pesar de que varios estudios de metales en sedimentos (Daessle et al., 2002; Daessle et al., 2004) y partículas (Castro-Castro, 1999) han demostrado que el DRC puede ser una fuente de metales importante para el Alto GC. En este estudio, se demuestra que a pesar de que prácticamente no existe aporte de agua dulce desde el RC, la zona deltaica actúa como un reactor biogeoquímico ya que existen F_{Med} de los metales Cu, Fe y Mn que mantienen niveles elevados de estos elementos en la fase disuelta. La advección hacia el sur de las aguas enriquecidas con metales disueltos desde el DRC, podría contribuir con la prevalencia de máximos superficiales de Cu_d (Rojas-Leal, 2006), Fe_d (Segovia-Zavala et al., 2009, 2010) y Mn_d (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006; Diaz-Rodríguez, 2008), los cuales se han reportado que incrementan desde la región central del GC hacia el DRC (Fig. 29).

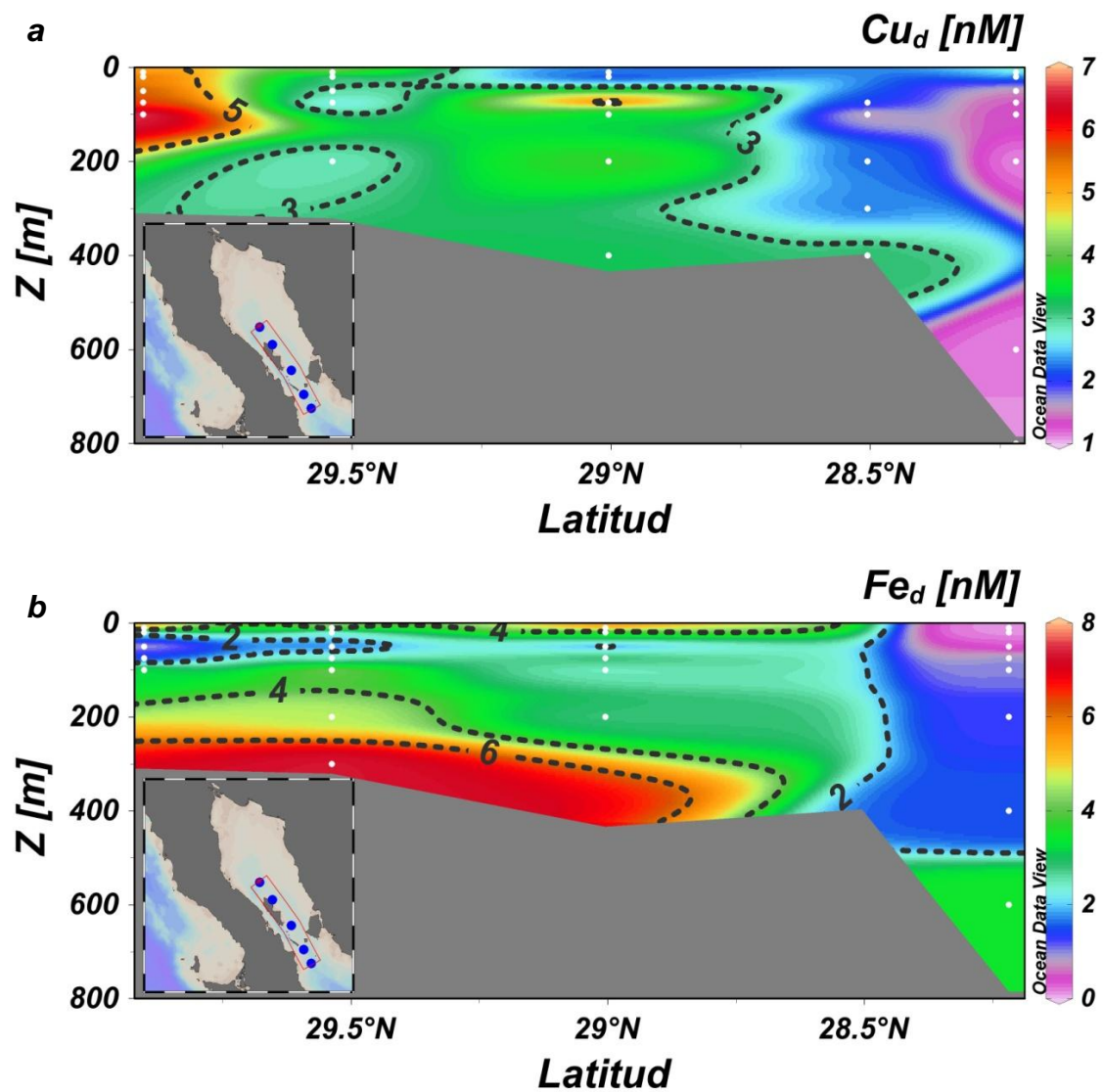


Figura 29.- Secciones transversales Norte-Sur de la concentración del Cu_d (a) y el Fe_d (b) en la región central del Golfo de California en el crucero Umbral II en la primavera del 2003. Los datos de Cu_d y Fe_d fueron tomados de Rojas-Leal (2006) y Segovia-Zavala et al. (2010), respectivamente.

8 Conclusiones

Los gradientes S-N y E-O de la temperatura y salinidad describen un patrón de circulación ciclónico, con agua del Alto GC en las costas de SON, que de acuerdo a la intensidad de la marea, penetra hacia el canal del RC, renovando el agua añeja ($30 \leq \tau \leq 100$ días) que finalmente abandona el delta por el canal BC y se mezcla nuevamente con el agua del Alto GC.

La concentración de los metales Cu_p , Fe_p y Mn_p fue alta en comparación a la encontrada en los sedimentos de la zona, debido a que aparentemente el MPS en el DRC se encuentra constituido principalmente por arcillas, cuya suspensión es catalizada por el flujo y reflujo de la marea.

Las aguas del DRC en los muestreos cálidos de primavera y verano, se encontraron enriquecidas con Cu_d , Fe_d y Mn_d con respecto al Alto GC, mientras que en las campañas frías disminuyen los niveles de estos metales, manteniendo concentraciones similares a rangos oceánicos principalmente el Fe_d y Mn_d .

A pesar de los altos niveles de Cu, Fe y Mn en las fases particulada y disuelta en el agua superficial del DRC, su concentración fue mucho menor a la reportada en estuarios de otros lugares del mundo contaminados por descargas domésticas e industriales.

Las variaciones estacionales en la amplitud de la marea se encuentran estrechamente relacionadas con la cantidad de partículas en suspensión y la concentración de Cu_d en el DRC

Los metales Cu, Fe y Mn presentaron comportamientos no conservativos a lo largo del gradiente hipersalino del DRC.

La relación entre el log K_d del Cu y el logaritmo de la cantidad de partículas suspendidas, sugiere que este elemento se adiciona hacia la fase disuelta en las cuatro campañas de muestreo por medio de procesos de desadsorción desde las partículas en suspensión o por la asociación del Cu con coloides orgánicos.

La adición de Fe_d y Mn_d se intensificó bajo condiciones de alta biomasa fitoplanctónica (primavera), mientras que en los demás muestreos se mantuvieron niveles bajos de estos metales.

El DRC es un reactor biogeoquímico en donde el alto tiempo de residencia del agua, la incursión de la onda de marea y la prevalencia de condiciones turbias y productivas, promueven la adición de Cu_d y la adición/remoción de Fe_d y Mn_d a razones propias de estuarios positivos.

Las distribuciones de Cu_d siguieron los patrones de circulación ciclónicos descritos por la temperatura y la salinidad. Por lo tanto, el estudio de la distribución de este elemento en el Alto GC puede ser un buen indicador de la influencia deltaica.

9 Bibliografía

- Abdel-Moati, A., 1990. Behaviour and fluxes of copper and lead in the Nile River estuary. *Estuary Coast Shelf Sci*, 30: 153-165.
- Álvarez-Borrego, S., 2003. Physical and biological linkages between the Upper and Lower Colorado Delta. *Managing For Healthy Ecosystems*: 1077-1089.
- Álvarez-Borrego, S., Flores-Báez, B.P. y Galindo-Bect, L.A., 1975. Hidrología del Alto Golfo de California II. Condiciones durante Invierno, Primavera y Verano. *Ciencias Marinas*, 2: 21-36.
- Álvarez-Borrego, S. y Galindo-Bect, L.A., 1974. Hidrología del Alto Golfo de California-I. Condiciones Durante Otoño. *Ciencias Marinas*, 1(1).
- Álvarez-Borrego, S. and Lara-Lara, J.R., 1991. The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In: J.P. Dauphin and B.R. Simoneit (Editors), *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. AAPG Memoir, pp. 555-567.
- Álvarez, L.G. and Jones, S.E., 2002. Factors influencing suspended sediment flux in the Upper Gulf of California. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 54(4): 747-759.
- Baba, J., Peterson, C.D. and Schrader, H.J., 1991a. Fine-Grained Terrigenous Sediment Supply and Dispersal in the Gulf of California During the Last Century. In: J.P. Dauphin and B.R.T. Simoneit (Editors), *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*, AAPG Memoria 47 pp. 589-602.
- Baba, J., Peterson, C.D. and Schrader, H.J., 1991b. Modern finegrained sediment in the Gulf of California during the last century. In: J.P. Dauphin and B.R. Simoneit (Editors), *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. American Association of Petroleum Geologists Memoir, pp. 569-587.
- Barocio-Leon, O.A., 1991. Productividad Orgánica Primaria en la Región del Delta del Río Colorado. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Baja California, México.
- Benoit, G. and Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(1): 113-127.

- Berelson, W., McManus, J., Coale, K., Johnson, K., Burdige, D., Kilgore, T., Colodner, D., Chavez, F., Kudela, R. and Boucher, J., 2003. A time series of benthic flux measurements from Monterey Bay, CA. *Continental Shelf Research*, 23(5): 457-481.
- Bewers, J.M. and Yeats, P.A., 1978. Trace metals in the waters of a partially mixed estuary. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 7(2): 147-162.
- Blake, A.C., Chadwick, D.B., Zirino, A. and Rivera-Duarte, I., 2004. Spatial and temporal variations in copper speciation in San Diego Bay. *Estuaries*, 27(3): 437-447.
- Boyle, E.A., Collier, R., Dengler, A., Edmond, J.M., Ng, A. and Stallard, R., 1974. On the chemical mass balance in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 1719-28.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F. and Morley, N.H., 2003. Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry*, 18(11): 1757-1771.
- Bray, N.A., 1988a. Thermohaline circulation in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 93(C5): 4993-5020.
- Bray, N.A., 1988b. Water mass formation in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 93(C8): 9223-9240.
- Breuer, E., Sanudo-Wilhelmy, S.A. and Aller, R., 1999. Trace metals and dissolved organic carbon in an estuary with restricted river flow and a brown tide bloom. *Estuaries*, 22(3A): 603-615.
- Bruland, K.W., 1980. Oceanographic Distributions of Cadmium, Zinc, Nickel, and Copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 47(2): 176-198.
- Bruland, K.W., Coale, K.H. and Mart, L., 1985. Analysis of Seawater for Dissolved Cadmium, Copper and Lead - an Intercomparison of Voltammetric and Atomic-Absorption Methods. *Marine Chemistry*, 17(4): 285-300.
- Bruland, K.W., Franks, R.P., Knauer, G.A. and Martin, J.H., 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 105(0): 233-245.

- Brunskill, G.J., Orpin, A.R., Zagorskis, I., Woolfe, K.J. and Ellison, J., 2001. Geochemistry and particle size of surface sediments of Exmouth Gulf, northwest shelf, Australia. *Continental Shelf Research*, 21(2): 157-201.
- Cacador, I., Caetano, M., Duarte, B. and Vale, C., 2009. Stock and losses of trace metals from salt marsh plants. *Marine Environmental Research*, 67(2): 75-82.
- Camacho-Ibar, V.F., Aveytua-Alcazar, L. and Carriquiry, J.D., 2003. Fatty acid reactivities in sediment cores from the northern Gulf of California. *Organic Geochemistry*, 34(3): 425-439.
- Canfield, D., Thamdrup, B. and Hansen, J., 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3867-3883.
- Carbajal, N., 1993. Modelling of the Circulation in the Gulf of California. Tesis de PhD thesis, University of Hamburg, 186 pp.
- Carignan, R. and Tessier, A., 1988. The Co-Diagenesis of Sulfur and Iron in Acid Lake-Sediments of Southwestern Quebec. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 52(5): 1179-1188.
- Carriquiry, J.D. and Sánchez, A., 1999. Sedimentation in the Colorado River delta and Upper Gulf of California after nearly a century of discharge loss. *Marine Geology*, 158(1-4): 125-145.
- Carriquiry, J.D., Sánchez, A. and Camacho-Ibar, V.F., 2001. Sedimentation in the northern Gulf of California after cessation of the Colorado River discharge. *Sedimentary Geology*, 144(1-2): 37-62.
- Carriquiry, J.D., Villaescusa, J.A., Camacho-Ibar, V.F., Daessle, L.W. and Castro-Castro, P.G., 2011. The effects of damming on the materials flux in the Colorado River delta. *Environmental Earth Sciences*, 62(7): 1407-1418.
- Castro-Castro, P.G., 1999. Flujos de metales en sedimentos en suspensión en el Delta del Río Colorado. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Baja California, México, 90 pp.
- Ciceri, G., Maran, C., Martinotti, W. and Queirazza, G., 1992. Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. *Hydrobiologia*, 235-236(1): 501-517.

- Cohen, M. and Henges-Jeck, C., 2001. Missing Water: The uses and flows of water in the Colorado River Delta Region., Report of the Pacific Institute.
- Cotrim da Cunha, L., Buitenhuis, E.T., Le Quéré, C., Girand, X. and Ludwig, W., 2007. Potential impact of changes in river nutrient supply on global ocean biogeochemistry. *Global Biogeochem Cycles*, 21(GB4007).
- Cupul-Magaña, A.L., 1994. Flujos de sedimento en suspensión y de nutrientes en la cuenca estuarina del Río Colorado. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Baja California, México.
- Chadwick, B., Zirino, A., Rivera-Duarte, I., Katz, C.N. and Blake, A.C., 2004. Modeling the mass balance and fate of copper in San Diego Bay. *Limnology and Oceanography*, 49(2): 355-366.
- Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*. Blackwell Science.
- Chiffoleau, J.-F., Cossa, D., Auger, D. and Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47(2): 145-158.
- Daessle, L.W., Camacho-Ibar, V.F., Carriquiry, J.D. and Ortiz-Hernandez, M.C., 2004. The geochemistry and sources of metals and phosphorus in the recent sediments from the Northern Gulf of California. *Continental Shelf Research*, 24(17): 2093-2106.
- Daessle, L.W., Lugo-Ibarra, K.C., Tobschall, H.J., Melo, M., Gutierrez-Galindo, E.A., Garcia-Hernandez, J. and Alvarez, L.G., 2009. Accumulation of As, Pb, and Cu Associated with the Recent Sedimentary Processes in the Colorado Delta, South of the United States-Mexico Boundary. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(4): 680-692.
- Daessle, L.W., Ramos, S.E., Carriquiry, J.D. and Camacho-Ibar, V.F., 2002. Clay dispersal and the geochemistry of manganese in the Northern Gulf of California. *Continental Shelf Research*, 22(9): 1311-1323.
- Dai, M., Martin, J.M. and Cauwet, G., 2000. Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon. In: P. Lasserre and A. Marzollo (Editors), *The Venice Lagoon Ecosystem: Inputs and Interactions between Land and Sea*. The Parthenon Publishing Group, Paris, pp. 23-45.
- De-la-Peña-Nettel, G., 1991. Influencias de la turbidez sobre la producción orgánica primaria en la región del Delta del Río Colorado. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, México., Baja California, México.

- Delgadillo-Hinojosa, F., Macias-Zamora, J.V., Segovia-Zavala, J.A. and Torres-Valdes, S., 2001. Cadmium enrichment in the Gulf of California. *Marine Chemistry*, 75(1-2): 109-122.
- Delgadillo-Hinojosa, F., Segovia-Zavala, J.A., Huerta-Díaz, M.A. and Atilano-Silva, H., 2006. Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California waters. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53(8): 1301-1319.
- Delgadillo-Hinojosa, F., Zirino, A. and Nasci, C., 2008. Copper complexation capacity in surface waters of the Venice Lagoon. *Marine Environmental Research*, 66(4): 404-411.
- Duinker, J.C., 1980. Suspended matter in estuaries: adsorption and desorption processes. In: E. Olausson and I. Cato (Editors), *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*,. Wiley, New York, pp. 121–151.
- Elbazpoulichet, F., Guan, D.M. and Martin, J.M., 1991. Trace-metal behavior in a highly stratified mediterranean estuary: The Krka. *Marine Chemistry*, 32(2-4): 211-224.
- Felger, R., 2000. *Flora of the Gran Desierto and Río Colorado of Northwestern Mexico*. University of Arizona Press, Tucson
- Galindo-Bect, L.A., Delgadillo-Hinjosa, F., Camacho-Ibar, V., Huerta-Diaz, M., Hernández-Ayón, M., Millán-Núñez, R. y Santamaria-del-Ángel, E., 2009. Caracterización Hidrográfica y Sedimentaria Biogeoquímica por Nutrientes, Metales Traza y Productividad Orgánica Primaria en el Delta del Río Colorado. *Oceanografía Química*. Unviersidad Autónoma de Baja California.
- Garcia-Hernandez, J., King, K.A., Velasco, A.L., Shumilin, E., Mora, M.A. and Glenn, E.P., 2001. Selenium, selected inorganic elements, and organochlorine pesticides in bottom material and biota from the Colorado River delta. *Journal of Arid Environments*, 49(1): 65-89.
- Getches, D., 1985. *Competing demands for the Colorado River.*, University of Colorado Law Review 56:, 413-479 pp.
- Gleick, P.H., 2003. Global freshwater resources: Soft-path solutions for the 21st century. *Science*, 302(5650): 1524-1528.
- Hernández-Ayón, J.M., Galindo-Bect, M.S., Flores-Báez, B.P. and Álvarez-Borrego, S., 1993. Nutrient Concentrations are High in the Turbid Waters of the Colorado River Delta. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 37(6): 593-602.

- Honeyman, B.D. and Santschi, P., 1989. A Brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: evidence from Th isotopes. *J. Mar. Res.*, 47: 951-992.
- Hong, H. and Kester, D.R., 1985. Chemical forms of iron in the Connecticut River estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 21(4): 449-459.
- Huang, W. and Zhang, J., 1994. The transportation trait of chemical substance from Changjiang to East China Sea. *Acta Oceanol Sin.*, 16: 54-62.
- Huerta-Diaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Otero, X.L., Segovia-Zavala, J.A., Hernandez-Ayon, J.M., Galindo-Bect, M.S. and Amaro-Franco, E., 2011. Iron and Trace Metals in Microbial Mats and Underlying Sediments: Results From Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. *Aquatic Geochemistry*, 17(4-5): 603-628.
- Hurst, M.P. and Bruland, K.W., 2008. The effects of the San Francisco Bay plume on trace metal and nutrient distributions in the Gulf of the Farallones. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(2): 395-411.
- Jeffrey, S.W. and Humphrey, G.F., 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol Pflanz*, 167: 191-194.
- Jiann, K., Wen, L. and Santschi, P., 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry*, 96(3-4): 293-313.
- Jickels, T.D., 1998. Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. *Science*, 281: 217-222.
- Jonas, P.J.C. and Millward, G.E., 2010. Metals and nutrients in the Severn Estuary and Bristol Channel: Contemporary inputs and distributions. *Marine Pollution Bulletin*, 61(1-3): 52-67.
- Klinkhammer, G.P. and McManus, J., 2001. Dissolved manganese in the Columbia River estuary: Production in the water column. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(17): 2835-2841.
- Knee, K. and Paytan, A., 2011. Submarine Groundwater Discharge: A Source of Nutrients, Metals, and Pollutants to the Coastal Ocean. In: E. Wolanski and D. McLusky (Editors), *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Academic Press, Waltham, pp. 205-233.

- Kremling, K., 1983. Determination of trace metals. In: K. Grasshoff, M. Ehrhardt and K. Kremling (Editors), *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie., Weinheim, pp. 419.
- Landing, W.M. and Bruland, K.W., 1980. Manganese in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(1): 45-56.
- Landing, W.M. and Bruland, K.W., 1987. The Contrasting Biogeochemistry of Iron and Manganese in the Pacific-Ocean. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51(1): 29-43.
- Landing, W.M. and Lewis, B.L., 1991. Collection, processing, and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals. In: American Geophysical Union (Editor), *Marine Particles: Analysis and Characterization*. Geophysical Monograph, pp. 263-272.
- Laslett, R.E. and Balls, P.W., 1995. The behavior of dissolved Mn, Ni y Zn in the forth, an industrialized, partially mixed estuary. *Marine Chemistry*, 48(3-4): 311-328.
- Lavin, M.F., Godinez, V.M. and Alvarez, L.G., 1998. Inverse-estuarine Features of the Upper Gulf of California. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47: 769-795.
- Lavin, M.F. and Sanchez, S., 1999. On how the Colorado River affected the hydrography of the upper Gulf of California. *Continental Shelf Research*, 19(12): 1545-1560.
- Li, Y.-H., Burkhardt, L. and Teraoka, H., 1984. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48(10): 1879-1884.
- Libes, S.M., 1992. *An introduction to Marine Biogeochemistry*. John Wiley & Sons, Inc, Canada, 734 pp.
- Luecke, D.F., Pitt, J., Congdon, C., Glenn, E., Valdés-Casillas, C. and Briggs, M., 1999. *A Delta Once More: Restoring Riparian and Wetland Habitat in the Colorado River Delta*. D.C.: Environmental Defense Publications: 51.
- Martino, M., Turner, A., Nimmo, A. and Millward, G.E., 2002. Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry*, 77(2-3): 171-186.
- Martínez-Rojas-Reynoso, M. K. Distribución espacial y registros circadianos de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto en el Delta del Río

- Colorado. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, México. pp 90.
- Masson, M., Blanc, G., Schafer, J., Parlanti, E. and Le Coustumer, P., 2011. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. *Science of The Total Environment*, 409(8): 1539-1549.
- McCarty, D., Pawlowski, S. and Spindler, P., 2002. Ambient Surface Water Quality of Rivers and Streams in the Upper Gila Basin, Water Year 2000. Arizona Department of Environmental Quality, Water Quality Division, Hydrologic Support and Assessment Section, Surface Water Monitoring and Standards Unit.
- Meckel, L.D., 1975. Holocene sand bodies in the Colorado delta area, northern Gulf of California. In: M.L. Broussard (Editor), *Deltas, models for exploration*. Houston Geol. Soc., pp. 239-265.
- Meko, D., Stockton, C.W. and Boggess, W.R., 1995. The Tree-Ring Record of Severe Sustained Drought. *Water Resources Bulletin*, 31: 789-801.
- Millan-Nunez, R., Santamaria-del-Angel, E., Cajal-Medrano, R. and Barocio-Leon, O.A., 1999. The Colorado River Delta: A high primary productivity ecosystem. *Ciencias Marinas*, 25(4): 509-524.
- Millan-Núñez, R. y Álvarez-Borrego, S., 1978. Ecuaciones espectrofotométricas tricromáticas para la determinación de clorofilas a, b y c y sus feofitinas. *Ciencias Marinas*, 5(1): 47-55.
- Millward, G.E. and Turner, A., 1995. Trace metals in estuaries. In: B. Salbu and E. Steinnes (Editors), *Trace Elements in Natural Waters*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Minckley, W.L., 1991. Native Fishes of the Grand Canyon Region: An Obituary? In: W. Committee to Review the Glen Canyon Environmental Studies, Science, and Technology Board (Editor), *Colorado River Ecology and Dam Management*. National Academy Press.
- Miranda-Reyes, F., Reyes-Coca, S. y García-López, J., 1990. Climatología de la región noroeste de México. Parte I: precipitación. Rep Tec EBA No 3, CICESE, Ensenada, Baja California, México.
- Monbet, P., 2004a. Dissolved and particulate fluxes of copper through the Morlaix river estuary (Brittany, France): mass balance in a small estuary with strong agricultural catchment. *Marine Pollution Bulletin*, 48(1-2): 78-86.

- Monbet, P., 2004b. Seasonal Cycle and Mass Balance of Cadmium in an Estuary with an Agricultural Catchment: The Morlaix River Estuary (Brittany, France). *Estuaries*, 27(3): 448-459.
- Morel, F.M.M. and Price, N.M., 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science*, 300(5621): 944-947.
- Morris, A.W., 1990. Kinetic and Equilibrium Approaches to Estuarine Chemistry. *Science of the Total Environment*, 97-8: 253-266.
- Morrison, J.I., Postel, S.L. and Gleick, P.H., 1996. The Sustainable Use of Water in the Lower Colorado River Basin. Pacific Institute, Oakland, California, pp. 77.
- Mossa, M., Yasuda, Y. and Chanson, H., 2004. Fluvial, Environmental and Coastal Developments in Hydraulic Engineering: Proceedings of the International Workshop on State-of-the-Art Hydraulic Engineering, Bari, Italy, 16-19 February 2004. Taylor & Francis.
- Muñoz-Arriola, F., Carriquiry, J., Nieto-García, E. and Hernández-Ayón, M., 1999. Budgets for the Gulf of California and Baja California: Colorado River Delta. In: S.V. Smith, J.I.M. Crossland, C.J. Crossland and I.G.-B.P.G. Changes." (Editors), *Mexican and Central American Coastal Lagoon Systems: Carbon, Nitrogen and Phosphorus Fluxes (Regional Workshop II)*
- LOICZ International Project Office, Netherlands Institute for Sea Research.
- Nagler, P., Jetton, A., Fleming, J., Didan, K., Glenn, E., Erker, J., Morino, K., Milliken, J. and Gloss, S., 2007. Evapotranspiration in a cottonwood (*Populus fremontii*) restoration plantation estimated by sap flow and remote sensing methods. *Agricultural and Forest Meteorology*, 144(1-2): 95-110.
- Neal, C., Williams, R.J., Neal, M., Bhardwaj, L.C., Wickham, H., Harrow, M. and Hill, L.K., 2000. The water quality of the River Thames at a rural site downstream of Oxford. *Science of The Total Environment*, 251-252(0): 441-457.
- Neira, C., Delgadillo-Hinojosa, F., Zirino, A., Mendoza, G., Levin, L.A., Porrachia, M. and Deheyn, D.D., 2009. Spatial distribution of copper in relation to recreational boating in a California shallow-water basin. *Chemistry and Ecology*, 25(6): 417-433.

- O'Connor, D. and Connolly, J., 1980. The effect of concentration and adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, 14: 1517-1523.
- Ouddane, B., Skiker, M., Fischer, J.C. and Wartel, M., 1999. Distribution of iron and manganese in the Seine river estuary: approach with experimental laboratory mixing. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(5): 489-496.
- Pai, S., Fang, T., Chen, C. and Jeng, K., 1990. A low contamination Chelrx-100 technique for shipboard preconcentration of heavy metals in seawater. *Marine Chemistry*, 29: 295-306.
- Pearlstein, S.L., Felger, R.S., Glenn, E.P., Harrington, J., Al-Ghanem, K.A. and Nelson, S.G., 2012. Nipa (*Distichlis palmeri*): A perennial grain crop for saltwater irrigation. *Journal of Arid Environments*, 82(0): 60-70.
- Point, D., Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Chauvaud, L., Thouzeau, G., Jean, F., Amice, E., Grall, J., Leynaert, A., Clavier, J. and Donard, O.F.X., 2007. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72(3): 457-471.
- Rojas-Leal, A.M., 2006. Distribución y características en la biogeoquímica del metal traza Cu en el Golfo de California. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California, 67 h pp.
- Santa-Ríos, A., 2012. Dinámica de nutrientes en el Delta del Río Colorado. Tesis de Maestría Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada B.C. México.
- Santamaria-del-Angel, E., MillanNunez, R. and DelaPenaNettel, G., 1996. Effect of turbidity on primary productivity at two stations in the area of the Colorado River Delta. *Ciencias Marinas*, 22(4): 483-493.
- Santos-Echeandía, J., Vale, C., Caetano, M., Pereira, P. and Prego, R., 2010. Effect of tidal flooding on metal distribution in pore waters of marsh sediments and its transport to water column (Tagus estuary, Portugal). *Marine Environmental Research*, 70(5): 358-367.
- Schlitzer, R., 2011. Ocean Data View. <http://odv.awi.de/>.
- Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Lares-Reyes, M.L., Huerta-Diaz, M.A., Munoz-Barbosa, A., del Angel, E.S., Torres-Delgado, E.V. and Sanudo-Wilhelmy, S.A., 2011. Vertical distribution of dissolved iron, copper, and cadmium in Ballenas Channel, Gulf of California. *Ciencias Marinas*, 37(4): 457-469.

- Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Lares-Reyes, M.L., Huerta-Diaz, M.A., Munoz-Barbosa, A. and Torres-Delgado, E.V., 2009. Atmospheric input and concentration of dissolved iron in the surface layer of the Gulf of California. *Ciencias Marinas*, 35(1): 75-90.
- Segovia-Zavala, J.A., Lares, M.L., Delgadillo-Hinojosa, F., Tovar-Sánchez, A. and Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2010. Dissolved iron distributions in the central region of the Gulf of California, México. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(1): 53-64.
- Shiller, A. and Boyle, E., 1987. Variability of dissolved trace-metals in the Mississippi River. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 51(12): 3273-3277.
- Shiller, A. and Boyle, E., 1991. Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: behavior at high discharge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3241–3251.
- Shumilin, E., Grajeda-Muñoz, M., Silverberg, N. and Sapozhnikov, D., 2002a. Observations on trace element hypersaline geochemistry in surficial deposits of evaporation ponds of Exportadora de Sal, Guerrero Negro, Baja California Sur, Mexico. *Marine Chemistry*, 79(3–4): 133-153.
- Shumilin, E.N., Carriquiry, J.D., Camacho-Ibar, V.F., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Sanchez, A., Aguiniga-Garcia, S. and Sapozhnikov, Y.A., 2002b. Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado River delta and Upper Gulf of California. *Marine Chemistry*, 79(3-4): 113-131.
- Soto-Jiménez, M.F. and Páez-Osuna, F., 2008. Diagenetic processes on metals in hypersaline mudflat sediments from a subtropical saltmarsh (SE Gulf of California): Postdepositional mobility and geochemical fractions. *Applied Geochemistry*, 23(5): 1202-1217.
- Stolpe, B., Guo, L., Shiller, A.M. and Hassellöv, M., 2010. Size and composition of colloidal organic matter and trace elements in the Mississippi River, Pearl River and the northern Gulf of Mexico, as characterized by flow field-flow fractionation. *Marine Chemistry*, 118(3–4): 119-128.
- Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada.
- Sykes, G., 1937. The Colorado Delta. Washington, DC: Carnegie Institution(Publication no. 450).

- Teasdale, P., Apte, S., Ford, P., Batley, G. and Koehnken, L., 2003. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 57: 475-487.
- Thompson, R.W., 1965. Tidal flat sedimentation on the Colorado River delta, Northwestern Gulf of California. *Bull. Geol. Soc.Am.Mem.:* 107,133.
- Thompson, R.W., 1975. Tidal flat sediments of the Colorado river delta, northwestern Gulf of California. In: G.R. N. (Editor), *Tidal Deposits*, pp. 57-65.
- Torres-Orozco, E., 1993. Análisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California. Tesis, CICESE, Ensenada, México, 80 pp.
- Trefry, J., Nelson, T., Trocine, R., Metz, S. and Vetter, T., 1986. Trace metal fluxes through the Mississippi River delta system. *Rapp P-V Re'un Cons Int Explor Mer*, 186: 277-288.
- Turetta, C., Capodaglio, G., Cairns, W., Rabar, S. and Cescon, P., 2005. Benthic fluxes of trace metals in the lagoon of Venice. *Microchemical Journal*, 79: 149-158.
- Turner, A., 1996. Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry*, 54: 27-39.
- Turner, A., Martino, M. and le Roux, S., 2002. Trace metal distribution coefficients in the Mersey estuary, UK: Evidence for salting out of metal complexes. *Environmental Science & Technology*, 36(21): 4578-4584.
- Turner, A. and Mawji, E., 2005. Octanol-solubility of dissolved and particulate trace metals in contaminated rivers: implications for metal reactivity and availability. *Environmental Pollution*, 135(2): 235-244.
- Turner, A., Millward, G.E. and Morris, A.W., 1991. Particulate metals in five major North Sea estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 32(4): 325-346.
- Turner, A., Millward, G.E. and Tyler, A.O., 1994. The Distribution and Chemical Composition of Particles in a Macrotidal Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38(1): 1-17.
- Uncles, R.J., 1984. Hydrodynamics of the Bristol Channel. *Marine Pollution Bulletin*, 15(2): 47-53.

- Uncles, R.J. and Radford, P.J., 1980. Seasonal and spring-neap tidal dependence of axial-dispersion coefficients in the Severn-A wide, vertically mixed estuary. *Journal of Fluid Mechanics*, 98(JUN): 703-726.
- Valle-Levinson, A., 2010. *Contemporary issues in estuarine physics*. Cambridge University Press, Cambridge; New York.
- Vaux, P.D., 1992. Manejo de los embalses del Río Colorado., .En: *Ingeniería Hidráulica en México: Vol. 7*, pp. 122-131.
- Waeles, M., Riso, R. and Le Corre, P., 2005a. Seasonal variations of cadmium speciation in the Penze estuary, NW France. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 65(1-2): 143-152.
- Waeles, M., Riso, R. and Le Corre, P., 2005b. Seasonal variations of dissolved and particulate copper species in estuarine waters. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 62(1-2): 313-323.
- Waeles, M., Riso, R., Maguer, J. and Le Corre, P., 2004. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire estuary and North Biscay continental shelf, France. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 59(1): 49-57.
- Wang, Z.L. and Liu, C.Q., 2003. Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China. *Chemical Geology*, 202(3-4): 383-396.
- Warnken, K.W., Gill, G.A., Dellapenna, T.M., Lehman, R.D., Harper, D.E. and Allison, M.A., 2003. The effects of shrimp trawling on sediment oxygen consumption and the fluxes of trace metals and nutrients from estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(1-2): 25-42.
- Windom, H., Bird, J., Smith, R., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Thumtrakul, W. and Yeats, P., 1991. Trace-Metal Nutrient Relationships in Estuaries. *Marine Chemistry*, 32(2-4): 177-194.
- Windom, H., Niencheski, L. and Smith, R., 1999. Biogeochemistry of nutrients and trace metals in the estuarine region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 48(1): 113-123.
- Windom, H., Smith Jr, R., Rawlinson, C., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S. and Wattayakorn, G., 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Marine Chemistry*, 24(3-4): 293-305.

- Yang, M. and Sañudo-Wilhelmy, S.A., 1998. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(3-4): 403-418.
- Yeats, P.A. and Loring, D.H., 1991. Dissolved and particulate metal distributions in the St. Lawrence estuary. *Canadian Journal of Earth and Science*, 28: 729-742.
- Zamora-Casas, C., 1993. Comportamiento del seston en la desembocadura del Río Colorado, Sonora Baja California. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Baja California, México.
- Zhang, J., 1995. Geochemistry of trace-metals from chinese river estuary systems-An overview. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 41(6): 631-658.
- Zhang, J., Huang, W.W. and Wang, J.H., 1994. Trace-metal chemistry of the Huanghe (Yellow River), China — Examination of the data from in situ measurements and laboratory approach. *Chemical Geology*, 114(1-2): 83-94.
- Zhang, Y.Y., Zhang, E.R. and Zhang, J., 2008. Modeling on adsorption-desorption of trace metals to suspended particle matter in the Changjiang Estuary. *Environmental Geology*, 53(8): 1751-1766.
- Zheng, Y., Anderson, R., Van Geen, A. and Fleisher, M., 2002. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66(10): 1759-1772.
- Zwolsman, J. and van Eck, G., 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry*, 66(1-2): 91-111.