

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
OCEANOLÓGICAS



Distribución espacial y variabilidad temporal de Cadmio en la Bahía de Todos Santos: una región influenciada por la Corriente de California y el fenómeno de surgencias.

T E S I S

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

PRESENTA

EDNA SALAMANCA QUEVEDO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. AGOSTO DE 2013.

RESUMEN

En este trabajo se estudio la distribución espacial y la variabilidad estacional de cadmio (Cd) disuelto en la Bahía de Todos Santos (BTS), una bahía semiabierto ubicada en la región de surgencia del norte de la península de Baja California (BC). De agosto del 2008 a junio del 2009, se realizaron muestreos a lo largo de un transecto perpendicular a la costa con 5 estaciones y en cada una de ellas se recolectaron muestras de agua de mar para la determinación de Cd disuelto. Simultáneamente se midió la temperatura y se recolectaron muestras de agua para el análisis de salinidad, clorofila a (Chl a) y fosfato (PO_4^{3-}). En el laboratorio el análisis de Cd se llevó a cabo bajo condiciones de "ultralimpieza" y su cuantificación se realizó por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. Los resultados de temperatura mostraron que durante todo el período de muestreo el interior de la BTS fue más cálido en comparación con el exterior de la bahía. Este gradiente térmico fue persistente a lo largo de todo el año, aún en la época de surgencia intensa, sugiriendo que la BTS funciona como un centro de retención de agua de surgencia. En general, la variación estacional de la temperatura y la salinidad de las aguas de la bahía respondió principalmente al ciclo de la radiación solar en esta región, a la intensidad de las surgencias y la advección de la Corriente de California. Bajo condiciones de primavera y verano, se observó la intrusión de aguas de surgencia hacia la bahía, frías (11°C), saladas (33.8) y ricas en Cd (0.3 nM) y PO_4^{3-} (2 μM). En general, las concentraciones de Cd y PO_4^{3-} reportadas en este estudio son consistentes con las reportadas para aguas superficiales del Pacífico Nororiental. Además, la concentración del Cd presentó una variación estacional y una distribución vertical tipo nutriente muy marcadas que no habían sido descritas con anterioridad para la BTS. Los perfiles más acentuados correspondieron a la época de surgencia de primavera-verano mientras que los más homogéneos se detectaron en la época de no surgencias de otoño-invierno. La concentración de Cd se correlacionó positivamente con el índice de surgencia de Bakun ($r = 0.60$, $p < 0.001$), sugiriendo que la variación temporal de su concentración en la BTS puede explicarse por la variación en la intensidad de la surgencia en la zona adyacente a la bahía. Considerando la escala anual, el interior de la bahía (BTSI) se encontró empobrecido en Cd y PO_4^{3-} (0.13 ± 0.05 nM; 0.62 ± 0.16 μM) en comparación con el Océano Pacífico adyacente (0.31 ± 0.16 nM; 1.05 ± 0.31 μM), sugiriendo que estos elementos se remueven biológicamente de la columna de agua al ingresar a la BTS. La razón Cd: PO_4^{3-} varió estacionalmente con valores mínimos en primavera-verano (0.16 - 0.20 nM/ μM) y máximos en otoño-invierno (0.29 - 0.35 nM/ μM). La disminución en la pendiente de la razón Cd: PO_4^{3-} de primavera-verano fue interpretada como una indicación de una captación preferencial del Cd en relación al PO_4^{3-} por parte del fitoplancton durante esa época del año. Con base en estas observaciones, se concluye que existe un desacople entre los ciclos biogeoquímicos del Cd y el P en este sistema costero del sur del Sistema de la Corriente de California.

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS
POSGRADO DE OCEANOGRAFIA COSTERA

Distribución espacial y variabilidad temporal de Cadmio en la Bahía
de Todos Santos: una región influenciada por la Corriente de
California y el fenómeno de surgencias.

T E S I S

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS
NECESARIOS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

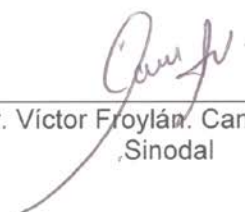
P R E S E N T A

Edna Salamanca Quevedo

Aprobada por:



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa
Director de tesis



Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar
Sinodal



Dr. José. Martín Hernández Ayón
Sinodal

Dedicatoria

Mi tesis la dedico con todo el amor y cariño

A mi madre y padre por darme la vida, por estar ahí en todos mis logros, por compartir mis sueños y anhelos, por que sin duda alguna, en el trayecto de mi vida me han demostrado su gran amor, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos.

A mis hermanos Alfredo y Clemente por ser el motor de mi vida, por su amor y confianza. Los amo profundamente y ese amor inmenso que siento por ustedes me motiva a perseverar y salir adelante. Junto con mis padres, ustedes son lo más bello que Dios ha puesto en mi camino y por quienes le estoy eternamente agradecida.

A mi familia materna, por apoyarme y animarme a seguir adelante, por brindarme su cariño y recibirme siempre con una sonrisa y con los brazos abiertos.

A mis sobrinos porque siempre esperaban ansiosos mi regreso y me recibían con sus brazos abiertos, a ustedes *Gus, Ane y Emma* por brindarme su amor sincero y enseñarme a ver la vida con bondad y alegría.

A mi abuela Piedad[†] mujer inigualable y ejemplo de vida quien confió en mí siempre y me alentó a seguir adelante, abuela gracias por tu cariño, por la gran enseñanza y legado de vida que me dejas, aunque ya no estés aquí te dedico con todo mi corazón mi trabajo de tesis.

“Jamás desespere, aún estando en las más sombrías aflicciones, pues de las nubes negras cae agua limpia y fecundante”.

Agradecimientos

La finalización de este trabajo de tesis fue posible gracias a la colaboración y apoyo de varias personas.

Quiero agradecer al Dr. Francisco delgadillo Hinojosa por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por su paciencia, guía, comentarios certeros y críticas, que enriquecieron mi trabajo de tesis y fortalecieron mi formación académica.

Agradezco también a los miembros del comité de tesis, Dr. Víctor F. Camacho Ibar y al Dr. J. Martín Hernández Ayón por su disponibilidad durante las revisiones, comentarios y sugerencias que contribuyeron en la elaboración de un proyecto de tesis de mejor calidad.

Gracias a Eunice Vanessa Torres Delgado técnico del laboratorio de Química Analítica por su guía, apoyo constante, paciencia y disposición que contribuyeron en gran manera a la realización de este proyecto.

Gracias a mis compañeros de laboratorio, Sandra y Mauricio por sus comentarios, recomendaciones y apoyo constante. También agradezco el asesoramiento brindado por Armando Félix.

Gracias a la UABC por abrirme sus puertas y a los profesores del posgrado en Oceanografía Costera, quienes compartieron su conocimiento y contribuyeron fuertemente en alcanzar este objetivo.

Agradecimientos también para los investigadores y estudiantes que formaron parte de los Seminarios de Oceanografía Química quienes con sus comentarios, críticas y sugerencias mejoraron considerablemente la calidad de mi trabajo.

Al CONACYT por su sostén económico para mi formación académica con la beca otorgada para estudios de maestría a través del apoyo al proyecto CB-2008-01-098471 titulado: Biogeoquímica de elementos traza en la Zona Sur de la Cuenca del Sur de California: Una región Influenciada por la Corriente de California, surgencias y aportes antropogénicos.

Agradezco en forma especial, a mi Padre celestial, por darme la oportunidad de vivir y tener una familia maravillosa. Por brindarme las fuerzas necesarias para superar todos los obstáculos y dificultades, pero sobre todo por haberme dado la paciencia, el valor y la entereza necesaria para culminar en victoria esta etapa de mi vida.

Agradezco infinitamente a quienes son el motor de mi vida y quienes me alientan a seguir adelante, MI FAMILIA. Gracias **a mi madre** por brindarme su amor, confianza y apoyo incondicional. Gracias Mami, por tus consejos, por la motivación constante y

valores inculcados que me han permitido ser una persona de bien, por ser una madre ejemplar que me ha enseñado a no desfallecer ni rendirme ante nada y ante nadie. **A mi padre**, por estar siempre en mis triunfos, por su amor, confianza y apoyo. Gracias **a mis hermanos, Alfredo y Clemente**, por su cariño y apoyo, por ser mis compañeros de vida y mis cómplices, por compartir conmigo momentos de alegría y tristeza. Por demostrarme que siempre podré contar con ustedes. **A mi familia materna**, por creer en mí, por sus ánimos y apoyo moral absoluto. Gracias BANDA por formar parte de mi vida Tía Mago, tía Tere, Yesí, Liz, Emmanuel, Eli, Raúl, tía Vicky, Yami, May, Tito, Pancho, Lupe, Jordi y Ciara.

A mis amigos, gracias por su tiempo, por su apoyo moral, bondad y cariño. Ustedes con su ayuda hicieron posible gran parte de este proyecto de vida, más que mis amigos fueron mi familia y piezas fundamentales en esta etapa. Gracias por la gran calidad humana que me mostrarón con su amistad: Jas, Ingrid, Luis, Sandy, Dore, Yolo, Mauricio, Angie, Ángel, Celis. A todos mis camaradas que faltaron por mencionar, pero no por eso son menos importantes, gracias por compartir conmigo vivencias inolvidables y buenos recuerdos.

Finalmente, doy las gracias a todas las personas que ayudaron directa e indirectamente en la realización de este proyecto.

	CONTENIDO	Página
1.	Introducción	1
2.	Objetivo	9
3.	Hipótesis	10
4.	Área de estudio	11
	4.1. Oceanografía de la región Noroccidental de Baja California.	11
	4.2. Hidrografía de la BTS.	15
	4.3. Circulación superficial en la BTS.	16
5.	Materiales y métodos	17
	5.1. Limpieza de material.	17
	5.2. Diseño experimental.	17
	5.3. Recolecta de muestras en transecto y la zona de surgencia.	18
	5.4. Recolecta de muestras durante los cruceros.	19
	5.5 Filtrado de muestras para el análisis de Cd.	22
	5.6 Determinación de Cd en la fase disuelta.	23
	5.7 Análisis de Chl a, nutrientes inorgánicos disueltos y salinidad.	24
	5.8 Procesamiento de datos.	25
		27
6.	Resultados	27
	6.1 Análisis hidrográfico de las aguas superficiales de la BTS y la ZS (zona de surgencia).	
	a) Variabilidad de la surgencia costera en el área cercana a la BTS.	

b) Variación estacional de la temperatura y la salinidad de las aguas superficiales en la BTS y ZS.	33
6.2. Distribución espacial y variación estacional de Cd, PO_4^{3-} y Chl a en aguas superficiales de la BTS y ZS.	
a) Variación estacional de Cd en la BTS y la ZS.	
b) Variación estacional de PO_4^{3-} en la BTS y la ZS.	
c) Variación estacional de Chl a en la BTS y la ZS.	
6.3. Variabilidad espacial y temporal de la razón Cd: PO_4^{3-} en aguas superficiales de la BTS y la ZS.	35
6.4. Análisis hidrográfico de la columna de agua en la BTS.	38
a) Características de las masas de agua en la BTS.	
b) Variación estacional de la distribución vertical de salinidad y temperatura en la BTS.	
6.5. Variación estacional de la distribución vertical de Cd en la BTS.	44
6.6. Distribución vertical de PO_4^{3-} en la BTS.	47
6.7. Variación estacional de la distribución vertical de Chl a en la BTS.	49
6.8. Razón Cd: PO_4^{3-} en la columna de agua en la BTS.	52
7. Discusión	54
7.1. Condiciones hidrográficas y características retentivas del agua en la BTS.	54
7.2. Variación estacional de la salinidad y la señal de la surgencia en la BTS y la ZS.	56

7.3. Análisis hidrográfico de la columna de agua.	58
7.4. Efecto de la surgencia sobre la variación temporal y distribución espacial de la temperatura en la BTS y la ZS.	61
7.5. Efecto de la surgencia sobre la distribución espacial y variación temporal del Cd en la BTS y la ZS.	63
7.6. Enriquecimiento de Cd en la columna de agua en la BTS.	67
7.7. Relación entre la razón Cd:PO_4^{3-} y los procesos biológicos en la BTS y la ZS.	72
7.8. Variabilidad estacional de la distribución vertical de la razón Cd:PO_4^{3-} en la BTS.	75
8. Conclusiones.	78
9. Referencias.	79

Número	Lista de figuras	Página
Figura 1	a) Ubicación, b) configuración batimétrica detallada y circulación superficial (flechas punteadas) de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. La circulación superficial de la bahía es de acuerdo al trabajo de Mateos et al. (2009).	2
Figura 2	Promedio mensual del Índice de Surgencia de Bakun (ISB) para el período comprendido entre enero de 1996 a julio de 2002 para la región de Ensenada, Baja California, México (Tomado de Zaytsev et al., 2003).	3
Figura 3	Diagramas T-S en la región IMECOCAL: (a) Invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño. Se indica el rango de variación de las diferentes masas de agua que confluyen en la región: ASA = Agua Subártica, ATS = Agua Tropical Superficial, ATr = Agua Transicional, AStS = Agua Subtropical Superficial, AESs = Agua Ecuatorial Subsuperficial, y AIP = Agua Intermedia del Pacífico. Las líneas de color indican los perfiles medios de la región norte (azul, estaciones sobre los transectos 100, 103, 107 y 110) y sur (rojo, estaciones sobre los transectos 123, 127, 130 y 133). (Tomado de Durazo et al., 2010).	14
Figura 4	Red de estaciones de muestreo en la Bahía de Todos Santos. El recuadro corresponde a la estación "Arbolitos" donde se llevo a cabo el muestreo quincenal para estimar los aportes de Cd por procesos de surgencia en el área de estudio. Los círculos, muestran el transecto con las estaciones de muestreo para recolectar muestras de agua con frecuencia mensual en el interior y exterior de la BTS, así como los cruceros Metales-BTSl, II, III y IV, los cuales se realizaron durante el período de agosto de 2008 a junio de 2009.	21
Figura 5	Serie de tiempo del ISB diario (línea gris) para una estación localizada a 30° N 119°O para el período de enero de 2008 a enero de 2009. Datos obtenidos de la NOAA (National Oceanic and	28

Atmospheric Administration). La línea azul representa el ISB con un filtro del promedio móvil de 14 días para suavizar la tendencia de los datos y visualizar la variabilidad estacional de la intensidad de la surgencia a lo largo de los dos años que comprendió este estudio.

- | | | |
|-----------|--|----|
| Figura 6 | a) Serie de tiempo del ISB en una estación localizada a 30° N 119° O para el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009. La línea negra representa el ISB con un filtro del promedio móvil de catorce días y la línea azul representa el ISB con un filtro de siete días. Variación temporal de b) temperatura y c) salinidad del agua superficial de la BTSI (●), BTSE (▲) y la ZS (■) para el mismo período. | 30 |
| Figura 7 | Variación espacial y temporal de a) Cd, b) PO_4^{3-} , c) razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ y d) Chl a en aguas superficiales de la BTSI (●), BTSE (▲) y la ZS (■) en el período comprendido entre verano de 2008 a primavera de 2009. En el panel (c), la línea horizontal corresponde al valor de la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ descrita para el Pacífico Nororiental (Bruland, 1980). | 37 |
| Figura 8 | Diagramas T-S de los cruceros Metales-BTS: a) verano -08, b) otoño - 08, c) invierno - 09, d) primavera - 09. Se indica el rango de variación de las diferentes masas de agua que confluyen en la región: ASA = Agua Subártica, ATS = Agua Tropical Superficial, ATr = Agua Transicional, AStS = Agua Subtropical Superficial, AESs = Agua Ecuatorial Subsuperficial, y AIP = Agua Intermedia del Pacífico. | 39 |
| Figura 9 | Secciones hidrográficas longitudinales de temperatura para la BTS de los cruceros Metales-BTS: a) verano - 08, b) otoño - 08, c) invierno - 09, d) primavera -09. El transecto inicia en la estación 2 en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente. | 42 |
| Figura 10 | Secciones hidrográficas longitudinales de salinidad para la BTS de los cruceros Metales-BTS: a) verano - 08, b) otoño - 08, c) invierno - 09, d) primavera - 09. El transecto inicia en la estación 2 | 43 |

- en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente.
- Figura 11 Perfiles verticales de Cd (Δ), PO_4^{3-} (Δ), Chl a (Δ) y razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ (Δ) en la BTS para los cruceros Metales - BTS de a) verano - 08, b) otoño - 08, c) invierno - 09 y d) primavera - 09. 45
- Figura 12 Secciones longitudinales de Cd de los cruceros Metales-BTS: a) verano - 08, b) otoño - 08, c) invierno - 09, d) primavera - 09. El transecto inicia en la estación 2 en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente. En el lado derecho de las figuras se muestra la escala de concentración de Cd en nM. 46
- Figura 13 Secciones longitudinales de PO_4^{3-} de los cruceros Metales-BTS: a) verano - 08, b) otoño - 08, c) invierno - 09, d) primavera - 09. El transecto inicia en la estación 2 en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente. En el lado derecho de las figuras se muestra la escala de concentración de PO_4^{3-} en μM . 48
- Figura 14 Secciones longitudinales de Chl a para la BTS de los cruceros Metales-BTS: a) verano - 08, b) otoño - 08, c) invierno - 09, d) primavera - 09. El transecto inicia en la estación 2 en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente. En el lado derecho de las figuras se muestra la escala de concentración de Chl a en mg m^{-3} . 51
- Figura 15 a) Relación entre el Cd y el PO_4^{3-} del agua superficial colectada a lo largo del transecto durante el período de agosto del 2008 a junio de 2009 en BTSI ($\bullet$), BTSE ($\blacktriangle$) y ZS ($\blacksquare$). b) Relación entre el Cd y el PO_4^{3-} para los muestreos de la columna de agua de los cruceros de verano - 08 ($\bullet$), otoño - 08 ($\blacktriangle$), invierno - 09 ($\blacksquare$) y primavera - 09 ($\blacklozenge$). La línea de regresión y la ecuación en la parte superior corresponden a los datos para el Pacífico Nororiental ($\bullet$) de Bruland, 1980. 53
- Figura 16 Imágenes compuestas de temperatura de satélite para la Bahía de Todos Santos, Baja California. 56

Panel de la izquierda: temperatura promedio para el mes de abril durante el período 1999-2004. Panel de la derecha: magnitud del gradiente espacial de temperatura para el mismo período. Las aguas frías en la costa del Pacífico de Baja California se deben a las surgencias costeras (imágenes tomadas de Pérez-Brunius et al., 2005).

- Figura 17 Relación entre el ISB y la temperatura en aguas superficiales de a) BTSl (●), b) BTSE (●) y c) ZS (●) en el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009. En la parte superior de cada gráfica se presenta el coeficiente de correlación de Pearson (r). Para la correlación de temperatura-ISB en las provincias BTS se utilizó el ISB con un filtro del promedio móvil de 14 días, en la ZS el filtro del promedio móvil utilizado fue de 7 días. 62
- Figura 18 Correlación del ISB con Cd en aguas superficiales de a) (●) BTSl, b) (●) BTSE y c) (■) ZS en el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009. En la parte superior de cada gráfica se presenta el coeficiente de correlación de Pearson (r). Para la correlación de Cd-ISB en las provincias BTS se utilizó el ISB con un filtro del promedio móvil de 14 días, en la ZS el filtro del promedio móvil utilizado fue de 7 días. 66
- Figura 19 a) Relación Cd - densidad y b) relación PO_4^{3-} - densidad para verano - 08 (○), otoño - 08 (○), invierno - 09 (○) y primavera - 09 (○). En la parte superior de cada gráfica se presenta la ecuación de la recta y el coeficiente de determinación (r^2). 71
- Figura 20 Relación entre el Cd y el PO_4^{3-} para los muestreos de la columna de agua para verano - 08 (●), otoño - 08 (●), invierno - 09 (●) y primavera - 09 (●). En la parte superior de cada gráfica se presenta la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ y el coeficiente de correlación de Pearson (r). 77

Índice de tablas

Número		Página
Tabla 1	Análisis de control de calidad de Cd disuelto usando como material de referencia agua de mar de origen costero CASS-5 (Coastal Atlantic Standard of Seawater).	24
Tabla 2	Promedios estacionales de temperatura, salinidad, PO_4^{3-} , Chl a y Cd en aguas superficiales de la BTSI, BTSE y la ZS en el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009.	32
Tabla 3	Promedios estacionales de la razón Cd: PO_4^{3-} (nM/ μM) en aguas superficiales de la BTSI (interior de la BTS), BTSE (exterior de la BTS) y la ZS (zona de surgencia) en el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009.	38
Tabla 4	Intervalos de concentración de Cd y PO_4^{3-} medidos en diferentes océanos del mundo. Datos tomados de (a) Bruland, 1980; (b) Boyle et al., 1976; (c) van Geen y Luoma, 1993; (d) Takesue et al., 2004; (e) Sañudo-Wilhelmy y Flegal 1996; (f) Espinosa-Carreón et al., 2001.	67
Tabla 5	Razón Cd: PO_4^{3-} medida en diferentes ambientes costeros del mundo.	74

1.Introducción

La plataforma occidental de Baja California (Fig. 1a) se ubica dentro del Sistema de la Corriente de California (SCC), el cual es uno de los principales ecosistemas conocidos a nivel mundial como sistemas de corriente con frontera oriental. Se caracteriza por ser un sistema altamente productivo, resultado de eventos de mesoescala como la surgencia, que se presenta de manera relativamente constante durante todo el año (Zaitzev et al., 2003; Durazo et al., 2010). Las particularidades climáticas y topográficas de la región, favorecen el desarrollo de eventos de surgencia, lo cual genera un campo de estudio de particular interés. En esta región, las surgencias se presentan de manera estacional con fuerte actividad en los meses de primavera y verano presentándose en intervalos de una a tres semanas (Fig.2; Bakun y Nelson, 1975; Zaitzev et al., 2003). Posteriormente, durante los meses de otoño e invierno, las surgencias disminuyen su intensidad debido al debilitamiento de los vientos del noroeste (Fig.2; Sverdrup et al., 1942; Hickey 1979, Lynn y Simpson, 1987).

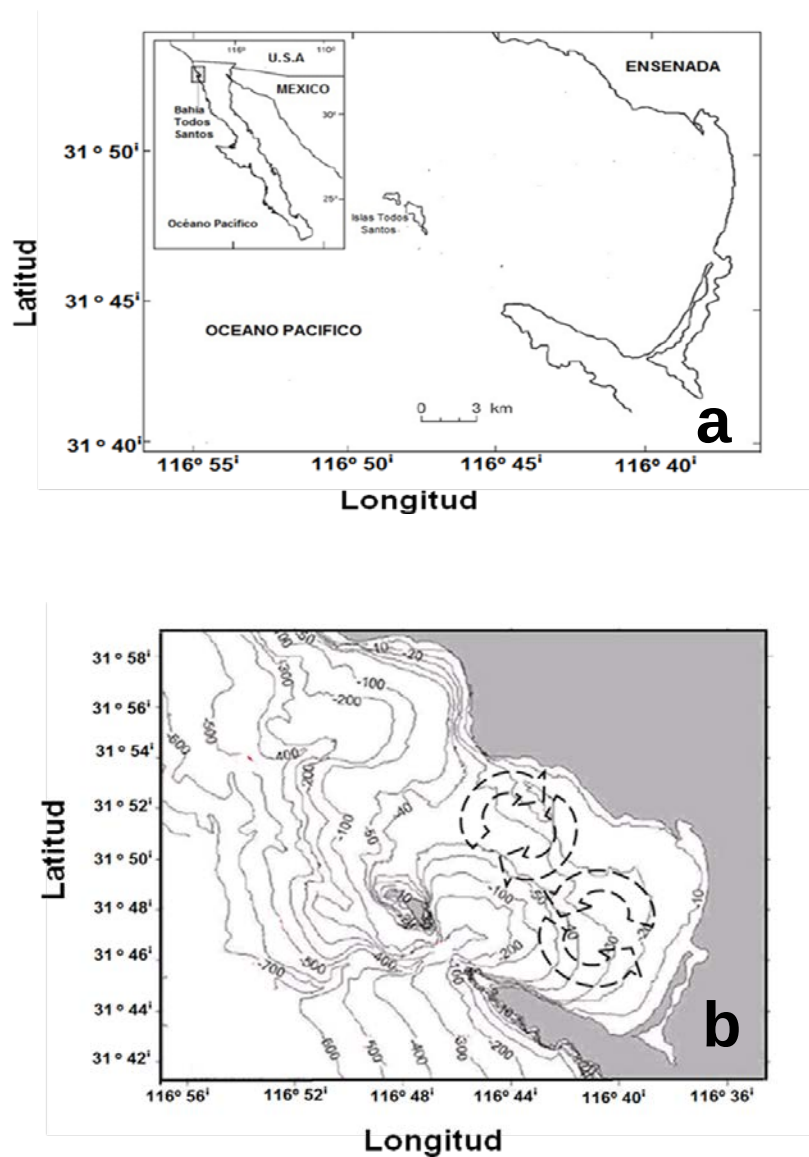


Figura. 1. a) Ubicación, b) configuración batimétrica detallada y circulación superficial (flechas punteadas) de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. La circulación superficial de la bahía es de acuerdo al trabajo de Mateos et al. (2009).

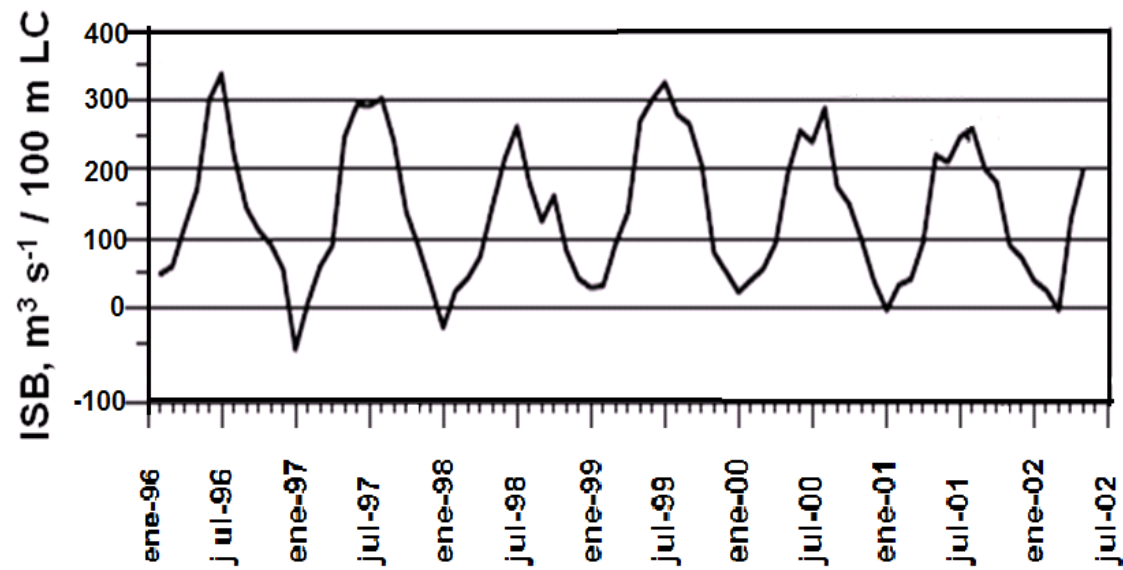


Figura. 2. Promedio mensual del Índice de Surgencia de Bakun (ISB) para el período comprendido entre enero de 1996 a julio de 2002 para la región de Ensenada, Baja California, México (Tomado de Zaytsev et al., 2003).

Las aguas de surgencia en la región de Baja California, provienen de profundidades entre los 70 y 100 m (Zaitzev et al., 2003) y se caracterizan por ser ricas en nutrientes, presentar temperatura bajas y un contenido bajo de oxígeno disuelto. El aporte de estas aguas hacia la superficie produce anomalías en la distribución espacial de estas propiedades físicas y químicas y normalmente tienen marcados gradientes horizontales y verticales (Torres-Moye y Acosta-Ruiz, 1986). Las aguas de surgencia fertilizan la zona eufótica promoviendo altos niveles de producción nueva, lo que estimula los florecimientos fitoplanctónicos y la disponibilidad de material orgánico, que a su vez propicia la congregación de organismos consumidores secundarios y terciarios (Barber y Smith 1981). Estos eventos de surgencia también son importantes mecanismos de transporte de metales traza (Bruland, 1980) y son responsables de la generación de fuertes gradientes superficiales en la concentración de elementos traza, como es el caso del Cd en la zona costera de Baja California (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991). El Cd es uno de los metales traza en el océano que ha sido estudiado ampliamente por su relación con procesos biogeoquímicos marinos, su distribución típica en el Océano Pacífico presenta concentraciones bajas en superficie y altas en aguas profundas, por lo cual se clasifica como un elemento tipo nutriente (Bruland, 1980). Al igual que el PO_4^{3-} , el Cd se remueve de la capa superficial del océano mediante su incorporación en el tejido de los organismos fitoplanctónicos, y posteriormente durante el proceso de sedimentación del material biogénico, la

oxidación de la materia orgánica regresa el PO_4^{3-} y el Cd a la fase disuelta, por lo que se presenta un máximo subsuperficial de ambos elementos a profundidades de aproximadamente 1000 a 1500 m (Bruland, 1980). Eventualmente, estos elementos pueden ser llevados nuevamente a la superficie por procesos de transporte vertical de agua como el caso del fenómeno de surgencia.

La relación biogeoquímica de estos elementos en la columna de agua hace que exhiban una relación positiva entre sus concentraciones (Abe y Matsunaga, 1988, Boyle et al., 1985, Van Geen et al., 1992, Van Geen y Husby, 1996; Takesue y Van Geen, 2002; Sañudo-Wilhelmy et al., 2002), indicando que sus distribuciones verticales se correlacionan significativamente. Trabajos previos han establecido que la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ es usualmente más baja en aguas superficiales y muestra mayor variabilidad espacial que en aguas profundas, lo cual es consistente con la remoción biogeoquímica preferencial del Cd en relación al PO_4^{3-} de aguas superficiales (de Baar et al., 1994; Elderfield y Rickaby, 2000). Otros autores han sugerido que la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ es afectada por el estado fisiológico del fitoplancton y por las especies de fitoplancton presentes en el medio marino (Kudo et al., 1996; Abe y Matsunaga, 1988). El fitoplancton puede remover preferentemente el Cd del agua de mar durante períodos de intensa productividad, originando una disminución en dicha razón, pero la causa de esta variación no ha sido completamente explicada (Knauer y Martin, 1973; Boyle et al., 1981; Loscher et al., 1998).

Hasta la fecha, las funciones esenciales bioquímicas y estructurales del PO_4^{3-} han sido bien documentadas sin embargo, para el Cd aún no se ha establecido a ciencia cierta si existe algún requerimiento fisiológico esencial para los organismos marinos (Cullen, 2005). En algunos experimentos de laboratorio realizados bajo condiciones de limitación de zinc (Zn), un metal traza necesario para el crecimiento del fitoplancton, se ha reportado que la adición de Cd puede acelerar el crecimiento de algunas especies del fitoplancton (Price y Morel 1990; Lee y Morel,1995). De igual forma se ha descrito que bajo circunstancias de pCO_2 reducida, la anhidrasa carbónica mejora su actividad (Cullen et al. 1999). En ambos casos el Zn, un componente normal de la metaloenzima anhidrasa carbónica, puede ser sustituido por el Cd en la estructura de dicha proteína y de esta forma, se mantiene la participación de este sistema enzimático en la adquisición de carbono inorgánico durante el proceso de la fotosíntesis (Price y Morel 1990; Lee y Morel,1995). Estos resultados han establecido la existencia de una función bioquímica para el Cd e implican que su asimilación por el fitoplancton en aguas superficiales oceánicas estará influenciada por las condiciones ambientales, la variación en la pCO_2 y la concentración de Zn. Sin embargo hasta la fecha no se ha descrito qué factores son los que influyen en la asimilación del Cd por el fitoplancton y en la variabilidad de la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ en zonas costeras con altas tasas de producción primaria como las áreas cercanas a centros de surgencia.

La variabilidad espacial del fenómeno de surgencia es además afectada por la dirección y geometría de la línea de costa. La plataforma continental en la costa de California y Baja California es estrecha (~13 km) lo que produce entornos muy heterogéneos (Strub et al., 1991), incluyendo áreas protegidas como las bahías donde el agua de surgencia puede ser retenida. En ausencia de vientos de surgencia y/o mezcla vertical, estos centros de retención de agua de surgencia, se caracterizan por un aumento en las temperaturas de sus aguas, debido a que el flujo de calor positivo hacia el océano calienta rápidamente la superficie del mar. Un ejemplo de un centro de retención de agua de surgencia en Baja California, es la Bahía de Todos Santos (BTS). En esta región, algunas observaciones satelitales muestran la presencia de aguas frías de surgencia localizadas en la zona norte de la bahía, sugiriendo que la BTS está directamente influenciada por dichas aguas. Además, varios estudios numéricos (Argote et al., 1975; Argote et al., 1991; Mateos et al., 2009) y de observaciones directas con correntómetros (Miranda-Bojórquez, 2012) de la circulación en la BTS, han reportado que la mayor parte del año el agua del Océano Pacífico adyacente ingresa por la boca norte. Mateos et al. (2009) por ejemplo, reportaron que bajo condiciones de verano, el agua que ingresa por la boca norte forma un par de remolinos anticiclónicos que cubren la mayor parte de la región interna de la bahía (Fig. 1b). Dada la presencia de los remolinos y la geometría interna de la bahía en forma de herradura, una consecuencia de esta circulación es que se favorece enormemente el tiempo de retención de las

aguas de surgencia en el interior de la BTS. Esta característica y el involucramiento del Cd en el ciclo de la materia orgánica ofrecen una buena oportunidad para estudiar la influencia de los procesos físicos y biológicos sobre la conducta biogeoquímica del Cd en este ambiente costero. A la fecha, son escasos los trabajos que han reportado los niveles de concentración del Cd y los procesos que controlan su conducta biogeoquímica en la fase disuelta en la BTS (Sañudo-Wilhelmy, 1996; Takesue et al., 2004; Lares et al., 2008; Lares y Marinone, 2009) y la región costera del norte de la Península de Baja California (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991; Segovia - Zavala et al., 1998). En este trabajo se reportan los resultados de una serie de mediciones hidrográficas, biológicas y de la concentración de Cd realizados en la BTS durante un ciclo anual. En particular, la metodología de este estudio fue diseñada para evaluar la variación espacial y temporal de Cd, con la intención de conocer el efecto que tienen sobre su distribución y concentración los procesos físicos y biológicos en las aguas de la BTS y en la zona de surgencia aledaña, con la finalidad de incrementar el entendimiento sobre la biogeoquímica de este elemento en un centro de retención de agua de surgencia en la costa norte de la península de Baja California.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar la distribución espacial y la variabilidad estacional de la concentración de Cd disuelto en las aguas superficiales y en la columna de agua de la Bahía de Todos Santos, una bahía semiabierto ubicada en la región de surgencia del norte de la península de Baja California, durante el período de verano de 2008 a la primavera de 2009.

2.2 Objetivos particulares

Realizar un análisis hidrográfico para identificar las diferentes masas de agua presentes en la BTS durante el período comprendido del verano del 2008 a la primavera de 2009.

Analizar la variabilidad estacional en la intensidad del fenómeno de surgencia mediante el Índice de Surgencia de Bakun (ISB) y establecer su correlación con la variabilidad de la concentración de Cd y PO_4^{3-} en la BTS y la zona de surgencia adyacente, durante el período comprendido del verano del 2008 a la primavera de 2009.

Estimar la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ y analizar su variabilidad estacional en la BTS y zona oceánica adyacente durante el período comprendido del verano del 2008 a la primavera de 2009.

Hipótesis

Desde un punto de vista oceanográfico, la BTS está influenciada por la CC y eventos de surgencia. En los meses de primavera y verano, la circulación por la boca norte es más intensa, por lo que el flujo de aguas de surgencia (frías, con mayor salinidad y ricas en Cd y PO_4^{3-} al interior de la bahía será mayor en comparación con los meses de otoño e invierno. Bajo esta condición, se esperaría que la BTS funcionara como un centro de retención confinando en su interior las aguas de surgencia, “aislándolas” el tiempo suficiente para que se calienten y alcance condiciones “óptimas” para dar oportunidad al fitoplancton de desarrollarse y por lo tanto, remover el Cd y PO_4^{3-} de la columna de agua a través del proceso de la fotosíntesis. Cuando las aguas que han sido aisladas, fluyen hacia el exterior de la bahía por la boca sur, tendrán condiciones químicas diferentes a las “iniciales”, estarán empobrecidas en Cd y PO_4^{3-} debido a la remoción previa por el fitoplancton. En contraste, en el sitio de surgencia en el exterior de la BTS, durante los meses de primavera y verano, las características de las concentraciones Cd y PO_4^{3-} de sus aguas serán similares a las del agua profunda que aflora en la superficie, y en consecuencia, durante esta temporada se presentará un enriquecimiento de ambos elementos en esta zona del exterior de la bahía.

4. Descripción del Área de estudio

4.1 Oceanografía de la región noroccidental de Baja California.

La BTS se encuentra dentro del área de influencia de la Corriente de California (CC) (Fig. 1a). Esta corriente forma parte del giro anticiclónico del Pacífico Norte que se caracteriza por ser un flujo superficial (0-300 m) que se desplaza hacia el sur y frente a BC presenta una velocidad promedio menor a 25 cm s^{-1} (Reid y Schwartzlose, 1962; Reid et al., 1963; Durazo et al., 2010). En las costas de BC, este sistema se caracteriza por transportar en los primeros 100 m de la columna de agua y en dirección al ecuador, aguas frías, poco salinas, con altas concentraciones de oxígeno y bajas concentraciones de nutrientes del giro Subártico (ASA; Pérez-Brunius et al., 2005; Durazo et al., 2010; Linacre et al., 2010). También se ha reportado frente a las costa de BC, la presencia de una corriente subsuperficial proveniente del Pacífico Norecuatorial, denominada Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESS), que transporta aguas más cálidas, salinas, con bajo contenido de oxígeno y alta concentración de nutrientes que viajan hacia el norte a una profundidad entre 150 – 600 m de profundidad (Pérez-Brunius et al., 2005; Durazo et al., 2010; Linacre et al., 2010). Esta masa de agua, además de transportar aguas enriquecidas en nutrientes también transporta ciertas cantidades de elementos traza como el Cd (Martin et al., 1976). Por debajo de esta contracorriente se encuentra el agua intermedia del Pacífico (AIP) caracterizada por ser fría y con un relativo mínimo de salinidad.

Se ha documentado también en la zona cercana a la costa la presencia del Agua Subtropical Superficial (AStS), la cual proviene de la región subtropical y que se caracteriza por ser cálida, salina, así como por presentar concentraciones bajas de oxígeno disuelto y nutrientes inorgánicos, (Durazo et al. 2010). Además de las masas de agua mencionadas anteriormente se ha reportado que, a los 30-32°N la CC vira hacia el sureste generando el llamado Frente de Ensenada. Este frente físico y biológico, se caracteriza por ser persistente en el año y por ser altamente productivo (Chereskin y Niiler, 1994; Haury et al., 1993; Pérez-Brunius et al., 2005). Varios autores (Reid y Schwartzlose, 1962; Wooster y Jones, 1970; Hickey, 1979; Lynn y Simpson, 1987; Durazo et al., 2010) han reportado que existe variabilidad estacional en la dirección de la CC cerca de la costa. Estudios climatológicos de series de tiempo de la región IMECOCAL (Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California), han revelado que durante los meses de primavera y verano la CC es más intensa y se encuentra más cercana a la costa, como resultado de la intensificación de los vientos del noroeste. Esta variabilidad estacional sugiere que durante estas dos épocas del año la presencia de ASA en la plataforma y talud continental de BC es máxima e inclusive se ha documentado que su influencia puede extenderse hasta el sur en la punta de la península (Hickey, 1979; Durazo et al., 2010; Pérez-Brunius et al., 2005) (Fig. 3).

Para los meses de otoño e invierno, la CC tiende a alejarse de la costa como resultado de la disminución de los vientos de noroeste y en consecuencia

se observa un aumento en la salinidad superficial (> 34) como resultado de un flujo hacia el polo de agua Ecuatorial Subsuperficial (AESs) (Durazo et al., 2010) (Fig. 3). Sin embargo la parte norte de BC durante todo el año presenta aguas Subárticas. De manera general, la presencia de la CC en el área de estudio contribuirá fuertemente en cambios en las condiciones oceanográficas físicas y químicas de las aguas en el interior de la BTS, al ser una bahía somera se espera que esté influenciada principalmente por agua proveniente del Subártico.

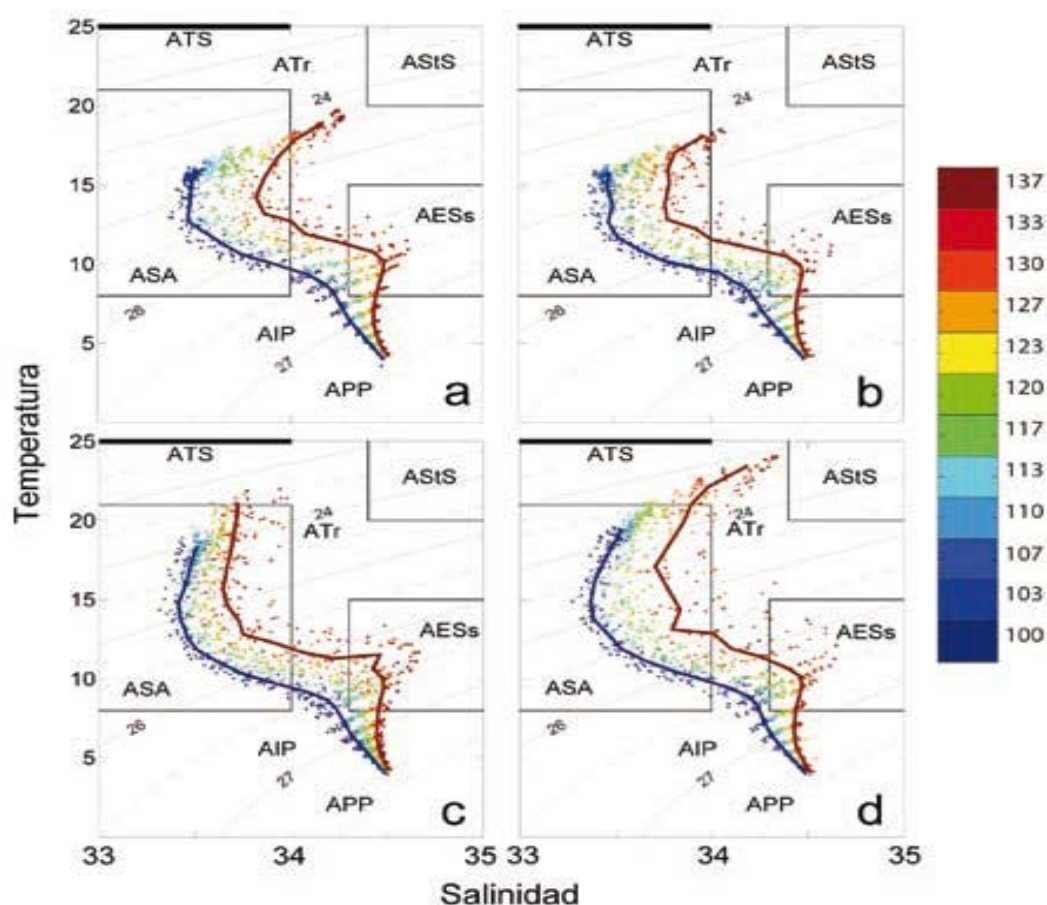


Figura 3. Diagramas T-S en la región IMECOCAL: (a) Invierno, (b) primavera, (c) verano y (d) otoño. Se indica el rango de variación de las diferentes masas de agua que confluyen en la región: ASA = Agua Subártica, ATS = Agua Tropical Superficial, ATr = Agua Transicional, AStS = Agua Subtropical Superficial, AESs = Agua Ecuatorial Subsuperficial, y AIP = Agua Intermedia del Pacífico. Las líneas de color indican los perfiles medios de la región norte (azul, estaciones sobre los transectos 100, 103, 107 y 110) y sur (rojo, estaciones sobre los transectos 123, 127, 130 y 133). (Tomado de Durazo et al., 2010).

4.2 Hidrografía de la BTS

La BTS se sitúa en la costa noroeste de la península de Baja California, entre los 31° 41' y 31° 56' latitud norte y entre 116° 34' y 116° 51' longitud oeste. Geográficamente se localiza aproximadamente a 106 km al sur de la frontera México-E.U.A. (Fig.1a). Este sistema costero, forma parte de la región oceanográfica conocida como la Cuenca del Sur de California (CSC). La BTS, presenta una línea de costa compuesta de una rivera rocosa que comprende las puntas de San Miguel, El Sauzal, Morro y Ensenada con playas de bolsillo entre ellas (Meillon-Menchaca y Álvarez-Borrego, 1997). Sus límites naturales son: Punta San Miguel al norte, Punta Banda al sur, al este la ciudad de Ensenada y al oeste las Islas de Todos Santos (Fig. 1b). Tiene una superficie de más de 180 km², presenta dos entradas diferenciadas que permiten una circulación continua de agua oceánica (Meillon-Menchaca y Álvarez-Borrego, 1997). La boca noroeste de 12 km de longitud, con algunos bajos y profundidades menores a 50 m, y la boca suroeste, con 6 km de longitud y profundidades de hasta 400 m en el cañón de Todos Santos (García et. al., 1994). El 75 % del área de la bahía presenta una profundidad < 50 m y el 25 % restante forma parte del angosto cañón submarino entre Punta Banda y las islas (González-Villagrán, 1992) (Fig.1b). El entorno fisiográfico de la BTS consiste en una plataforma continental angosta y una serie de rasgos topográficos complejos, parece estar embebida en una bahía submarina, limitada por la cordillera Soledad, la cual está a 15 km al suroeste de Punta Banda y casi

paralelo a ésta, y por una cordillera frente a Punta el Descanso. En el exterior de la BTS, la plataforma es demasiado angosta, y existen cañones submarinos a su alrededor, por lo tanto la topografía en el exterior de la bahía tendrá un efecto importante en la circulación interior (Fig.1b; Mateos et al., 2009).

4.3 Circulación superficial en la BTS.

Hernández (1986) menciona que el esfuerzo del viento es una de las causas más importantes en la generación de corrientes, ya que la energía que transmite tangencialmente al mar, produce un movimiento horizontal de las aguas. Este autor también encontró que los patrones de circulación superficial en la BTS se relacionarán con la intensidad del viento. De igual forma, Argote-Espinoza et al. (1975) propusieron que existen dos patrones de circulación superficial que dependen de la dirección del viento en la región con profundidad mayor a 30 m y con viento del norte la circulación superficial involucra dos giros, uno anticiclónico en la parte norte y otro ciclónico en la parte sur de la bahía. Recientemente, en un estudio numérico de las corrientes en la BTS se encontró que la circulación dentro de la bahía esta modulada por el transporte a través de sus bocas (Argote-Espinoza et al., 1975; Mateos et al., 2009). Al aumentar el transporte, se forman dos remolinos que giran en contravía uno anticiclónico al norte de la bahía y un ciclónico al sur de la misma (Fig.1b; Mateos et al., 2009).

5. Materiales y métodos

5.1 Limpieza de material.

Es importante enfatizar que el análisis de metales traza en agua de mar requiere condiciones de ultralimpieza, tanto en la colecta como el procesamiento de las muestras en el laboratorio (Bruland et al. 1979; Kremling, 1983; Delgadillo-Hinojosa et al., 2001). Por lo tanto, todo el material de polietileno que se utilizó en los muestreos: botellas de colecta, botellas de almacenamiento y los filtros de policarbonato empleados para filtrar las muestras de agua de mar, se sometieron a un riguroso protocolo de limpieza utilizando jabón micro al 3%, HCl al 10% y agua desionizada ($>18 \text{ M}\Omega\text{-cm}^{-1}$), con la finalidad de garantizar la calidad de los análisis químicos realizados en este estudio.

5.2 Diseño experimental

Para caracterizar la distribución espacial y la variabilidad temporal de Cd y PO_4^{3-} en el período comprendido entre agosto de 2008 a junio de 2009, se establecieron 5 estaciones hidrográficas distribuidas en un transecto perpendicular a la línea de costa del interior de la BTS. Se realizaron dos tipos de recolecta de muestras en este transecto:

- 1) El primero fue un muestreo con frecuencia mensual a bordo de una panga, en el cual se recolectaron muestras de agua de mar superficial con la finalidad de evidenciar con mayor detalle los posibles gradientes espaciales en la concentración de Cd y PO_4^{3-} (Fig. 4). En cada fecha de muestreo, todas las

estaciones del transecto se recorrieron en menos de 5 horas y se realizaron un total de 12 muestreos durante todo el período de estudio.

2) El segundo consistió en la realización de cuatro cruceros oceanográficos para recolectar muestras de agua en la columna de agua a lo largo del mismo transecto, tomando un mes representativo de cada estación del año. Los cruceros se denominaron Metales - BTS y se llevaron a cabo a bordo del B/O Francisco de Ulloa de CICESE. El crucero Metales - BTS I se realizó durante verano (7- 8 de agosto 2008), Metales - BTS II en otoño (18 - 19 de noviembre de 2008), Metales - BTSIII en invierno (19 - 20 de febrero de 2009) y Metales BTS - IV en la primavera (11 - 12 de junio de 2009).

Además, se estableció un muestreo con frecuencia quincenal en una estación localizada en la parte externa de la bahía, conocida como estación Arbolitos, para estimar la contribución de Cd y PO_4^{3-} por procesos de surgencia (Fig. 4).

5.3 Recolecta de muestras en transecto y la zona de surgencia.

Para el análisis de Cd, se utilizaron las técnicas de ultralimpieza y las muestras de agua de mar se recolectaron en botellas de polietileno de baja densidad de un litro de capacidad. Para evitar la contaminación de las muestras, las botellas se colocaron en un asa extensible de 3 m de longitud, recubierta con pintura epóxica y el personal portó guantes de polietileno durante la toma de la muestra. Posteriormente, las muestras se introdujeron dentro de una bolsa de plástico y se almacenaron dentro de una cubeta de plástico. Adicionalmente, las muestras de salinidad fueron tomadas en botellas de borosilicato de 300 mL,

y las muestras para el análisis de PO_4^{3-} se filtraron través de filtros de fibra de vidrio GF/F de 0.25 μm de luz de malla y se almacenaron en tubos Falcón de 30 mL. Las muestras de Chl a se recolectaron en botellas de polietileno de un litro y para preservarlas se les agregaron *in situ* 6 gotas de carbonato de magnesio al 1%. Una vez realizado esto, las muestras se pasaron a través de filtros GF/C de 25mm de diámetro y 0.7 μm de luz de malla. Tanto las muestras de Chl a como las de PO_4^{3-} , se congelaron hasta su análisis en laboratorio.

5.4 Recolecta de muestras durante los cruceros.

Los perfiles de salinidad y temperatura en las 5 estaciones hidrográficas del transecto se generaron utilizando un CTD marca Seabird. Las muestras de agua para el análisis de salinidad, Chl a y PO_4^{3-} , se recolectaron a profundidades de 5, 10, 20, 30, 50, 100 y 200 m utilizando botellas Niskin de 5L de capacidad montadas en una roseta. Las muestras de Chl a y PO_4^{3-} fueron inmediatamente filtradas, congeladas y almacenadas hasta su análisis en el laboratorio. Las muestras de salinidad se recolectaron en botellas de borosilicato de 300 mL y se almacenaron hasta su análisis en el laboratorio.

Para el análisis y procesamiento de las muestras de agua para el análisis de Cd a bordo del B/O Francisco de Ulloa, se construyó un “cuarto limpio” de aproximadamente 4 m² hecho de plástico y se acondicionó con una campana de flujo laminar portátil (Environment Clase 100) en su interior para generar una atmósfera positiva y un ambiente libre de polvo (Segovia-Zavala et al., 1998).

En cada estación las muestras fueron recolectadas a profundidades de 5, 10, 20, 30, 50, 100 y 200 m utilizando botellas GO-Flo (General Oceanics) de 5 L, con una cubierta interna de teflón, montadas en una roseta previamente tratada con pintura epóxica. Después de la recuperación, las botellas GoFLO se transportaron al interior del “cuarto limpio” y las muestras de agua se recolectaron en botellas de polietileno de 1L de capacidad. Finalmente, las botellas se almacenaron en doble bolsa de plástico y se transportaron en el interior de cubetas de plástico para su posterior análisis en el laboratorio.

La salinidad, temperatura y fluorescencia del CTD se calibraron y corrigieron con las mediciones discretas tomadas *in situ* durante el período de muestreo.

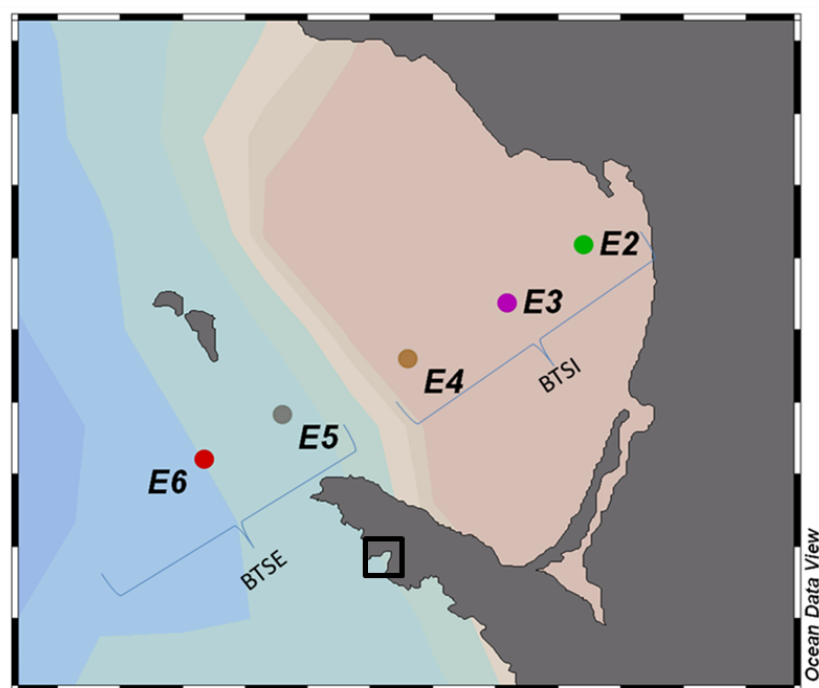


Fig.4. Red de estaciones de muestreo en la Bahía de Todos Santos. El recuadro corresponde a la estación “Arbolitos” donde se llevo a cabo el muestreo quincenal para estimar los aportes de Cd por procesos de surgencia en el área de estudio. Los círculos, muestran el transecto con las estaciones de muestreo para recolectar muestras de agua con frecuencia mensual, así como los cruceros Metales-BTSI, II, III y IV, los cuales se realizaron durante el período de agosto de 2008 a junio de 2009.

5.5 Filtrado de muestras para el análisis de Cd.

Una vez en el laboratorio, las muestras para el análisis de Cd se filtraron a través de membranas de polycarbonato (0.45 μm de luz de malla, 47 mm de diámetro). Para evitar cualquier tipo de contaminación, el portafiltros marca Nalgene se mantuvo durante todo el proceso de filtración dentro de una campana de flujo laminar (Environment Clase 100) y se conectó con mangueras de teflón a una bomba de vacío. La bomba mantuvo una presión de media atmósfera, para no romper los filtros y además preservar las partículas presentes en la muestra. Los filtros se lavaron previamente con HCl al 25% por 24 h, se secaron y pesaron de acuerdo a Landing y Lewis (1991). Las muestras de la fase disuelta se colectaron en botellas de polietileno de 1L y se acidificaron hasta un $\text{pH} < 2$ agregando 1mL de HNO_3 Ultrex. Por último, las botellas se almacenaron en bolsas de plástico individuales en el interior de una cubeta hasta su análisis.

5.6 Determinación de Cd en la fase disuelta.

Las muestras se preconcentraron utilizando la resina quelante Chelex-100 (Kingston et al., 1978; Bruland et al., 1978; Pai et al., 1992), siguiendo el protocolo descrito por Delgadillo-Hinojosa et al. (2006). Se utilizaron ~ 250 mL de cada una de las muestras y se ajustó a un pH de 6.0 ± 0.5 con una solución de NH_4OH Suprapur. La muestra se bombeó a través de una columna de plástico con ~3 mL de la resina con un flujo de 0.8 -1 mL/min. Después la resina se lavó con 4 mL de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COO-NH}_4$) 1M y se eluyó con 5 mL de HNO_3 2M (Ultrex). Finalmente, la cuantificación del Cd se llevo a cabo, en un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (VARIAN 880Z) equipado con sistema de corrección de fondo Zeeman, mediante el método de adición de estándares para corregir las interferencias debidas a la matriz. La exactitud y precisión del análisis se estimó analizando un material de referencia de agua de mar de origen costero (CASS - 5) (Tabla 1). Por último, para garantizar que el método de análisis de Cd se efectuó bajo condiciones de “ultralimpieza”, también se analizaron blancos de procedimiento los cuales consistieron en muestras de ~250 mL de agua desionizada, procesadas de igual forma que las muestras de agua de mar y utilizando los mismo reactivos (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis de control de calidad de Cd disuelto usando como material de referencia agua de mar de origen costero CASS-5 (Coastal Atlantic Standard of Seawater). LD = límite de detección, n = el número de alícuotas analizadas, $\pm$ Desviación estándar (DS).

Valor Certificado (nM)	Valor medido (nM)	Blanco de procedimiento (nM)	% Recuperación	LD (nM)	n
0.26 $\pm$ 0.027	0.22 $\pm$ 0.014	0.002 $\pm$ 0.002	84.6	0.05	2

5.7 Análisis de Chl a, nutrientes inorgánicos disueltos y salinidad.

La concentración de Chl a se midió utilizando el método espectrofotométrico descrito por Strickland y Parsons (1972). Brevemente, la muestra se filtró a través de filtros de fibra de vidrio GF/C de 25 mm de diámetro y 0.7 μ m de luz de malla. Posteriormente, los pigmentos en el filtro se extrajeron con acetona al 90% en la oscuridad y refrigeración (aproximadamente 4 °C.) durante 24 horas. Las absorbancias de los extractos se leyeron antes y después de acidificarse con 2 gotas de HCl 10% a 750, 665, 664, 647, 645 y 630 nm en un espectrofotómetro visible modelo Cary 50 de la marca Varian. La concentración de PO_4^{3-} se determinó mediante el método colorimétrico descrito por Parsons et al. (1984) utilizando un autonalizador marca Skalar. La salinidad se analizó a partir de la conductividad usando un salinómetro Guildline 4800B calibrado con un estándar de agua de mar de la IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans). El Límite de detección (LD)

fue de 0.04 mg m^{-3} para la Chl a y $0.09 \text{ }\mu\text{M}$ para el PO_4^{3-} . En el caso de la salinidad el LD fue de 0.006.

5.8 Procesamiento de datos

Para estudiar la variación espacial y temporal de las variables hidrográficas (salinidad y temperatura), las variables químicas (Cd y PO_4^{3-}) y biológicas (Chl a) del muestreo superficial, la bahía se dividió en dos zonas: el interior de la Bahía de Todos Santos (BTSI) que agrupa a las estaciones E2, E3 y E4; y el exterior de la Bahía de Todos Santos (BTSE) que incluye a las estaciones E5 y E6. De este modo, al tomar en cuenta la estación de la zona de surgencia en arbolitos (ZS), la zona de estudio quedó dividida en tres zonas. Con el fin de determinar la existencia de diferencias estadísticamente significativas de las variables estudiadas en las tres zonas, se efectuaron pruebas paramétricas y no paramétricas, con previa determinación de la normalidad con la prueba Shapiro-Wilks. En el caso de las variables que no se ajustaron a una distribución normal, se realizaron análisis estadísticos no paramétricos utilizando la prueba de Kruskal-Wallis (KW) o de Mann-Whitney (MW) por rangos. En todas las pruebas estadísticas utilizadas en este trabajo se consideró un nivel de confianza del 95 %.

Además, se realizó un análisis hidrográfico utilizando diagramas temperatura – salinidad (T-S) para identificar el origen de las masas de agua presentes en el área. Se realizaron gráficos de gradientes verticales y horizontales de Cd y PO_4^{3-} para observar las variaciones en su distribución

espacial y temporal. Se analizó también la intensidad de los períodos de surgencia mediante la estimación del índice de surgencia de Bakun (Bakun, 1878) y se correlacionó dicho índice con la concentración de Cd y PO_4^{3-} . Finalmente, se calculó la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ con el fin de conocer la asociación biogeoquímica de ambos elementos en la región de la BTS.

6. Resultados

6.1 Análisis hidrográfico de las aguas superficiales de la BTS y la ZS.

a) Variabilidad de la surgencia costera en el área cercana a la BTS.

La variabilidad temporal de la surgencia costera para el 2008 y 2009 en la región norte de la península de Baja California (31° N, 119° O) se muestra en la Fig. 5. Se observa que se presentaron condiciones de surgencia a lo largo de todo el año, tanto en el 2008 como en el 2009, y aunque el promedio anual del 2008 fue ligeramente mayor ($\sim 83 \pm 72 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} (100 \text{ m LC})^{-1}$) que en el 2009 ($\sim 73 \pm 56 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} (100 \text{ m LC})^{-1}$), el análisis estadístico mostró que no existieron diferencias significativas entre ambos años (MW, $p= 0.06$). Además, la variación temporal característica del fenómeno de surgencia, presenta la misma tendencia en los dos años, con surgencias más intensas en los meses de primavera y verano, y las menores en invierno. Sin embargo, al comparar las primaveras de ambos años, la intensidad de la surgencia de ambas estaciones del año fue estadísticamente diferente (MW, $p= 0.004$). La intensidad de surgencia fue ligeramente mayor para la primavera y verano de 2008 (128 ± 70 y $77 \pm 42 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} (100 \text{ m LC})^{-1}$) con respecto al 2009 (100 ± 60 y $70 \pm 31 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} (100 \text{ m LC})^{-1}$). De igual forma, al contrastar los meses de invierno, el ISB fue mayor en el 2008 ($60 \pm 78 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} (100 \text{ m LC})^{-1}$) en comparación con el 2009 ($50 \pm 47 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} (100 \text{ m LC})^{-1}$). Estos resultados indican que las condiciones de surgencia fueron ligeramente más intensas durante el 2008 que en el 2009. La variación de la surgencia observada durante el período de estudio corresponde,

a períodos de intensificación de los vientos de oeste en los meses de primavera- verano y su relajación en el otoño e invierno.

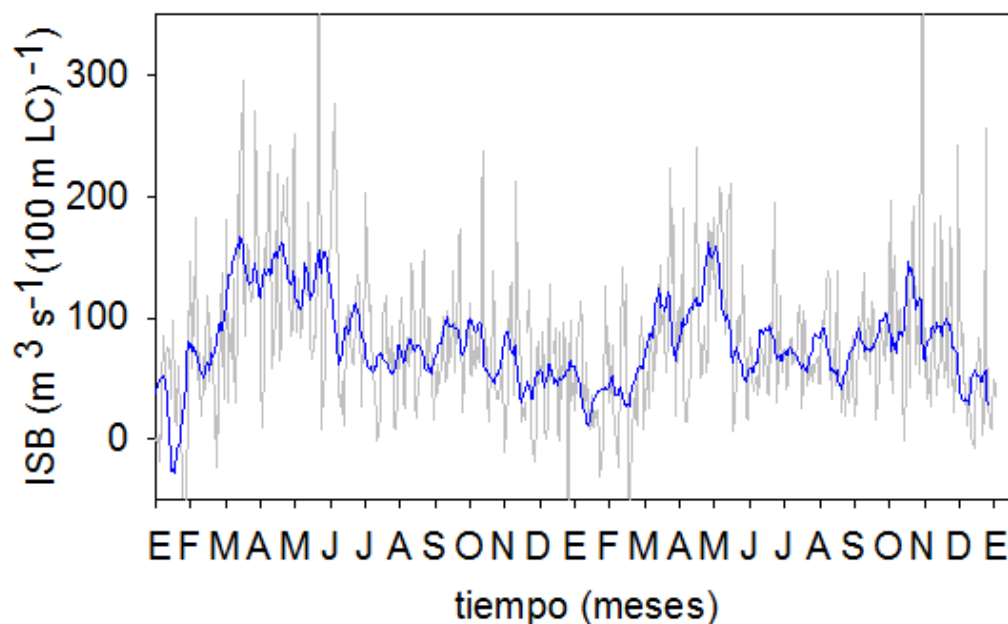


Fig. 5. Serie de tiempo del ISB diario (línea gris) para una estación localizada a 30° N 119°O para el período de enero de 2008 a enero de 2009. Datos obtenidos de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). La línea azul representa el ISB con un filtro del promedio móvil de 14 días para suavizar la tendencia de los datos y visualizar la variabilidad estacional de la intensidad de la surgencia a lo largo de los dos años que comprendió este estudio.

b) Variación estacional de la temperatura y la salinidad de las aguas superficiales en la BTS y ZS.

El promedio anual de la temperatura fue de 17.30 ± 1.95 °C en la BTSI y de 16.41 ± 1.95 °C en la BTSE y el análisis estadístico reveló que ambas provincias fueron estadísticamente diferentes (MW, $p = 0.03$). En ambas zonas de la bahía, la temperatura presentó un marcado ciclo estacional que fue estadísticamente significativo (KW, $p = 0.21$), con valores máximos en verano y menores en invierno. En BTSI por ejemplo, la temperatura más alta se registró en verano (19.56 ± 2.0 °C) mientras que la más fría se presentó en invierno (15.47 ± 0.44 °C). En contraste, en la ZS la temperatura promedio anual fue de 15.57 ± 1.93 °C, con un comportamiento temporal distinto al observado en la BTS. En general, la temperatura en la ZS fue más fría durante todo el año, con valores menores asociados a la temporada de surgencias (Tabla 2; Fig. 6a; 6b). Por ejemplo, durante el verano la temperatura en la ZS fue 3.1 °C menor que en la BTSI mientras que en el invierno esta diferencia fue menor de 1 °C. En general, la temperatura del interior de la bahía durante todo el año fue mayor en comparación con el exterior y la ZS (Tabla 2; Fig. 6b).

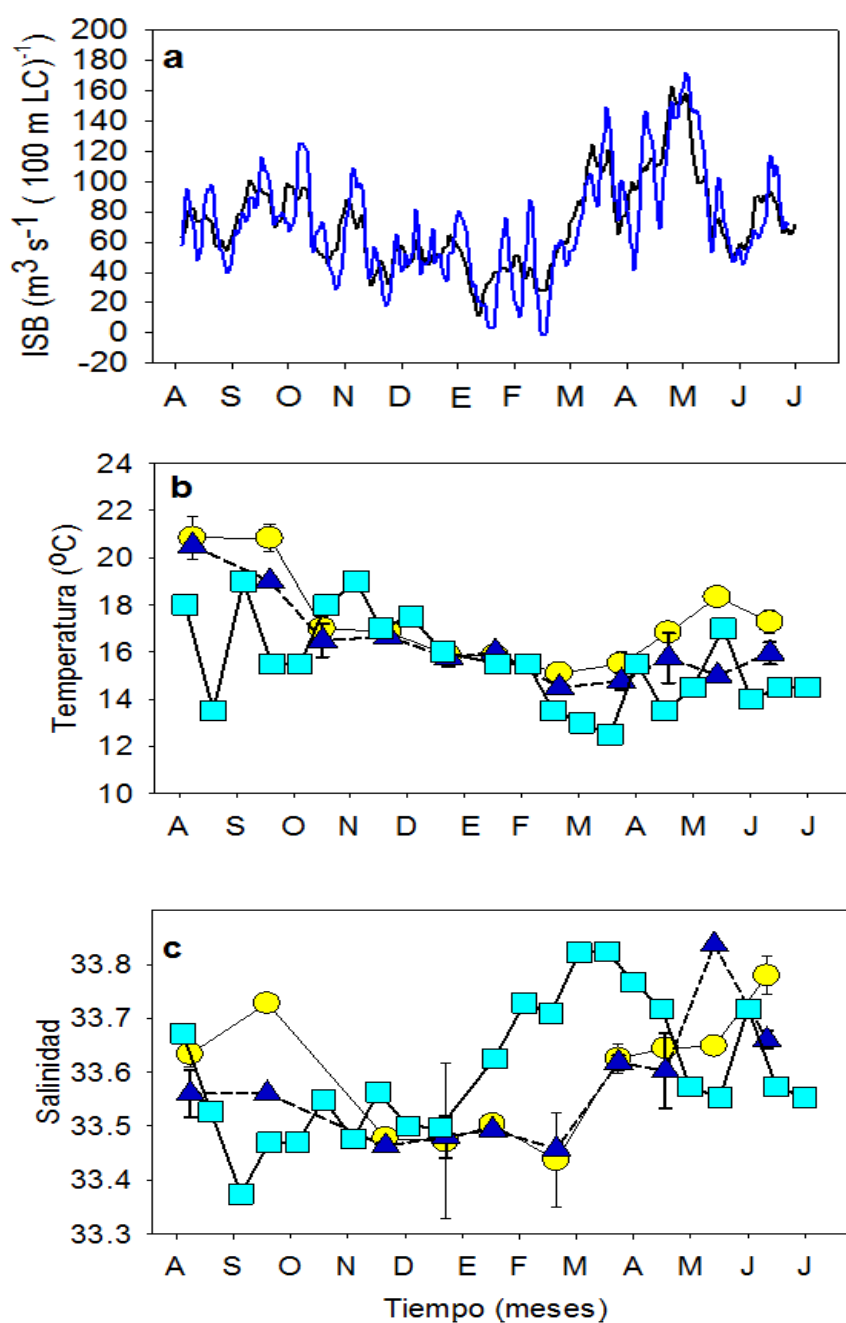


Fig. 6. a) Serie de tiempo del ISB en una estación localizada a 30° N 119° O para el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009. La línea negra representa el ISB con un filtro del promedio móvil de catorce días y la línea azul representa el ISB con un filtro de siete días. Variación temporal de b) temperatura y c) salinidad del agua superficial de la BTSE (●), BTSE (▲) y la ZS (■) para el mismo período.

El promedio anual de salinidad fue de 33.59 ± 0.12 y 33.57 ± 0.12 para la BTSI y BTSE, respectivamente y estadísticamente estos valores no fueron significativamente diferentes (t , $p= 0.58$). Al igual que la temperatura, la salinidad presentó una clara variación estacional en ambas provincias, con salinidades más altas en la primavera y verano y menores en otoño e invierno. Durante el verano en la BTSE por ejemplo, la salinidad fue menor (33.53 ± 0.05) en comparación con la registrada en BTSI (33.65 ± 0.05) mientras que en el otoño la salinidad en las dos zonas fue similar (Tabla 2; Fig. 6c). Al comparar las tres zonas de muestreo, se encontró que la ZS fue ligeramente más salina (33.60 ± 0.13) que la BTSI; sin embargo, el análisis estadístico reveló que la salinidad promedio anual de ambas zonas no fue significativamente diferente (MW, $p= 0.70$). La salinidad en la ZS, presentó una variación estacional que fue estadísticamente significativa (KW, $p= 0.02$). De manera particular, las salinidades más altas correspondieron a la primavera cuando la surgencia es más intensa y las aguas más frías, mientras que las aguas menos saladas se registraron en los meses de otoño e invierno cuando la surgencia disminuyó sustancialmente (Tabla 2; Fig. 6c).

Tabla 2. Promedios estacionales de temperatura, salinidad, PO_4^{3-} , Chl a y Cd en aguas superficiales de la BTSI, BTSE y la ZS en el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009. **PN**= promedio anual.

Época climática	temperatura (°C)	salinidad	Cd (nM)	PO_4^{3-} (μM)	Chl a (mg m^{-3})
BTSI					
verano	19.56 ± 2.0	33.65 ± 0.05	0.09 ± 0.01	0.52 ± 0.13	1.84 ± 0.75
otoño	16.43 ± 0.53	33.48 ± 0.09	0.09 ± 0.03	0.77 ± 0.18	0.84 ± 0.36
invierno	15.47 ± 0.44	33.47 ± 0.04	0.13 ± 0.02	0.69 ± 0.07	1.63 ± 0.70
primavera	16.99 ± 1.12	33.67 ± 0.07	0.19 ± 0.03	0.60 ± 0.12	2.08 ± 0.74
PN	17.30 ± 1.95	33.59 ± 0.12	0.13 ± 0.05	0.62 ± 0.16	1.71 ± 0.79
BTSE					
verano	18.67 ± 1.84	33.53 ± 0.05	0.07 ± 0.03	0.49 ± 0.10	0.91 ± 0.55
otoño	16.20 ± 0.57	33.47 ± 0.03	0.10 ± 0.05	0.71 ± 0.06	1.09 ± 0.21
invierno	15.32 ± 0.80	33.48 ± 0.02	0.19 ± 0.13	0.63 ± 0.07	1.17 ± 0.68
primavera	15.17 ± 0.54	33.68 ± 0.11	0.24 ± 0.06	0.92 ± 0.12	3.10 ± 1.74
PN	16.41 ± 1.80	33.57 ± 0.12	0.16 ± 0.10	0.70 ± 0.20	1.78 ± 1.5
ZS					
verano	16.50 ± 2.50	33.52 ± 0.15	0.20 ± 0.05	0.80 ± 0.20	1.37 ± 0.41
otoño	17.17 ± 1.29	33.49 ± 0.04	0.18 ± 0.05	0.83 ± 0.05	1.43 ± 0.35
invierno	14.0 ± 1.41	33.58 ± 0.10	0.46 ± 0.08	1.09 ± 0.25	1.46 ± 0.58
primavera	14.79 ± 1.15	33.71 ± 0.11	0.38 ± 0.18	1.39 ± 0.21	2.36 ± 1.73
PN	15.57 ± 1.93	33.60 ± 0.13	0.31 ± 0.16	1.05 ± 0.31	1.66 ± 1.05

6.2. Distribución espacial y variación estacional de Cd, PO_4^{3-} y Chl a en aguas superficiales de la BTS y ZS.

a) Variación estacional de Cd en la BTS y la ZS.

Las concentraciones promedio de Cd en escala anual y estacional para el muestreo superficial en la BTSl, BTSE y la ZS se muestran en la Tabla 2. El promedio anual de Cd (0.13 ± 0.05 nM) en el interior de la bahía fue ligeramente menor que en BTSE (0.16 ± 0.10 nM), aunque el análisis estadístico mostró que no existieron diferencias significativas entre estas dos provincias (MW; $p = 0.78$), sugiriendo que presentan condiciones químicas similares en cuanto a su contenido de Cd. Sin embargo, al comparar ambas provincias con la ZS, se encontró que la concentración anual promedio de Cd (0.31 ± 0.16 nM) en la ZS fue significativamente mayor (KW, $p = <0.001$) que la observada en la BTS, indicando que la zona externa a la bahía está más enriquecida en Cd que la BTS misma (Fig. 7a). En la escala estacional, los valores superficiales de Cd más altos de todo el estudio se registraron en la primavera, tanto en la BTSl (0.19 ± 0.03 nM) como en la BTSE (0.24 ± 0.07 nM) y en la ZS (0.38 ± 0.18 nM). De manera particular, las altas concentraciones de Cd de la ZS se registraron bajo condiciones de surgencia intensa, caracterizadas por altas salinidades, bajas temperaturas y altas concentraciones de PO_4^{3-} (Fig. 7b; Fig. 6).

b) Variación estacional de PO_4^{3-} en la BTS y la ZS.

De manera similar a la conducta del Cd, la concentración promedio anual de PO_4^{3-} en la BTSI ($0.62 \pm 0.16 \mu\text{M}$) fue menor en comparación con la BTSE ($0.70 \pm 0.20 \mu\text{M}$); sin embargo, estas diferencias no fueron significativas (t ; $p=0.10$), indicando que las aguas en las dos regiones presentaron las mismas condiciones químicas con respecto a su contenido de PO_4^{3-} . Al comparar el promedio anual de PO_4^{3-} de las dos provincias de la bahía con el de la ZS ($1.05 \pm 0.31 \mu\text{M}$), se encontró que fueron estadísticamente diferentes (KW; $p<0.001$), demostrando que la ZS se halló enriquecida con PO_4^{3-} en relación a la bahía la mayor parte del año. Además, en la ZS el PO_4^{3-} exhibió un patrón estacional muy evidente, con valores máximos en la primavera ($1.39 \pm 0.21 \mu\text{M}$) y menores en el otoño. El incremento en la concentración de PO_4^{3-} durante la primavera, se dio bajo condiciones de surgencia intensa y coincidió con aguas de menor temperatura y de mayor salinidad (Tabla 2; Fig.7b; Fig. 6).

c) Variación estacional de Chl a en la BTS y la ZS.

El promedio anual de Chl a en la BTSI fue ligeramente menor ($1.71 \pm 0.79 \text{ mg m}^{-3}$) que en la BTSE ($1.78 \pm 1.49 \text{ mg m}^{-3}$), no obstante el análisis estadístico reveló que no hubo diferencias significativas entre las dos regiones (MW; $p = 0.36$). Al comparar, en una escala anual, la concentración de Chl a de la ZS con la de las regiones BTS se encontró que no fueron significativamente diferentes (KW; $p = 0.55$), aún cuando en la ZS el contenido de Chl a fue menor ($1.66 \pm 1.05 \text{ mg m}^{-3}$). En general, la biomasa fitoplanctónica de las dos provincias de la bahía fluctuó estacionalmente, con valores menores durante el otoño y mayores en la primavera (Fig. 7d). En la ZS, las concentraciones menores de Chl a ocurrieron en verano ($1.37 \pm 0.41 \text{ mg m}^{-3}$) y las mayores se presentaron en primavera ($2.36 \pm 1.73 \text{ mg m}^{-3}$) cuando la surgencia ocurrió con mayor intensidad (Tabla 2; Fig. 7d; Fig.6).

6.3. Variabilidad espacial y temporal de la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ en aguas superficiales de la BTS y la ZS.

La distribución superficial de Cd en relación a PO_4^{3-} para la BTSI, BTSE y la ZS se muestra en la Fig.7c. El promedio anual de la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ varió de $0.21 \pm 0.11 \text{ nM}/\mu\text{M}$ en la BTSE a $0.29 \pm 0.12 \text{ nM}/\mu\text{M}$ en la ZS, mientras que la BTSI presentó un promedio anual intermedio de $0.23 \pm 0.11 \text{ nM}/\mu\text{M}$ (Tabla 3; Fig.7c). A pesar de estos valores absolutos, el análisis estadístico indicó que no se encontraron diferencias significativas entre las razones $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ de las dos provincias de la BTS (t ; $p = 0.59$) ni entre las dos provincias y la ZS (KW; $p =$

0.07). Además, la razón Cd:PO_4^{3-} mostró una fluctuación estacional en la BTSI con valores máximos en la primavera ($0.34 \pm 0.10 \text{ nM}/\mu\text{M}$) y mínimos en el otoño ($0.11 \pm 0.02 \text{ nM}/\mu\text{M}$). En contraste, la razón en la ZS presentó un comportamiento similar a la provincia exterior, con valores máximos en invierno ($0.44 \pm 0.11 \text{ nM}/\mu\text{M}$) y primavera ($0.27 \pm 0.11 \text{ nM}/\mu\text{M}$) y menores en el verano ($0.25 \pm 0.05 \text{ nM}/\mu\text{M}$) y otoño ($0.21 \pm 0.06 \text{ nM}/\mu\text{M}$) (Fig.7c; Tabla 3).

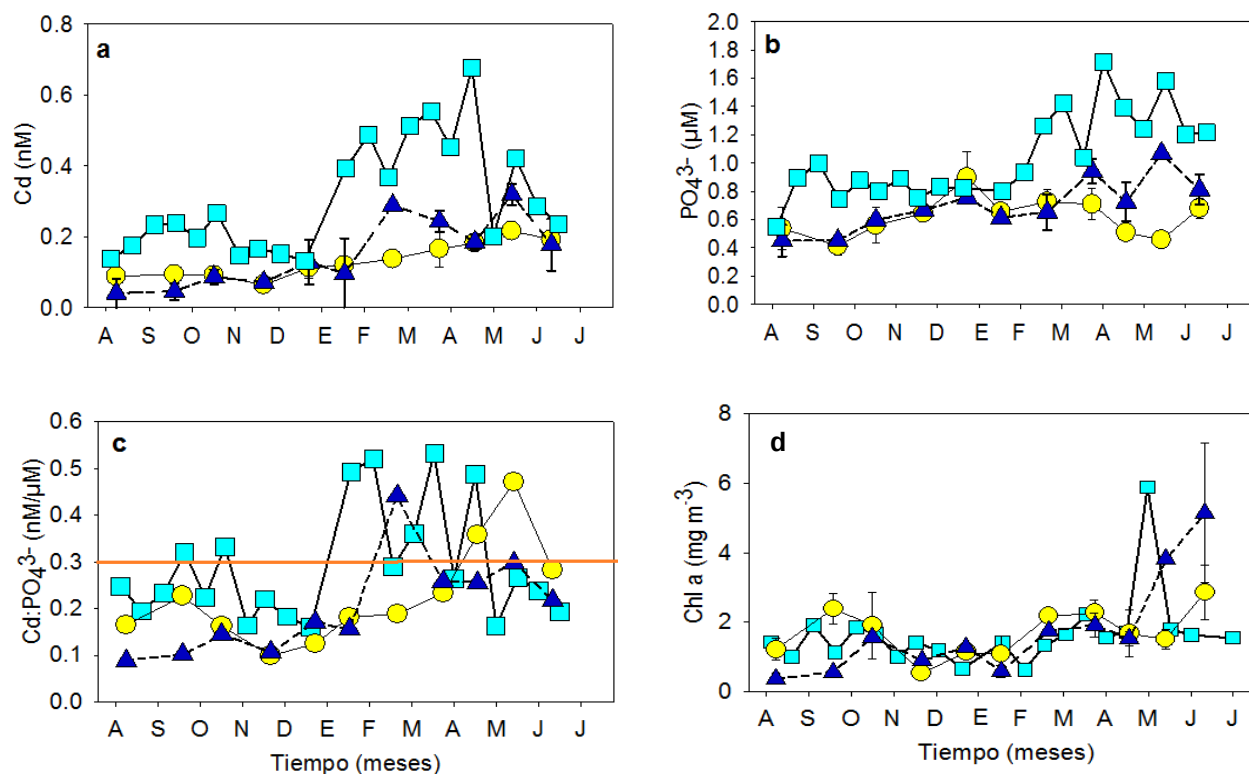


Fig. 7. Variación espacial y temporal de a) Cd, b) PO_4^{3-} , c) razón Cd: PO_4^{3-} y d) Chl a en aguas superficiales de la BTSI (●), BTSE (▲) y la ZS (■) en el período comprendido entre verano de 2008 a primavera de 2009. En el panel (c), la línea horizontal corresponde al valor de la razón Cd: PO_4^{3-} descrita para el Pacífico Nororiental (Bruland, 1980).

Tabla 3. Promedios estacionales de la razón Cd:PO_4^{3-} ($\text{nM}/\mu\text{M}$) en aguas superficiales de la BTSI, BTSE y la ZS en el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009. **PN**= promedio anual.

Época climática	BTSI	BTSE	ZS
verano	0.19 ± 0.05	0.14 ± 0.04	0.25 ± 0.05
otoño	0.11 ± 0.02	0.14 ± 0.06	0.21 ± 0.06
invierno	0.19 ± 0.02	0.30 ± 0.20	0.44 ± 0.11
primavera	0.34 ± 0.10	0.26 ± 0.06	0.27 ± 0.12
PN	0.23 ± 0.11	0.21 ± 0.11	0.29 ± 0.12

6.4. Análisis hidrográfico de la columna de agua en la BTS.

a) Características de las masas de agua en la BTS.

Los diagramas T-S correspondientes a los datos de los cruceros Metales-BTSI, II, III y IV muestran la presencia de ASA en la región de la BTS durante todo el periodo de estudio (Fig. 8). El ASA se observó desde la superficie hasta el fondo con un espesor de aproximadamente 100 m y se caracterizó por presentar densidades de 24 a 25.5 kg m^{-3} , temperaturas $< 20^\circ\text{C}$ y salinidades < 34 . La intrusión del ASA al interior de la BTS fue mayor en los meses de primavera y verano que en el resto del año. Posiblemente estas fluctuaciones estén estrechamente relacionadas con la variabilidad temporal de la CC que en primavera y verano es más cercana a las costas de Baja California en comparación con los meses de otoño e invierno cuando la CC tiende a alejarse de la costa.

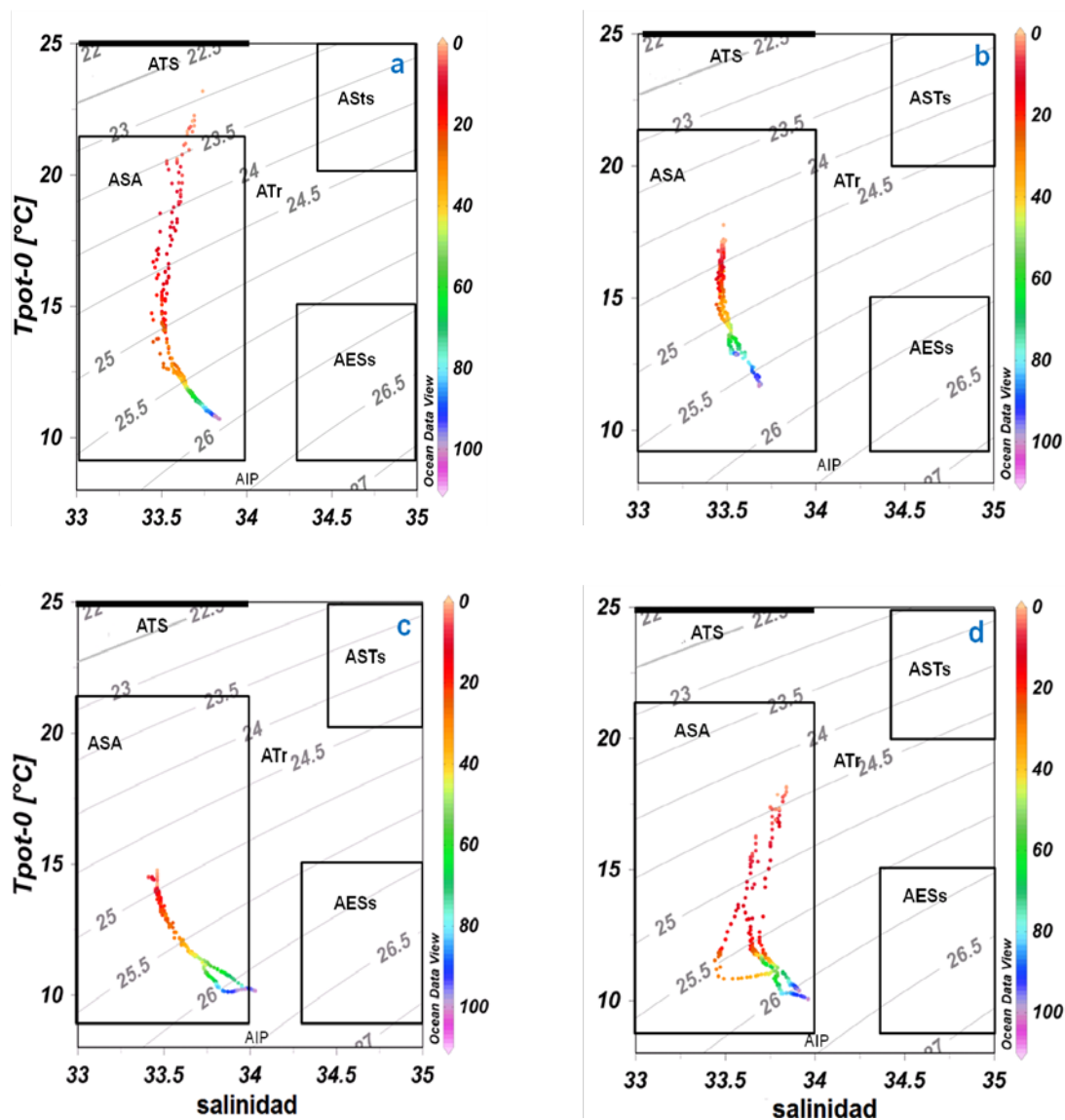


Fig. 8. Diagramas T-S de los cruceros Metales-BTS: a) verano-08, b) otoño-08, c) invierno-09, d) primavera-09. La escala de color en la derecha de cada figura representa la profundidad en metros. Se indica el rango de variación de las diferentes masas de agua que confluyen en la región: ASA = Agua Subártica, ATS = Agua Tropical Superficial, ATr = Agua Transicional, ASts = Agua Subtropical Superficial, AESs = Agua Ecuatorial Subsuperficial, y AIP = Agua Intermedia del Pacífico.

b) Variación estacional de la distribución vertical de salinidad y temperatura en la BTS.

La distribución vertical de temperatura y salinidad a lo largo de la sección longitudinal desde el interior de la BTS hacia el océano abierto para el período de agosto del 2008 a junio del 2009 se muestra en las Figuras 9 y 10. Bajo condiciones de verano, la temperatura superficial en el interior de la bahía (0-7 km) fue mayor (20°C) con salinidades de 33.6, que en el fondo donde se presentaron aguas más frías (11°C), saladas (33.8) y densas ($\sim 26 \text{ kg m}^{-3}$). Durante este período, la isoterma de 12°C se localizó por debajo de los 40 m y coincidió con el levantamiento hacia la costa de la isohalina de 33.6 (Figs. 9a; 10a). En otoño, la estratificación en la BTS comenzó a debilitarse y la temperatura superficial disminuyó (16°C) en comparación con el verano (Figs. 9b; 10b). En esta época, la isoterma de 12°C se hizo más profunda (100 m) al igual que la isohalina de 33.6. En el invierno, la estructura de la columna de agua fue más homogénea y la isoterma de 12°C emergió por encima de los 30 m coincidiendo nuevamente con el surgimiento de la isohalina de 33.6 (Figs. 9c; 10c). En primavera, la isoterma de 12°C llegó a la superficie de la misma forma que la isohalina de 33.6. Finalmente y de manera similar a las condiciones de verano, durante la primavera se presentó una leve estratificación en la BTS pero las aguas superficiales en el interior en esta temporada fueron menos cálidas (18°C) y ligeramente más salinas (33.8). Este incremento superficial de salinidad cercano a la costa es el resultado de la intrusión hacia la superficie de aguas profundas frías (11°C), saladas (33.8) y densas (26 kg m^{-3}) producto del

fenómeno de surgencia que en esta temporada del año es de mayor intensidad (Figs. 9d; 10d).

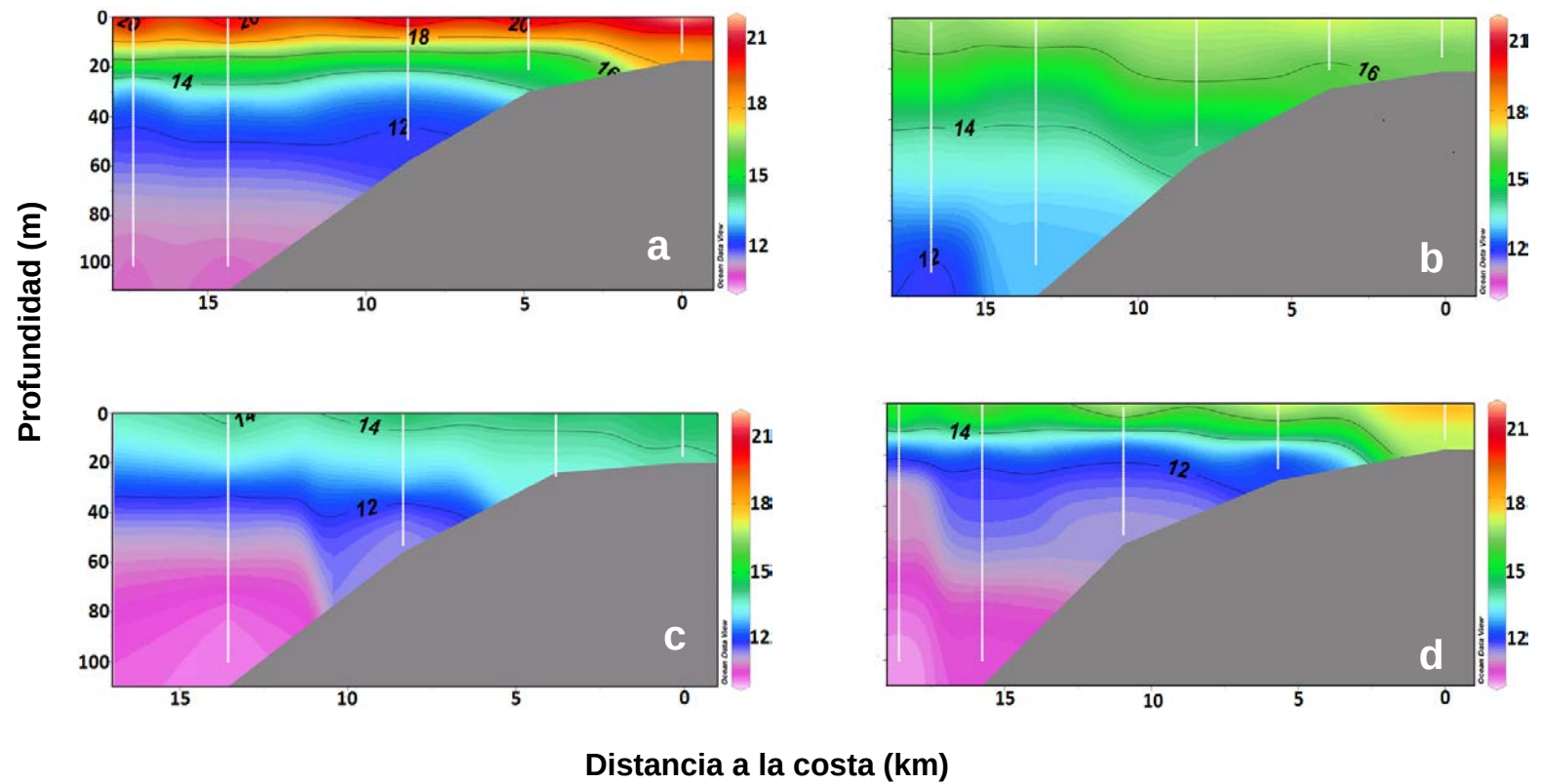


Fig.9. Secciones hidrográficas longitudinales de temperatura para la BTS de los cruceros Metales-BTS: a) verano-08, b) otoño-08, c) invierno-09, d) primavera-09. El transecto inicia en la estación 2 en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente. En el lado derecho de las figuras se muestra la escala de temperatura en °C.

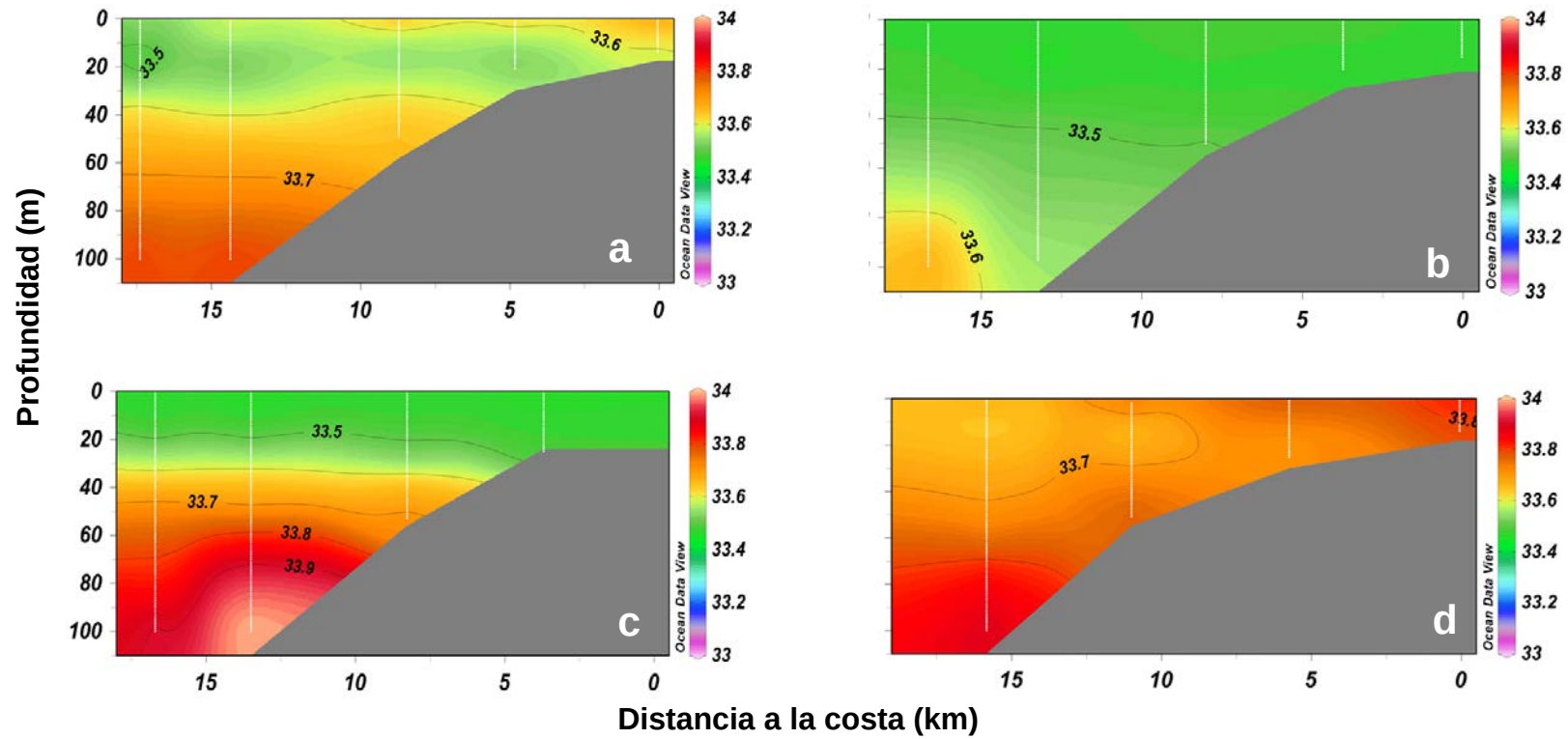


Fig. 10. Secciones hidrográficas longitudinales de salinidad para la BTS de los cruceros Metales-BTS: a) verano-08, b) otoño-08, c) invierno-09, d) primavera-09. El transecto inicia en la estación 2 en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente. En el lado derecho de las figuras se muestra la escala de salinidad.

6.5. Variación estacional de la distribución vertical de Cd en la BTS.

Los perfiles verticales de Cd medido en los cuatro cruceros BTS se presentan en la figura 11. Una característica que resalta de la distribución vertical de Cd es que en todos los cruceros presentó perfiles tipo nutriente, con concentraciones bajas en la superficie y un incremento hacia el fondo. Esta distribución vertical fue mucho más marcada durante la primavera (Fig. 11d), cuando se registraron las máximas concentraciones superficiales (0.2 nM) y de fondo (0.6 nM). El perfil vertical más homogéneo ocurrió en otoño (Fig. 11b), cuando las concentraciones en superficie y fondo fueron menores. Por otra parte, las secciones verticales de la distribución del Cd, muestran que su concentración en la columna de agua varió estacionalmente, con un incremento considerable en los niveles de Cd de invierno a primavera (Fig.12). En verano por ejemplo, la isolínea de 0.2 nM de Cd se encontró a ~ 30m, mientras que en el otoño esta isolínea se hundió y se encontró hasta los 60m de profundidad (Fig.12a; 12b). En invierno, la isolínea de 0.2 nM nuevamente volvió a emerger cerca de los 30 m de profundidad y para la primavera, esta isolínea afloró prácticamente a la superficie de la BTS (Fig.12c; 12d), sugiriendo la existencia de un aporte de Cd a las aguas superficiales de la BTS. Este incremento en concentración de Cd coincidió con la aparición de aguas de menor temperatura y alta salinidad asociadas a los eventos de surgencia (Figs. 9d; 10d) que ocurren en esta temporada en la costa de Baja California.

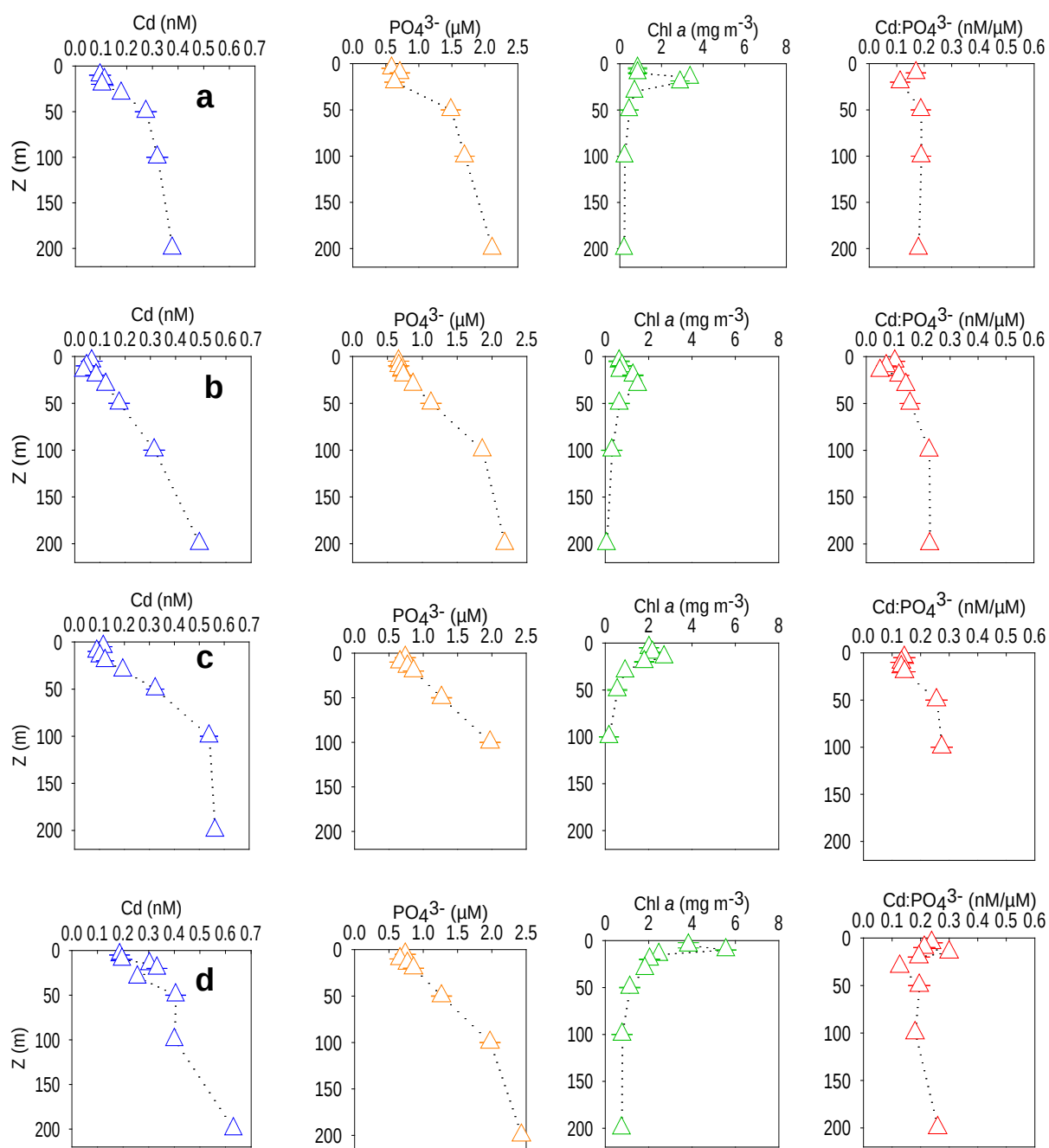


Fig.11. Perfiles verticales de Cd (Δ), PO_4^{3-} (Δ), Chl a (Δ) y razón Cd: PO_4^{3-} (Δ) en la BTS para los cruces Metales-BTS de a) verano-08, b) otoño-08, c) invierno-09 y d) primavera-09.

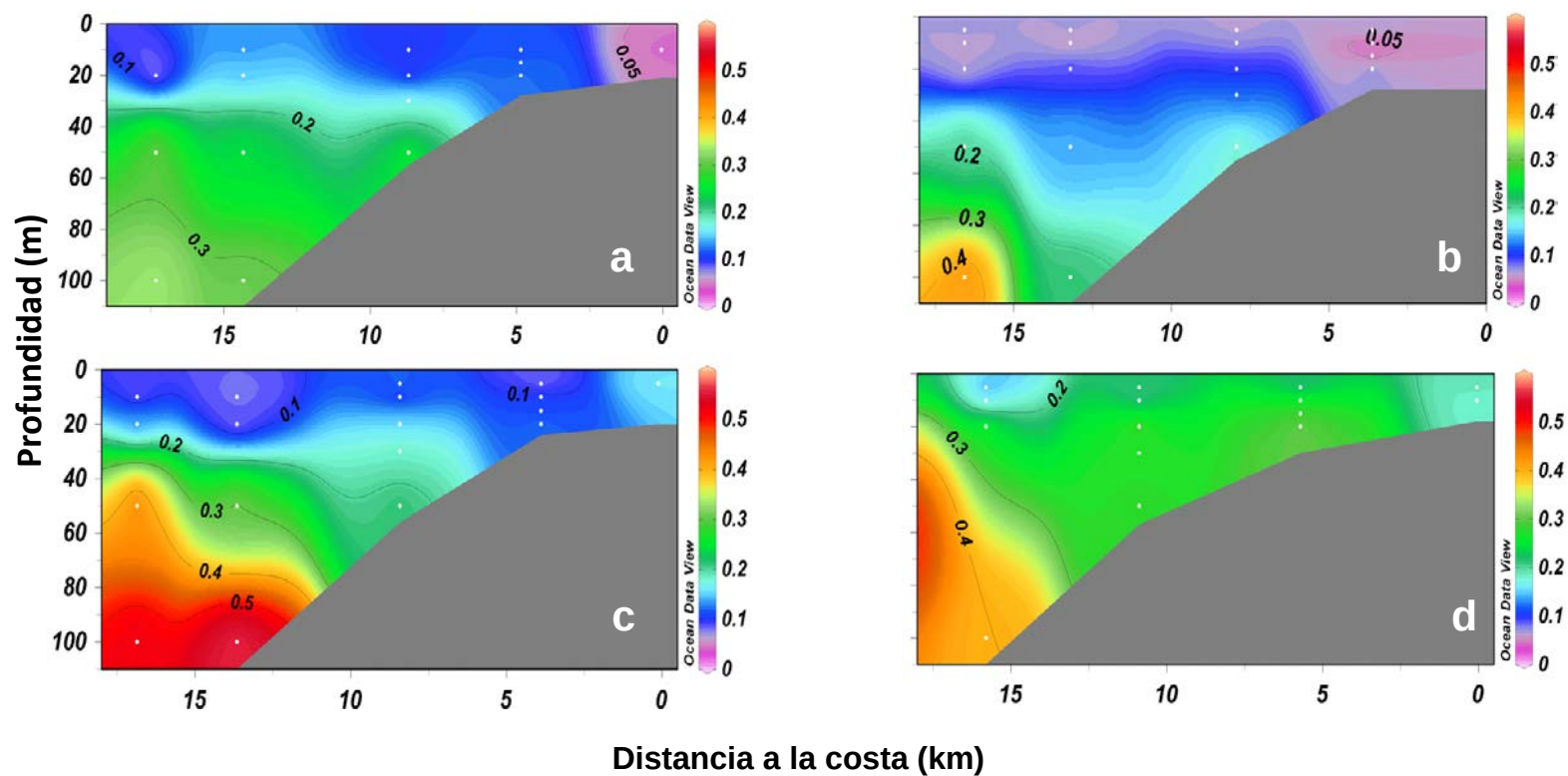
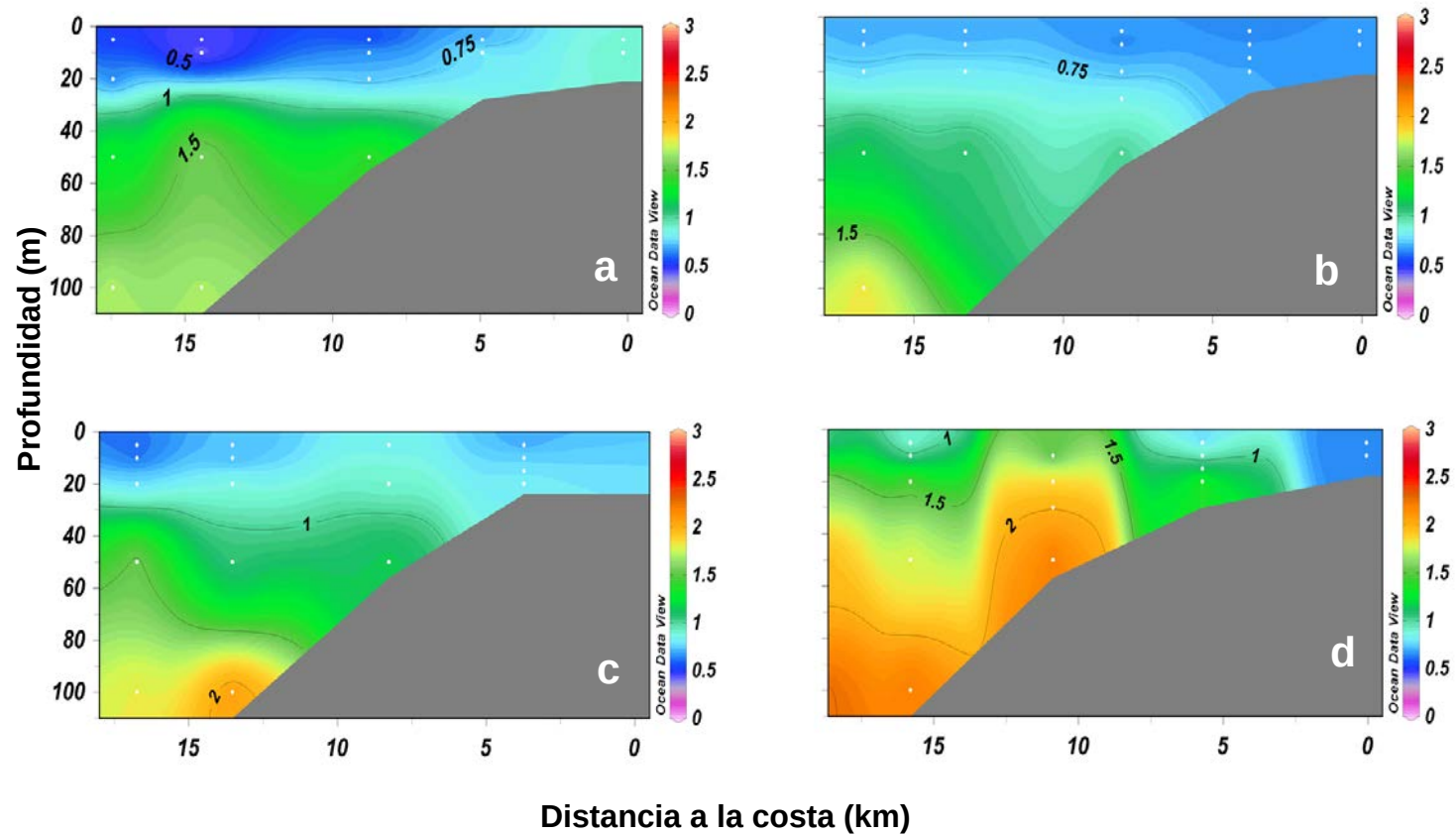


Fig.12. Secciones longitudinales de Cd de los cruceros Metales-BTS: a) verano-08, b) otoño-08, c) invierno-09, d) primavera-09. El transecto inicia en la estación 2 en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente. En el lado derecho de las figuras se muestra la escala de concentración de Cd en nM.

6.6. Distribución vertical de PO_4^{3-} en la BTS.

El PO_4^{3-} al igual que el Cd, en los 4 cruceros presentó su distribución típica, con valores bajos en la superficie y un máximo en la parte profunda (Fig. 11). Sin embargo el perfil vertical más homogéneo correspondió al otoño, época en que los valores superficiales fueron de $0.66 \mu\text{M}$, mientras que en la primavera el perfil fue más pronunciado y la concentración superficial fue ligeramente mayor ($0.74 \mu\text{M}$; Fig. 11d). En contraste, durante el verano se detectó una disminución de la concentración superficial de este nutriente ($0.59 \mu\text{M}$), lo cual podría estar asociado a un mayor consumo de PO_4^{3-} por parte del fitoplancton que en esta temporada aumenta su actividad (Fig. 11a). La sección transversal de la distribución del PO_4^{3-} se presenta en la Fig.13 y de manera general, se observó que las concentraciones mayores se detectaron en invierno y primavera y posteriormente decrecieron gradualmente hacia el verano y otoño. Por ejemplo, en verano la isolínea de $1\mu\text{M}$ se mantuvo cerca de los 30 m y para el otoño se profundizó hasta $\sim 60\text{m}$ (Fig. 13a; 13b). Posteriormente, en el invierno la isolínea de $1\mu\text{M}$ volvió hacerse más somera y se localizó por encima de los 40 m (Fig. 12c; 12d). Finalmente, de manera similar a la conducta observada por el Cd (Fig. 11), en primavera esta isolínea llegó hasta la superficie, sugiriendo la existencia de un aporte de PO_4^{3-} hacia la capa superficial de la BTS. Este aporte coincidió con aguas frías y saladas características de los afloramientos costeros (Fig. 9; Fig.10).



6.7. Variación estacional de la distribución vertical de Chl a en la BTS.

Los perfiles verticales de Chl a de los cruceros estacionales en la BTS se muestran en la figura 11. La distribución vertical de Chl a muestra un patrón estacional similar al de PO_4^{3-} con altos valores en primavera-verano y menores en otoño e invierno. Durante todo el período de muestreo se observó la presencia de un máximo subsuperficial de Chl a en la columna de agua que varió estacionalmente haciéndose más pronunciado en primavera y verano y más homogéneo durante el otoño e invierno (Fig. 11b; 11c). Las secciones longitudinales de la distribución de Chl a en la columna de agua (Fig. 14), mostraron que durante el otoño, el máximo de Chl a se presentó como una lengüeta sobre el talud continental con concentraciones de Chl a de $\sim 1.5 \text{ mg m}^{-3}$ entre la superficie y los 50 m (Fig. 14b). En esta temporada se registró la menor concentración de Chl a ($\sim 0.5 \text{ mg m}^{-3}$) en el interior de la bahía en comparación con el resto de las estaciones del año. En invierno, se observó un aumento de Chl a en el interior de la bahía (2.0 mg m^{-3}) y en esta estación del año el máximo se extendió desde la parte interna de la BTS hasta el océano adyacente en los primeros 30 m de la columna de agua (Fig. 14c). Sin embargo, fue hasta la primavera y el verano cuando el máximo presentó los mayores registros de Chl a (Fig. 14 a; 14 d). En verano por ejemplo, el máximo de Chl a con concentraciones de $\sim 4 \text{ mg m}^{-3}$, se mantuvo entre los 20 y 30 m de profundidad. A diferencia de lo observado en primavera, donde este máximo se localizó por encima de los 10m y presentó concentraciones superficiales de Chl a que fueron tres veces más altas ($\sim 8 \text{ mg m}^{-3}$) a las observadas durante el

otoño y el invierno. Este máximo primaveral de Chl *a* coincidió con la presencia de aguas con altas concentraciones de PO_4^{3-} , de menor temperatura y alta salinidad (Figs. 9; Fig. 10; Fig. 13).

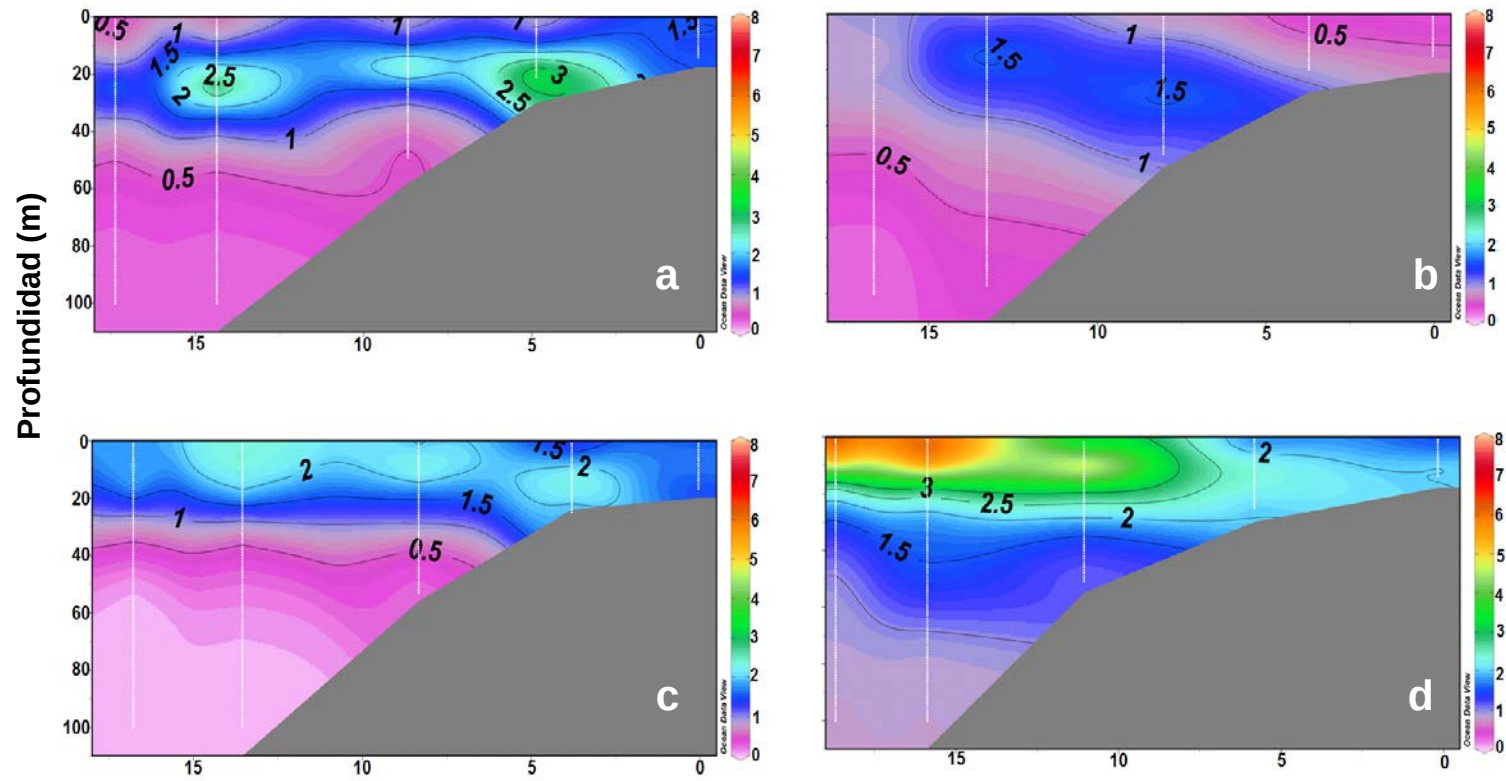


Fig.14. Secciones longitudinales de Chl a para la BTS de los cruceros Metales-BTS: a) verano-08, b) otoño-08, c) invierno-09, d) primavera-09. El transecto inicia en la estación 2 en el interior de la bahía y termina en la estación 6 en el océano Pacífico adyacente. En el lado derecho de las figuras se muestra la escala de concentración de Chl a en mg m^{-3} .

6.8. Razón Cd:PO₄³⁻ en la columna de agua en la BTS.

La relación entre la concentración de Cd y de PO₄³⁻ de la columna de agua durante los 4 cruceros realizados en la BTS se presenta en la Fig. 15b. La figura indica que en la región de la bahía existe una fuerte asociación positiva ($r = 0.88$; $p < 0.001$) entre las bajas concentraciones superficiales de Cd y PO₄³⁻ y su incremento con la profundidad. La ecuación generada para la columna de agua fue:

$$\text{Cd} = 0.24 * \text{PO}_4^{3-} - 0.07 \quad (r^2 = 0.78)$$

De manera general, la mayor variabilidad de la razón ocurrió en la superficie, donde se registraron los valores más bajos con un incremento hacia el fondo (Fig.11). En este estudio se observó que la razón varió estacionalmente y mantuvo valores bajos durante el otoño (0.12 nM/μM; $r = 0.98$; $p < 0.001$) con un aumento hacia el verano (0.17 nM/μM; $r = 0.90$; $p < 0.001$) y el invierno (0.18 nM/μM; $r = 0.97$; $p < 0.001$). Sin embargo los registros máximos correspondieron a la primavera (0.21 nM/μM; $r = 0.75$; $p < 0.001$).

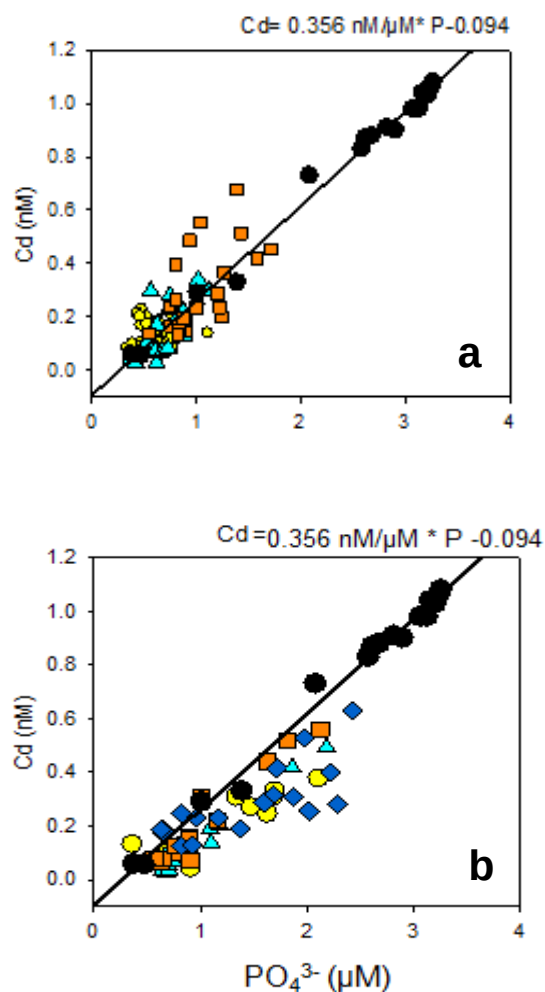


Fig.15. a) Relación entre el Cd y el PO_4^{3-} del agua superficial colectada a lo largo del transecto durante el período de agosto del 2008 a junio de 2009 en BTSI (●), BTSE (▲) y ZS (■). b) Relación entre el Cd y el PO_4^{3-} para los muestreos de la columna de agua de los cruceros de verano -08 (●), otoño -08 (▲), invierno -09 (■) y primavera-09 (◆). La línea de regresión y la ecuación en la parte superior corresponden a los datos para el Pacífico Nororiental (●) de Bruland, 1980.

7. Discusión.

7.1 Condiciones hidrográficas y características retentivas del agua en la BTS.

En general, la temperatura superficial en la BTS presentó un patrón estacional que correspondió al ciclo atmosférico que está relacionado con la evolución de radiación solar en la región. En particular, en el interior de la bahía se observó un enfriamiento en el invierno ($15.5 \pm 0.44^{\circ}\text{C}$) y un calentamiento en el verano ($19.56 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$), una conducta semejante a la observada previamente por otros autores (Peña Manjarrez, 2001; Granados-Guzmán et al., 1995). Sin embargo, aunque en el promedio anual, la BTSI fue más cálida en comparación con la parte exterior y la ZS, esta diferencia se acentuó aún más en la época de surgencias (Fig.6). Este gradiente térmico es una característica que persiste a lo largo de todo el año y es consistente con lo observado en imágenes de satélite de temperatura superficial del mar (Fig.16), en las cuales se aprecian temperaturas relativamente altas en el interior de la BTS con respecto al exterior (Pérez - Brunius et al., 2005). La BTSI por lo tanto, es un ejemplo típico de una bahía dentro de una zona de surgencia, con aguas superficiales en su interior mucho más cálidas en comparación con la costa adyacente. Una conducta similar ha sido observada en otros sistemas de la CC, como Monterey Bay y Punta Reyes en la costa de California (Graham y Largier, 1997; Roughan et al., 2005; Wing et al., 1998), así como en otros sistemas de surgencia como la bahía de Mejillones (Marín et al., 2001) y la bahía Tongo

(Moraga et al., 2001) en el Sistema de la Corriente de Humboldt en el hemisferio sur.

En particular, la orientación geográfica de la BTS, la dirección predominante del viento (Zaytsev et al., 2003) y la presencia de sus puntas (Punta San Miguel y Punta Banda; Fig. 1) aumentan la retención de las aguas más cálidas dentro de la bahía, creando una especie “de refugio” para que las aguas superficiales queden “atrapadas”. Sin embargo, esta capacidad de retención que presenta la BTS está fuertemente influenciada por la presencia de los remolinos que se desarrollan en su interior (Fig.1b), los cuales juegan un papel muy importante en controlar el tiempo de residencia de sus aguas (Mateos et al., 2009). De esta forma en la época de surgencia, las aguas que ingresan al interior de la bahía quedan atrapadas un mayor tiempo, y como consecuencia del aislamiento se calientan por radiación solar. La implicación de esta característica hidrográfica de la BTS se manifiesta en la importancia que puede jugar en la dinámica de la estructura de las comunidades pelágicas y bentónicas en la zona, ya que la presencia de este centro de retención pueden incrementar la retención de larvas y otros organismos planctónicos como se ha documentado para otros sistemas con las mismas características (Largier, 1997; Roughan et al., 2005; Wing et al., 1998). Así, las aguas cálidas al interior de la BTS juegan un papel importante al promover un aumento en la productividad biológica que provoca a su vez, un empobrecimiento de Cd y PO_4^{3-} , como lo muestran los datos presentados en este estudio (Fig. 7a; 7b).

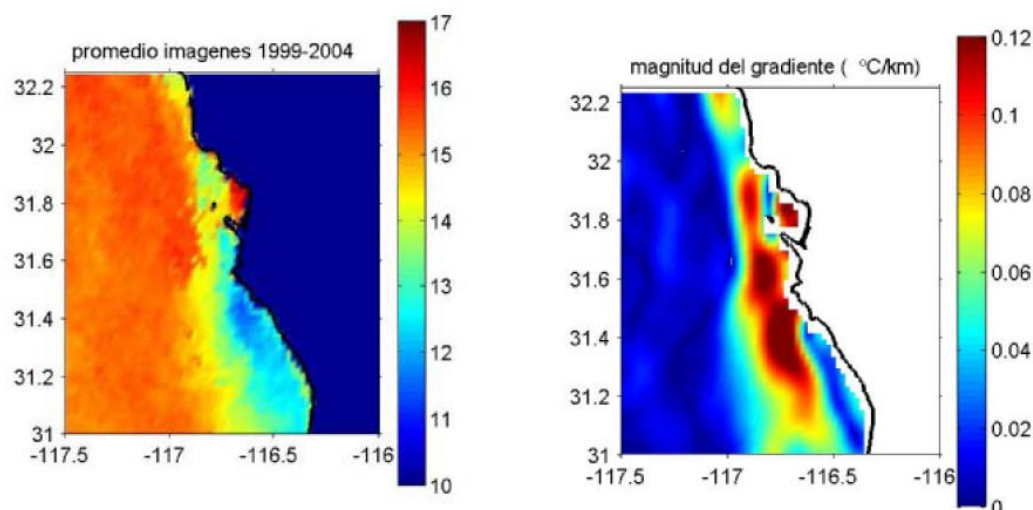


Fig. 16. Imágenes compuestas de temperatura de satélite para la Bahía de Todos Santos, Baja California. Panel de la izquierda: temperatura promedio para el mes de abril durante el período 1999-2004. Panel de la derecha: magnitud del gradiente espacial de temperatura para el mismo período. Las aguas frías en la costa del Pacífico de Baja California se deben a las surgencias costeras (imágenes tomadas de Pérez-Brunius et al., 2005).

7.2. Variación estacional de la salinidad y la señal de la surgencia en la BTS y la ZS.

Los valores de salinidad observados en este trabajo estuvieron dentro del intervalo reportado para la CC en la zona norte de la región IMECOCAL (Durazo et al., 2010; Álvarez Sánchez, 1971), indicando que la salinidad superficial registrada en la BTS y en la ZS refleja la influencia de aguas de la CC provenientes directamente del Subártico (Fig. 8). En particular, la salinidad en la ZS presentó un patrón estacional con los valores más altos en la época de primavera-verano (Fig.6c). El agua de surgencia en Baja California se caracteriza por presentar valores altos de salinidad, y la presencia de esta agua

salina con valores alrededor de 33.6, ha sido descrita con anterioridad para la línea 100 de IMECOCAL (Durazo et al., 2010; Pérez - Brunius et al., 2007). Los eventos de agua salina coincidieron con el incremento de la intensidad de los vientos del noroeste, los cuales favorecen el máximo de surgencia característico de los meses de primavera y verano en esta zona (Bakun & Nelson, 1977; Fig. 6a). En otoño e invierno la disminución en la salinidad en la ZS se relacionó con la disminución en la intensidad de la surgencia ya que durante este período los vientos del noroeste a lo largo de la costa se debilitan y, en consecuencia, el bombeo de aguas salinas del fondo hacia la superficie disminuye (Durazo et al., 2010; Pérez - Brunius et al., 2007). Por otra parte, consistente también con los reportes de otros autores (Mancilla - Peraza y Martínez, 1991; Peña-Manjarrez, 2001), la salinidad en el interior de la bahía presentó una distribución estacional similar a la mostrada por la temperatura superficial, con valores menores en otoño e invierno y máximos en primavera y verano (tabla 2; Fig. 6b). Durante los meses de primavera-verano, se registró un claro aumento de la salinidad en la BTSI indicando que la bahía fue llenada con aguas de surgencia provenientes de la zona adyacente. Dado que la circulación del agua en el exterior de la bahía es hacia el sur (Mateos et al., 2009) y durante esta época los vientos del noroeste soplan con mayor intensidad (Argote et al., 1975; Pérez - Brunius et al., 2007), las aguas de surgencia muy probablemente penetraron al interior de la bahía a través de la boca norte.

7.3. Análisis hidrográfico de la columna de agua.

Los resultados del análisis hidrográfico de los cuatro cruceros oceanográficos realizados en el período de estudio, revelaron la presencia de ASA y AESs, dos de las seis masas de agua descritas para el SCC (Fig.3; Fig. 8). El ASA se caracteriza por un mínimo de salinidad (< 33.7) asociado al núcleo de la CC (Durazo et al., 2010), el cual en la región de la BTS se presentó en un intervalo de densidad entre 24.5 y 25 kg m^{-3} . Por otra parte el AESs en BC, se identifica por presentar un relativo máximo de salinidad sobre la plataforma continental alrededor de 26.5 kg m^{-3} (Hickey, 1979; Lynn y Simpson, 1987, Durazo et al., 2010; Linacre et al., 2010). En la BTS el AESs, se caracterizó por presentar aguas de mayor densidad ($\sim 26 \text{ kg m}^{-3}$) y salinidad (> 33.8) consistente con lo reportado por otros autores (Durazo et al., 2010; Linacre et al., 2010). En general, las características termohalinas de la columna de agua en la región de la BTS variaron estacionalmente y respondieron principalmente al ciclo de la radiación solar, la advección de la CC y al fenómeno de surgencia. En la superficie el factor relevante fue la evolución de la radiación solar que desempeño un papel importante en el calentamiento ó enfriamiento de la capa superficial, mientras que en la vertical las variaciones se debieron a la mezcla y/o estratificación de la columna de agua debido a la influencia de la CC y la variabilidad estacional del fenómeno de surgencia. En otoño e invierno por ejemplo, se registraron las menores temperaturas superficiales en comparación con el verano, como resultado de una reducción en el calentamiento de la superficie del mar debido a la reducción de la radiación solar en esas

estaciones del año. En la vertical la disminución en la pendiente de los contornos de temperatura y salinidad evidencio una disminución en la intensidad de la surgencia, por lo tanto durante estas estaciones del año la columna de agua de toda la bahía solo presento características de ASA (Fig.9b; 9c). En contraste, en verano se registro la mayor temperatura superficial como resultado de una mayor ganancia de calor, ya que en esta estación del año la radiación solar es más intensa. La columna de agua en esta temporada fue más estratificada y sobre el fondo de la bahía se observaron aguas salinas y frías características de la surgencia (Fig. 9a; 9d), sin embargo la salinidad fue ligeramente menor y la temperatura ligeramente mayor a las observadas en la primavera, posiblemente debido a que la surgencia fue menos intensa como resultado de la disminución de los vientos del noroeste que en esta zona tienden a disminuir durante el verano (Strub et al., 1987).

En primavera, se registraron las temperaturas más bajas de todo el período de estudio (Fig.9d) coincidiendo con el flujo hacia la superficie sobre el talud continental de agua de mayor salinidad y densidad (26 kg m^{-3} ; Fig.10d). Este aporte de agua es el resultado del incremento en el bombeo de Ekman, el cual ocurre en respuesta al aumento de los vientos generadores de surgencia que en esta temporada son más intensos (Pérez - Brunius et al., 2007; Durazo et al., 2010; Linacre et al., 2010). Ahora, si se toma en cuenta que durante esta estación del año la salinidad superficial en el interior de la bahía fue de 33.8 y aguas con la misma salinidad se observaron cerca del fondo de la bahía

(Fig.9d), entonces podríamos sugerir que el agua de surgencia durante esta temporada proviene de una profundidad aproximada de 70 m. Estos resultados son similares a los reportados anteriormente por otros autores, quienes indicaron que las aguas de surgencia en la zona adyacente a la BTS, se originan por debajo del mínimo de salinidad de la CC (70 - 100 m de profundidad; Takesue et al., 2004; Durazo et al., 2010) y estas aguas subsuperficiales con salinidades de 33.8 provienen de la porción superior de la Contracorriente de California (CCC), la cual transporta hacia el norte Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESs) que se caracteriza por sus aguas frías, salinas y con altas concentraciones de nutrientes (Durazo et al., 2010; Linacre et al.,2010).

7.4. Efecto de la surgencia sobre la variación temporal y distribución espacial de la temperatura en la BTS y la ZS.

Como una forma de visualizar si la temperatura es un buen indicador de surgencia en la BTS y la ZS, en este estudio se relacionó a dicha variable con el ISB. Los resultados de este estudio muestran que la correlación entre la temperatura y el ISB no fue significativa, tanto en el interior ($p = 0.60$) como en el exterior de la BTS ($p = 0.60$; Fig. 17a, b). Estos resultados son interesantes porque nos sugieren que la temperatura en la BTS no podría utilizarse como un indicador de surgencia, al menos para este período estudio. Una explicación para ello, es que la variación estacional de la temperatura superficial en la BTS respondió al ciclo de la radiación solar en la región, por lo tanto la señal de la surgencia posiblemente se vio enmascarada por la evolución de la radiación solar. Además, es importante resaltar que la serie de tiempo de temperatura de este trabajo fue muy corta, y posiblemente para poder usar la temperatura como un indicador de surgencia en la BTS sería necesario tener una serie de datos de temperatura más amplia.

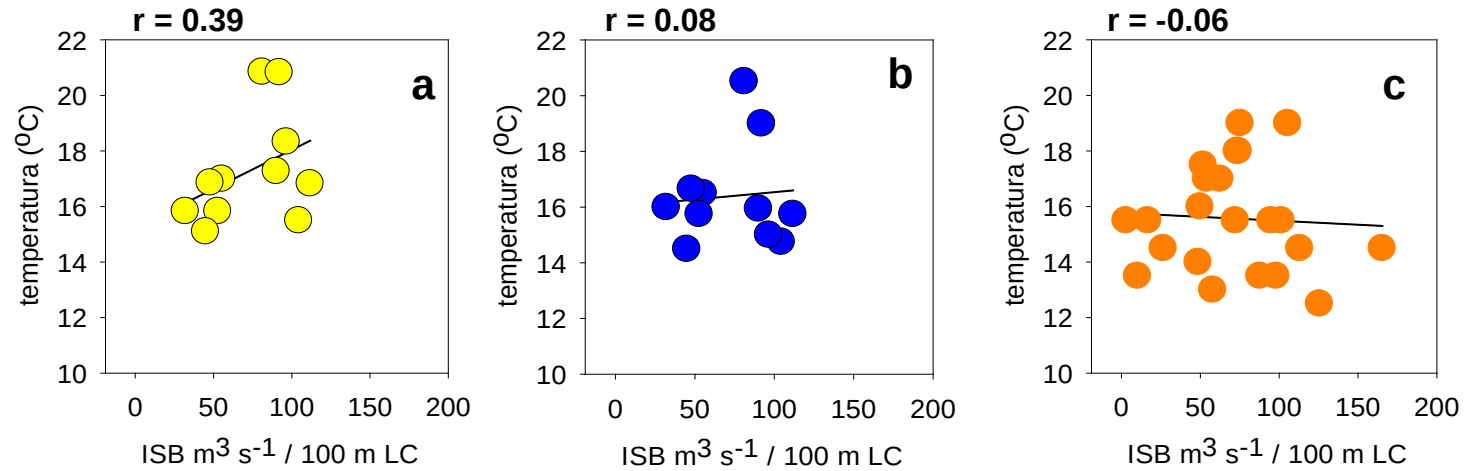


Fig. 17. Relación entre el ISB y la temperatura en aguas superficiales de a) BTSL (●), b) BTSE (●) y c) ZS (●) en el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009. En la parte superior de cada gráfica se presenta el coeficiente de correlación de Pearson (r). Para la correlación de temperatura-ISB en las provincias BTS se utilizó el ISB con un filtro del promedio móvil de 14 días, en la ZS el filtro del promedio móvil utilizado fue de 7 días.

7.5. Efecto de la surgencia sobre la distribución espacial y variación temporal del Cd en la BTS y la ZS.

Como un primer intento para cuantificar la influencia de la intensidad del fenómeno de surgencia sobre la distribución espacial y temporal de Cd se correlacionó a esta variable con el ISB en la BTS y la ZS. Este tipo de relación se ha utilizado en las costas de Oregón (EUA) para inferir variaciones en las concentraciones de este elemento en esa región en respuesta al esfuerzo del viento a gran escala. En estudios realizados en la costa del norte de California, se observó que a diferencia del PO_4^{3-} , el Cd es un trazador de la surgencia mucho más efectivo porque sus concentraciones en esta área no fueron afectadas por la actividad del fitoplancton (Takesue y van Geen, 2002; van Geen y Husby, 1996). En una escala anual, los resultados de este trabajo mostraron que el Cd presentó una asociación positiva con el ISB, tanto en el interior ($r = 0.60$; $p < 0.001$; Fig. 18a) como en el exterior de la bahía ($r = 0.29$; $p < 0.001$; Fig. 18b). Estos resultados son importantes porque nos sugieren que en la BTS la variación estacional de Cd está asociada con la variabilidad en la intensidad de la surgencia, similar a lo reportado para la costa de California por otros autores (van Geen y Husby, 1996). Sin embargo, este proceso físico solo explicaría entre el 9% y 35% de la variación del Cd en la región de la BTS mientras que el resto de la variabilidad posiblemente se explique por la actividad biológica. En primavera y verano, bajo condiciones de surgencia, se registraron las máximas concentraciones de Cd en la BTS (Tabla 2), las cuales

son similares a las reportadas por Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1996 (Tabla 4) para esta misma zona y misma época. No obstante, los valores de Cd de ambas provincias de la BTS fueron mayores a los reportados en otras regiones oceánicas, por ejemplo el mar Báltico de Polonia (0.009 - 0.12 nM; Pempkowiak et al., 2000) y las aguas superficiales del Giro del Pacífico Norte (0.003 nM; Bruland et al., 1994) evidenciando que la BTS presentó un ligero enriquecimiento superficial en cuanto a su contenido de Cd. Este enriquecimiento costero ha sido observado en otras regiones a lo largo de la costa occidental de Estados Unidos y se ha atribuido a los afloramientos costeros que traen consigo altas concentraciones de Cd (Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1996; van Geen y Husby, 1996; Takesue y van Geen, 2002.). En contraste, durante el otoño e invierno las concentraciones de Cd en la BTSI disminuyeron (Fig. 7a) y fueron consistentes con las reportadas en las aguas superficiales de la costa de California bajo condiciones de no surgencia (0.06 - 0.16 nM; van Geen y Husby, 1996).

La correlación entre el Cd y el ISB (Fig. 18c) en la ZS fue baja ($r = -0.17$; $p = 0.60$) indicando que valores altos en concentración de Cd en esta zona se asociaron con valores bajos de ISB y viceversa. Este resultado es consistente con los reportes anteriores para la zona norte de Baja California (Takesue et al., 2004), quienes describieron que el Cd sólo mostró una respuesta débil al incremento de la intensidad en la surgencia y al esfuerzo del viento, sin embargo, contrasta con las observaciones hechas en las costas del Norte de

California y Oregón, donde el enriquecimiento de Cd en aguas superficiales se ha correlacionado significativamente con la intensidad de la surgencia (van Geen y Husby, 1996; Takesue et al., 2002). Las concentraciones de Cd más altas registradas en la ZS durante la época de primavera-verano (0.31 nM; Fig. 7a) fueron alrededor de 50% más altas que las concentraciones reportadas para aguas de surgencia del Pacífico Norte y del sur de California (~ 0.16 nM; Bruland, 1980). Sin embargo, estas concentraciones fueron menores a las reportadas para Pillar Point en el Norte de California bajo condiciones de surgencia intensa (~ 0.8 nM; Takesue et al., 2002).

En cambio, la disminución en las concentraciones de Cd que ocurre durante los meses de otoño e invierno se debieron por una parte, a la disminución en la intensidad de la surgencia como consecuencia de la atenuación de los vientos del noroeste y por otra, a que las aguas de la CC con un bajo contenido de Cd son advectadas cerca de la ZS durante esta temporada del año (Takesue et al., 2004; Durazo et al., 2010; Linacre et al., 2010). A pesar de ello, aún en condiciones de baja intensidad de surgencia los registros de Cd en la ZS durante la temporada de otoño e invierno fueron superiores a las concentraciones descritas para la CC (~ 0.04 nM; Bruland, 1978). Con estos resultados, se evidencia la existencia de un enriquecimiento superficial de Cd de las aguas de la región de la BTS, el cual persistió prácticamente todo el año de estudio.

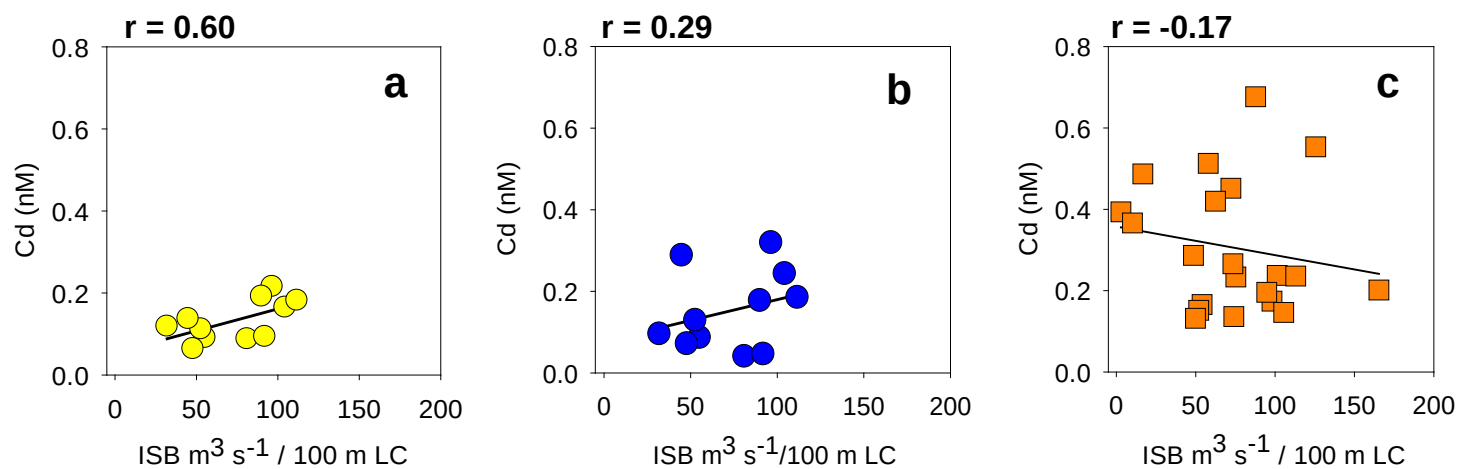


Fig. 18. Relación entre el ISB y el Cd en aguas superficiales de a) BTSE (●), b) BTSE (●) y c) ZS (■) en el período comprendido entre verano de 2008 y primavera de 2009. En la parte superior de cada gráfica se presenta el coeficiente de correlación de Pearson (r). Para la correlación de Cd-ISB en las provincias BTS se utilizó el ISB con un filtro del promedio móvil de 14 días, en la ZS el filtro del promedio móvil utilizado fue de 7 días.

Tabla 4. Intervalos de concentración de Cd y PO_4^{3-} medidos en diferentes océanos del mundo. Datos tomados de (a) Bruland 1980; (b) Boyle et al., 1976; (c) van Geen y Luoma, 1993; (d) Takesue et al., 2004; (e) Sañudo-Wilhelmy y Flegal 1996; (f) Espinosa-Carreón et al., 2001. Resultados de este estudio (*), VBTS= resultados medidos en la columna de agua de los cruceros Metales-BTSl, II, III y IV.

Región	Cd (nM)	PO_4^{3-} (μM)
Pacífico Norte	0.04 – 0.16 ^(a)	0.02 – 1.60 ^(b)
Costa del Pacífico	0.1 – 1.0 ^(d)	0.5 – 2.5 ^(c)
BTS	0.10 – 0.16 ^(e)	0.5 – 1.0 ^(f)
BTSl	0.05 - 0.23*	0.34 - 1.11*
BTSE	0.03 - 0.34*	0.37 - 1.12*
ZS	0.13 - 0.68*	0.55 - 1.72*
VBTS	0.02 - 0.63*	0.56 - 2.43*

7.6. Enriquecimiento de Cd en la columna de agua en la BTS.

La distribución vertical de Cd mostró un patrón similar al de PO_4^{3-} , con bajas concentraciones cerca de la superficie y un incremento con la profundidad como se ha descrito anteriormente por otros autores (Bruland, 1980; Noriki et al. 1985; Libes, 1992; Calvert y Pedersen, 1993; Abe, 2001; Delgadillo-Hinojosa et al., 2001). Sin embargo, los perfiles verticales de ambos elementos de primavera y verano fueron mucho más acentuados que los de otoño e invierno (Fig. 11). En particular, las concentraciones superficiales más altas de Cd en este estudio correspondieron a la primavera y verano (Fig. 12a, d). En general, las concentraciones de Cd en ambas temporadas fueron consistentes con las reportadas para aguas del Pacífico Norte (Tabla 4). Sin embargo, es interesante resaltar que las concentraciones superficiales registradas durante verano fueron

menores a las concentraciones de Cd reportadas anteriormente en la BTS por Lares et al. (2008) para la misma época del 2005, quienes midieron valores extremadamente altos de Cd (1.38 nM). Los niveles de Cd de este trabajo fueron consistentes también con los reportados para una zona de surgencia cercana a la frontera México - EUA (0.14 – 0.17 nM; Segovia-Zavala et al., 1998), aunque cabe resaltar que fueron superiores a las reportadas para aguas superficiales de la CC (0.04 nM; Bruland et al. 1978), indicando que las aguas de la BTS se encuentran enriquecidas con Cd en comparación con el Océano Pacífico adyacente. Las concentraciones de Cd registradas en el fondo de la BTS durante la primavera, fueron similares a las reportadas para la CC por encima de los 200 m de profundidad (0.65 nM; van Geen y Husby, 1996).

En contraste, durante la época fría de otoño e invierno (Fig.12b, c) las concentraciones superficiales fueron consistentes con los valores superficiales reportados en época de no surgencia en la costa de California (0.06 - 0.16 nM; van Geen y Husby, 1996) y las concentraciones de fondo de ambos elementos durante estas temporadas fueron menores a las reportadas para aguas profundas de la plataforma continental en la costa de Oregón (0.9 nM; Takesue y van Geen, 2002).

Durante la primavera, se observó que la distribución vertical de Cd y del PO_4^{3-} fue similar a la observada en la salinidad y la temperatura (Figs. 9 y 10), sugiriendo que los procesos físicos juegan un papel importante en controlar la conducta de ambos elementos en la BTS. Como una forma de evidenciar la

posible existencia de un comportamiento conservativo del Cd en la BTS, se relacionó este elemento con la anomalía de densidad. Así, la figura 19a muestra que en la época cálida de primavera y verano, del 64% al 68% de la variabilidad espacial del Cd en la columna de agua en la BTS podría ser explicada por procesos físicos, mientras que en la temporada fría de otoño e invierno los procesos físicos explican del 92% al 89% de la variación espacial del Cd. Resultados similares se ha documentado en el sistema de surgencia adyacente a la frontera México-EUA (Segovia-Zavala et al., 1998), en el cual se mostró que el 78% de la variación espacial de Cd se asoció a la surgencia costera (53%) y a la biomasa fitoplanctónica (25%). De igual forma, Wang y Walsh (1976) describieron una fuerte correlación ($r = 0.90$) entre la densidad y la concentración del PO_4^{3-} frente a la costa de Baja California, mientras que Segovia-Zavala et al. (2007) reportaron que la variabilidad espacial de la concentración de PO_4^{3-} en la región fronteriza entre EUA y México, se explicó tanto por la influencia de los procesos físicos (51%) como la de los procesos biológicos (23%). Ambos trabajos resaltarán la importancia de los procesos advectivos sobre la distribución de este nutriente en esta región del sur del Sistema de la Corriente de California.

Nuestros resultados son importantes porque nos indican que los procesos físicos como la advección y en particular la surgencia, juegan un papel importante en controlar la distribución y variación estacional de ambos elementos en la columna de agua de la BTS. Algo similar, se ha documentado

durante la época de surgencia intensa en las costas de California, las aguas ricas en Cd se advectan desde la parte profunda hacia la costa (van Geen y Husby, 1996). Por lo tanto, las concentraciones máximas registradas de Cd durante primavera-verano durante el período de estudio son consistentes con la advección de aguas profundas en la BTS. La surgencia es responsable de transportar el Cd y PO_4^{3-} a la capa superficial en el exterior de la bahía, no obstante la variación espacial no explicada por procesos físicos puede atribuirse a la actividad biológica, como se ha indicado en estudios anteriores en la Costa de California y en aguas del Golfo de California (van Geen y Husby, 1996; Segovia-Zavala et al., 2011).

Se ha documentado en general, que la surgencia lleva gran cantidad de nutrientes a la capa superficial, lo que promueve un incremento en la biomasa fitoplanctónica (Bruland et al., 2001; Smayda, 1997), similar a lo observado en este estudio. Así, la disminución de Cd y PO_4^{3-} por encima de los 30 m y el aumento de la biomasa fitoplanctónica que ocurrió en primavera y verano, sugiere un posible consumo de estos elementos por parte del fitoplancton (Figs.11, 12, 13 y 14).

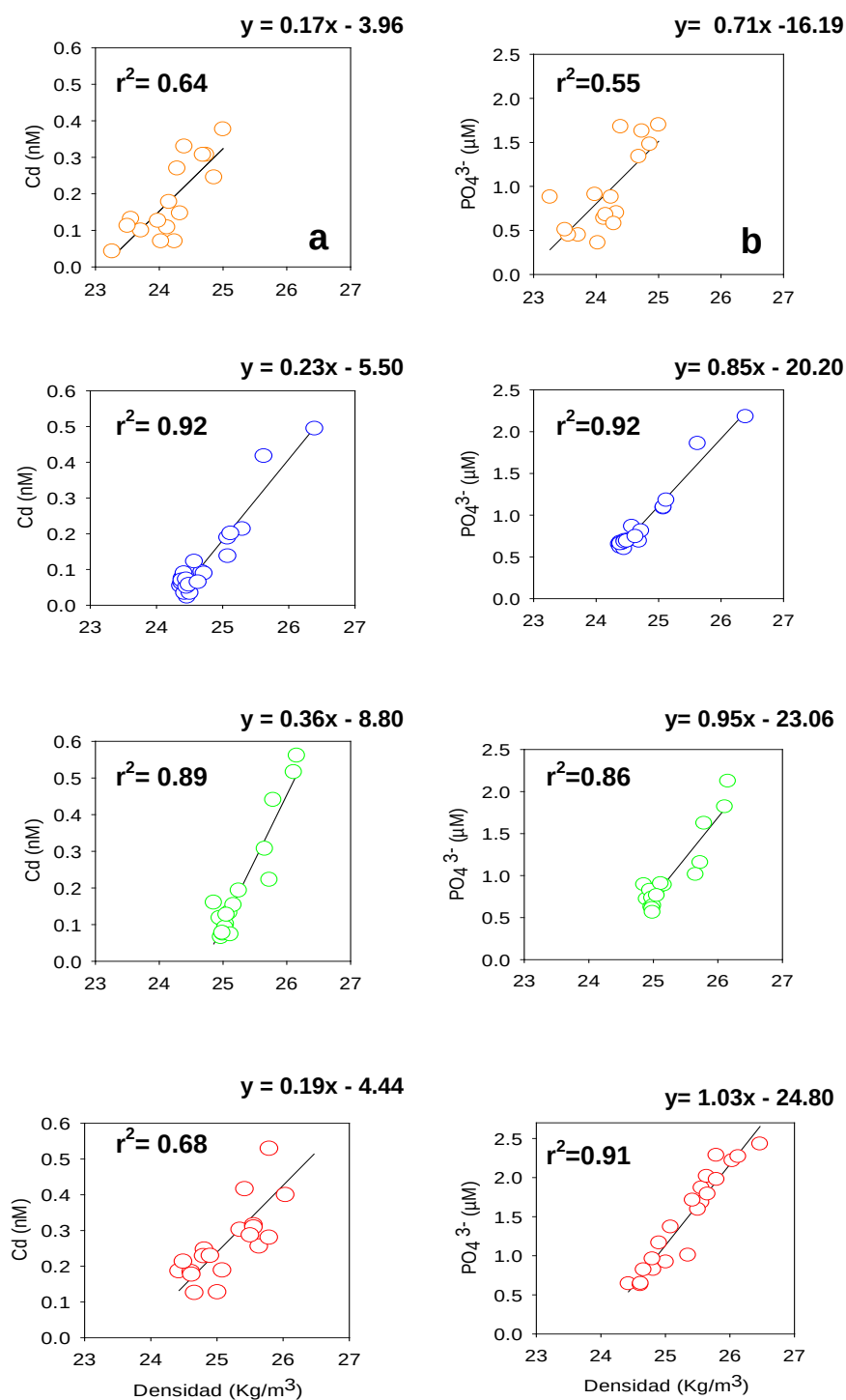


Fig. 19. a) Relación Cd-densidad, b) relación PO₄³⁻-densidad para verano-08 (○), otoño-08 (○), invierno-09 (○) y primavera-09 (○). En la parte superior de cada gráfica se presenta la ecuación de la recta y el coeficiente de determinación (r²).

7.7. Relación entre la razón Cd:PO₄³⁻ y los procesos biológicos en la BTS y la ZS.

Los procesos que afectan la distribución de Cd en el océano son la asimilación por el fitoplancton en aguas superficiales y su posterior regeneración en aguas profundas como producto de la remineralización de la materia orgánica (Bruland, 1980). Este comportamiento relaciona a este elemento con el ciclo de componentes biológicamente importantes como los nutrientes, en particular con el PO₄³⁻. En este estudio se observó que en una escala anual, las concentraciones superficiales de Cd se correlacionaron significativamente con las de PO₄³⁻, tanto en la BTSE ($r = 0.71$; $p < 0.001$) como en la ZS ($r = 0.61$; $p < 0.001$), de manera similar a lo descrito para aguas oceánicas por otros autores (Abe y Matsunaga, 1988; Boyle et al., 1985; van Geen et al., 1992; van Geen y Husby 1996; Takesue y van Geen 2002). Sin embargo, la pendiente de dicha relación fue distinta en las dos zonas; en la BTSE por ejemplo, la pendiente fue ligeramente menor (0.23 nM/μM) a la reportada para aguas del Pacífico Norte (0.31 nM/μM; Bruland, 1980; Tabla 5) sugiriendo que las concentraciones de Cd y PO₄³⁻ en esta zona fueron significativamente afectadas por la captación biológica asociada al fitoplancton. En la BTSE la relación entre el Cd y el PO₄³⁻ no fue significativa ($r = -0.0035$; $p = 0.25$) sugiriendo que en aguas superficiales en el interior de la bahía existe un desacople de los ciclos biogeoquímicos de ambos elementos, en contraste con el exterior y la ZS. En la ZS, la pendiente de la razón Cd:PO₄³⁻ (0.32 nM/μM)

similar a la descrita para el Pacífico Nororiental ($0.31 \text{ nM}/\mu\text{M}$), lo que sugiere que las aguas de surgencia ricas en Cd y PO_4^{3-} en esta zona tienen como fuente aguas profundas del Pacífico Nororiental (Bruland et al., 1978). La comparación de la pendiente Cd: PO_4^{3-} de la ZS con la de otros lugares del mundo, indicó que aunque es ligeramente menor a la descrita para el mar de Weddell, pero en lo general es similar a la reportada para el Pacífico Nororiental (Tabla 5), sugiriendo que las aguas de la BTS pertenecen a esta provincia oceanográfica del Pacífico.

Se ha documentado que los factores que regulan la relación entre el Cd y el PO_4^{3-} en aguas superficiales, están fuertemente asociados con las actividades biológicas, que remueven y suministran ambos elementos a la capa superficial (Prince y Morel, 1990; Lee y Morel, 1995). En este estudio se observó una asociación positiva entre la razón Cd: PO_4^{3-} y la Chl *a* tanto en la BTSI ($r = 0.28$; $p < 0.001$) como en la BTSE ($r = 0.27$; $p < 0.001$), sugiriendo que la biomasa fitoplanctónica tiene un rol relativamente importante en influenciar la variabilidad estacional de la concentración de Cd y PO_4^{3-} en la BTS. La variación estacional observada en la razón Cd: PO_4^{3-} en la BTS y la ZS estuvo relacionada con la variación en la biomasa fitoplanctónica, la baja pendiente observada en la BTSI, su correlación negativa entre ambos elementos y el incremento paralelo de la razón con la Chl *a*, sugiere que el PO_4^{3-} está siendo removido preferentemente en relación al Cd en aguas superficiales.

Tabla 5. Razón Cd: PO_4^{3-} medida en diferentes ambientes costeros del mundo.

Zona	Cd:PO_4^{3-} (nM/μM)	Fuente
Pacífico Norte	0.33	de Baar et al., 1994
Océano Índico	0.16	Saager et al. (1992)
Pacífico tropical oriental	0.31	Nameroff et al., (2002)
Pacífico ecuatorial occidental	0.1	Abe (2001)
Pacífico nororiental	0.31	Bruland et al., (1978)
Mar de Weddell	0.53	Sañudo-Wilhelmy et al., (2002)
BTSI	0.21	Este estudio
ZS	0.32	Este estudio
BTSE	0.23	Este estudio

7.8. Variabilidad estacional de la distribución vertical de la razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ en la BTS.

La razón $\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$ en la BTS durante todo el período de estudio fue menor en aguas superficiales (Fig. 11) en comparación con aguas profundas y presentó perfiles con tendencia similar a la de los nutrientes (Abe, 2005; Elderfield y Rickaby, 2000). Considerando el total del conjunto de datos de Cd y PO_4^{3-} de los cuatro cruceros en la BTS (Fig. 15b), se determinó que las concentraciones aquí medidas ($\text{Cd} = 0.04\text{-}0.16 \text{ nM}$; $\text{PO}_4^{3-} = 0.5\text{-}2.5 \text{ }\mu\text{M}$) pertenecen a la provincia del Océano Pacífico Nororiental. Las concentraciones de Cd se correlacionaron positivamente con las de PO_4^{3-} mostrando una asociación similar a la descrita anteriormente para aguas oceánicas (Boyle et al., 1976; Bruland, 1980; Matsunaga y Abe, 1985; van Geen y Husby, 1996; Elderfield y Rickaby, 2000; Abe, 2004; Abe, 2005).

Se ha documentado que las pendientes de las líneas de regresión entre ambos elementos varía de un océano a otro (de Baar et al., 1994; Tabla 5) y las causas de esta variabilidad se han atribuido a las diferencias en las condiciones oceanográficas, al tipo de fitoplancton y a las condiciones físicas imperantes en el océano (Abe, 2005). En este estudio, la pendiente de la relación entre Cd y PO_4^{3-} varió estacionalmente (Fig. 20), con el valor más alto en invierno ($0.35 \text{ nM}/\mu\text{M}$; $r = 0.97$; $p < 0.001$) el mínimo en primavera ($0.16 \text{ nM}/\mu\text{M}$; $r = 0.75$; $p < 0.001$) e intermedios en verano ($0.20 \text{ nM}/\mu\text{M}$; $r = 0.90$; $p < 0.001$) y otoño ($0.29 \text{ nM}/\mu\text{M}$; $r = 0.98$; $p < 0.001$). Aunque las pendientes de la relación entre el Cd y el PO_4^{3-} aquí descritas fueron radicalmente diferentes a las reportadas para la

BTS por otros autores (-0.09 y 0.88 nM/ μ M; Lares y Marinone, 2009), son muy parecidas a las pendientes descritas en la literatura para el Océano Pacífico Nororiental (0.33 nM/ μ M; Tabla 5), lo que sugiere que ambos elementos se comportan de forma similar y tienen su origen en aguas profundas del Pacífico Nororiental.

La disminución en la pendiente de la razón Cd:PO₄³⁻ de primavera sugiere un desacople en la conducta del Cd y del PO₄³⁻ en la BTS durante esta temporada del año (Fig. 20). Este desacople puede ser resultado de una captación preferencial del Cd en relación al PO₄³⁻ por parte del fitoplancton residente de esta región. Además, se observó que la razón Cd:PO₄³⁻ se correlacionó negativamente con la Chl a ($r = -0.37$) sugiriendo que la biomasa fitoplanctónica controla la razón Cd:PO₄³⁻ en este sistema costero.

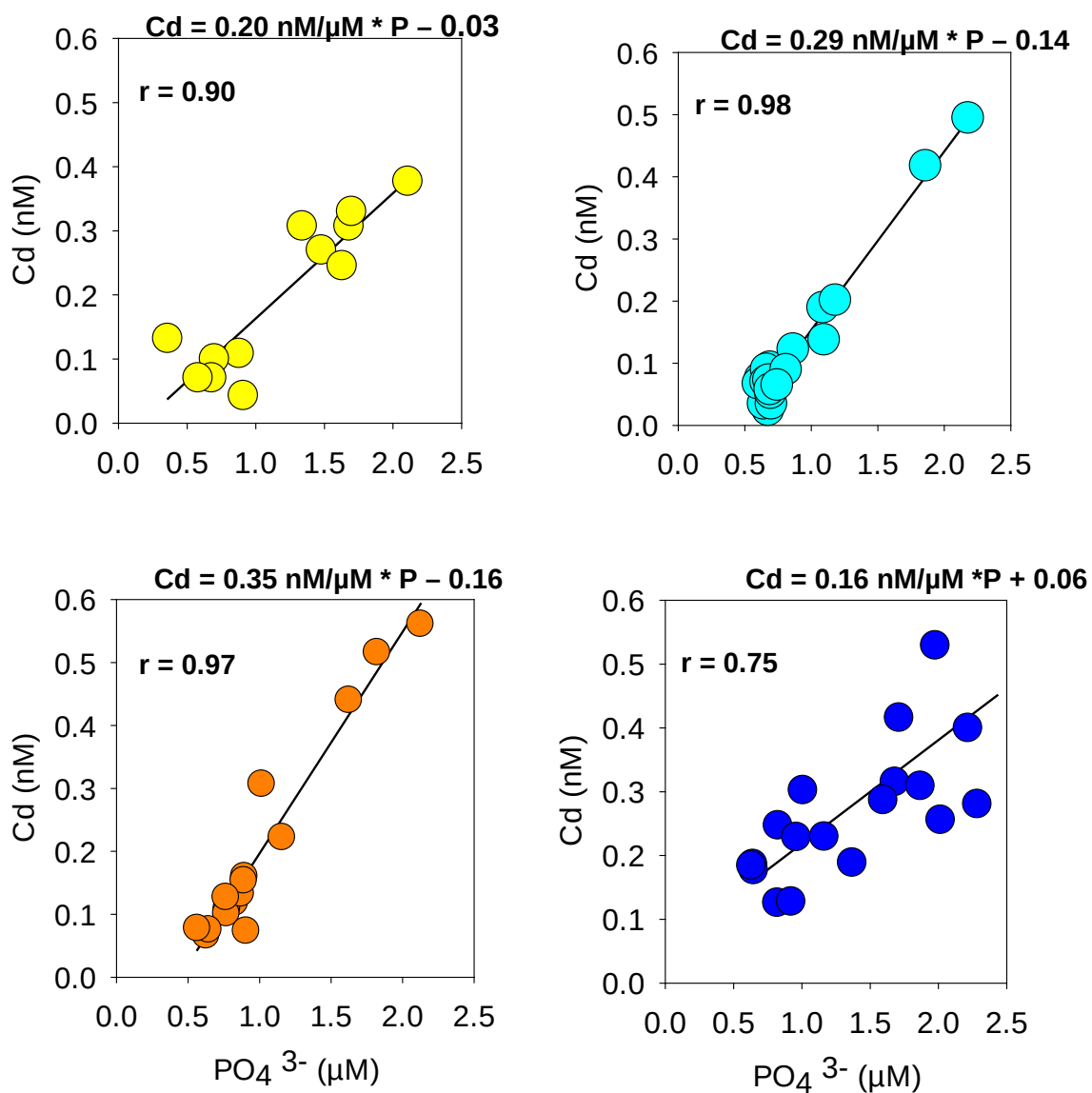


Fig. 20. Relación entre el Cd y el PO_4^{3-} para los muestreos de la columna de agua de los cruceros de verano -08 (●), otoño -08 (●), invierno -09 (●) y primavera -09 (●). En la parte superior de cada gráfica se presenta la razón Cd: PO_4^{3-} y el coeficiente de correlación de Pearson (r).

8. Conclusiones

Los resultados de temperatura y salinidad superficial de este trabajo mostraron un patrón estacional consistente con la evolución de la radiación solar en la región, la variabilidad temporal de la surgencia y la advección de la CC. Se observó que durante todo el período de muestreo las aguas en el interior de la bahía fueron más cálidas en comparación con el Océano Pacífico Adyacente. Este gradiente térmico fue una característica que persistió a lo largo de todo el año de estudio, aún en la época de surgencia intensa, por lo que se concluye que la BTS es un centro de retención de agua de surgencia de la región sur del sistema de la Corriente de California.

Las concentraciones superficiales de Cd y PO_4^{3-} en la BTS presentaron una variación estacional muy marcada que no había sido documentada antes para la bahía y la ZS. Comparadas con la ZS y considerando el promedio anual, las aguas del interior de la BTS se encontraron relativamente empobrecidas con Cd. La variabilidad estacional del Cd observada en la BTS y la ZS estuvo estrechamente relacionada con la disminución y aumento en la intensidad del fenómeno de surgencia.

El Cd presentó una distribución vertical tipo nutriente y una variación estacional muy marcada. Los perfiles de Cd con segregación vertical más acentuada se presentaron en primavera-verano y los perfiles más homogéneos correspondieron a los meses de otoño e invierno. En general las

concentraciones superficiales de Cd fueron mayores a las reportadas para aguas de la CC, del Giro del Pacífico Norte y del Mar Báltico, sugiriendo un enriquecimiento de Cd en la BTS. Este enriquecimiento de Cd en la bahía fue más marcado en primavera bajo condiciones de surgencia intensa.

La razón Cd:PO_4^{3-} de las aguas superficiales de la BTS también varió estacionalmente y los valores aquí reportados se encontraron dentro del intervalo descrito para el Pacífico Nororiental, indicando que los ciclos biogeoquímicos de ambos elementos en la BTS se comportan de manera muy similar que en aguas del Pacífico Nororiental. Los valores más bajos de la razón Cd:PO_4^{3-} se observaron durante la época de primavera-verano, sugiriendo que existe un desacople en los ciclos biogeoquímicos del Cd y PO_4^{3-} en este sistema costero del norte de la Península de Baja California.

En general, se concluye que la distribución espacial y la variabilidad estacional de la concentración de Cd y PO_4^{3-} en la BTS es función de la interacción entre los procesos físicos como la advección, la surgencia y la actividad fitoplanctónica.

9. Referencias.

- Abe K., Matsunaga, K. 1988. Mechanism controlling Cd and PO₄ concentrations in Funka Bay, Japan. *Marine Chemistry* 23:145–152.
- Abe K., 2001. Cd in the western equatorial Pacific. *Mar. Chem.* 74:197 - 211.
- Abe, K., 2004. Cadmium Distribution in the Western Pacific. *Global Environmental Change in the Ocean and on Land*, Eds., M. Shiyomi et al., pp. 189–203
- Abe K., 2005. Variation in the Cadmium Concentration Related to Phosphate in the Surface Layer of the Equatorial Pacific. *Journal of Oceanography*, Vol. 61, pp. 783 – 788.
- Álvarez-Sánchez, L.G., 1971. Medición de corrientes superficiales en la Bahía de Todos Santos, B.C. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, México, 68 pp.
- Argote, M., Gavidia, F. y Amador, A., 1991. Wind-induced circulation in Todos Santos Bay, B.C., México. *Atmósfera*, 4: 101-115.
- Argote-Espinoza, M.L., Amador-Buenrostro, A., Morales-Zúñiga, C. 1975. Distribución de los parámetros de salinidad y temperatura y tendencias de la circulación en la Bahía de Todos Santos, B. C.: Ensenada, Baja California, escuela Superior de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, tesis de licenciatura.
- Bakun, A., & C. S. Nelson. 1977. Climatology of upwelling related processes off Baja California. *Calif. Coop. Oceanic Fish. Invest. Rep.* 19:107–127.
- Barber, R.T. and Smith, R.L., 1981. Coastal upwelling ecosystems. In: A. Longhurst (ed.), *Analysis of Marine Ecosystems*. Academic Press, New York, pp. 31-68.
- Boyle, E. A., Huested, S. S. and Jones, S. P., 1981. On the distribution of copper, nickel and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 86, 8048– 8066.
- Boyle, E. A., 1988. Cadmium: chemical tracer of deepwater Paleoceanography. *3*: 471-489.

- Boyle, E. S., Hapnick, X., Bai and A., Spivack., 1985. Trace metals enrichment in the Mediterranean Sea. *Earth and Planetary Sciences Letter* 74: 405-419.
- Boyle, E.A. , Sclater, F., Edmond, J.M., 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature* 263:42–44.
- Bruland, K .,1980 Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel and copper in the north Pacific. *Earth and Planetary Sciences Letter* 47: 176-198.
- Bruland, K. W., G. A., Knauer and J. H., Martin, 1978., Cadmium in Northeast Pacific waters. *Limnology and Oceanography*. 23: 618-625.
- Bruland, K. W., K. J., Orions and J. P. Cowen., 1994. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58(15): 3171-3182.
- Bruland, K. W., R. P. Franks, G. A. Knauer and J. H. Martin, 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in seawater. *Analitica Chimica Acta*. 105: 233-245.
- Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2004. Controls of trace metals in seawater. In: Elderfield, H.(Ed.), *The oceans and marine geochemistry*. Elsevier Ltd, UK, pp. 23–47.
- Calvert, S.E., Pedersen, T.F., Thunell, R.C.,1993. Geochemistry of the surface sediments of the Sulu and South China Seas. *Mar. Geol.* 114, 207–231.
- Chereskin, T. K. and Niiler, P. P., 1994. Circulation in the Ensenada Front-september 1988. *Deep-Sea Research I* , 41(8): 1251-1287.
- Cullen, J. T., T. W. Lane, F. M. M. Morel and R. M. Sherrel, 1999. Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO₂ concentration. *Nature*. 402: 165-167.
- Cullen, J.T., Sherrell, R.M., 2005. Effects of dissolved carbon dioxide, zinc, and manganese on the cadmium to phosphorus ratio in natural phytoplankton assemblages. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1193–1204.

- de Baar, H. J. W., P. M. Saager, R. F. Nolting and J. van der Meer, 1994. Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Marine Chemistry*. 46: 261-281.
- Delgadillo-Hinojosa, F., Macías-Zamora, J. V, Segovia-Zavala, J. A. and Torres-Valdés, S.. 2001. Cadmium enrichment in the Gulf of California, *Mar. Chem.*, 75, 109– 122.
- Delgadillo-Hinojosa, F., Segovia-Zavala, J.A., Huerta-Díaz, M.A., Atilano-Silva, H,. 2006. Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California waters. *Deep-Sea Res.* I 53: 1301–1319.
- Durazo, R., I., Ramírez, A. M., Miranda, L. E., Soto Mardones, L.A. 2010. Climatología hidrográfica de la Corriente de California frente a Baja California. En: Durazo, R., Gaxiola, G., Editores. *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California, 1997-2007. Diez años de investigaciones mexicanas de la Corriente de California*. Instituto Nacional de Ecología (INE) / Centro de investigación Científica y Educación Superior (CICESE), México.
- Elderfield, H., and R. E., Rickaby., 2000. Oceanic Cd/P ratio and nutrient utilization in the glacial Southern Ocean. *Nature*. 405: 305-310.
- Espinosa-Carreón, T. L., Gaxiola-Castro, G., Robles-Pacheco, J. M., y Nájera-Martínez, S., 2001. Temperatura, salinidad, nutrientes y clorofila a en aguas costeras de la Ensenada del Sur de California. *Ciencias Marinas*, 27: 1-26.
- García, C., Robles, P.M., Figueroa, C.C., Delgado, G.O., 1994. Observaciones de corrientes y temperatura en la Bahía de Todos Santos, RC. Durante Noviembre de 1993-Enero 1994: *Comunicaciones Académicas, Serie Oceanográfica Física*, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- González-Villagrán, A., 1992. Reevaluación de los estudios utilizados para el diseño del puerto de Ensenada, B.C.: Ensenada, Baja California, Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, tesis de licenciatura.

- Graham, W.M. and Largier, J.L., 1997. Upwelling shadows as nearshore retention sites: the example of northern Monterey Bay. *Cont. Shelf Res.*, 17: 509-532.
- Granados Guzmán, A., Hidalgo González, R.M. y Álvarez Borrego, S. 1995. Variabilidad temporal de la temperatura en las islas de Todos Santos y San Jerónimo, Baja California, durante mayo 1992 a marzo de 1993. Informe Técnico CTECT9501. Comunicaciones Académicas, Serie Ecología, CICESE, 24 pp.
- Hauray, L. R., Venrick, E. L., Fey, C. L., McGowan, J. A., & Niiler, P. P., 1993. The Ensenada Front: July 1985. *CalCOFI Report*. 34: 69–88.
- Hernández-Walls, R., 1986. Circulación inducida por el viento en la zona costera. Tesis de licenciatura. ESCM. UABC Ensenada, B. C. México. 69 pp.
- Hickey, B.M., 1979. The California Current System – hypotheses and facts, *Prog.Oceanogr.*, 8, pp. 191-279.
- Kindyushev, V. I., 1970. Seasonal variations of water masses in the California region of the Pacific Ocean. *Oceanol.* 10:456-464.
- Kingston, H. M., Barnes, I. L., Brady, T. J., Rains y T. C., 1978. Separation of eighth transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with a quelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry*. 50: 2064-2070.
- Knauer, G. A. and J. H. Martin., 1981: Phosphorus-cadmium cycling in northeast Pacific waters. *J. Mar. Res.*, 39: 65– 76.
- Kremling, K., 1983. Determination of trace metals. En: *Methods of Seawater Analysis*. (Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K., eds). Verlag Chemie. Weinheim. 419 pp.
- Kremling, K., 1985. The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminum in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Research* 32: 531-555.

- Kudo, I., H. Kokubun and K. Matsunaga, 1996: Cadmium in the southwest Pacific Ocean—Two factors significantly affecting the Cd-PO₄ relationship in the ocean. *Mar. Chem.* 54: 55–67.
- Landing, W. M. and B. L. Lewis, 1991. Collection, processing, and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals. En: *Marine Particles: Analysis and Characterization*. American Geophysical Union. Geophysical Monograph 63: 263-272.
- Lares M. L., Marinone, S. G., Rivera-Duarte, I., Beck, A., Sañudo – Wilhelmy, S., 2008. Spatial Variability of Trace Metals and Inorganic Nutrients in Surface Waters of Todos Santos Bay, Mexico in the Summer of 2005 During a Red Tide Algal Bloom. *Arch Environ Contam Toxicol*. DOI 10.1007/s00244-008-9210-x.
- Lares, M. L. and Marinone, S. G., 2009. Comparison of cadmium and phosphate concentrations during red tide versus no red tide conditions. *Journal of Coastal Research*, SI 56 (Proceedings of the 10th International Coastal Symposium), pg – pg. Lisbon, Portugal, ISBN.
- Largier, J. L., J. T. Hollibaugh, and S. V. Smith., 1997. Seasonally hypersaline estuaries in Mediterranean-climate regions, *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 45, 789– 797.
- Lee, J. G., S. B., Roberts and F. M. M. Morel, 1995. Cadmium: a nutrient for the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography*. 40(6): 1056–1063.
- Libes, S.M., 1992. *An Introduction To Marine Biogeochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. New York: 734pp.
- Linacre, L., Durazo R., Hernández-Ayón, J.M., Delgadillo-Hinojosa, F., Cervantes-Díaz, G., Lara-Lara, J.R., Camacho-Ibar, V., Siqueiros-Valencia, A., Bazán-Guzmán, C., 2010. Temporal variability of the physical and chemical water characteristics at a coastal monitoring observatory: Station ENSENADA. *Continental Shelf research* 30: 1730-1742.
- Loscher, B. M., van der Meer, J., de Baar, H. J. W., Saager, P. M. & de Jong, J. T. M. 1998. The global Cd/P relationship in deep ocean waters and the need for accuracy. *Mar. Chem.* 59: 87-93.

- Lynn, R. y Simpson, J., 1987. The California Current System and the seasonal variability of its physical characteristics. *Journal of Geophysical research*, 92: 12947-12966.
- Mancilla, P.M. y Martínez, G.G.M., 1991. Variación estacional de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto en la Bahía de Todos Santos, B.C., México. *Revista de Investigación Científica, UARCS*, 2(2): 33-45.
- Marín, V., Escribano, R., Delgado, L.E., Olivares, G. and Hidalgo, P., 2001. Nearshore circulation in a coastal upwelling site off the northern Humboldt Current System. *Cont. Shelf Res.*, 21: 1317-1329.
- Martin, J.H., Bruland, K.W., Broenkow, W.W., 1976. Cadmium transport in the California current. In: Windom, H.L., Duce, R.A. (Eds.), *Marine pollutant transfer*. Lexington Books, USA, pp. 159–184.
- Mateos, E., Marinone, S., y Parés Sierra, A., 2009. Towards the numerical simulation of the summer circulation in Todos Santos Bay, Ensenada, B.C., Mexico. *Ocean Modelling*, 27: 107-112.
- Meillon-Menchaca, O., Álvarez- Borrego, J., 1997. Análisis del comportamiento espacial del oleaje en la Bahía de Todos Santos, Baja California, mediante imágenes de superficies marinas. *Ciencias marinas* 23(1): 23-41.
- Miranda–Bojórquez, L., E.,. 2012. Caracterización de las corrientes en las entradas y alrededores de la Bahía de Todos Santos. Ensenada, Baja California, Departamento de Oceanografía Física, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, tesis de maestría.
- Moraga, J., Valdebenito E.y Rutllant, J., 2001. Condiciones oceanográficas durante la fase de relajación de un evento de surgencia invernal frente a Punta Lengua de Vaca, Coquimbo. *Invest. Mar.*, Valparaíso, 29: 59-71.
- Nameroff, T., L., Balistrieri and W., Murray., 2002.. Suboxic trace metals geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 1139-1158.
- NOAA <http://www.pfeg.noaa.gov/products/PFEL/modeled/indices/upwelling/NA/>

- Noriki, S., N., Ishimori, K., Harada & S., Tsunogai., 1985. Removal of trace metals from seawater during a phytoplankton bloom as studied with sediments traps in Funka bay, Japan. *Marine Chemistry* 17: 75–89.
- Pai, S. C., Fang T. H., Chen, A. C. T. and Jeng K. L., 1990. A low contamination Chelex-100 technique for shipboard preconcentration of heavy metals in seawater. *Mar. Chem.* 29: 295–306.
- Parsons et al., (1984). *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*. Pergamon Press. Pons Point, N.S.W. Australia.
- Pempkowiak, J., J., Chiffoleau and A., Staniszewski., 2000. The vertical and horizontal distribution of selected trace metals in the Baltic Sea off Poland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51: 115-125.
- Peña-Manjarrez, J.L., 2001. *Ecofisiología de una marea roja recurrente en la Bahía de Todos Santos*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ecología Marina. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Ensenada, B.C. 133 pp.
- Pérez-Brunius, P., López, M., Parés-Sierra, A., Pineda, J., 2007. Comparison of upwelling indices off Baja California derived from three different wind data sources. *Calif. Coop. Oceanic Fish. Invest. Rep.* 48: 204–214.
- Pérez-Brunius, P., M. López and J. Pineda, 2005. Hydrographic conditions near the coast of northwestern Baja California: 1997 to 2004. *Continental Shelf Research* (en revisión).
- Price, N. M., and F. M. M. Morel., 1990. Cd and Co substitution for Zn in a marine diatom. *Nature*. 344: 658–660.
- Reid, J. and Schwartzlose, R., 1962. Direct measurements of the Davison Current off central California. *Journal of Geophysical research*, 67: 2491-2497.
- Roughan, M., Mace, A.J., Largier, J.L., Morgan, S.G., Fisher, J.L., Carter, M.L., 2005. Subsurface recirculation and larval retention in the lee of a small headland: a variation on the upwelling shadow theme. *J Geophys. Res. Oceans*. 110: C10

- Saager, P. M., de Baar, H. J. W., Howland, R. J., 1992. Cd, Zn, Ni and Cu in the Indian Ocean. *Deep-Sea Research Part A*. 39: 9-35.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flegal, A.R., 1991. Trace element distributions in coastal waters along the US–Mexican boundary: relative contributions of natural processes vs. anthropogenic inputs. *Marine Chem.* 33:372–392.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A. y A. R. Flegal, 1996. Trace metal concentrations in the surf zone and in coastal coastal waters off Baja California, Mexico. *Environmental, Science and Technology*. 30: 1575-1580.
- Sañudo-Wilhelmy S, K Olsen, J Scelfo, T., Foster and A., Flegal., 2002. Trace metal distributions off the Antarctic Peninsula in the Weddell Sea. *Marine Chemistry*. 77: 157-170.
- Segovia-Zavala, J. A., F. Delgadillo-Hinojosa y S. Álvarez-Borrego, 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuarine, Coastal, and Shelf Sciences*. 46: 475-481.
- Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Muñoz-Barbosa, A., Huerta-Díaz M.A, Gutiérrez-Galindo, E.A., Canino-Herrera, R., Hernández-Ayón, J.M., 2007. Variabilidad espacial y balance de fosfatos sobre la plataforma continental de la región fronteriza occidental México-EUA. *Cienc. Mar.* 33: 229–245.
- Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Lares-Reyes, M.L., Huerta-Díaz, M.A., Muñoz-Barbosa, A., Santamaría del Ángel, E., Torres-Delgado, E.V., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2011. Distribuciones verticales de hierro, cobre y cadmio disueltos en el canal de Ballenas, golfo de California. *Ciencias Marinas*: 37(4A): 457–469.
- Smayda, T. J. 1997. Harmful Algal Blooms: Their ecophysiology and general relevance to phytoplankton blooms in the sea. *Limnol. Oceanogr.* 42: 1137-1153.
- Strickland, J.D.H. and T.R., Parsons, 1972. *Bulletin of the Fisheries Research Board of Ottawa, Canada*. 310 pp.
- Strub, P.T., Allen, J.S., Huyer, A. and Smith. R., 1987. Large-scale structure of the spring transition in the coastal ocean off western North America. *J. Geophys. Res.* 92: 1527–1544.

- Strub, P.T., P.M. Kosro and A. Huyer., 1991. The nature of the cold filaments in the California Current System. *J. Geophys. Res.* 96: 14743-14768.
- Takesue, R. K., and A. van Geen. 2002. Nearshore circulation during upwelling inferred from the distribution of dissolved cadmium off the Oregon coast., *Limnol. Oceanogr.* 47: 176–185.
- Takesue, R.K., van Geen, A., Carriquiry, J.D., Ortiz, E., Godínez-Orta, L., Granados, I. Saldívar, M., Ortlieb, L., Escibano, R., Guzmán, N., Castilla, J. C., M.V., Salamanca M., and Figueroa, C., 2004. Influence of coastal upwelling and El Niño-Southern Oscillation on nearshore water along Baja California and Chile: shore-based monitoring during 1997–2000. *J. Geophys Res.* 109:C03009.
- Torres Moye, G. y Acosta Ruiz, M J., 1986. Algunas propiedades químicas indicadoras de eventos de surgencias costeras y de la corriente subsuperficial en el área cercana a Punta Colonet, Baja California. *Ciencias Marinas*, 12(3): 10-25.
- van Geen A. and Husby, D.M.,1996. Cadmium in the California current system: tracer of past and present upwelling. *J. Geophys Res.* 101:3489–3507.
- van Geen, A., Luoma, S.N. 1993. Trace metals (Cd, Cu, Ni, and Zn) and nutrients in coastal waters adjacent to San Francisco Bay. *Estuaries* 16:559–566.
- van Geen, A., S. Luoma, C., Fuller, R., Anima, E., Clifton and S., Trumbore, 1992. Evidence from Cd/Ca ratio in foraminifera for greater upwelling off California 4,000 years ago. *Nature* 358: 54-56.
- Wang, D.P. and Walsh, J.J., 1976. Objective analysis of the upwelling ecosystem off Baja California. *J. Mar. Res.* 34(I): 43-60.
- Wing, S., L. Botsford & S. Ralston., 1998. Meroplanktonic distribution and circulation in a coastal retention zone of the northern California upwelling system. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1710 - 1721.
- Wooster, W. S. and Jones, J. H., 1970. California Undercurrent off Northern Baja California. *Journal of Marine Research.* 28: 235–250.

Zaytsev, O., Cervantes-Duarte, R., Montante, O., Gallegos, A., 2003. Coastal upwelling activity of the Pacific shell of the Baja California Peninsula. *J. Oceanogr.* 59: 489–502.