

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ciencias Marinas
Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Posgrado en Oceanografía Costera



“Distribución horizontal y vertical de cobre disuelto en el Golfo de México”

Tesis

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANORGRAFIA COSTERA

Presenta

Mauricio Moises Reyes Bravo

Ensenada, Baja California, México. Enero 2019.

Resumen

El objetivo de este trabajo fue estudiar la distribución horizontal y vertical del cobre disuelto (Cu_d) en los primeros 1000 m de la columna de agua en la región profunda del Golfo de México (GM). Para ello, del 27 de agosto al 16 de septiembre del 2015 se realizó una campaña oceanográfica (XIXIMI-4) a bordo del BO Justo Sierra. La red de muestreo incluyó 51 estaciones ubicadas en 9 transectos latitudinales, desde 20°N hasta 25°N dentro del mar territorial mexicano. En cada estación se recolectaron 6 muestras de agua de mar desde 10 hasta 1000 m de profundidad, siguiendo un cuidadoso protocolo de “ultralimpieza” y usando botellas Niskin-X de 20 L de capacidad montadas en una roseta. Al mismo tiempo, se obtuvieron perfiles de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto con un CTD que contó con sensores calibrados. En el laboratorio, el Cu_d se preconcentró por medio de una extracción orgánica y se cuantificó utilizando el método de patrón interno mediante un ICP-MS. En general, la distribución vertical de Cu_d (promedio $\pm$ error estándar) se caracterizó por presentar un máximo de concentración en la superficie ($1.80 \pm 0.13 \text{ nmol kg}^{-1}$ a 10 m), concentraciones menores y relativamente homogéneas en aguas intermedias ($1.10 \pm 0.04 \text{ nmol kg}^{-1}$) a ~ 370 m y luego un ligero incremento a 1000 m de profundidad ($1.46 \pm 0.05 \text{ nmol kg}^{-1}$). En general, el perfil vertical promedio de Cu_d en la zona frente a Veracruz y Tamaulipas (OFT) presentó las más altas concentraciones, mientras que las más bajas se presentaron en el perfil promedio del Canal de Yucatán. El análisis de los datos sugiere que la configuración de los perfiles de Cu_d en las diferentes áreas del GM está controlada por la dinámica física y los procesos de adición y de remoción del metal, que ocurre en cada región. Así, el máximo superficial podría estar influenciado por aportes eólicos, además de aportes de agua dulce transportados desde la zona norte del GM por los remolinos anticiclónicos. En contraste, la disminución con la profundidad y bajas concentraciones en aguas intermedias se deba probablemente por adsorción a las partículas en la columna de agua. El análisis de la relación UAO vs Cu_d en la zona del mínimo de oxígeno sugiere que la liberación de Cu_d por la remineralización de la materia orgánica es poco relevante en este ecosistema particular. En contraste, las altas concentraciones de Cu_d a 1000 m de profundidad, especialmente en el perfil promedio de la zona OFT, se explican por un aporte de Cu_d desde los sedimentos del talud continental.

Palabras clave: cobre disuelto, Golfo de México, procesos biogeoquímicos.

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ciencias Marinas
Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Posgrado en Oceanografía Costera



"Distribución horizontal y vertical de cobre disuelto en el Golfo de México"

Tesis

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

Presenta

Mauricio Moises Reyes Bravo

Firma manuscrita en azul de Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa.

Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa

Director de tesis

Firma manuscrita en azul de Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar.

Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar
Sinodal

Firma manuscrita en azul de Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz.

Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Sinodal

Dedicatorias

Dedico con mucho amor y cariño este trabajo de investigación a toda mi familia que ha sido una pieza fundamental en el desarrollo de mis estudios profesionales y su culminación, pero sobre todo gracias a Dios porque me ha permitido realizarlos.

Papá y Mamá

Uzziel y María de Lourdes muchas gracias por todo el esfuerzo que han realizado para sacar adelante a la familia, darnos la mejor educación e inculcarnos los valores más importantes (amor, respeto, humildad...etc.) y esenciales dentro del núcleo familiar.

Hermanos

Sara, Jesús, Berenice, Rodrigo muchas gracias por todos los buenos momentos que pasamos juntos durante nuestro crecimiento en casa de nuestros padres, son los mejores hermanos del mundo, los quiero mucho, gracias por todo su apoyo incondicional, sus buenos deseos y bendiciones que me brindan. Ustedes me impulsan a seguir adelante y ser mejor día a día.

Cuñada y sobrinos

Carmen muchas gracias por formar parte de la familia y compartir grandes vivencias con nosotros, te has vuelto una parte fundamental de nuestra familia, pero sobre todo gracias por darle vida a dos grandes alegrías: Beto y Diego, unos pequeños gigantes que nos roban el corazón con toda su alegría y que nos enseñan a valorar más la vida con su forma de ser.

De manera muy especial dedico este trabajo a cada una de mis tíos y primos por familias: López Ramírez, López Calderón, López Sánchez, López Camargo, Orozco López, Ramírez Mortera, los cuales han sido de gran bendición en mi vida.

Con afectuoso cariño y respeto a mi más grande amiga Sandra Laura Quijano del Olmo por que ha creído en mí en buenos y malos momentos, ya que se ha convertido en un pilar en mi vida personal y académica.

Agradecimientos

Agradezco de manera muy especial a mi director de tesis el Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa por permitirme desde el inicio de mi carrera y del proyecto el integrarme al equipo de trabajo, que dio pie para realizar esta tesis y que, gracias a su dirección, apoyo incondicional, tiempo, dedicación y conocimiento compartido se ha culminado este trabajo de investigación científica de calidad.

Agradezco de manera muy especial a mis sinodales los Drs. Víctor Camacho Ibar y Miguel Ángel Huerta Díaz quienes aceptaron de manera grata formar parte de mi comité de tesis, por su disponibilidad, observaciones, comentarios y recomendaciones que contribuyeron a la mejora y culminación de este trabajo de tesis.

Gracias por el invaluable conocimiento adquirido en esta gran casa de estudios que es la UABC y en especial en la FCM y el IIO.

Gracias a CONACyT por haberme apoyado económicamente (Becario Conacyt # 654308).

Esta investigación ha sido financiada por el Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Hidrocarburos, proyecto 201441. Esta es una contribución del Consorcio de Investigación del Golfo de México (CIGoM).

Gracias al equipo de trabajo de la tripulación del B/O Justo Sierra y la tripulación Científica del CIGoM que participaron en la campaña oceanográfica XIXIMI-4 en el Golfo de México.

Al Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (ICMAN) en dónde se llevó a cabo la medición del Cu_d .

Gracias al equipo de trabajo de laboratorio con el que inicie este largo camino, pero enriquecedor tanto personal como académicamente: Eunise Vanessa Torres Delgado, Ricardo Aarón Gutiérrez, Armando Félix Bermúdez, Sandra Laura Quijano del Olmo, Ricardo Mendieta y Selene Andrade grandes amigos que me han enseñado mucho y que sobre todo me han enseñado que la ciencia se debe de disfrutar.

Gracias a la Dra. Lucila Lares Reyes y a su equipo de trabajo, por el apoyo brindado en parte del procesamiento de muestras.

Muchas pero muchas gracias a todos mis compañeros y amigos de la generación 2016 de la Maestría en Oceanografía Costera con los cuales compartí grandes experiencias durante la maestría y la realización de la tesis.

Finalmente agradezco a todas las personas que hicieron posible este trabajo.

Índice

1.-Introducción	1
2.-Hipótesis	6
3.-Objetivo	7
4.-Área de estudio	8
4.1.-Circulación superficial en el Golfo de México	8
4.2.-Masas de Agua en el Golfo de México.	11
5.-Materiales y métodos	13
5.1.- Protocolo de ultralimpieza de materiales.	13
5.2.- Protocolo de limpieza de botellas Niskin-X.	14
5.3.- Protocolo de limpieza de reactivos para la cuantificación de cobre disuelto.	14
5.4.-Estaciones de muestreo	15
5.5.-Recolecta de muestras bajo condiciones de ultralimpieza a bordo del barco.	16
5.6.- Análisis y cuantificación de cobre disuelto.	18
5.7.- Medición con CTD de la temperatura, salinidad y oxígeno disuelto durante el crucero XIXIMI-4.	20
6.- Resultados	23
6.1.- Hidrografía del Golfo de México	23
6.1.1.- Distribución espacial de la temperatura	23
6.1.2.- Distribución espacial de la salinidad	26
6.1.3- Distribución espacial de las masas de agua en el Golfo de México	28
6.2.-Distribución horizontal y vertical de cobre disuelto en el Golfo de México..	31
7.- Discusión	40
7.1.-Distribución horizontal y vertical de la concentración de Cu_d en el GM.	40
7.2.-Influencia de los procesos biogeoquímicos sobre la distribución horizontal y vertical de Cu_d en el GM.	44
7.2.1.-Efecto de los flujos eólicos sobre el máximo superficial de Cu_d .	44
7.2.2.- Influencia de los ríos en la concentración Cu_d .	47
7.2.3.- Remoción de Cu_d por incorporación a las partículas.	50
7.2.4.-Efecto de la remineralización de la materia orgánica en la liberación de Cu_d .	53

7.2.5.-Influencia de los flujos desde el sedimento en el incremento de Cu_d a 1000 m.....	58
7.3.-Influencia de la CL y los remolinos de mesoescala en la distribución de Cu_d en el Golfo de México.	61
8.- Conclusiones	67
9.- Referencias	69

Tabla I. Función de las metaloproteínas que necesitan cobre como cofactor enzimático y que están presentes en el fitoplancton marino (modificada de Twining y Baines, 2013).	1
Tabla II. Control de calidad de la determinación de Cu_d utilizando como material de referencia agua de mar superficial del Atlántico Norte (NASS-7; North Atlantic Surface seawater) de National Research Council Canadá (NRCC). La concentración de Cu_d se reporta en nM y el valor representa el promedio $\pm$ una desviación estándar ($X \pm 1 \sigma$). N1 es el número de alícuotas analizadas de la NASS-7 y N2 el número de alícuotas analizadas de los blancos de procedimiento para calcular el límite de detección (LDD) en los laboratorios del IIO-UABC y del CICESE. P.R. el porcentaje de recuperación.....	19
Tabla III.- Conversión de EOS-80 a TEOS-10 de las características hidrográficas de las diferentes masas de agua del GM.	21
Tabla IV.-Análisis de correlación de la temperatura conservativa y la anomalía de densidad potencial para la determinación del valor umbral ($\Delta\delta$) que mejor definió la profundidad de la capa de mezcla (MLD) en el Golfo de México durante el crucero XIXIMI-4. R^2 es el coeficiente de determinación, rmse es la raíz del error cuadrático medio y n es el número de perfiles analizados que cumplieron con los índices de calidad.....	22
Tabla V. Intervalos de temperatura conservativa (Θ), salinidad absoluta (S_A), oxígeno disuelto (OD), anomalía de densidad potencial (σ_0) y profundidad de las masas de agua registradas en la red de estaciones del crucero XIXIMI-4 en el GM.	30
Tabla VI. Descriptores estadísticos de la concentración de Cu_d (nmol kg^{-1}) de las zonas OFT, ZO, BC, OLG, CL y del perfil general (PG): media, mediana, mínimo, máximo y número de datos (n). La profundidad de muestro se presenta en metros (m): 10, máximo de clorofila (promedio $\pm$ desviación estándar), 150, mínimo de oxígeno (promedio $\pm$ desviación estándar), 600 y 1000.....	38
Tabla VII. Estimación de la contribución de Cu_d a la superficie del GM asociada a los flujos atmosféricos de Cu.....	46
Tabla VIII.-Contribución de Cu_d de los principales ríos que desembocan frente a la zona frente al talud continental de Tamaulipas (OFT).....	49
Tabla IX.-Incremento de la concentración de Cu_d entre la zona de la CL y la zona de la BC e incremento entre la zona de la BC y la zona 14-20 GA03 por el incremento de la UAO entre las mismas zonas en la σ_0 de 27.12 kg m^{-3} ($\pm 0.05 \text{ kg m}^{-3}$ de intervalo) estimado a partir de la estequiometría celular Cu:nutriente del fitoplancton determinada en población natural*, en cultivos de laboratorio** y estimada por regresión lineal entre el Cu_d y el P en los primeros 800 m de la columna de agua***.	57
Tabla X.-Comparación de flujos bentónicos de Cu_d reportadas para diferentes regiones del ambiente marino.	60

Figura 1. Distribución vertical del cobre disuelto (Cu_d) en el Giro Central del Atlántico Norte reportada para la estación USGT11-18 de la Sección GEOTRACES GA03 (Roshan y Wu 2015).	5
Figura 2.- Mapa de estaciones de muestreo en el Golfo de México durante el crucero XIXIMI-4. Esta campaña oceanográfica se realizó del 27 de agosto al 16 de septiembre del 2015.	17
Figura 3.- Distribución horizontal (a) y vertical (b) de la temperatura conservativa (Θ ; $^{\circ}\text{C}$) durante el crucero XIXIMI-4 en el Golfo de México. El mapa indica la malla de muestreo del crucero. La distribución horizontal de la Θ se muestra a 10 m de profundidad mientras que los perfiles verticales se presentan de 10 a 1000 m. ...	25
Figura 4.- Distribución horizontal (a) y vertical (b) de la salinidad absoluta (S_A ; gkg^{-1}) durante el crucero XIXIMI-4 en el Golfo de México. El mapa indica la malla de muestreo del crucero. La distribución horizontal de la S_A se muestra a 10 m de profundidad mientras que los perfiles verticales se presentan de 10 a 1000 m. ...	27
Figura 5. Diagrama Θ - S_A de las masas de agua registradas durante el crucero XIXIMI-4 en el GM con: a) la superposición de la concentración de OD (μM) y b) la superposición de las tres regiones oceanográficas características del GM que son: Canal de Yucatán y al norte de este, donde fluye la CL (estaciones Y1-Y4, B18, B19); puntos color rojo. La zona oceánica del GM en donde transitan los remolinos anticiclónicos (cobertura de estaciones A1-D30); puntos color amarillo y, la BC, donde se ubica un remolino ciclónico permanente (cobertura de estaciones E31-H48); puntos color negro. El mapa indica la malla de muestreo del crucero.	29
Figura 6.-Distribución horizontal de la concentración de Cu_d a 10 m de profundidad durante el crucero XIXIMI-4 en el GM. El mapa indica la malla de muestreo del crucero.	33
Figura 7.-Distribución vertical media de la concentración de Cu_d durante el crucero XIXIMI-4 en el GM (datos en la tabla VI). El mapa indica la malla de muestreo del crucero. Los perfiles verticales se construyeron con la media de Cu_d de cada profundidad muestreada; 10 m, máximo de clorofila (promedio $\pm$ desviación estándar), 150 m, mínimo de oxígeno (promedio $\pm$ desviación estándar), 600 m y 1000 m. Los perfiles se presentan por zonas; OFT (verde), OC (amarillo), BC (negro), OLG (azul), CL (rojo). En color gris los perfiles verticales de Cu_d de las estaciones correspondientes a cada zona.	35
Figura 8.-Secciones de la concentración de Cu_d a) del transecto Y en el Canal de Yucatán, b) transecto A y c) transecto D en la zona oceánica en donde transitan los remolinos anticiclónicos y d) transecto G en la Bahía de Campeche del crucero XIXIMI-4 en el GM. En el mapa está la malla de muestreo del crucero y los rectángulos denotan la ubicación de los transectos presentados. Las figuras a, c y d se escalaron con respecto a “b” para una mejor visualización de los datos de cobre disuelto.	36

Figura 9.- Distribución vertical media de la concentración de Cu_d durante el crucero XIXIMI-4 en el GM (datos en la tabla VI) y de las estaciones 14-20 GA03, 1-3 GA03 de GEOTRACES en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte. El mapa indica la malla de muestreo del crucero y las estaciones de la Sección GA03. Los perfiles verticales del crucero XIXIMI-4 se construyeron con la media de Cu_d de cada profundidad muestreada; 10 m, máximo de clorofila (promedio $\pm$ desviación estándar), 150 m, mínimo de oxígeno (promedio $\pm$ desviación estándar), 600 m y 1000 m. Los perfiles se presentan por zonas; OFT (verde), OC (amarillo), BC (negro), OLG (azul), CL (rojo). Los perfiles verticales de la Sección GA03 de GEOTRACES se construyeron con la media de Cu_d de cada profundidad muestreada por Roshan y Wu (2015). Los perfiles se presentan por zonas; 1-3 GA03 (café), 14-20 GA03 (azul claro). En color gris los perfiles verticales de Cu_d de las estaciones correspondientes a cada zona. 43

Figura 10.- Distribución vertical de la concentración de Cu_d (datos en la tabla VI) y la UAO durante el crucero XIXIMI-4 en el GM. El mapa indica la malla de muestreo del crucero. Los perfiles verticales se construyeron con la media de Cu_d de cada profundidad muestreada; 10 m, máximo de clorofila (promedio $\pm$ desviación estándar), 150 m, mínimo de oxígeno (promedio $\pm$ desviación estándar), 600 m y 1000 m. Los perfiles verticales se construyeron con la media de la UAO por cada metro de profundidad desde 10 hasta 1000 m. Los perfiles verticales se presentan por zonas; OFT (color verde), OC (color amarillo), BC (color negro), OLG (color azul), CL (color rojo). En color gris los perfiles verticales de Cu_d de las estaciones correspondientes a cada zona. 52

Figura 11.- Liberación de Cu_d por efecto de la remineralización de la materia orgánica (UAO) en un análisis isopícnal en la σ_θ de 27.12 kgm^{-3} ($\pm 0.05 \text{ kgm}^{-3}$ de intervalo) durante el crucero XIXIMI-4 en el GM y de las estaciones 14-20 GA03 de GEOTRACES en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte. Cada punto representa la media de la concentración de Cu_d y UAO de cada zona; OFT (color verde), OC (color amarillo), BC (color negro), OLG (punto color azul) CL (color rojo), y 14-20 GA03 (color azul claro). La línea azul representa el valor umbral del incremento de la concentración de Cu_d entre la BC y la zona 14-20 GA03. 56

Figura 12.- a) Topografía dinámica absoluta de los días 31 de agosto, 07 y 14 de septiembre del 2015 durante el crucero XIXIMI-4 en el GM, a partir de la base de datos de Live Access Server (<https://las.aviso.altimetry.fr/las>), y, b) Ubicación de los remolinos anticiclónicos Nautilus, Nautilus II y Olympus y la CL en el GM el día 3 de septiembre del 2015. Imagen modificada de Leung et al. (2016). El mapa muestra las estaciones de muestreo, las cuales se presentan por zonas; OFT (color verde), OC (color amarillo), BC (color negro), OLG (color azul), CL (color rojo). 65

Figura 13.- Secciones de la concentración de Cu_d y sobrepuesta la temperatura conservativa a) de la CL en el Canal de Yucatán, b) transecto A y c) transecto B en la zona oceánica en donde transitan los remolinos anticiclónicos y d) transecto G en la Bahía de Campeche del crucero XIXIMI-4 en el GM. Las isotermas representan los límites de las masas de agua muestreadas en el GM (datos en tabla V). En el

mapa está la malla de muestreo del crucero y los rectángulos denotan la ubicación de los transectos presentados. Las figuras a, c y d se escalaron con respecto a “b” para una mejor visualización de los datos de cobre disuelto..... 66

1.-Introducción

El cobre (Cu) es un elemento muy importante para el fitoplancton marino, ya que lo puede requerir como micronutriente, sin embargo, le resulta tóxico cuando se encuentra en altas concentraciones en el agua. El Cu realiza la función de micronutriente actuando como un cofactor enzimático de diversas metaloproteínas que regulan diferentes procesos metabólicos del fitoplancton (Tabla I). Por ejemplo, la diatomea *Thalassiosira oceánica* utiliza la plastocianina con Cu como cofactor enzimático para llevar a cabo el transporte de electrones durante la fotosíntesis (Peers y Price, 2006). Sin el Cu, la plastocianina no es capaz de realizar esta actividad. Por el contrario, el Cu actúa como un elemento tóxico para el fitoplancton, especialmente cuando el ion libre Cu^{2+} se encuentra en altas concentraciones (Anderson y Morel, 1978). El exceso de Cu^{2+} provoca que se inhiba la captación adecuada de otros metales traza esenciales, como el Mn (Sunda y Huntsman, 1983; 1998), lo que tiene como consecuencia que las tasas fotosintéticas del fitoplancton se vean disminuidas (Baron et al., 1995).

Tabla I. Función de las metaloproteínas que necesitan cobre como cofactor enzimático y que están presentes en el fitoplancton marino (modificada de Twining y Baines, 2013).

Metaloproteína	Función
Plastocianina	Transporte de electrones en la fotosíntesis
Citocromo oxidasa	Transporte de electrones mitocondrial
Ascorbato oxidasa	Reducción y oxidación de ácido ascórbico
Superóxido dismutasa	Desproporción de superóxido a peróxido de hidrógeno y O_2
Multicobre ferroxidasa	Transporte de Fe transmembrana de alta afinidad

El ion libre del Cu en el medio marino puede existir en dos estados de oxidación: Cu^+ y Cu^{2+} . Una vía de formación del Cu^+ en aguas superficiales es la reducción de

Cu^{2+} con el radical superóxido (O_2^-) o peróxido de hidrógeno (H_2O_2), los cuales se forman a partir de la fotooxidación de la materia orgánica. Sin embargo, el tiempo de vida del Cu^+ es corto y está determinado por la tasa de oxidación por el O_2 a Cu^{2+} (Moffett y Zika, 1983; Sharma y Millero, 1988). En el caso del Cu^{2+} , este presenta una mayor estabilidad debido a su tendencia de formar complejos con ligandos orgánicos (Moffett et al., 1990; Coale y Bruland, 1990) no reactivos a la reducción con H_2O_2 (Millero et al., 1993). Al mismo tiempo, los ligandos orgánicos contribuyen a disminuir los efectos tóxicos del Cu^{2+} (Moffett et al., 1990; Coale y Bruland, 1990), al llevarlo a concentraciones $\sim 10^{-13}$ M, las cuales no son tan bajas para su absorción por el fitoplancton, ni tan altas para inhibir su crecimiento y reproducción (Bruland y Lohan, 2003). En consecuencia, en su mayor proporción el cobre disuelto (99.8 %) en el medio marino se encuentra formando complejos con ligandos orgánicos (Coale y Bruland, 1990; Buck et al., 2007; Jacquot y Moffett, 2015).

En general, la concentración del cobre disuelto (Cu_d) en los sistemas marinos está determinada por la intensidad de procesos biogeoquímicos y físicos, los cuales son los responsables de dar forma a su distribución vertical y horizontal en la columna de agua. En el océano abierto se considera que el Cu_d tiene una distribución vertical tipo híbrida (Fig. 1), debido a que comparte características de elemento tipo nutriente (e.g. Zn y Cd) y elemento tipo remoción (i.e. scavenging; Al) a lo largo de la columna de agua (Bruland y Lohan 2003). Esta distribución se debe a que el Cu_d está sometido a una continua remoción por incorporación a las partículas (scavenging) en toda la columna de agua, simultáneamente en la capa superficial el fitoplancton asimila el Cu_d para realizar sus funciones metabólicas, y

en consecuencia su concentración es baja (~ 0.5 nM). En contraste, en aguas intermedias y profundas el Cu_d es devuelto a la columna de agua por la remineralización de la materia orgánica y la advección lateral de aportes bentónicos, generando un incremento paulatino del Cu_d y, en consecuencia, su concentración es alta a profundidad (≥ 2 nM; Bruland 1980; Yeats y Campbell 1983; Boyle et al., 1984; Bruland y Lohan 2003; Boyle et al., 2012; Pinedo-gonzález et al., 2015; Roshan y Wu, 2015; Jacquot y Moffett, 2015). En la literatura existe controversia con relación a las causas de que el Cu_d presente una distribución vertical tipo híbrida. Por ejemplo, Little et al. (2013) plantean que el incremento cuasi lineal del Cu_d puede ser explicado por el intercambio entre la fase particulada y disuelta (modelo del proceso scavenging reversible); mientras que Boyle et al. (1977) proponen que los flujos bentónicos juegan un papel importante en la configuración vertical del Cu_d en el océano. Por lo tanto, lo más probable es que sea un conjunto de procesos físicos y biogeoquímicos los que determinan su distribución vertical.

En cuanto a la distribución horizontal del Cu_d , su concentración superficial en aguas oceánicas (~ 0.5 nM) incrementa hacia los márgenes continentales (~ 3.0 nM), lo que sugiere que existe un aporte importante de este metal traza desde la plataforma continental (Bruland y Franks 1983; Heggie, et al., 1987; Donat et al., 1994; Roshan y Wu 2015; Jacquot y Moffett 2015); aunque algunos autores han sugerido que dicho incremento podría estar, además, influenciado por aportes atmosféricos (Chester et al., 1993; Chase et al., 2011; Hsu et al. 2005). Para tal caso, la fuente de los aportes atmosféricos de Cu y su solubilidad son factores esenciales que determinan su influencia en aguas superficiales marinas. Por

ejemplo, en la región oceánica del Mar de los Sargazos y Las Bermudas arriba polvo desde el desierto del Sahara que presenta una solubilidad de Cu de 1-7%, así como la de aerosoles de origen antropogénico que presentan una solubilidad del 10-100% (Sholkovitz et al., 2010). Consistente con los resultados de esos autores, otros investigadores han reportado que en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte arriban aerosoles desde África del Norte que presentan una fracción soluble de Cu ($2.2 \pm 12\%$) menor que de aerosoles antropogénicos que arriban desde América del Norte ($25 \pm 14\%$; Shelley et al., 2015; Jacquot y Moffett 2015). Además, Shelley et al. (2015) reportaron con base en el promedio de la corteza continental superior (25 ppm; Taylor and McLennan, 1995) que los aerosoles de África del Norte presentaron un factor de enriquecimiento de Cu ~ 1 , mientras que para los de América del Norte oscilaron entre ~ 15 y 39. Por lo tanto, estos estudios dan la pauta para considerar a las partículas atmosféricas como una potencial fuente que introduce Cu hacia aguas superficiales en la región del Océano Atlántico, posiblemente con un mayor peso hacía las partículas de origen antropogénico.

En la literatura reciente existen varios estudios realizados en el Océano Atlántico que han aportado información valiosa y creado un panorama general de los procesos biogeoquímicos que configuran la distribución vertical y horizontal del Cu_d (Boye et al., 2012; Heller y Croot, 2014; Roshan y Wu 2015; Jacquot y Moffett, 2015; Little et al., 2018). En contraste, el ciclo biogeoquímico del Cu_d en el Golfo de México está lejos de conocerse a detalle (Boyle et al., 1984; Moffett y Zika, 1988; Springer-Young et al., 1992), a pesar de que es un mar marginal que relativamente es de más fácil acceso para realizar investigación científica. Así, en esta tesis se utilizan

datos de Cu_d y se hace un análisis hidrográfico detallado de un crucero oceanográfico realizado en el verano del 2015, con el objetivo de contribuir con conocimiento de línea base sobre las concentraciones y los procesos biogeoquímicos que controlan la distribución vertical y horizontal del Cu_d en la columna de agua de la parte profunda del GM.

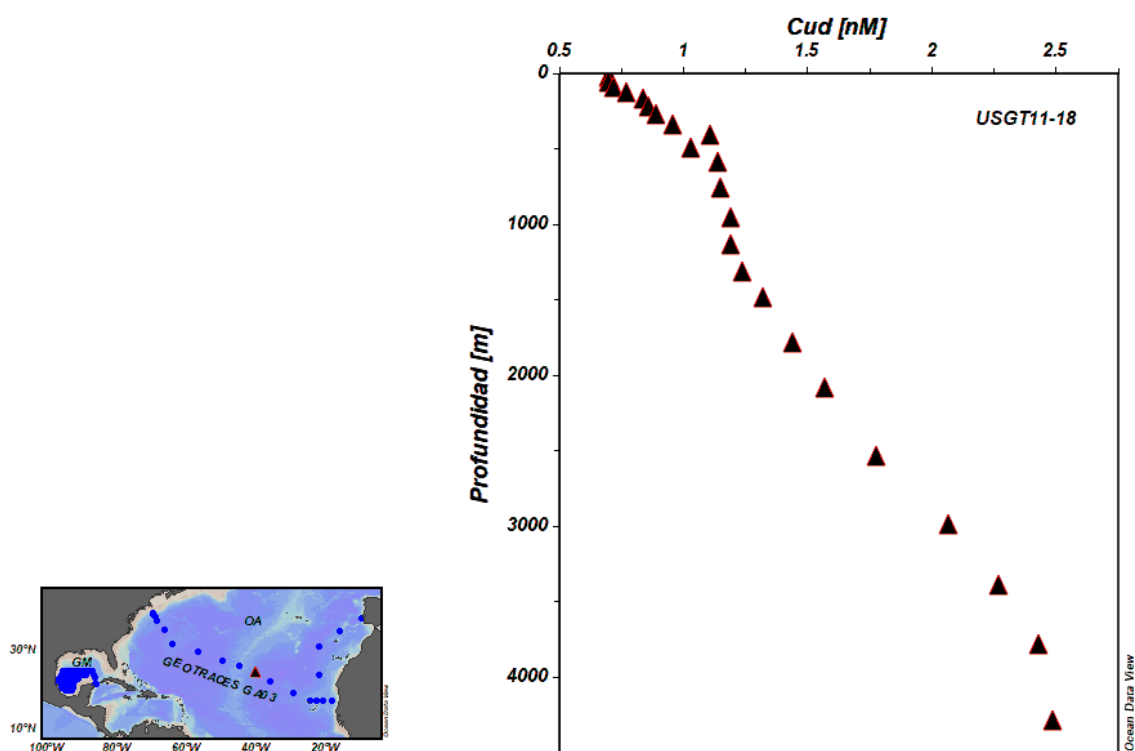


Figura 1. Distribución vertical del cobre disuelto (Cu_d) en el Giro Central del Atlántico Norte reportada para la estación USGT11-18 de la Sección GEOTRACES GA03 (Roshan y Wu 2015).

2.-Hipótesis

Se espera que el cobre disuelto en el GM presente una distribución vertical “tipo híbrida”. Es decir, que el cobre disuelto presente altas concentraciones en aguas más superficiales por efecto de un aporte eólico de este elemento, con una posterior disminución en la zona del máximo de clorofila debido a la captación biológica. Además, por adsorción a las partículas sea transportado a mayor profundidad y que por procesos de oxidación de la materia orgánica y desadsorción de las partículas sea devuelto a la columna de agua, generando un incremento respecto a la profundidad.

Asimismo, las aguas superficiales de las estaciones más cercanas a la plataforma continental probablemente presenten influencia de los aportes de los ríos, mientras que las aguas de mayor profundidad de esas mismas estaciones posiblemente muestren una señal proveniente desde los sedimentos del talud continental.

Sumado a esto, existen tres regiones oceanográficas particulares en el GM que son: a) la zona del Canal de Yucatán y al norte de este, donde fluye la Corriente de Lazo, b) la región oceánica donde transitan los remolinos anticiclónicos que se desprenden de la Corriente de Lazo y, c) la Bahía de Campeche donde se ubica un remolino ciclónico permanente. Por lo tanto, se espera que la dinámica física particular que se manifiesta en estas regiones contribuya a configurar la distribución vertical y horizontal del cobre disuelto en el interior del Golfo de México. De manera que las concentraciones de Cu_d a lo largo de la columna de agua en el Canal de Yucatán serán menores que en la región oceánica y la Bahía de Campeche debido al barrido de la intensa Corriente de Lazo. En comparación las concentraciones de

Cu_d a lo largo de la columna de agua en la región oceánica serán mayores que en la zona del Canal Yucatán por el envejecimiento de los remolinos anticiclónicos que se desprenden de la Corriente de Lazo y se trasladan al oeste del golfo. Por último, las concentraciones de Cu_d a lo largo de la columna de agua en la región de la Bahía de Campeche serán mayores que en la CL y menores que en la zona oceánica por la redistribución de las concentraciones de Cu_d hacia el norte por el remolino ciclónico permanente.

3.-Objetivo

Estudiar la distribución horizontal y vertical del cobre disuelto en los primeros mil metros de la columna de agua en la parte profunda del GM e identificar la señal de los procesos de adición (flujos eólicos, fluviales y desde el sedimento, remineralización de la materia orgánica) y de remoción (captación biológica, adsorción a las partículas).

Considerando que existen tres regiones oceanográficas particulares en el GM que son: a) la zona del Canal de Yucatán y al norte de este, donde fluye la Corriente de Lazo, b) la región oceánica del GM donde transitan los remolinos anticiclónicos que se desprenden de la Corriente de Lazo y, c) la Bahía de Campeche donde se ubica un remolino ciclónico permanente, realizar una comparación de la distribución horizontal y vertical de las concentraciones de cobre disuelto entre cada una de las regiones para identificar la probable influencia de las condiciones físicas particulares de cada región.

Además, la distribución vertical de la concentración de cobre disuelto en los 1000 m superficiales de cada una de las regiones del GM se comparará con la distribución

correspondiente en el OA, para identificar si los procesos de remoción (captación biológica, adsorción a las partículas) y adición (flujos desde el sedimento, remineralización de la materia orgánica) que configuran la distribución vertical de cobre disuelto en aguas oceánicas son similares a los que configuran la distribución vertical de cobre disuelto en el GM.

4.-Área de estudio

El GM es un mar semicerrado, con una profundidad máxima de alrededor de 4000 m en su región central. Se conecta con el OA por el Estrecho de Florida (EF) y con el Mar Caribe (MC) por el Canal de Yucatán (CY). Entre sus características morfológicas más sobresalientes está la amplitud de la plataforma continental en las penínsulas de Florida y Yucatán (~ 250 km). Esta disminuye un poco en las costas de Texas, Louisiana, Mississippi y Alabama y se vuelven aún más angosta (~ 33 km) en las costas de Tamaulipas y Veracruz. La plataforma continental en la península de Yucatán se conoce como el Banco de Campeche, y en su porción suroccidental se denomina Sonda de Campeche. En el extremo occidental del Banco se encuentra el escarpe de Campeche, una zona que exhibe cambios muy grandes de profundidad en una distancia muy corta (Martínez-López y Parés-Sierra, 1998).

4.1.-Circulación superficial en el Golfo de México

El GM cuenta con tres regiones oceanográficas características que son: a) la zona del CY y al norte de este, donde fluye la Corriente de Lazo (CL), b) la región oceánica donde transitan los remolinos anticiclónicos que se desprenden de la CL y, c) la Bahía de Campeche (BC) donde se ubica un remolino ciclónico permanente. La dinámica física presente en cada zona influye en la circulación superficial de los

primeros 1000 m de la columna de agua en cada región. También se conoce muy bien que la CL forma parte del sistema de la corriente de frontera occidental del Atlántico Norte (Schmitz y McCartney, 1993; Muller-Karger et al., 2015). Por lo tanto, el flujo principal ingresa primero desde el OA hacia el MC y luego se introduce al GM a través del CY (27 ± 3 Sv), con una compensación de flujos entrantes a través de los canales Viejo de las Bahamas y Providencia del Noroeste de Bahamas (Athié et al., 2015). Posteriormente, este flujo de agua deja el golfo a través del EF (33 ± 3.3 Sv; Meinen et al., 2010) para formar la Corriente de Florida y la Corriente del Golfo (DeHaan y Sturges, 2005; Martínez-López y Parés-Sierra 1998 ; Romanou, 2004; Oey y Hamilton, 2012), las cuales fluyen en dirección del sistema de recirculación del Atlántico Norte (Schmitz y McCartney, 1993).

Inicialmente se pensó que el desplazamiento de la CL era estacional, caracterizado por una intrusión mínima durante el invierno y máxima durante la primavera, con la separación de un remolino anticiclónico en el verano y otoño de hasta 240 km de diámetro (Martínez-López y Parés-Sierra 1998). Posteriormente, tratando de entender la variabilidad de la CL, Bunge et al. (2002) retomaron la hipótesis de “que la extensión de la CL y el transporte profundo en el CY están relacionados” (Maul, 1977) y, mediante el uso de datos de anclajes en el CY, demostraron la existencia de una correlación entre el transporte profundo a través del canal con la extensión de la CL al interior del golfo y el desprendimiento de remolinos. Luego, Chang y Oey (2011) usaron un modelo para definir “ el ciclo de la CL” que consiste en tres etapas: expansión (etapa A), desprendimiento (etapa B) y retracción y acoplamiento profundo (etapa C). La etapa A la designan como un

periodo de “reformación del lazo”, la etapa B como un “inicio del desprendimiento” y la Etapa C como una “migración de remolinos”. Estudios de modelación han demostrado que existe un periodo de separación de remolinos anticiclónicos de la CL entre 3 y 18 meses, los cuales alcanzan un ancho de 200 a 350 km, pueden abarcar una profundidad ~1000 m y presentan un tiempo de vida de meses hasta de un año (Sturges y Leben, 2000; Oey y Hamilton, 2012; Oey et al., 2013). Al desprenderse estos remolinos en la región oceánica, mantienen su forma y la mayoría de sus características hidrográficas son trasladadas hacia el oeste del golfo (Vidal et al., 1994), cuando alcanzan la plataforma continental la topografía los disipa, transfiriendo masa y momento angular al sur (Vidal et al., 1992), influyendo en la formación de un remolino ciclónico en la BC (Romanou, 2004). Vázquez de la Cerda et al. (2005) al realizar una revisión de las observaciones oceanográficas de la BC notaron que había una fuerte evidencia de un giro ciclónico medio forzado probablemente por el rotacional del esfuerzo del viento positivo que prevalece en esa región a través del año. Sin embargo, usando datos de altimetría de anomalías de nivel del mar sugieren que la variabilidad no estacional en la BC se debe a la influencia de los remolinos de la CL. Más recientemente, Pérez-Brunius et al. (2013) utilizaron derivadores superficiales, correntómetros anclados y altimetría satelital para demostrar la existencia del remolino ciclónico de la BC y que los remolinos anticiclónicos que se desprenden de la CL influyen en su variabilidad. Otras zonas de formación de remolinos ciclónicos superficiales se encuentran frente al suroeste de la plataforma de Florida y alrededor del límite de la CL cuando se extiende hacia el norte, presentan un tiempo de vida de la mitad de los remolinos anticiclónicos y

se desplazan de 2 a 3 veces más rápido debido a que su diámetro es mucho menor (Romanou, 2004).

4.2.-Masas de Agua en el Golfo de México.

Entre superficie y ~50 m de profundidad se presenta agua dulce que se caracteriza por salinidades absolutas (S_A) ~15 gkg⁻¹, la cual proviene principalmente del río Mississippi (Portela et al., 2018). Las masas de agua que entran al GM provienen del MC, en el cual convergen aguas del Atlántico Norte y Sur (Gordon, 1967; Hernández-Guerra y Joyce, 2000). El remanente del Agua Superficial del Caribe (CSWr; 50-100 m) es una mezcla de aguas superficiales del Atlántico Norte, agua del Río Amazonas y agua dulce de escorrentía de América del Sur. La CSWr se distribuye entre 23.5 y 25 kgm⁻³ (Portela et al., 2018). El Agua Común del Golfo de México (GCW), se identifica por una $S_A < 36.8$ gkg⁻¹, una temperatura conservativa (Θ) entre 20°C y 22.5°C y una densidad de 25 a 26 kgm⁻³ (Portela et al., 2018). Esta masa de agua se forma cuando los remolinos anticiclónicos que se desprenden de la CL colisionan con la pendiente continental al noroeste del GM, así como en el invierno cuando el régimen de vientos (nortes) genera una capa de mezcla ~170 m (Vidal et al., 1994). Al ser precursora de la GCW, el Agua Subsuperficial Subtropical del Atlántico Norte (NSUW) se forma en el Atlántico Central Tropical donde la evaporación excede la precipitación (Schmitt et al., 1989), se caracteriza por presentar un máximo de $S_A > 36.8$ gkg⁻¹ y una Θ entre 20°C y 25°C, la cual se encuentra a una profundidad entre 150-230 m (Portela et al., 2018). Su presencia dentro del GM se debe a la intrusión de la CL y los remolinos anticiclónicos que se desprende de ella y migran al occidente (Elliott, 1982). Al

interior del golfo decrece la S_A y la Θ del núcleo de SUW, probablemente debido a la mezcla vertical que producen los vientos “nortes” dentro de los remolinos, que permiten su dilución con agua de la termoclina principal y agua de la plataforma cuando se encuentran en el occidente (Vidal et al. 1994). El Agua Central del Atlántico Tropical (TACW) se encuentra entre 300- 700 m de profundidad (Portela et al., 2018), es una masa de agua con características intermedias entre agua salina del Agua Central del Atlántico Norte y menos salina del Agua Central de Atlántico Sur (Metcalf, 1976). Se caracteriza por presentar las concentraciones más bajas de oxígeno entre $<133 \mu\text{M}$; probablemente por la contribución de las aguas del Atlántico Sur poco ventiladas (Jenkins et al., 2015), una S_A de 35.1 gkg^{-1} a 36.6 gkg^{-1} y Θ entre $8\text{-}20^\circ\text{C}$ (Portela et al., 2018). En cuanto el núcleo de la TACW (TACWn; Vidal et al. 1994) se caracteriza por una S_A de 35.25 gkg^{-1} a 35.9 gkg^{-1} y Θ entre $9\text{-}13^\circ\text{C}$ (Portela et al., 2018). El Agua Intermedia de la Antártica (AAIW) se caracteriza por presentar un mínimo de S_A de 35.05 gkg^{-1} a 35.11 gkg^{-1} y una Θ de 5.5°C a 6.5°C , se encuentra a una profundidad de 740 a 900 m (Portela et al., 2018). El Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW) se caracteriza por un máximo de S_A de $\sim 35.15 \text{ gkg}^{-1}$, una temperatura de 4.4°C a 5°C y una concentración de oxígeno disuelto de $>200 \mu\text{M}$ (Wust 1963). Esta masa de agua ingresa por el Canal de Yucatán y llena toda la cuenca del golfo a partir de $>1200 \text{ m}$ (Portela et al., 2018).

5.-Materiales y métodos

5.1.- Protocolo de ultralimpieza de materiales.

La limpieza de todo el material utilizado en este trabajo se realizó aplicando métodos de “ultra-limpieza”, los cuales se presentan de forma detallada en varios reportes de la literatura (Bruland et al., 1979; Kremling et al., 1983, Delgadillo-Hinojosa, 2000; Cuttler et al., 2010). El ciclo de “ultra limpieza” inició en una solución de jabón Micro-90 al 3%, por una semana, para que se llevara a cabo la remoción de partículas y sales que se encontraran en la superficie del material. Posteriormente se transfirió a otra solución de ácido clorhídrico (HCl) al 25% por un periodo de 4 semanas y finalmente se utilizó una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 5% por una semana para que se llevara a cabo la remoción de partículas orgánicas que se encontraran en la superficie del material. Durante el proceso de cambio de solución, el material siempre se enjuagó con abundante agua desionizada ultrapura ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) y, al final del ciclo, el material se secó bajo condiciones de atmósfera positiva en el interior de una campana de flujo laminar clase 100. Por último, el material se guardó en bolsas de plástico con sello hermético (tipo ziploc), y se almacenaron en bolsas de plástico más grandes dentro de cubetas de polietileno con tapa, todo previamente lavado de forma muy pulcra. Estas cubetas fueron a su vez cubiertas con doble bolsa de plástico para mantener las condiciones de ultra-limpieza del material que contuvieran.

5.2.- Protocolo de limpieza de botellas Niskin-X.

En este estudio se utilizaron botellas Niskin-X (General Oceanics) para la recolecta de las muestras de agua de mar para el análisis de metales traza en el GM. Estas botellas tienen una capacidad de 20 L, presentan recubierta interna de teflón, resorte metálico externo recubierto de teflón y empaques de silicona roja (Cuttler et al., 2010). Las botellas se sometieron a un acondicionamiento previo al tratamiento de limpieza, el cual consistió en recubrir con pintura epóxica todos los componentes externos metálicos de las botellas para evitar su oxidación durante el proceso de limpieza en el laboratorio y al estar en contacto con el agua de mar durante la recolecta de muestras de agua de mar. El procedimiento de limpieza de las botellas inició agregando 10 L de jabón Micro-90 al 3% y se mantuvieron verticalmente por tres días, seguido de tres días más en los que las botellas fueron invertidas para limpiar su interior completamente. Cumplido este tiempo se desechó el jabón y se enjuagaron con abundante agua destilada y agua desionizada ultrapura. Posteriormente se llenaron hasta la mitad con HCl al 25% y cada mitad de la botella se limpió por una semana. Al final de este periodo, el HCl se desechó y las botellas se lavaron con bastante agua desionizada ultrapura y se secaron en una campana de flujo laminar enviro clase 100. Finalmente, cada botella se guardó en el interior de dos bolsas de plástico y todas ellas se almacenaron en tambos con tapa (200 L) limpios, dentro de los cuales se transportaron hasta su uso en el mar.

5.3.- Protocolo de limpieza de reactivos para la cuantificación de cobre disuelto.

Los reactivos como el HNO_3 , acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) e hidróxido de amonio (NH_4OH) que se utilizaron para el procesamiento de muestras fueron grado

ultratraza (Ultrex™ II), por lo que no fue necesario dar un tratamiento de limpieza previo. En cambio, el cloroformo (CHCl_3) grado HPLC, se limpió de la siguiente manera: en un embudo de separación previamente lavado 5 veces con agua desionizada ultrapura, se vertió CHCl_3 y posteriormente agua desionizada ultrapura (1/4 del volumen del CHCl_3), se agitó vigorosamente por dos minutos y se dejó reposar por cinco minutos. El CHCl_3 se recuperó en una botella de teflón limpia (tratada con los métodos de ultra-limpieza) y se desechó el residuo del agua desionizada ultrapura. Luego se volvió verter el CHCl_3 en el embudo para limpiarlo una vez más con agua desionizada ultrapura. Este procedimiento se repitió 20 veces y de esta forma se obtuvo CHCl_3 ultralimpio. La mezcla de los quelantes orgánicos APDC (amonio pirrolidinditiocarbamato) / DDDC (Dietilditiocarbamato de dietilamonio) al 1% y estabilizada con una solución de NH_4OH 1%, se limpió con CHCl_3 ultralimpio repitiendo 6 veces el proceso de extracción anterior.

5.4.-Estaciones de muestreo

La campaña oceanográfica denominada XIXIMI-4 fue financiada al Consorcio de Investigación del Golfo de México (CIGoM) por el Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Hidrocarburos. La campaña se realizó del 27 de agosto al 16 de septiembre del 2015 a bordo del BO Justo Sierra en la zona de aguas profundas (>1000 m) del GM. El diseño experimental consideró el recorrido y visita de 51 estaciones ubicadas en transectos latitudinales, desde 20° hasta 25° N dentro del mar territorial mexicano (Fig. 2). Las profundidades de recolecta de muestras de agua para el análisis de metales traza en el GM, se seleccionaron con la intención de construir un perfil con

6 niveles en cada estación: 10 m, máximo de clorofila (34-115 m), 150 m, mínimo de oxígeno (350-500 m), 600 m y 1000 m.

5.5.-Recolecta de muestras bajo condiciones de ultralimpieza a bordo del barco.

El “cuarto limpio” se armó en el interior del barco, el cual consiste en un armazón de PVC forrado completamente de plástico transparente. En una pared de este cuarto se instaló una campana de flujo laminar con filtro HEPA para que generara una atmósfera positiva y libre de partículas de polvo que pudieran producir un problema de contaminación. Por otra parte, para la recolecta de muestras de agua de mar se montaron 6 botellas Niskin-X y 6 botellas Niskin normales en una roseta (SBE 32 carroussel 12-20 L). De cada lance, el agua de mar recolectada en cada una de las botellas Niskin-X estaba destinada exclusivamente para el análisis de los metales traza. La recolecta inició enviando la roseta hasta el fondo de la columna de agua para que se limpiara en conjunto con las botellas y se acondicionaran con el agua de mar circundante. Luego, el disparo de las botellas para la recolecta del agua en cada nivel se llevó a cabo desde el fondo hacia la superficie.

Una vez la roseta estuvo en cubierta, a cada botella Niskin-X se le colocó un filtro de venteo Acro® 50 con membrana de 0.2 μm PTFE (Politetrafluoroetileno) para que durante el proceso de recolecta de la muestra se llenara el vacío de la botella con aire libre de partículas. Posteriormente, se conectó a la boquilla de la botella una manguera de silicona limpia y mediante una bomba peristáltica se inició el bombeo de la muestra de agua de mar hacia el interior del “cuarto limpio”. El agua de mar se filtró a través de un cartucho de filtración AcroPack™ Capsula 200 con membrana Supor® de 0.8/0.2 μm (uno por cada profundidad de muestreo) y se

colectó en una botella de polietileno de baja densidad (LDPE) de 1 L de capacidad. Una vez filtradas las muestras fueron acidificadas con 1 mL de HNO_3 concentrado Ultrex, se guardaron en bolsas de plástico (tipo ziploc) y se almacenaron en bolsas de plástico dentro de cubetas de polietileno con tapa. Finalmente, las cubetas se introdujeron en doble bolsa de plástico y de esta forma se transportaron desde Tuxpan, Veracruz hasta Ensenada, Baja California, donde las muestras de agua de mar fueron procesadas.

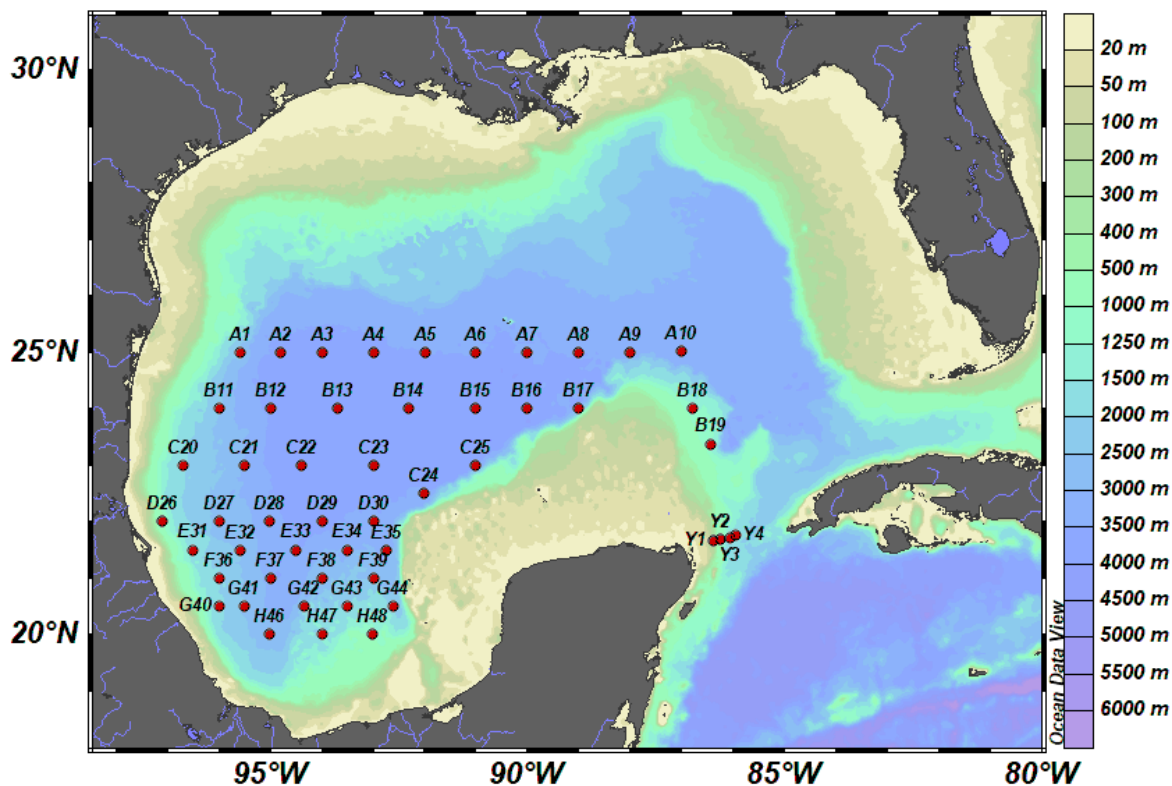


Figura 2.- Mapa de estaciones de muestreo en el Golfo de México durante el crucero XIXIMI-4. Esta campaña oceanográfica se realizó del 27 de agosto al 16 de septiembre del 2015.

5.6.- Análisis y cuantificación de cobre disuelto.

El procedimiento de extracción orgánica para el análisis de Cu_d se realizó en los laboratorios ultralimpios del IIO-UABC y CICESE, ambos dedicados exclusivamente al análisis de metales traza en muestras de agua de mar. De la muestra previamente acidificada, se tomó una alícuota de 250 g vertiéndola en un embudo de separación de teflón de 500 mL de capacidad. Luego se utilizó $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ grado Ultrex™ II para ajustar el pH de la alícuota a aproximadamente 4-4.5. Enseguida se agregó 1 mL de la mezcla de los quelantes orgánicos APDC/DDDC 1% (ultralimpio) para quelar el Cu_d presente en la muestra. La extracción del complejo orgánico se realizó agregando 8 mL de CHCl_3 ultralimpio, agitando vigorosamente por dos minutos. Después de dejar reposar la mezcla por cinco minutos, los 8 mL del solvente se recuperaron vertiéndolos en un embudo de 125 mL de capacidad. El procedimiento se repitió una vez más, pero ahora agregando 6 mL de CHCl_3 ultralimpio. En total se recuperaron 14 mL de CHCl_3 , a los cuales se les agregó 100 μL de HNO_3 grado Ultrex™ II para que se llevara a cabo la liberación del Cu_d (entre otros metales traza disueltos) del complejo orgánico. Posteriormente, se agregó 3 mL de agua desionizada ultrapura para incrementar el volumen de la fase ácida, se agitó manualmente por un minuto y se mantuvo en reposo cinco minutos más. Finalmente, el extracto se recuperó en un frasco limpio de 8 mL previamente pesado. Es importante mencionar que, entre muestras de agua de mar procesadas, cada embudo utilizado fue enjuagado cinco veces con agua desionizada ultrapura. Además, los blancos de descarte, de procedimiento y los estándares de referencia fueron tratados de la misma manera que las muestras.

Por último, los extractos fueron enviados al Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (ICMAN) en dónde se llevó a cabo la medición del Cu_d mediante un ICP-MS marca Thermo-Fisher ICAP-Q. La cuantificación se realizó por el método de patrón interno, el cual consiste en adicionar un volumen fijo de concentración conocida del elemento elegido como patrón interno, tanto a la muestra de agua de mar como a los patrones. Este método de cuantificación supone que el patrón interno presenta un comportamiento similar al analito de la muestra (potencial de ionización, masa atómica, matriz).

El análisis del control de calidad incluyó el uso del estándar certificado de agua de mar (NASS 7; North Atlantic Surface seawater) lo que permitió estimar la exactitud y precisión del procedimiento de análisis de Cu_d en ambos laboratorios, así mismo el límite de detección calculado con base en los blancos de procedimiento muestran las condiciones de ultralimpieza con las que se procesaron las muestras (Tabla II).

Tabla II. Control de calidad de la determinación de Cu_d utilizando como material de referencia agua de mar superficial del Atlántico Norte (NASS-7; North Atlantic Surface seawater) de National Research Council Canadá (NRCC). La concentración de Cu_d se reporta en nM y el valor representa el promedio $\pm$ una desviación estándar ($\bar{X} \pm 1 \sigma$). N1 es el número de alícuotas analizadas de la NASS-7 y N2 el número de alícuotas analizadas de los blancos de procedimiento para calcular el límite de detección (LDD) en los laboratorios del IIO-UABC y del CICESE. P.R. el porcentaje de recuperación.

	Concentración de Cu_d (nM) NASS-7	N1	LDD (nM)	N2	P.R (%)
NRCC certificado	3.13 $\pm$ 0.22				
CICESE medido este estudio	2.93 $\pm$ 0.24	2	0.12	8	94 $\pm$ 8
IIO-UABC medido este estudio	3.21 $\pm$ 0.35	2	0.03	10	103 $\pm$ 11

5.7.- Medición con CTD de la temperatura, salinidad y oxígeno disuelto durante el crucero XIXIMI-4.

En cada estación hidrográfica se registró la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), la presión (db) y la salinidad con un CTD marca SBE 9 y el oxígeno disuelto con un sensor SBE 43, montados en la roseta carroussel SBE 32. Las mediciones se realizaron con una resolución vertical de 1 m, desde 4 hasta 1000 m de profundidad. La salinidad (S_p) se calculó a partir de la conductividad y está expresada en la Escala Práctica de Salinidad de 1978 (PSS-78).

Es necesario resaltar que en este trabajo se realizó la sustitución de la S_p y la temperatura potencial (θ), que considera la Ecuación de Estado de Agua de mar Internacional (EOS-80), por la nueva estimación con la Ecuación Termodinámica de Agua de mar Internacional (TEOS-10), es decir, Salinidad Absoluta (S_A) y Temperatura Conservativa (Θ). TEOS-10 considera ahora la variación espacial de la composición del agua de mar para el cálculo de la S_A e introduce con mayor precisión el contenido de calor por unidad de masa mediante la Θ (IOC et al. 2010).

De acuerdo con la conversión de las variables de EOS-80 a TEOS-10 con nuestra base de datos hidrográficos, la S_A presenta un incremento de 0.17 gkg^{-1} que es constante en todas las profundidades, mientras que la Θ presenta un decremento a lo largo de la columna de agua, a 10 m de profundidad el mayor cambio es de 0.07°C mientras que a 1000 m de profundidad es 0.01°C . Esta variación se ejemplifica en la Tabla III, la cual muestra los límites de temperatura y salinidad en ambas escalas de las masas de agua del GM (ver sección 6.1.3).

Tabla III.- Conversión de EOS-80 a TEOS-10 de las características hidrográficas de las diferentes masas de agua del GM.

Masas de agua	EOS-80 θ (°C)	TEOS-10 Θ (°C)	EOS-80 S_p	TEOS-10 S_A (gkg ⁻¹)
CSWr	22.05 a 28.06	21.99 a 28.01	36.11 a 36.53	36.28 a 36.70
GCW	20.05 a 22.56	19.99 a 22.51	36.35 a 36.63	36.52 a 36.80
NASUW	22.06 a 25.07	20.00 a 25.00	36.63 a 36.91	36.80 a 37.08
TACW	8.00 a 20.05	7.99 a 20.00	34.94 a 36.43	35.11 a 36.60
TACWn	9.01 a 13.03	8.99 a 13.01	35.08 a 35.66	35.25 a 36.83
AAIW	5.50 a 6.51	5.49 a 6.51	34.88 a 34.92	35.05 a 35.09

La profundidad de la capa de mezcla (MLD; m) en el GM durante el crucero XIXIMI-4 se calculó con la temperatura conservativa, utilizando la paquetería de estimación de MLD en el ámbito del Golfo de México (Compaire et al., 2018). Las metodologías de estimación de la MLD que se integraron en esta paquetería son: el análisis de varianza relativa propuesto por Huang et al. (2018) que considera un valor umbral ($\Delta\sigma$) entre 0.1 y 0.5; los índices de calidad propuestos por Lorbacher et al. (2006) y Abdulla et al. (2016) para determinar si la aproximación fue correcta y, la metodología de Kara et al. (2000) para verificar el valor umbral más adecuado de la temperatura conservativa y/o la anomalía de densidad potencial que producen una menor diferencia en la determinación de la MLD (Compaire et al., 2018).

En este estudio el $\Delta\sigma$ más adecuado fue de 0.1, ya que presentó el mejor ajuste de los perfiles analizados que cumplieron con los criterios de calidad (Tabla IV). En el resto de los perfiles la estimación de la MLD se determinó visualmente como lo recomiendan Compaire et al. (2018).

Tabla IV.-Análisis de correlación de la temperatura conservativa y la anomalía de densidad potencial para la determinación del valor umbral ($\Delta\delta$) que mejor definió la profundidad de la capa de mezcla (MLD) en el Golfo de México durante el crucero XIXIMI-4. R^2 es el coeficiente de determinación, rmse es la raíz del error cuadrático medio y n es el número de perfiles analizados que cumplieron con los índices de calidad.

$\Delta\delta$	R^2	rmse	n
0.1	0.86	3.8	28
0.2	0.80	4.5	28
0.3	0.72	5.4	28
0.4	0.69	5.8	26
0.5	0.70	5.7	25

6.- Resultados

6.1.- Hidrografía del Golfo de México

6.1.1.- Distribución espacial de la temperatura

La figura 3a presenta la distribución horizontal de la temperatura conservativa (Θ) a 10 m de profundidad durante el crucero XIXIMI-4 en el GM. Aunque las aguas superficiales en esta campaña presentaron una Θ promedio de $29.99 \pm 0.35^\circ\text{C}$, también se registraron diferencias espaciales que estuvieron en función de las regiones oceanográficas del GM. Por ejemplo, en las estaciones del CY, la Θ disminuyó de 30.37°C en la estación Y4 que se ubica sobre la isobata de 1900 m hasta 28.73°C en la estación Y1 que se localiza sobre la isobata de 300 m en la Plataforma de Yucatán. De igual forma en las estaciones que se ubicaron en la zona de la CL (B19, B18) y en las dos estaciones más externas de la zona de oceánica del GM en donde transitan los remolinos anticiclónicos (A10 y A9), también se registraron temperaturas bajas y que, además, variaron menos de un grado centígrado entre ellas (29.28°C - 30.07°C). En contraste, en el resto de las estaciones de la zona oceánica del GM en donde transitan los remolinos anticiclónicos (A8-D30) se registraron aguas más cálidas con una Θ que varió en un intervalo de 30.07°C a 30.55°C . En el caso de la Bahía de Campeche, en donde se encuentra el remolino ciclónico permanente, el agua superficial a lo largo del transecto G fue levemente más fría que la del resto de las estaciones, con valores de Θ que variaron desde 29.27°C en la estación G44 frente al escarpe de Campeche hasta 29.93°C en la estación G40 frente a Veracruz.

La figura 3b presenta los perfiles verticales de la Θ que se registraron desde 10 hasta 1000 m de profundidad en el crucero XIXIMI-4. La distribución vertical de la temperatura se caracterizó por presentar los valores más altos (28.73°C a 30.55°C) en aguas superficiales (10 m) desde el CY hasta la zona oceánica del GM y, los valores más bajos (4.99 ± 0.18 °C) a 1000 m de profundidad a lo largo de todo el golfo. En general, en las primeras decenas de metros se presentó una capa de mezcla (MLD) relativamente bien definida y somera (19 a 49 m) en la cual la distribución vertical de la temperatura se mantuvo relativamente homogénea. Por debajo de la MLD, se detectó una termoclina muy marcada en la que la temperatura disminuyó de manera abrupta. Adicionalmente la zona de la termoclina se caracterizó por presentar una muy alta variabilidad horizontal. Lo cual se puede observar a 100 m de profundidad en donde se registraron diferencias de temperatura hasta de 8.94°C, sugiriendo una heterogeneidad en la dinámica física de las aguas subsuperficiales a lo largo de todo este sistema.

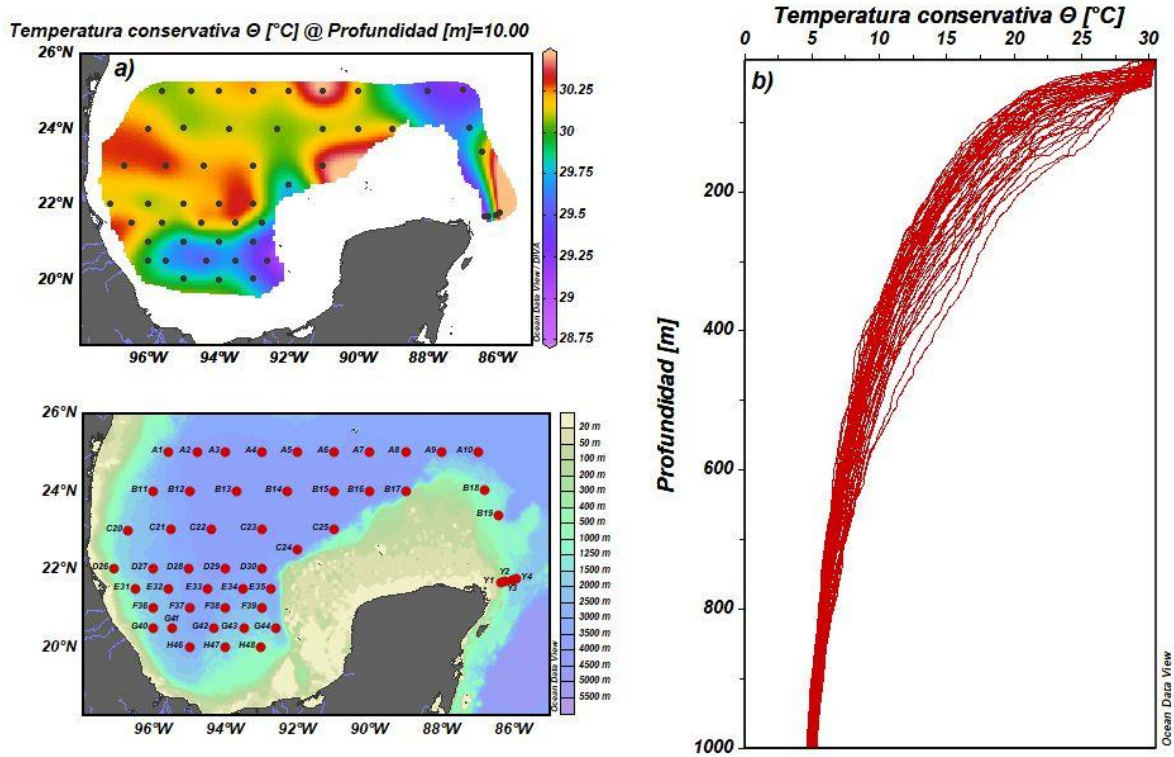


Figura 3.- Distribución horizontal (a) y vertical (b) de la temperatura conservativa (Θ ; °C) durante el crucero XIXIMI-4 en el Golfo de México. El mapa indica la malla de muestreo del crucero. La distribución horizontal de la Θ se muestra a 10 m de profundidad mientras que los perfiles verticales se presentan de 10 a 1000 m.

6.1.2.- Distribución espacial de la salinidad

La figura 4a presenta la distribución horizontal de la salinidad absoluta (S_A) en la superficie (10 m) durante el crucero XIXIMI-4 en el GM. Las aguas superficiales presentaron una S_A promedio de $36.53 \pm 0.46 \text{ gkg}^{-1}$ y, al igual que la Θ , también se registraron diferencias espaciales en todo el GM. Por ejemplo, en las estaciones del CY la S_A incrementó de 36.49 gkg^{-1} a 36.59 gkg^{-1} desde la estación Y4 hasta la estación Y1. En contraste, en la zona oceánica del GM en donde transitan los remolinos anticiclónicos (A1-D30) en aguas de la sección A, las cuatro estaciones más externas (A7-A10) presentaron baja S_A y una diferencia de $\sim 3 \text{ gkg}^{-1}$ con las estaciones más internas (A1-A6). Por último, las aguas de las estaciones frente a la costa oeste del golfo y la Bahía de Campeche presentaron las salinidades más altas de todo el GM y su distribución horizontal fue más homogénea con valores que oscilaron entre 36.77 gkg^{-1} y 37.00 gkg^{-1} .

La figura 4b presenta los perfiles verticales de la S_A que se registraron desde 10 hasta 1000 m de profundidad en el crucero XIXIMI-4. La distribución vertical de la salinidad se caracterizó por presentar una alta variabilidad en la superficie (33.90 gkg^{-1} - 37.00 gkg^{-1}), con los valores más altos en la parte interna de la BC, mientras que los valores más bajos (35.03 gkg^{-1} a 35.08 gkg^{-1}) y con menor variabilidad espacial se presentaron por debajo de 700 m de profundidad a lo largo de todo el golfo. Al igual que la temperatura, la distribución vertical de la salinidad en la MLD se mantuvo relativamente homogénea y, por debajo de ella, la S_A incrementó a su valor máximo. En general, la haloclina se presentó entre 100 m y 400 m de profundidad en casi toda la región de estudio. Adicionalmente en la zona del máximo

de salinidad (37.08 gkg^{-1}) a 177 m de profundidad se registró una variabilidad horizontal con diferencias hasta de 1 gkg^{-1} , lo cual sugiere la existencia de una alta variabilidad de la dinámica física en aguas subsuperficiales a lo largo de todo este sistema, tal y como se evidenció con la temperatura.

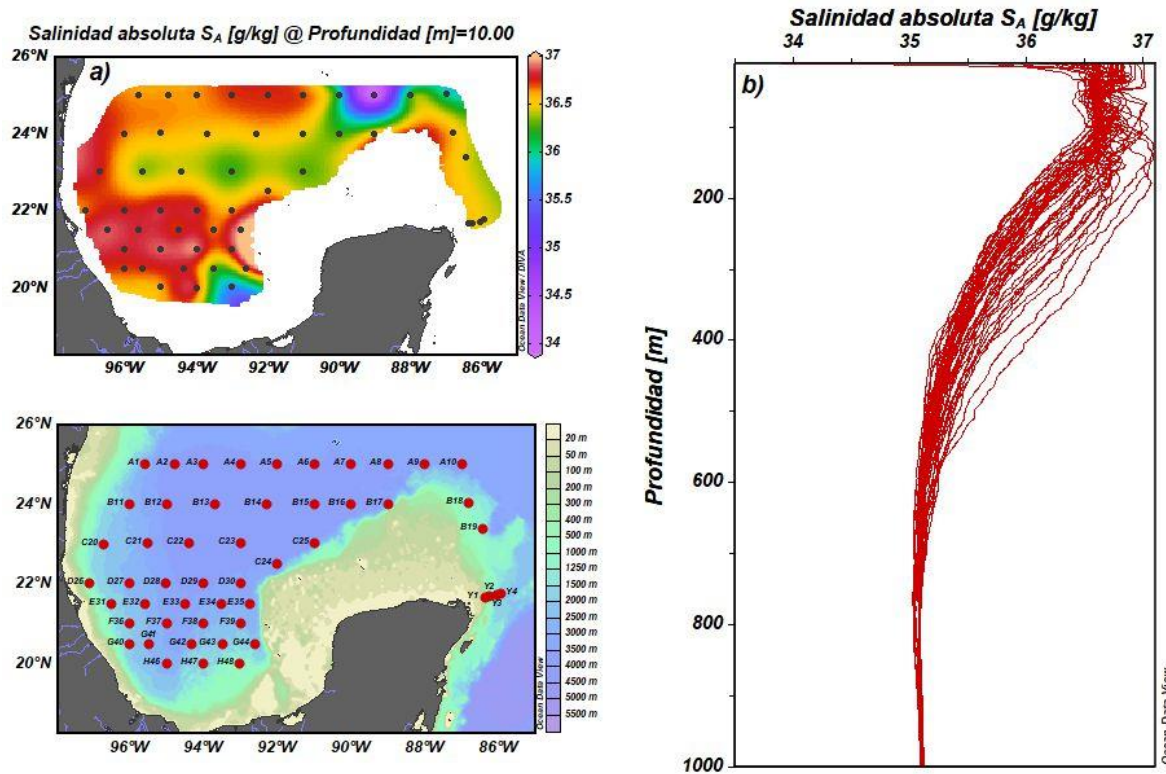


Figura 4.- Distribución horizontal (a) y vertical (b) de la salinidad absoluta (S_A ; gkg^{-1}) durante el crucero XIXIMI-4 en el Golfo de México. El mapa indica la malla de muestreo del crucero. La distribución horizontal de la S_A se muestra a 10 m de profundidad mientras que los perfiles verticales se presentan de 10 a 1000 m.

6.1.3- Distribución espacial de las masas de agua en el Golfo de México

La figura 5 muestra el diagrama Θ - S_A de la red de estaciones del crucero XIXIMI-4 en el GM. En esta campaña, se observó que la masa de agua CSWr predominó en las aguas superficiales oxigenadas del golfo (Tabla V; Fig. 5); sin embargo, también se registró agua de baja S_A ($<36.00 \text{ gkg}^{-1}$), la cual fue considerada una manifestación de la CSWr influenciada por agua de río. Por debajo de la CSWr, la masa de agua NSUW se caracterizó por presentar un máximo de salinidad subsuperficial en el GM, el cual fue más pronunciado y definido en la zona del CY (37.08 gkg^{-1} ; Fig. 5b; puntos rojos), en comparación presentó su mayor erosión (0.50 gkg^{-1}) en la Bahía de Campeche (Fig. 5b; puntos negros), lo cual sugiere la existencia de una alta variabilidad espacial de la dinámica física a lo largo del golfo. A diferencia, la GCW, presentó temperaturas más frías que su precursora (SUW), sin embargo, conservó el máximo de salinidad (Tabla V) en la zona oceánica donde transitan los remolinos anticiclónicos (Fig. 5b; puntos amarillos) y, además presentó altas concentraciones de OD ($221.99 \text{ } \mu\text{M}$ a $135.70 \text{ } \mu\text{M}$; Tabla V). La TACW ocupó el mayor espesor de la columna de agua. En contraste su núcleo se caracterizó por presentar las concentraciones de OD más bajas ($104.53 \text{ } \mu\text{M}$; Fig. 5 b). A diferencia, la masa de agua AAIW se caracterizó por presentar un mínimo de S_A (35.05 gkg^{-1}).

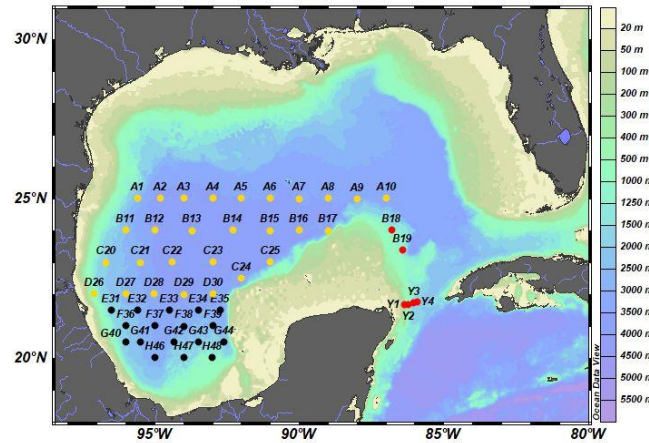
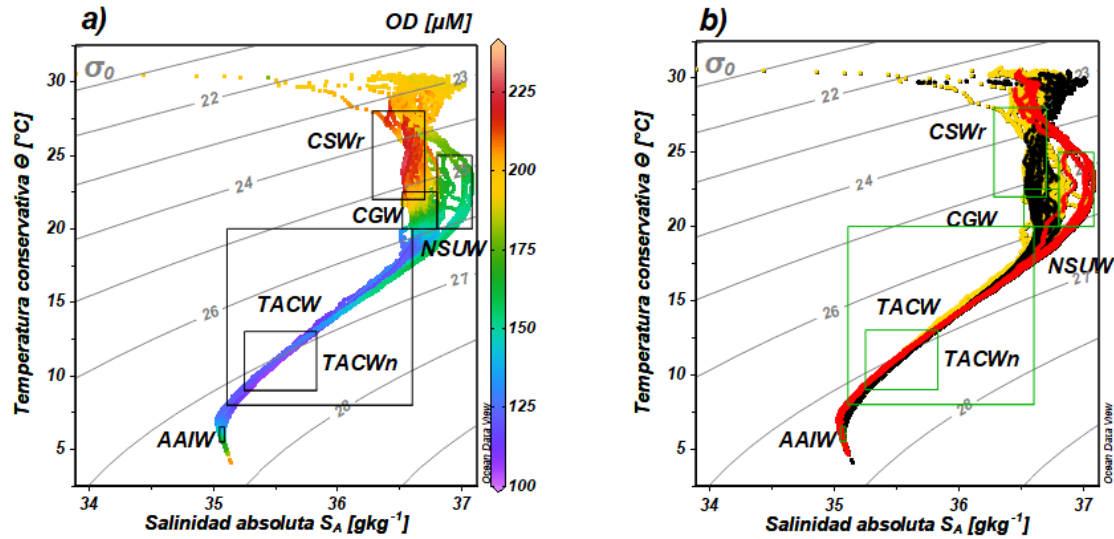


Figura 5. Diagrama Θ - S_A de las masas de agua registradas durante el crucero XIXIMI-4 en el GM con: a) la superposición de la concentración de OD (μM) y b) la superposición de las tres regiones oceanográficas características del GM que son: Canal de Yucatán y al norte de este, donde fluye la CL (estaciones Y1-Y4, B18, B19); puntos color rojo. La zona oceánica del GM en donde transitan los remolinos anticiclónicos (cobertura de estaciones A1-D30); puntos color amarillo y, la BC, donde se ubica un remolino ciclónico permanente (cobertura de estaciones E31-H48); puntos color negro. El mapa indica la malla de muestreo del crucero.

Tabla V. Intervalos de temperatura conservativa (Θ), salinidad absoluta (S_A), oxígeno disuelto (OD), anomalía de densidad potencial (σ_0) y profundidad de las masas de agua registradas en la red de estaciones del crucero XIXIMI-4 en el GM.

Masas de agua	Θ	S_A (gkg ⁻¹)	OD (μ M)	σ_0 (kgm ⁻³)	Profundidad (m)
CSWr	21.99 a 28.01	36.28 a 36.70	165.37 a 230.99	23.23 a 25.36	21 a 135
GCW	19.99 a 22.51	36.52 a 36.80	221.61 a 135.70	25.10 a 25.99	44 a 197
NASUW	20.00 a 25.00	36.80 a 37.08	200.87 a 144.19	24.58 a 26.08	52 a 211
TACW	7.99 a 20.00	35.11 a 36.60	158.91 a 104.53	25.80 a 27.29	84 a 667
TACWn	8.99 a 13.01	35.25 a 35.83	130.51 a 104.53	26.86 a 27.21	223 a 584
AAIW	5.49 a 6.51	35.05 a 35.09	130.80 a 162.59	27.40 a 27.56	636 a 964

6.2.-Distribución horizontal y vertical de cobre disuelto en el Golfo de México.

La figura 6 presenta la distribución horizontal del Cu_d en la superficie (10 m) durante el crucero XIXIMI-4 en el GM. En general, las aguas superficiales presentaron concentraciones de Cu_d bajas y relativamente homogéneas ($1.80 \pm 0.13 \text{ nmol kg}^{-1}$; media $\pm$ error estándar), sin embargo, se detectaron claras diferencias entre las concentraciones de Cu_d de la entrada y del interior del golfo. Por ejemplo, en las estaciones del Canal de Yucatán y al norte de este, donde fluye la CL (Y1-Y4, B18, B19; CL) las concentraciones de Cu_d fueron las más bajas de esta campaña ($1.07 \text{ nmol kg}^{-1}$ a $1.32 \text{ nmol kg}^{-1}$; Tabla VI). En contraste, en las tres estaciones más externas de la zona oceánica del GM en donde transitan los remolinos anticiclónicos (A8-A10; OLG) y en las estaciones frente al talud continental de Tamaulipas-Veracruz (A1-A3, B11, C20 y D26; OFT) se presentaron las más altas concentraciones de Cu_d registradas en este trabajo ($1.51 \text{ nmol kg}^{-1}$ a $5.49 \text{ nmol kg}^{-1}$). En el resto de las estaciones de la zona oceánica del GM (OC) en donde transitan los remolinos anticiclónicos y en las estaciones de la BC (E31-H48; BC) las concentraciones de Cu_d fueron levemente menores y relativamente más homogéneas ($1.16 \text{ nmol kg}^{-1}$ a $2.67 \text{ nmol kg}^{-1}$).

La figura 7 presenta los perfiles verticales de la media de la concentración de Cu_d de 10 a 1000 m de profundidad en el crucero XIXIMI-4. El perfil vertical general (PG; Tabla VI) de Cu_d (media $\pm$ error estándar) se caracterizó por presentar un máximo de concentración en la superficie ($1.80 \pm 0.13 \text{ nmol kg}^{-1}$ a 10 m), concentraciones menores y relativamente homogéneas en aguas intermedias ($1.10 \pm 0.04 \text{ nmol kg}^{-1}$ a $366 \pm 0.30 \text{ m}$) y luego un ligero incremento a 1000 m de

profundidad ($1.46 \pm 0.05 \text{ nmol kg}^{-1}$). Resulta interesante resaltar que el perfil de la costa oeste del GM presentó los valores promedio de Cu_d más altos (Fig. 7).

En todas las estaciones visitadas se presentó un máximo superficial de Cu_d a 10 m de profundidad, el cual varió de $1.19 \text{ nmol kg}^{-1}$ en la CL hasta $4.51 \text{ nmol kg}^{-1}$ en la OLG. Sin embargo, tanto los perfiles como las secciones transversales de la distribución vertical del Cu_d muestran que este máximo tendió a disminuir con respecto a la profundidad en todas las estaciones muestreadas (Figs.7 y 8; Tabla VI). Por ejemplo, a 150 m profundidad la concentración media de Cu_d en la OFT fue $1.57 \text{ nmol kg}^{-1}$ y disminuyó hasta $0.90 \text{ nmol kg}^{-1}$ en la CL (Fig.7 y Tabla VI). En la profundidad del mínimo de oxígeno y 600 m, las concentraciones de Cu_d fueron relativamente más homogéneas ($0.92 \text{ nmol kg}^{-1}$ a $1.17 \text{ nmol kg}^{-1}$; Figs.7 y 8), con excepción de la OFT que presentó las concentraciones de Cu_d más altas ($1.72 \text{ nmol kg}^{-1}$). Por último, la media de la concentración de Cu_d a 1000 m de profundidad incrementó ligeramente y varió de $1.39 \text{ nmol kg}^{-1}$ en la CL a $1.77 \text{ nmol kg}^{-1}$ en la OLG y $1.66 \text{ nmol kg}^{-1}$ en la OFT.

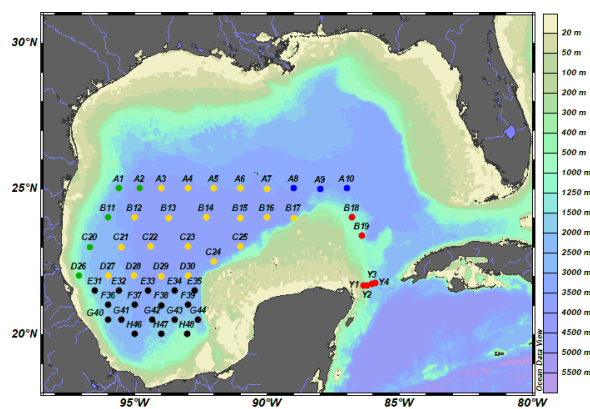
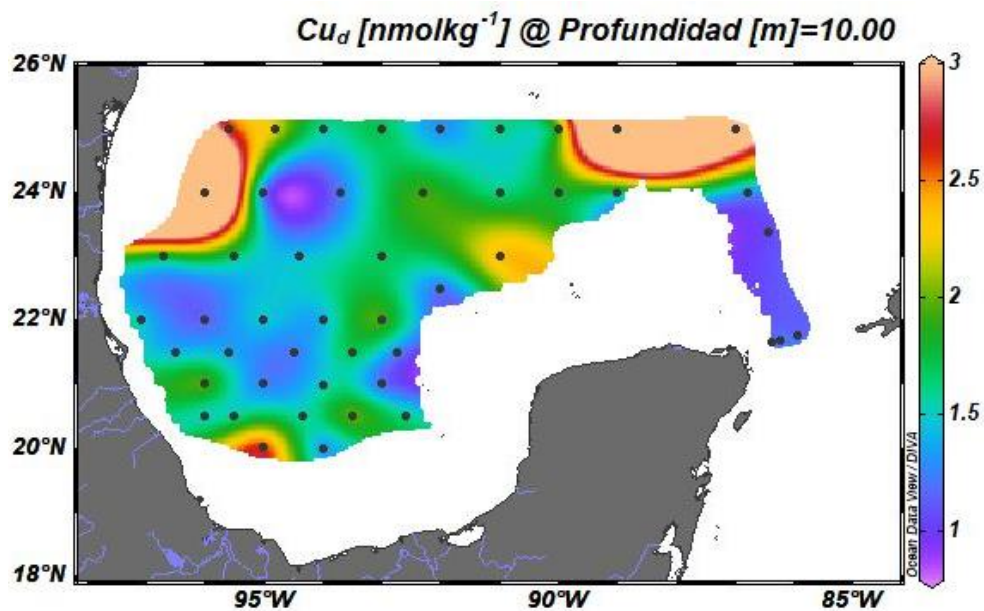


Figura 6.-Distribución horizontal de la concentración de Cu_d a 10 m de profundidad durante el crucero XIXIMI-4 en el GM. El mapa indica la malla de muestreo del crucero.

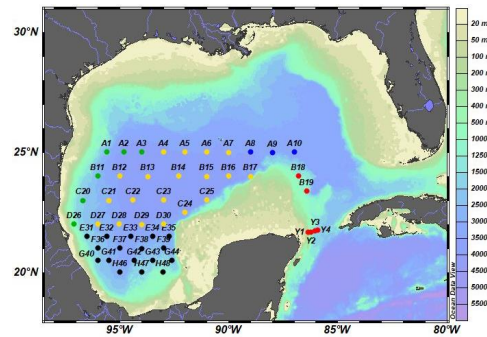
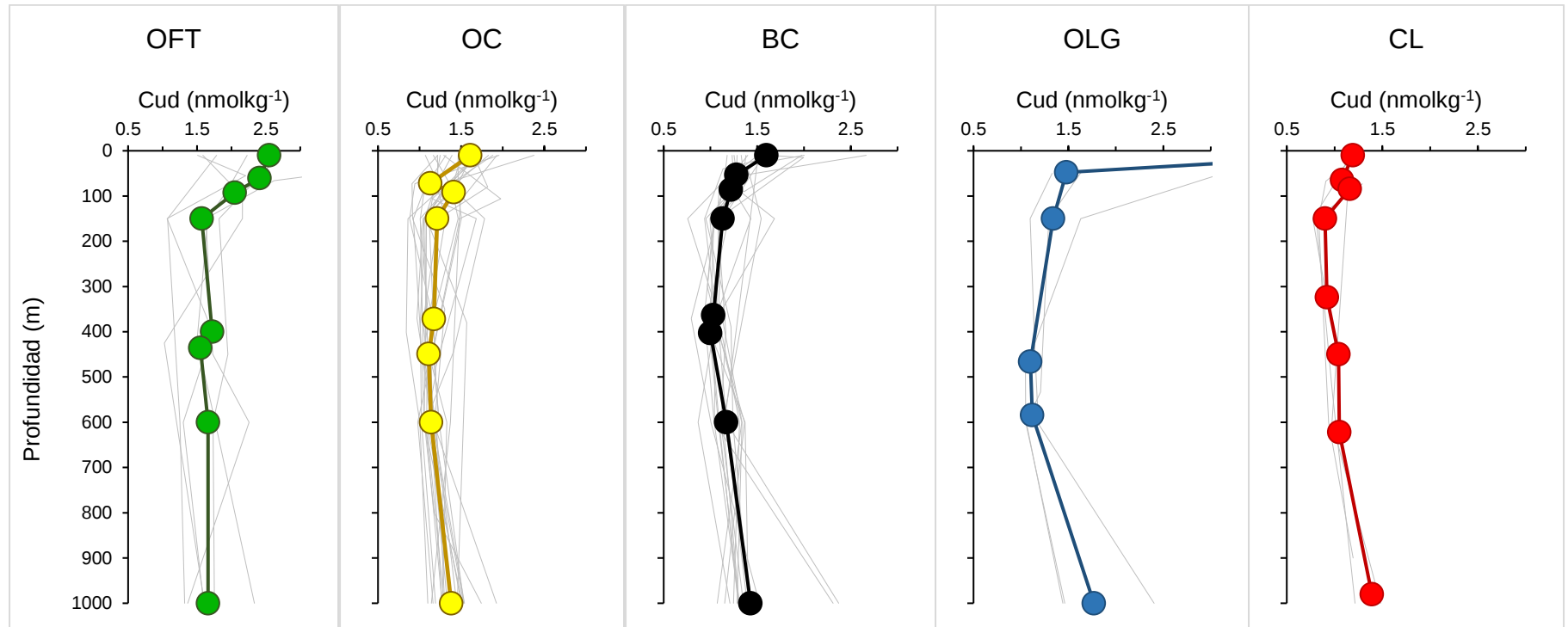


Figura 7.-Distribución vertical media de la concentración de Cu_d durante el crucero XIXIMI-4 en el GM (datos en la tabla VI). El mapa indica la malla de muestreo del crucero. Los perfiles verticales se construyeron con la media de Cu_d de cada profundidad muestreada; 10 m, máximo de clorofila (promedio $\pm$ desviación estándar), 150 m, mínimo de oxígeno (promedio $\pm$ desviación estándar), 600 m y 1000 m. Los perfiles se presentan por zonas; OFT (verde), OC (amarillo), BC (negro), OLG (azul), CL (rojo). En color gris los perfiles verticales de Cu_d de las estaciones correspondientes a cada zona.

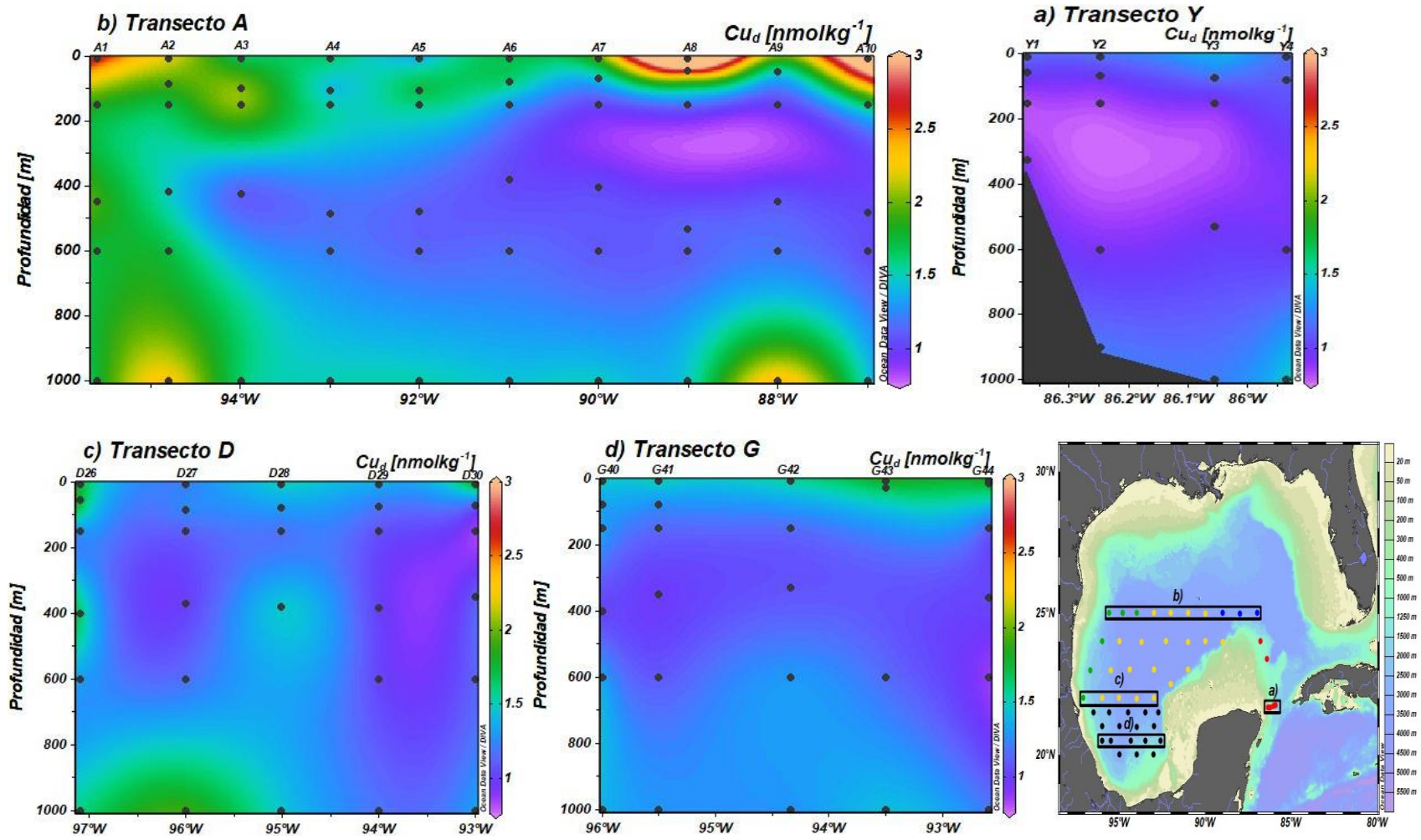


Figura 8.-Secciones de la concentración de Cu_d a) del transecto Y en el Canal de Yucatán, b) transecto A y c) transecto D en la zona oceánica en donde transitan los remolinos anticiclónicos y d) transecto G en la Bahía de Campeche del crucero XIXIMI-4 en el GM. En el mapa está la malla de muestreo del crucero y los rectángulos denotan la ubicación de los

transectos presentados. Las figuras a, c y d se escalaron con respecto a “b” para una mejor visualización de los datos de cobre disuelto.

Tabla VI. Descriptores estadísticos de la concentración de Cu_d (nmol kg^{-1}) de las zonas OFT, ZO, BC, OLG, CL y del perfil general (PG): media, mediana, mínimo, máximo y número de datos (n). La profundidad de muestro se presenta en metros (m): 10, máximo de clorofila (promedio $\pm$ desviación estándar), 150, mínimo de oxígeno (promedio $\pm$ desviación estándar), 600 y 1000.

zona	Profundidad (m)	Promedio de Cu_d (nmol kg^{-1})	mediana Cu_d (nmol kg^{-1})	mínimo Cu_d (nmol kg^{-1})	máximo Cu_d (nmol kg^{-1})	n Cu_d
OFT	10	2.55	2.01	1.51	5.49	6
	60.5 $\pm$ 8	2.41	2.41	2.21	2.62	2
	93 $\pm$ 10	2.05	2.05	1.95	2.16	2
	150	1.57	1.64	1.07	2.16	6
	400	1.72	1.72	1.72	1.72	1
	436 $\pm$ 16	1.55	1.62	1.03	1.95	4
	600	1.66	1.73	1.25	2.26	5
	1000	1.66	1.60	1.32	2.33	6
OC	10	1.61	1.65	1.16	2.38	19
	72 $\pm$ 2	1.13	1.08	0.91	1.40	5
	91 $\pm$ 13	1.41	1.39	1.14	1.98	13
	150	1.21	1.08	0.86	1.78	19
	372 $\pm$ 16	1.17	1.14	0.97	1.57	7
	449 $\pm$ 35	1.11	1.10	0.84	1.41	10
	600	1.14	1.14	0.98	1.37	18
	1000	1.38	1.33	1.10	1.92	17
BC	10 $\pm$ 1	1.60	1.52	1.18	2.67	17
	53 $\pm$ 19	1.28	1.29	1.10	1.50	7
	86 $\pm$ 8	1.22	1.23	1.09	1.36	9
	150	1.13	1.07	0.76	1.68	15
	363 $\pm$ 34	1.03	1.05	0.79	1.22	13
	403	1.00	1.00	1.00	1.00	1
	600	1.17	1.15	0.87	1.37	17
	1000	1.43	1.31	1.07	2.37	17
OLG	10	4.51	4.51	3.73	5.30	2
	48 $\pm$ 3	1.48	1.48	1.33	1.64	2
	150	1.34	1.29	1.10	1.63	3
	466 $\pm$ 23	1.10	1.10	1.05	1.15	2
	584 $\pm$ 34	1.12	1.12	1.05	1.21	4
	1000	1.77	1.46	1.44	2.40	3
CL	10	1.19	1.16	1.07	1.32	5

	65±9	1.08	1.05	0.91	1.29	3
	84±5	1.16	1.14	1.06	1.27	3
	150	0.90	0.83	0.77	1.08	5
	324	0.92	0.92	0.92	0.92	1
	450	1.04	1.04	1.04	1.04	1
	622±92	1.05	1.02	0.94	1.20	6
	980±45	1.39	1.30	1.20	1.74	5
PG	10±1	1.80	1.57	1.07	5.48	49
	60±15	1.35	1.29	0.91	2.62	19
	89±11	1.37	1.27	1.06	2.16	27
	150	1.21	1.08	0.76	2.16	47
	366±30	1.10	1.06	0.80	1.72	22
	446±30	1.20	1.10	0.84	1.95	18
	601±32	1.19	1.15	0.87	2.26	50
	998±14	1.46	1.38	1.07	2.40	48

7.- Discusión

7.1.-Distribución horizontal y vertical de la concentración de Cu_d en el GM.

La distribución horizontal de Cu_d en aguas superficiales presentó una clara diferencia espacial entre las concentraciones de la zona de la CL y las zonas del interior del GM. Las mínimas concentraciones de Cu_d se registraron en la zona de la CL. En contraste, la zona OLG y la zona OFT presentaron las más altas concentraciones de Cu_d (Fig. 6). De acuerdo con la literatura, en las aguas superficiales de regiones marginales de los océanos se pueden presentar altas concentraciones de Cu_d debido a la difusión de Cu desde el sedimento de la plataforma, las cuales disminuyen al alejarse de esta fuente hacia aguas oceánicas (Roshan y Wu, 2015). Además, en aguas superficiales costeras e incluso oceánicas los ríos contribuyen con altas concentraciones de Cu_d (Vance et al., 2008)

En general, la distribución vertical promedio de Cu_d en el GM presentó un máximo de concentración en la superficie (10 m), concentraciones menores y relativamente homogéneas en aguas intermedias y luego un ligero incremento a 1000 m de profundidad (Figs. 7 y 8). La figura 9 muestra que las aguas superficiales del GM se encontraron enriquecidas con Cu_d comparadas con las concentraciones de Cu_d de las aguas oceánicas de las estaciones 14, 16, 18 y 20 de la Sección GA03 (14-20 GA03) de GEOTRACES en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte (Roshan y Wu, 2015). Las concentraciones de Cu_d reportadas para las aguas superficiales en la región oceánica adyacente al GM presentan una media de $0.73 \text{ nmol kg}^{-1}$ (Fig. 9; Roshan y Wu, 2015). Las concentraciones medidas en este estudio (Tabla VI) fueron más de 2 veces mayores a las reportadas por estos

autores. Sin embargo, fueron similares a las concentraciones de Cu_d reportadas para las estaciones 1, 2 y 3 de la misma Sección GA03 (1-3 GA03) en aguas cercanas a la plataforma continental de Massachussetts que se encuentran alrededor de $1.49 \text{ nmol kg}^{-1}$ (Fig.9; Roshan y Wu, 2015). Estos autores indican que el incremento de las concentraciones de Cu_d que registraron de aguas oceánicas del Océano Atlántico Norte (14-20 GA03) hacia la plataforma continental del este de Norte América (1-3 GA03) se debe al aporte de Cu desde el sedimento de la plataforma. En contraste, en el GM se mantuvo de manera consistente el máximo superficial de Cu_d (Fig. 9), a pesar de que se presentaron diferencias espaciales entre la zona de la CL y las zonas del interior del GM, como lo exhibe su distribución horizontal. Además, varios estudios han demostrado que los flujos atmosféricos de Cu también influyen en altas concentraciones de Cu_d en aguas superficiales (Chen et al., 2008; Chase et al., 2011), ya que partículas ricas en Cu son transportados grandes distancias en las masas de aire (Prospero et al., 1981).

Por debajo de las aguas superficiales, la forma de los perfiles del GM y del Océano Atlántico Norte fueron comparables a partir de aguas intermedias hasta 1000 m de profundidad (Fig. 9). Las concentraciones bajas de Cu_d en aguas intermedias se han atribuido a la adsorción de Cu_d en las partículas a lo largo de la columna de agua (Bruland et al., 2013). En contraste, su posterior incremento con la profundidad por el aporte de Cu desde los sedimentos bentónicos (Roshan y Wu, 2015).

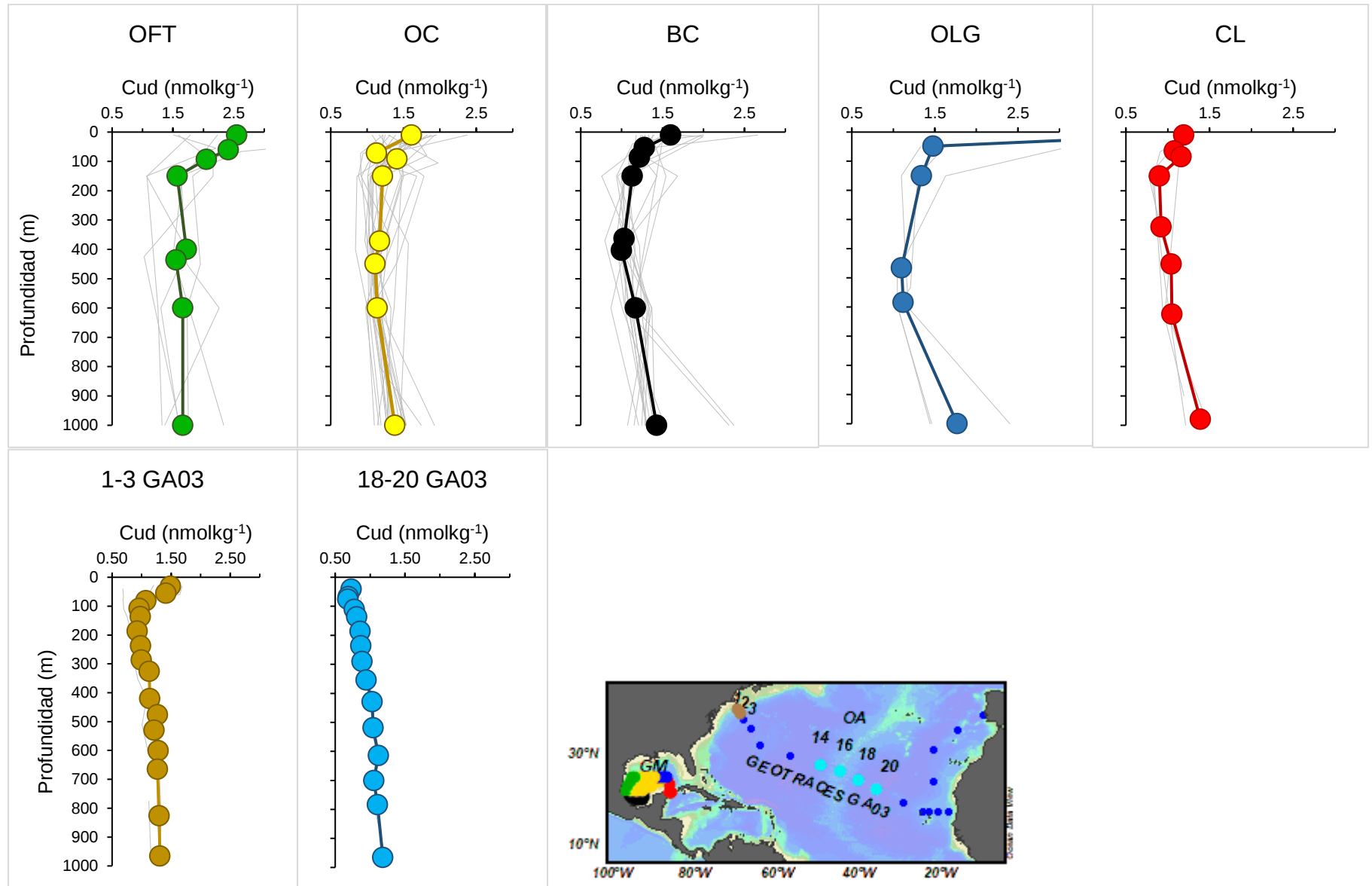


Figura 9.- Distribución vertical media de la concentración de Cu_d durante el crucero XIXIMI-4 en el GM (datos en la tabla VI) y de las estaciones 14-20 GA03, 1-3 GA03 de GEOTRACES en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte. El mapa indica la malla de muestreo del crucero y las estaciones de la Sección GA03. Los perfiles verticales del crucero XIXIMI-4 se construyeron con la media de Cu_d de cada profundidad muestreada; 10 m, máximo de clorofila (promedio $\pm$ desviación estándar), 150 m, mínimo de oxígeno (promedio $\pm$ desviación estándar), 600 m y 1000 m. Los perfiles se presentan por zonas; OFT (verde), OC (amarillo), BC (negro), OLG (azul), CL (rojo). Los perfiles verticales de la Sección GA03 de GEOTRACES se construyeron con la media de Cu_d de cada profundidad muestreada por Roshan y Wu (2015). Los perfiles se presentan por zonas; 1-3 GA03 (café), 14-20 GA03 (azul claro). En color gris los perfiles verticales de Cu_d de las estaciones correspondientes a cada zona.

7.2.-Influencia de los procesos biogeoquímicos sobre la distribución horizontal y vertical de Cu_d en el GM.

7.2.1.-Efecto de los flujos eólicos sobre el máximo superficial de Cu_d .

Las aguas superficiales del GM se encuentran enriquecidas con Cu_d (promedio= $1.19 \text{ nmol kg}^{-1}$ - $4.51 \text{ nmol kg}^{-1}$) respecto a las aguas oceánicas superficiales del Océano Atlántico Norte (promedio= $0.73 \text{ nmol kg}^{-1}$; Roshan y Wu, 2015) y del Océano Pacífico ($0.55 \text{ nmol kg}^{-1}$; Bruland, 1980). Sin embargo, son comparables a las del Golfo de Aqaba ($2.00 \text{ nmol kg}^{-1}$; Chase et al., 2011). A pesar de que el GM no se encuentra en una región semiárida o desértica, recibe aportes atmosféricos de polvo del desierto del Sahara, además de aerosoles de la región continental circundante (Prospero, 1999).

El transporte eólico de partículas atmosféricas y su deposición sobre la superficie del agua de mar introduce Cu a los primeros metros de la columna de agua y puede contribuir con el incremento de la concentración del metal en su fase disuelta en aguas superficiales. Sin embargo, dicha contribución depende del origen de las partículas y de la solubilidad del Cu presente en ellas (Chase et al., 2011; Chen et al., 2008; Hsu et al., 2005; Shelley et al., 2015; Sholkovitz et al., 2010).

En el caso del GM (área superficial $1.6 \times 10^{12} \text{ m}^2$; Muller-Karger et al., 2015) la influencia del aporte atmosférico de Cu se puede estudiar suponiendo un estado estacionario de la concentración de Cu_d en los primeros 10 m de la columna de agua. Así, la concentración de Cu_d superficial en el GM podría incrementar hasta $0.47 \text{ nmol kg}^{-1}$ o más, si se solubilizara el 10% (Sholkovitz et al., 2010) de una deposición seca de Cu de $1577 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Prospero, 1999). Considerando la tasa

de deposición de Cu estimada con los datos de este autor, se estaría contribuyendo con un intervalo de concentración de Cu_d entre 0.05 y $0.47 \text{ nmol kg}^{-1}$ en los primeros 10 m de la columna de agua del GM (Tabla VII). Por lo tanto, si consideramos el valor más alto de esta contribución respecto a la media general de la concentración de Cu_d en aguas superficiales del GM, se podría considerar que aproximadamente un 25% la concentración de Cu_d incrementaría probablemente por el aporte atmosférico de Cu.

El patrón de los vientos alisios transporta y distribuye el polvo mineral del desierto del Sahara hacia la costa este de Norte América, el Caribe y América del Sur por la Capa de Aire del Sahara (Prospero, 1972; Prospero et al., 1981; Prospero, 1999). Además, el mes de septiembre es un periodo de transición de dirección de los vientos sobre el GM del noreste-noroeste a noreste-oeste (Zavala-Hidalgo et. al., 2014), por lo que las partículas atmosféricas de origen mineral provenientes del Sahara y antropogénicas del noreste de Norte América pueden ser distribuidas sobre el GM. Por ello proponemos que las concentraciones superficiales de Cu_d en el GM reflejan dicha contribución. Sin embargo, en la zona OFT, así como en la OLG en donde se presentaron las concentraciones más altas (Tabla VI), se tiene en cuenta que sus altos valores sugieren además la entrada de Cu por otras fuentes. Por ejemplo, en la zona OFT por los ríos que desembocan en la costa oeste del GM y el aporte desde el sedimento de la plataforma continental, mientras que en la OLG posiblemente por los aportes de agua dulce de los ríos del norte del GM (posiblemente del río Mississippi).

Tabla VII. Estimación de la contribución de Cu_d a la superficie del GM asociada a los flujos atmosféricos de Cu.

Tasas de deposición seca de Cu ($\text{nmol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$)	% Cu soluble reportado	Tasas de deposición de Cu soluble ($\text{nmol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$)	Aportación de Cu_d a la superficie del GM (nmol kg^{-1})	Región de estudio
8 ^a	2.2	0.17	0.0005	GA03 Norte de África
9 ^a	25	2.18	0.0064	GA03 Norte de América
16 ^b	49	8.03	0.02	Golfo de Aqaba
1577 ^c	1 ^e	15.77	0.05	Virginia Key, Miami, Florida
	10 ^e	157.73	0.46	
9.49 ^d	61	5.76	0.02	Gran Canaria
60.36 ^d	61	36.64	0.11	Mediterráneo

^aCalculado con la carga de Cu reportada para la Sección GA03 de GEOTRACES en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte por Jacquot y Moffett (2015) y una velocidad de deposición de 1000 md^{-1} propuesta por Duce et al. (1991).

^bTasa de deposición de Cu modificada de la tabla 6, reportada por Chen et al. (2008).

^cCalculado con la concentración media de la deposición de polvo mineral del mes de septiembre de la tabla 2 reportada por Prospero (1999), la velocidad de deposición de 1000 md^{-1} propuesta por Duce et al. (1991) y el factor de enriquecimiento de Cu (2.57) para polvo mineral del desierto del Sahara reportada por Shelley et al. (2015).

^dTasa de deposición de Cu modificada de la tabla 7, reportada por Gelado-Caballero et al., 2012.

^ePorcentaje de solubilidad; 1 % en polvo mineral proveniente del Sahara y 10 % en aerosoles de origen antropogénico de América del Norte reportado por Sholkovitz et al. (2010).

7.2.2.- Influencia de los ríos en la concentración Cu_d .

Así como los flujos eólicos juegan un papel importante en la adición de Cu a las aguas superficiales del GM, los ríos que desembocan en aguas superficiales de la costa oeste del golfo pueden transportar este metal desde el interior del continente y contribuir con el incremento de las concentraciones de Cu_d .

En la zona OFT (área= $1.46 \times 10^{10} \text{ m}^2$) desembocan los ríos Bravo, San Fernando, Soto la Marina y Panuco, este último río respecto a los demás presentó una mayor descarga de agua (Tabla VIII) y, por lo tanto, un mayor flujo de Cu_d sobre las aguas superficiales del GM si consideramos que solo los primeros 10 m (0-10 m) de la columna de agua se encontraban en estado estacionario y el flujo fue constante por un mes. La Tabla VIII muestra que el incremento de la concentración de Cu_d ($0.31 \text{ nmol kg}^{-1}$) asociada al aporte total de los 4 ríos, correspondería con un incremento del 12% de la concentración superficial de Cu_d respecto a la media de la concentración de Cu_d de la zona OFT ($2.55 \text{ nmol kg}^{-1}$; Tabla VI). En la literatura se ha demostrado que la descarga de agua de los ríos de la costa oeste del GM es máxima a finales del verano y además es advectada hacia el norte por el patrón de circulación superficial inducido por el viento sobre la plataforma de Tamaulipas-Veracruz durante la temporada (Dubranna, et al., 2011; Zavala-Hidalgo, 2003; Zavala-Hidalgo et al., 2014), lo cual podría explicar que las concentraciones de Cu_d sean más altas en las estaciones B11 y A1. Sin embargo, el aporte de Cu por parte de los ríos no es suficiente para explicar los máximos valores de Cu_d . Por lo tanto, es posible que el aporte de Cu desde el sedimento del talud continental también contribuyó con las altas concentraciones de la zona OFT debido a su proximidad.

La zona OLG se destacó por presentar las concentraciones de Cu_d (Fig. 6 y Tabla VI) más altas y S_A más baja (Fig. 4a) en aguas superficiales. La salinidad de la zona sugiere una aparente dilución del agua de mar por agua dulce, sin embargo, se encuentra muy alejada del aporte de los ríos que desembocan en la zona OFT y se descarta que la dilución de la salinidad se deba por agua de lluvia, ya que en los días que se muestrearon las estaciones A8-A10 no se registró precipitación. Sin embargo, en la costa norte del GM un aporte importante de agua dulce en aguas superficiales es producido por el río Mississippi ($13,500 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; Hu et al., 2005). Su descarga de agua es mucho mayor que la de los ríos de la zona OFT. Por lo cual se ha documentado la intrusión y persistencia de la pluma del río en aguas superficiales del GM, la cual es capaz de formar parte de la CL y alcanzar el Océano Atlántico Norte por la Corriente del Golfo (Hu et al., 2005). Al formar parte de la CL la pluma de agua del río Mississippi es fácilmente transportada por los remolinos anticiclónicos que se desprenden de esta (Morey et al., 2003), lo que hace probable detectarla en la zona OLG. Por lo tanto, si en la zona OLG estamos detectando agua del río Mississippi, el efecto de dilución de la salinidad podría provocar un comportamiento no conservativo y en consecuencia el incremento de la concentración de Cu_d , tal como se ha observado en zonas estuarinas (Waeles et al., 2004; Waeles, et al., 2005). Además, debemos de considerar que la CSW introduce agua mezclada de los ríos Amazonas y Orinoco en la CL y por lo tanto también podrían contribuir con la adición de Cu_d en aguas superficiales del GM. De acuerdo con Boyle et al. (1984) en conjunto los ríos Amazonas, Orinoco y Mississippi podrían incrementar la concentración de Cu_d en los primeros 100 m de la columna de agua de la CL entre 0.6 y 1.4 nmol kg^{-1} . Sin embargo, las

concentraciones de Cu_d registradas en la zona de la CL no reflejaron este incremento, aunque la CSW fue registrada en el GM (Portela et al., 2018).

Tabla VIII.-Contribución de Cu_d de los principales ríos que desembocan frente a la zona frente al talud continental de Tamaulipas (OFT).

Ríos	Cu_d (nmol kg^{-1})	Descarga ^a ($\text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	molaño^{-1}	Aportación de Cu_d en la OFT (nmol kg^{-1})
Bravo	18.8 ^b	177	107,891	0.06
San Fernando		50	30,371	0.02
Soto La Marina		63	38,596	0.02
Panuco		624	379,838	0.20
Total		914	556,696	0.31

^a Conagua (2016).

^b Concentración media ponderada de Cu_d en la descarga de agua de los principales ríos del mundo al océano (Vance et al., 2008).

7.2.3.- Remoción de Cu_d por incorporación a las partículas.

La concentración de Cu_d por debajo del máximo superficial disminuyen considerablemente hasta 150 m de profundidad y se mantienen relativamente constantes y homogéneas hasta 600 m de profundidad en todas las zonas del GM (Figs.7, 8 y tabla VI). La disminución de la concentración de Cu_d en la profundidad de la concentración de máxima clorofila y su proximidad a la mínima Utilización Aparente de Oxígeno (UAO; Fig. 10), nos lleva a pensar que probablemente el fitoplancton pudiera estar removiendo el Cu_d de la columna de agua (Sunda y Huntsman, 1995) para realizar el proceso de fotosíntesis (Peers y Price, 2006). Sin embargo, las concentraciones bajas de Cu_d y relativamente homogéneas que se registraron entre 150 y 600 m de profundidad en todo el GM (Tabla VI) sugieren la probable remoción de Cu_d por adsorción a las partículas a lo largo de esta columna de agua y su hundimiento en aguas profundas (Bruland y Lohan, 2013). Cabe destacar que en el ancho de esta columna de agua se encuentra la zona del mínimo de oxígeno, que está relacionada con la masa de agua TACW que se distribuyó en la región de estudio (Fig. 5 y tabla V), y sus límites son consistentes con los reportados recientemente por Portela et al. (2018). A pesar de que en esta zona existe una alta UAO (representa la cantidad de oxígeno que ha sido consumido por la remineralización de la materia orgánica desde que las aguas dejaron la superficie) no se observa un incremento sustancial en la concentración de Cu_d que permita discernir la liberación de Cu_d por remineralización de la materia orgánica (Fig. 10).

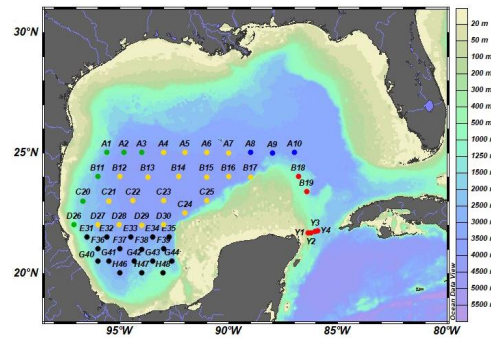
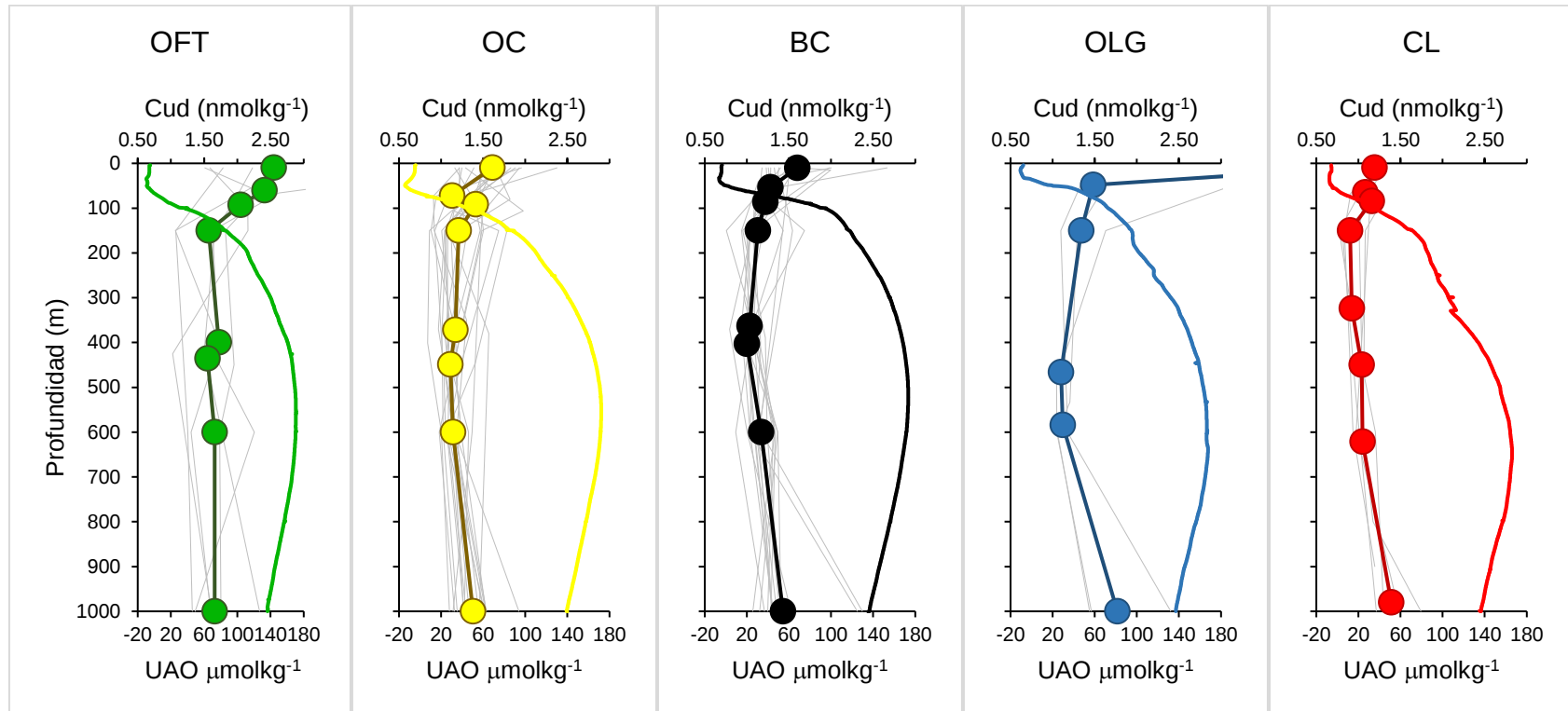


Figura 10.- Distribución vertical de la concentración de Cu_d (datos en la tabla VI) y la UAO durante el crucero XIXIMI-4 en el GM. El mapa indica la malla de muestreo del crucero. Los perfiles verticales se construyeron con la media de Cu_d de cada profundidad muestreada; 10 m, máximo de clorofila (promedio $\pm$ desviación estándar), 150 m, mínimo de oxígeno (promedio $\pm$ desviación estándar), 600 m y 1000 m. Los perfiles verticales se construyeron con la media de la UAO por cada metro de profundidad desde 10 hasta 1000 m. Los perfiles verticales se presentan por zonas; OFT (color verde), OC (color amarillo), BC (color negro), OLG (color azul), CL (color rojo). En color gris los perfiles verticales de Cu_d de las estaciones correspondientes a cada zona.

7.2.4.-Efecto de la remineralización de la materia orgánica en la liberación de Cu_d .

La adición de Cu_d a la columna de agua por el proceso de remineralización de la materia orgánica en la profundidad del mínimo de oxígeno del GM se estimó a partir de la UAO (que representa la cantidad de oxígeno que ha sido consumido por la remineralización de la materia orgánica desde que las masas de agua dejaron la superficie) en un análisis isopical. Para ello, se utilizó la razón celular Cu:nutriente en el fitoplancton reportada en fuentes bibliográficas (Tabla IX), luego con base en la razón de Redfield (C:P:O) se calculó la razón de cobre regenerado por oxígeno consumido (Cu:O) en un μmol de materia orgánica particulada y por último con la UAO se estimó el incremento de la concentración de Cu_d (Fig. 11). Para este análisis se estableció como punto de referencia la isopical de 27.12 kgm^{-3} (con un intervalo de 0.05 kgm^{-3}). De manera que, sobre esta isopical se desplazó agua con alta UAO desde el CY, la cual incrementó hacia el interior del golfo y además fue mayor respecto a la UAO de aguas oceánicas de la región Tropical Subtropical del Océano Atlántico Norte (Jenkins et al., 2015). Por lo tanto, se realizó una comparación de la adición de la concentración de Cu_d entre las regiones del Golfo de México y además entre la concentración de Cu_d de las aguas oceánicas de las estaciones 14-20 GA03 de GEOTRACES en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte (Roshan y Wu, 2015).

La diferencia de medias de la UAO entre la zona de la CL y la BC a lo largo de la isopical de 27.12 kgm^{-3} fue $9.64 \mu\text{molkg}^{-1}$. Considerando esta diferencia de UAO y la razón Cu:O en diferentes especies de fitoplancton se estimó un incremento promedio de la concentración de Cu_d de 0.03 nmolkg^{-1} (tabla IX). De manera similar,

la media de Cu_d de la BC incrementó $0.04 \text{ nmol kg}^{-1}$. A pesar de que ambos valores son similares caen dentro del límite de detección de nuestro procedimiento, por lo que no es posible concluir con certeza que la pequeña variación en la concentración de Cu_d entre las dos zonas se debe a la liberación de Cu_d por el proceso de la remineralización de la materia orgánica. En cambio, la diferencia de medias de la UAO entre la BC y las estaciones 14-20 GA03 (Roshan y Wu, 2015) fue $58.21 \text{ nmol kg}^{-1}$. Al considerar esta diferencia de UAO se estimó un incremento promedio de la concentración de Cu_d de $0.17 \text{ nmol kg}^{-1}$ (Tabla IX). Sin embargo, la concentración media de Cu_d en la BC incrementó $0.10 \text{ nmol kg}^{-1}$. A pesar de que entre estas dos regiones la diferencia de UAO es mayor respecto a la comparación hecha en el GM, no se observa el incremento esperado. Por lo tanto, se vuelve a deducir que no hay certeza de que la adición de Cu_d por el proceso de remineralización de la materia orgánica sea relevante en la zona del mínimo de oxígeno en el GM.

Así, estableciendo como un umbral la suma de la concentración media de Cu_d de las estaciones 14-20 GA03 de GEOTRACES en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte (Roshan y Wu, 2015) más el incremento de Cu_d estimado por remineralización de la materia orgánica ($1.29 \text{ nmol kg}^{-1}$; línea azul claro en figura 11) entre esta región y la BC, se determinó que las concentraciones de las zonas CL, OC, OLG, se encuentran por debajo de este umbral, y solo la concentración media de Cu_d de la zona OFT lo excede ($1.68 \text{ nmol kg}^{-1}$; Fig. 11). Por lo tanto, que la diferencia entre el valor umbral y la concentración media de Cu_d de la zona OFT fuera mayor a 2 veces el incremento estimado sugiere que otro proceso

debe de estar influyendo en la adición de Cu_d en esta zona, por ejemplo, la influencia desde los sedimentos del talud continental. Roshan y Wu (2015) al analizar los perfiles verticales de Cu_d y UAO de tres estaciones entre Cabo Verde y Mauritania, África, observaron que, en la zona del mínimo de oxígeno, que es una de las más intensas del mundo, las concentraciones de Cu_d ($\sim 1 \text{ nmolL}^{-1}$) no reflejaban un incremento evidente a pesar de los altos valores de UAO ($> 200 \text{ } \mu\text{molkg}^{-1}$). En cambio, observaron que la UAO decrecía frente a la costa de Mauritania a Cabo Verde y que la concentración de Cu_d de la columna de agua frente al talud continental de Mauritania y Cabo Verde era más alta que la intermedia entre estas. Por lo que estos autores siguieron que la adición de Cu_d por el proceso de remineralización de la materia orgánica no es tan intensa para generar un gran incremento y que son los sedimentos del talud los que enriquecen con Cu_d la columna de agua cercana al talud. Por lo tanto, es probable que la zona OFT refleje una combinación de la contribución de Cu_d por la remineralización de la materia orgánica y el aporte desde el sedimento del talud continental de Tamaulipas.

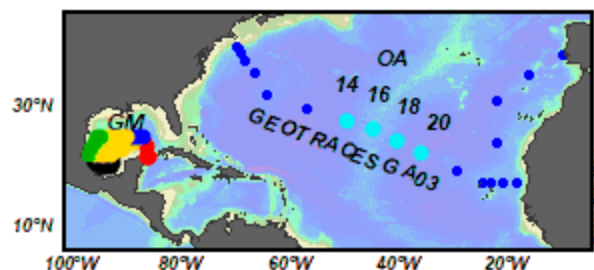
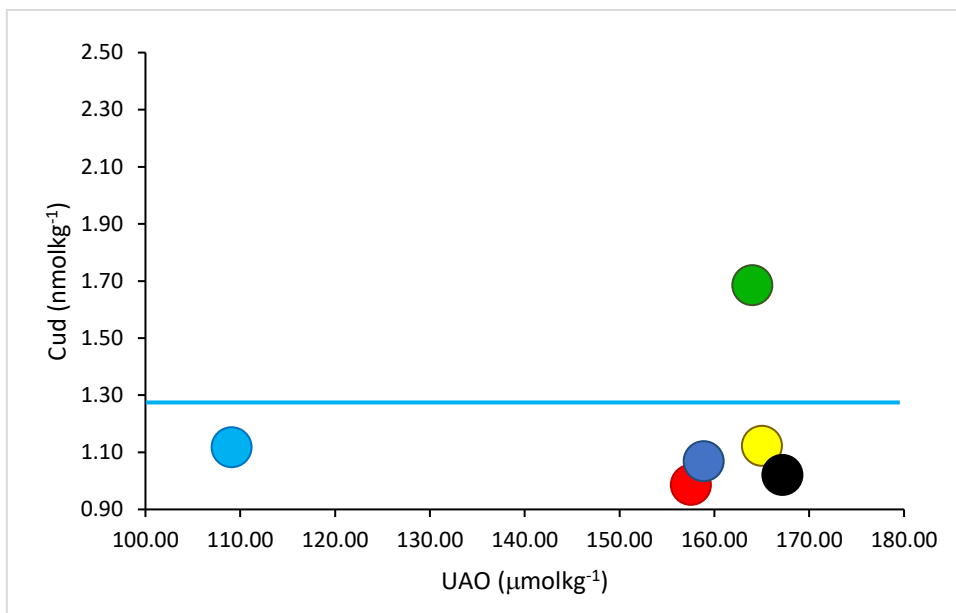


Figura 11.-Liberación de Cu_d por efecto de la remineralización de la materia orgánica (UAO) en un análisis isopícnal en la σ_θ de 27.12 kg m^{-3} ($\pm 0.05 \text{ kg m}^{-3}$ de intervalo) durante el crucero XIXIMI-4 en el GM y de las estaciones 14-20 GA03 de GEOTRACES en la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte. Cada punto representa la media de la concentración de Cu_d y UAO de cada zona; OFT (color verde), OC (color amarillo), BC (color negro), OLG (punto color azul) CL (color rojo), y 14-20 GA03 (color azul claro). La línea azul representa el valor umbral del incremento de la concentración de Cu_d entre la BC y la zona 14-20 GA03.

Tabla IX.-Incremento de la concentración de Cu_d entre la zona de la CL y la zona de la BC e incremento entre la zona de la BC y la zona 14-20 GA03 por el incremento de la UAO entre las mismas zonas en la σ_0 de 27.12 kgm^{-3} ($\pm 0.05 \text{ kgm}^{-3}$ de intervalo) estimado a partir de la estequiometría celular Cu:nutriente del fitoplancton determinada en población natural*, en cultivos de laboratorio** y estimada por regresión lineal entre el Cu_d y el P en los primeros 800 m de la columna de agua***.

Región	Fitoplancton	Razón Cu:P (mmol mol ⁻¹)	Razón Cu:C (mmol mol ⁻¹)	Razón Cu:O ₂ (nmol µmol ⁻¹) ⁺	Incremento de Cu_d (nmolkg ⁻¹) ⁺⁺ CL-BC	Incremento de Cu_d (nmolkg ⁻¹) ⁺⁺⁺ BC-14-20 GA03
Océano Atlántico Norte ^a	<i>Trichodesmium</i>	0.4*	0.0037	0.0029	0.028	0.17
Océano Atlántico Norte ^b	Fitoplancton	0.3***	0.0028 ⁺	0.0022	0.02	0.13
Océano Pacífico Norte ^b	Fitoplancton	0.41***	0.0039 ⁺	0.0030	0.03	0.17
Corriente del Golfo ^c	<i>Thalassiosira oceánica</i>	0.42 ⁺	0.0040**	0.0031	0.03	0.18
Corriente del Golfo ^c	<i>Emiliana huxleyi</i>	0.40 ⁺	0.0038**	0.0029	0.03	0.17
Corriente del Golfo ^c	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	0.47 ⁺	0.0044**	0.0034	0.03	0.20
	Media	0.40	0.0038	0.0029	0.03	0.17
	Mediana	0.41	0.0038	0.0029	0.03	0.17

^a Modificado de la tabla 2, en Twining y Baines (2013).

^b Modificado de la tabla 2, en Sunda y Huntsman (1995).

^c Sunda y Huntsman (1995).

⁺Basados en la razón de Redfield C:P:O; 106:1:138.

⁺⁺Basados en un incremento de 9.64 µmolkg^{-1} en UAO entre la CL-BC.

⁺⁺⁺ Basados en un incremento de $58.21 \text{ µmolkg}^{-1}$ en UAO entre la BC-14-20 GA03.

7.2.5.-Influencia de los flujos desde el sedimento en el incremento de Cu_d a 1000 m.

Las partículas que se depositan sobre la superficie del sedimento marino están sujetas a un reciclamiento durante el cual pueden liberar Cu y actuar como una fuente a la columna de agua (Boyle et al., 1977; Bruland y Lohan, 2003). Se ha demostrado que estos flujos desde el sedimento de la plataforma continental, del talud continental y del fondo marino pueden sostener altas concentraciones de Cu_d en la columna de agua próxima a estas áreas (Boyle et al., 1985; Heggie et al., 1987; Boyle et al., 1977; Bruland, 1980; Fischer et al., 1986; Van Geen et al., 1991; Takano et al., 2015). Por lo tanto, nosotros consideramos que las concentraciones del perfil vertical de la zona OFT (Fig. 7 y Tabla VI) reflejan la influencia de los sedimentos del talud continental. Asimismo, el incremento de las concentraciones de Cu_d a 1000 m de profundidad en las estaciones A9 y B17 también podrían estar reflejando este aporte de Cu_d (Figs. 13 b y c). Aunque no habría que descartar la idea de que la distribución vertical del Cu_d a 1000 m también pudiera reflejar una señal importada desde el Mar Caribe, tal como se ha observado en los perfiles verticales de los nutrientes durante el crucero XIXIMI-4 en el GM (comunicación personal Dr. Víctor Camacho). Sin embargo, aun se requiere realizar más estudios para probar esta hipótesis.

Por la forma de los perfiles de cada zona en el GM (Fig. 7) se sugirió que, por debajo del máximo superficial, presumiblemente, el proceso de scavenging del Cu estaba ocurriendo y se estimó que en la zona del mínimo de oxígeno la liberación de Cu_d por efecto de la remineralización de la materia orgánica fue poco relevante.

Por lo tanto, las partículas en asentamiento sobre el sedimento podrían estar sometidas a procesos de diagénesis temprana, produciendo un reciclamiento del metal a la columna de agua y en consecuencia un incremento de las concentraciones de Cu_d por debajo de 600 m, volviéndose una fuente que sustente las concentraciones registradas a 1000 m y a lo largo de la columna de agua de la zona OFT. Considerando que la concentración media de Cu_d a 1000 m de profundidad fue $1.46 \text{ nmol kg}^{-1}$, se estimó que la misma concentración media de Cu_d incrementaría un 50% a partir de un flujo bentónico de Cu_d de $21 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ que fuera advechado desde el sedimento del talud continental a la columna de agua. Este flujo teórico se encuentra entre los flujos bentónicos que se han estimado en diferentes ambientes marinos (Tabla X), lo cual nos sugiere que los flujos bentónicos pudieran ser una fuente importante de Cu_d a la columna de agua, y parece ser más evidente en el perfil vertical de la zona OFT. Por otra parte, las concentraciones de Cu_d a 1000 m de profundidad de las estaciones en las zonas OC y BC que están alejadas de la influencia de los aportes bentónicos de Cu_d desde el sedimento del talud continental podrían estar reflejando una señal advechada del Océano Atlántico (Fig. 9), similar a lo descrito por Osborne et al. (2014) para los elementos de las tierras raras. Estos autores determinaron que en aguas intermedias del MC y el GM las concentraciones de elementos de tierras raras no se modifican en su paso por estas cuencas, sino que son transportadas lateralmente desde el origen de formación de la AAIW en el Océano Atlántico Sur. Por lo tanto, sugieren que en las tierras raras la advección lateral es más importante que los procesos de adsorción y desadsorción a las partículas en la AAIW (Osborne et al., 2014).

Tabla X.-Comparación de flujos bentónicos de Cu_d reportadas para diferentes regiones del ambiente marino.

Lugar	$\text{nmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$
Río Deule, norte de francia ^a	-9600 a 60480
Laguna de Venecia, Italia ^a	69.6 a 120
Laguna Thau, Francia ^a	-11400 a 30816
Cape Foar Estuary, USA ^a	-17.3 a 17.3
Gullmarsfjorden, Suecia ^a	26.4 a 117.6
Estuario Po, Mar Adriatico Norte, Italia ^a	1656
Estuario Bang Pakong, Tailandia ^b	912 a 2064
Bahia de Monterey, CA ^a	21.6 a 1896
Bahía de Chesapeake MA, USA ^b	297.6 a 770.4
Bahía de Ansedonia, Mar de Tirrenian, Italia ^b	1704

^a Modificado de tabla 3 en Lourino-Cabana et al. (2012).

^b Modificado de tabla 6 en Zago et al. (2000).

7.3.-Influencia de la CL y los remolinos de mesoescala en la distribución de Cu_d en el Golfo de México.

Durante el crucero XIXIMI-4 se coincidió con tres remolinos anticiclónicos que se desprendieron de la CL, estos fueron Nautilus, Nautilus II y Olympus (Fig. 12) nombrados así por Woods Hole Group (<https://www.horizonmarine.com/>). El remolino anticiclónico Nautilus inició su recorrido al oeste en mayo del 2015. A finales de mayo se dividió y se formó el remolino Nautilus II, este remolino se dispuso en la costa oeste del golfo a finales de diciembre del 2015 y principios de enero del 2016 (<https://www.horizonmarine.com/>). Por último, el remolino anticiclónico Olympus alcanzó el cañón del río Mississippi como parte del flujo principal de la CL en julio del 2015, posteriormente se desprendió de la CL en octubre del 2015 y se disipó en la costa oeste del golfo en junio del 2016. (<https://www.horizonmarine.com/>).

En la zona de la CL (muestreada del 1 al 3 de septiembre del 2015), la estación Y4 presentó una altura dinámica (~ 0.8 m) mayor que en la estación Y1 (~ 0.4 m), esto generó que las concentraciones de $Cu_d > 1 \text{ nmol kg}^{-1}$ en la estación Y4 se distribuyeran en los primeros 80 m de profundidad, mientras que en la estación Y1 hasta 54 m de profundidad. Este efecto se reflejó en el resto de la columna de agua como lo muestran las isotermas (Fig. 13a). Además, se observa que en la estación Y1 se genera un elevamiento de las concentraciones de $Cu_d < 1 \text{ nmol kg}^{-1}$ y las isotermas por efecto de la batimetría. Sin embargo, en esta zona es donde el perfil vertical se configura y se traslada al interior del GM. Probablemente estas concentraciones presentan una influencia de las masas de agua que son

transportadas en la CL (Figs. 5 y 13). Al oeste del transecto A se localizó el remolino anticiclónico Nautilus y al este del mismo transecto el borde del remolino anticiclónico Olympus (Fig.12). En aguas superficiales estas estructuras de mesoescala presentaron una mayor topografía dinámica absoluta (ADT) respecto al área circundante (Fig.12a). En cambio, en la columna de agua estas elevaciones del nivel del mar produjeron hundimientos de las propiedades hidrográficas (e.g. la Θ ; Figs. 13 b y c). Así, en la zona OC, la estación A4 (muestreada el 29 de agosto del 2015) presentó la MLD más profunda (49 m) de toda el área de estudio, mientras que en la estación A6 (muestreada el 30 agosto del 2015) fue más somera (24 m). En general, han descrito MLD similares en los remolinos anticiclónicos del GM (Portela et al., 2018). Por lo tanto, la MLD más profunda refleja la influencia del remolino anticiclónico Nautilus en las primeras decenas de metros. De igual manera, en el resto de la columna de agua se puede observar su influencia por el hundimiento de las isotermas en la estación A4 (Fig. 13 b). De manera similar, la distribución vertical de las concentraciones de Cu_d de los primeros metros de las estaciones A4-A6 podrían estar reflejando la influencia del remolino anticiclónico Nautilus, ya que en la estación A4 la distribución de altas concentraciones ($>1.48 \text{ nmol kg}^{-1}$) abarcaron entre 10 y 150 m, mientras que en la estación A6 se presentaron por arriba de 80 m (Fig. 13a). Por lo tanto, en su recorrido hacia el oeste del golfo el remolino anticiclónico Nautilus podría estar transportando Cu_d hacia la zona OFT, contribuyendo con las altas concentraciones superficiales, tal como son trasladadas las propiedades hidrográficas (Vidal et al., 1994). Asimismo al disiparse estos remolinos cuando chocan con la plataforma (Vidal et al., 1992), es muy probable que generen resuspensión del sedimento, y en consecuencia se adicione

Cu_d a lo largo de la columna de agua (Figs. 13 b y c). Al este de la sección A, la zona OLG (estaciones muestreadas del 31 de agosto al 1 de septiembre) se localizó en el área más externas del remolino anticiclónico Olympus y la CL (Fig. 12), en dónde la ADT fue menor y más estable (~ 0.3 m; Fig. 12a), lo cual probablemente influyó en que no fuera definida la MLD en las estaciones de la zona OLG. Además, por la posición del remolino anticiclónico Olympus frente al río Mississippi es posible fortalecer la idea de que se haya transportado agua de este río hasta la zona OLG influyendo en la salinidad (Fig. 4) y en las altas concentraciones de Cu_d superficiales como se discutió en la sección 7.2.2. De manera similar a la estación A4, la estación B13 presentó una MLD profunda (43 m) respecto a la estación B17 (25 m), y el hundimiento de las isotermas a lo largo de la columna de agua (Fig. 13c), lo cual se debe a la influencia del remolino anticiclónico Nautilus II (Fig. 12a). Sin embargo, la concentración de Cu_d entre esas estaciones no siguen el mismo patrón. Por lo tanto, consideramos que probablemente el remolino anticiclónico Nautilus II no influyó en la distribución vertical de Cu_d . En comparación en la BC, la ADT fue más uniforme (~ 0.4 m; Fig. 12a), y presentó la MLD más somera (19 m) del área de estudio. En tanto que las isotermas presentaron un levantamiento al centro de la bahía como se muestra en el transecto G (muestreado entre el 13 y 15 de septiembre; Fig. 13d), lo cual se debe a la influencia del remolino ciclónico permanente en esta región (Pérez-Brunius et al., 2013). De manera similar, la distribución vertical de las concentraciones de Cu_d de los primeros metros de la sección G podrían estar reflejando la influencia del remolino ciclónico, ya que las altas concentraciones ($>1.50 \text{ nmol kg}^{-1}$) de Cu_d se limitaron a 10 m de profundidad. A pesar de que en las zonas OC y BC se presentan diferentes remolinos de mesoescala que actúan de

formas distintas las concentraciones de los perfiles son comparables (Fig.7), lo cual sugiere que los procesos biogeoquímicos predominan sobre los físicos.

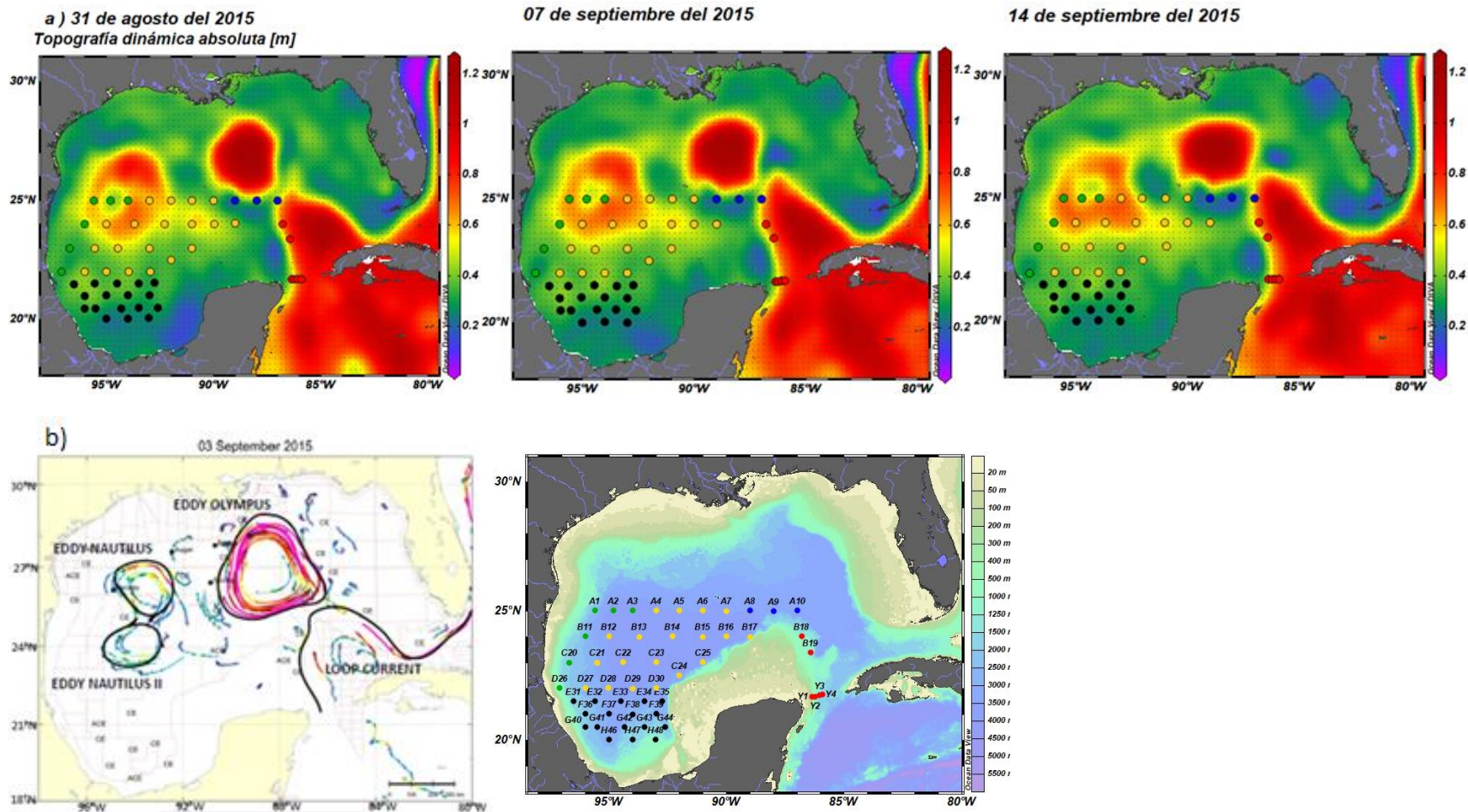


Figura 12.- a) Topografía dinámica absoluta de los días 31 de agosto, 07 y 14 de septiembre del 2015 durante el crucero XIXIMI-4 en el GM, a partir de la base de datos de Live Access Server (<https://las.aviso.altimetry.fr/las>), y, b) Ubicación de los remolinos anticiclónicos Nautilus, Nautilus II y Olympus y la CL en el GM el día 3 de septiembre del 2015. Imagen modificada de Leung et al. (2016). El mapa muestra las estaciones de muestreo, las cuales se presentan por zonas; OFT (color verde), OC (color amarillo), BC (color negro), OLG (color azul), CL (color rojo).

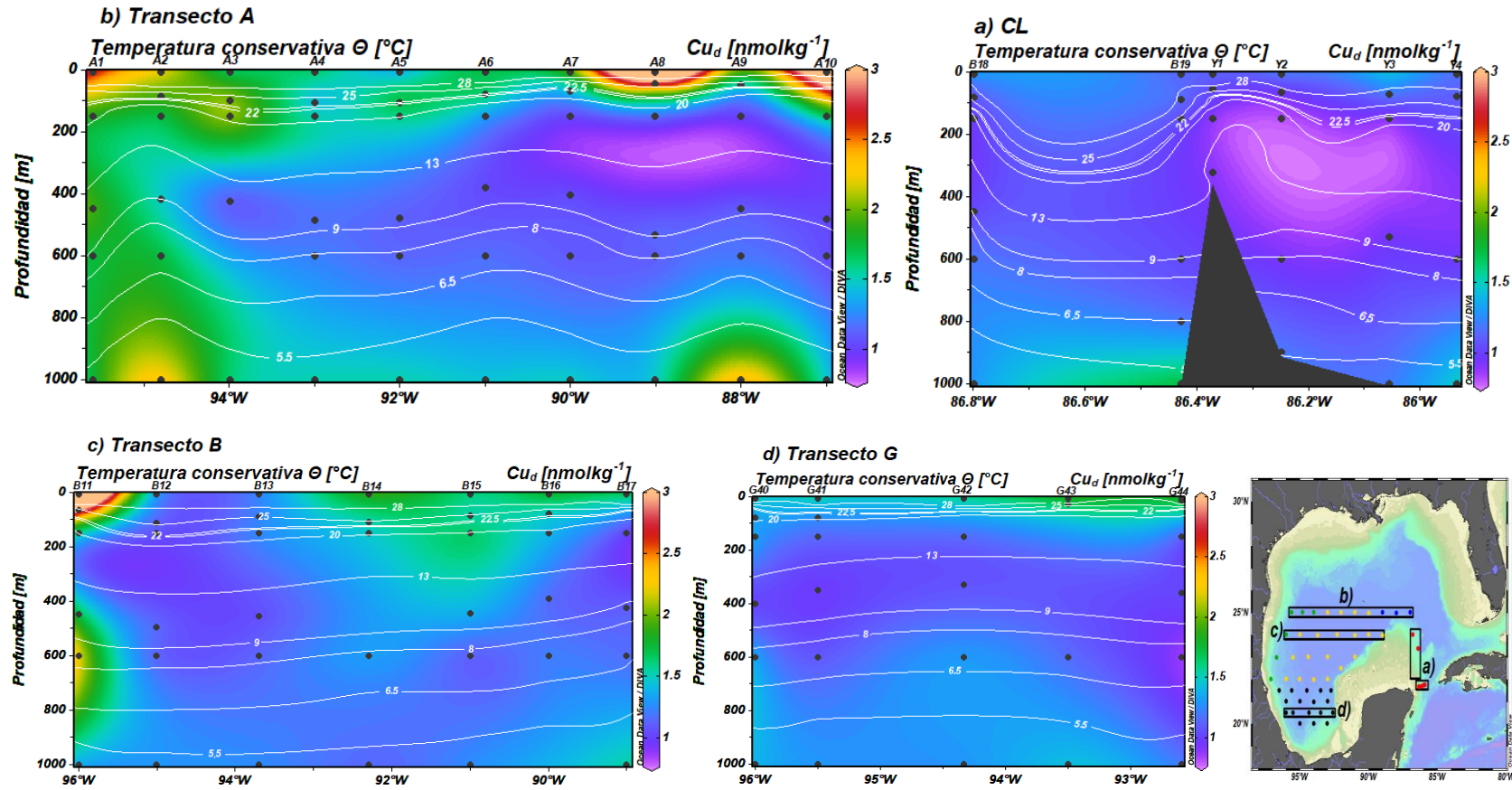


Figura 13.- Secciones de la concentración de Cu_d y sobrepuesta la temperatura conservativa a) de la CL en el Canal de Yucatán, b) transecto A y c) transecto B en la zona oceánica en donde transitan los remolinos anticiclónicos y d) transecto G en la Bahía de Campeche del crucero XIXIMI-4 en el GM. Las isotermas representan los límites de las masas de agua muestreadas en el GM (datos en tabla V). En el mapa está la malla de muestreo del crucero y los rectángulos denotan la ubicación de los transectos presentados. Las figuras a, c y d se escalaron con respecto a "b" para una mejor visualización de los datos de cobre disuelto.

8.- Conclusiones

En general, la distribución vertical de Cu_d (promedio $\pm$ error estándar) se caracterizó por presentar un máximo de concentración en la superficie ($1.80 \pm 0.13 \text{ nmol kg}^{-1}$ a 10 m), concentraciones menores y relativamente homogéneas en aguas intermedias ($1.10 \pm 0.04 \text{ nmol kg}^{-1}$) a ~370 m y luego un ligero incremento a 1000 m de profundidad ($1.46 \pm 0.05 \text{ nmol kg}^{-1}$).

En este estudio se demostró que existen diferencias entre las concentraciones superficiales de Cu_d del GM y de la región Tropical-Subtropical del Océano Atlántico Norte. Las concentraciones de Cu_d en el GM fueron mayores ($1.80 \pm 0.13 \text{ nmol kg}^{-1}$). En contraste, en la región 14-20 GA03 fueron menores ($0.73 \text{ nmol kg}^{-1}$). Por lo tanto, el máximo superficial en el GM es una característica relevante y distintiva de esta cuenca.

El análisis de los datos sugiere que la configuración de los perfiles de Cu_d en las diferentes áreas del GM está controlada por la dinámica física y los procesos de adición y de remoción del metal, que ocurre en cada región. Así, el máximo superficial podría estar influenciado por aportes eólicos, además de aportes de agua dulce transportados desde la zona norte del GM por los remolinos anticiclónicos. En contraste, la disminución con la profundidad y bajas concentraciones en aguas intermedias se deba probablemente por adsorción a las partículas en la columna de agua. El análisis de la relación UAO vs Cu_d en la zona del mínimo de oxígeno sugiere que la liberación de Cu_d por la remineralización de la materia orgánica es poco relevante en este ecosistema particular. En contraste, las altas concentraciones de Cu_d a 1000 m de profundidad, especialmente en el perfil

promedio de la zona OFT, se explican por un aporte de Cu_d desde los sedimentos del talud continental. Aunque no habría que descartar la idea de que la distribución vertical del Cu_d a 1000 m también pudiera reflejar una señal importada desde el Mar Caribe.

9.- Referencias

- Anderson, D M.; Morel, F. M. . (1978). Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnol. Oceanogr*, 23(March), 283–295.
- Athié, G., Sheinbaum, J., Leben, R., Ochoa, J., Shannon, M. R., and Candela, J. (2015). Interannual variability in the Yucatan Channel flow. *Geophysical Research Letters*, 42(5), 1496–1503. <https://doi.org/10.1002/2014GL062674>
- Baron, M., Arellano, J. B., and Gorge, J. L. (1995). Copper and Photosystem-II - a Controversial Relationship. *Physiologia Plantarum*, 94(1), 174–180. <https://doi.org/10.1034/j.1399-3054.1995.940124.x>
- Boye, M., Wake, B. D., Lopez Garcia, P., Bown, J., Baker, A. R., and Achterberg, E. P. (2012). Distributions of dissolved trace metals (Cd, Cu, Mn, Pb, Ag) in the southeastern Atlantic and the Southern Ocean. *Biogeosciences*, 9(8), 3231–3246. <https://doi.org/10.5194/bg-9-3231-2012>
- Boyle, E. A., Chapnick, S. D., Bai, X. X., and Spivack, A. (1985). Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 74(4), 405–419. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(85\)80011-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(85)80011-X)
- Boyle, E. A., Sclater, F. R., and Edmond, J. M. (1977a). The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 37(1), 38–54.
- Boyle, E. A., Sclater, F. R., and Edmond, J. M. (1977b). The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 37(1), 38–54. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(77\)90144-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(77)90144-3)
- Boyle, E. a, Reid, D. F., Huested, S. S., and Hering, J. (1984). Trace-Metals and Radium in the Gulf of Mexico - an Evaluation of River and Continental-Shelf Sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 69(1), 69–87. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(84\)90075-X](https://doi.org/10.1016/0012-821x(84)90075-X)
- Bruland, K. W. (1980). Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 47(2), 176–198. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90035-7)
- Bruland, K. W., and Franks, R. P. (1983). Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the Western North Atlantic. In C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, & E. D. Goldberg (Eds.), *Trace Metals in Sea Water* (pp. 395–414). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6864-0_23
- Bruland, K. W., Franks, R. P., Knauer, G. A., and Martin, J. H. (1979). Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 105(C), 233–245. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)83754-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83754-5)
- Bruland, K. W., and Lohan, M. C. (2003). 6.02 – Controls of Trace Metals in Seawater. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 23–47). <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/06105-3>

- Bruland, K. W., Middag, R., and Lohan, M. C. (2013). Controls of Trace Metals in Seawater. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 8, 19–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00602-1>
- Bunge, L., Ochoa, J., Badan, A., Candela, J., and Sheinbaum, J. (2002). Deep flows in the Yucatan Channel and their relation to changes in the Loop Current extension. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 107(C12), 26-1-26–7. <https://doi.org/10.1029/2001JC001256>
- Chang, Y.-L., and Oey, L.-Y. (2011). Loop Current Cycle: Coupled Response of the Loop Current with Deep Flows. *Journal of Physical Oceanography*, 41(3), 458–471. <https://doi.org/10.1175/2010JPO4479.1>
- Chase, Z., Paytan, A., Beck, A., Biller, D., Bruland, K., Measures, C., and Sañudo-Wilhelmy, S. (2011). Evaluating the impact of atmospheric deposition on dissolved trace-metals in the Gulf of Aqaba, Red Sea. *Marine Chemistry*, 126(1–4), 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.06.005>
- Chen, Y., Paytan, A., Chase, Z., Measures, C., Beck, A. J., Sañudo-Wilhelmy, S. A., and Post, A. F. (2008). Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, Red Sea. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113(5), 1–13. <https://doi.org/10.1029/2007JD009110>
- Chester, R., Murphy, K. J. T., Lin, F. J., Berry, A. S., Bradshaw, G. A., and Corcoran, P. A. (1993). Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the ‘dry’ deposition mode. *Marine Chemistry*, 42(2), 107–126. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(93\)90241-F](https://doi.org/10.1016/0304-4203(93)90241-F)
- Coale, K. H., and Bruland, K. W. (1990). Spatial and temporal variability in copper complexation in the North Pacific. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 37(2), 317–336. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90130-N](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90130-N)
- Cuttler, G., Andersson, P., Codispoti, L., Croot, P., Francois, R., Lohan, M., ... Rutgers, M. (2010). Sampling and sample-handling protocols for GEOTRACES cruises, (December), 1–238. <https://doi.org/http://www.geotraces.org/science/intercalibration/222-sampling-and-sample-handling-protocols-for-geotraces-cruises>
- DeHaan, C. J., and Sturges, W. (2005). Deep Cyclonic Circulation in the Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, 35(10), 1801–1812. <https://doi.org/10.1175/JPO2790.1>
- Delgadillo-Hinojosa, F. (2000). Biogeoquímica del cadmio y manganeso en el Golfo de California, 181.
- Donat, J. R., Lao, K. A., and Bruland, K. W. (1994). Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*, 284(3), 547–571. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)85061-5](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)85061-5)
- Dubranna, J., Pérez-Brunius, P., López, M., and Candela, J. (2011). Circulation over

- the continental shelf of the western and southwestern Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(8). <https://doi.org/10.1029/2011JC007007>
- Elliott, B. A. (1982). Anticyclonic Rings in the Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1982\)012<1292:ARITGO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1982)012<1292:ARITGO>2.0.CO;2)
- Fischer, K., Dymond, J., Lyle, M., Soutar, A., and Rau, S. (1986). The benthic cycle of copper: Evidence from sediment trap experiments in the eastern tropical North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7), 1535–1543. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90327-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90327-3)
- Gordon, A. L. (1967). Circulation of the Caribbean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 72(24), 6207. <https://doi.org/10.1029/JZ072i024p06207>
- Heggie, D., Klinkhammer, G., and Cullen, D. (1987). Manganese and copper fluxes from continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5), 1059–1070. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90200-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90200-6)
- Heller, M. I., and Croot, P. L. (2014). Copper speciation and distribution in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 173(February 2008), 253–268. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.09.017>
- Hernández-Guerra, A., and Joyce, T. M. (2000). Water masses and circulation in the surface layers of the Caribbean at 66 degrees W. *Geophysical Research Letters*. Retrieved from <http://links.isiglobalnet2.com/gateway/Gateway.cgi?GWVersion=2&SrcAuth=mekentosj&SrcApp=Papers&DestLinkType=FullRecord&DestApp=WOS&KeyUT=000165063000017%0Apapers3://publication/uuid/2D06AA41-3F04-4392-BB6A-7630FAA383AE>
- Hsu, S.-C., Lin, F.-J., and Jeng, W.-L. (2005). Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites. *Atmospheric Environment*, 39(22), 3989–4001. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2005.03.033>
- Hu, C., Nelson, J. R., Johns, E., Chen, Z., Weisberg, R. H., and Müller-Karger, F. E. (2005). Mississippi River water in the Florida Straits and in the Gulf Stream off Georgia in summer 2004. *Geophysical Research Letters*, 32(14), 1–5. <https://doi.org/10.1029/2005GL022942>
- Iloc, Scor, and Iapso. (2010). The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties. *Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides No. 56*, (June), 196.
- Jacquot, J. E., and Moffett, J. W. (2015). Copper distribution and speciation across the International GEOTRACES Section GA03. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 187–207. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.013>

- Jenkins, W. J., Smethie, W. M., Boyle, E. A., and Cutter, G. A. (2015). Water mass analysis for the U.S. GEOTRACES (GA03) North Atlantic sections. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 6–20. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.018>
- Leung, P., Perry, R., Sharma, N., Zwissler, C., McCall, W., Bouchard, R., and Martin, K. (2016). 2014 & 2015 Loop Current Observations from a Gulf of Mexico Public-Private Ocean Observing Collaboration, (February).
- Little, S. H., Archer, C., Milne, A., Schlosser, C., Achterberg, E. P., Lohan, M. C., and Vance, D. (2018). Paired dissolved and particulate phase Cu isotope distributions in the South Atlantic. *Chemical Geology*, (June), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.022>
- Little, S. H., Vance, D., Siddall, M., and Gasson, E. (2013). A modeling assessment of the role of reversible scavenging in controlling oceanic dissolved Cu and Zn distributions. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(3), 780–791. <https://doi.org/10.1002/gbc.20073>
- Lourino-Cabana, B., Lesven, L., Billon, G., Denis, L., Ouddane, B., and Boughriet, A. (2012). Benthic exchange of sedimentary metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) in the Dele River (Northern France). *Environmental Chemistry*, 9(5), 485–494. <https://doi.org/10.1071/EN12046>
- Martínez-López, B., and Parés-Sierra, A. (1998). Circulación Del Golfo De México Inducida Por Mareas, Viento Y La Corriente De Yucatán Circulation in the Gulf of Mexico Induced By Tides, Wind and the Yucatan Current. *Ciencias Marinas*.
- Meinen, C. S., Baringer, M. O., and Garcia, R. F. (2010). Florida Current transport variability: An analysis of annual and longer-period signals. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(7), 835–846. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2010.04.001>
- Millero, F. J., Johnson, R. L., Vega, C. A., Sharma, V. K., and Sotolongo, S. (1993). Effect of Ionic Interactions on the Rates of Reduction of Cu(II) wit H₂O₂: in Aqueous Solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 21(12), 1271–1287.
- Moffett, J. W., and Zika, R. G. (1983). Oxidation kinetics of Cu(I) in seawater: implications for its existence in the marine environment. *Marine Chemistry*, 13(3), 239–251. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90017-8)
- Moffett, J. W., and Zika, R. G. (1988). Measurement of copper(I) in surface waters of the subtropical Atlantic and Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(7), 1849–1857. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90008-7)
- Moffett, J. W., Zika, R. G., and Brand, L. E. (1990). Distribution and potential sources and sinks of copper chelators in the Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 37(1), 27–36. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90027-S](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90027-S)
- Morey, S. L., Schroeder, W. W., O'Brien, J. J., and Zavala-Hidalgo, J. (2003). The

- annual cycle of riverine influence in the eastern Gulf of Mexico basin. *Geophysical Research Letters*, 30(16), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2003GL017348>
- Muller-Karger, F. E., Smith, J. P., Werner, S., Chen, R., Roffer, M., Liu, Y., ... Enfield, D. B. (2015). Natural variability of surface oceanographic conditions in the offshore Gulf of Mexico. *Progress in Oceanography*, 134, 54–76. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2014.12.007>
- Oey, L.-Y., and Hamilton, P. (2012). *Ultra-Deepwater Circulation Processes in the Gulf of Mexico*.
- Oey, L. Y., Ezer, T., and Lee, H. C. (2013). Loop Current, Rings and Related Circulation in the Gulf of Mexico: A Review of Numerical Models and Future Challenges. *Circulation in the Gulf of Mexico: Observations and Models*, 161, 31–56. <https://doi.org/10.1029/161GM04>
- Osborne, A. H., Haley, B. A., Hathorne, E. C., Plancherel, Y., and Frank, M. (2014). Rare earth element distribution in Caribbean seawater: Continental inputs versus lateral transport of distinct REE compositions in subsurface water masses. *Marine Chemistry*, 177, 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.03.013>
- Paytan, A., Mackey, K. R. M., Chen, Y., Lima, I. D., Doney, S. C., Mahowald, N., ... Post, A. F. (2009). Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(12), 4601–4605. <https://doi.org/10.1073/pnas.0811486106>
- Peers, G., and Price, N. M. (2006). Copper-containing plastocyanin used for electron transport by an oceanic diatom. *Nature*, 441(7091), 341–344. <https://doi.org/10.1038/nature04630>
- Pérez-Brunius, P., García-Carrillo, P., Dubranna, J., Sheinbaum, J., and Candela, J. (2013). Direct observations of the upper layer circulation in the southern Gulf of Mexico. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 85, 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.07.020>
- Pinedo-gonzález, P., West, A. J., Tovar-sánchez, A., Duarte, C. M., Marañón, E., Cermeño, P., ... Sañudo-wilhelmy, S. A. (2015). Global Biogeochemical Cycles, 1–19. <https://doi.org/10.1002/2015GB005149>. Received
- Portela, E., Tenreiro, M., Pallàs-Sanz, E., Meunier, T., Ruiz-Angulo, A., Sosa-Gutiérrez, R., and Cusí, S. (2018). Hydrography of the central and western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1–16. <https://doi.org/10.1029/2018JC013813>
- Prospero, J. M. (1972). Vertical and Areal Distribution of Saharan Dust over the Western During the Barbados Oceanographic air below . In this paper , we present by first extracting, 77(27), 5255–5265.
- Prospero, J. M. (1999). Long-term measurements of the transport of African mineral

- dust to the southeastern United States: Implications for regional air quality. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D13), 15917–15927. <https://doi.org/10.1029/1999JD900072>
- Prospero, J. M., Glaccum, R. A., and Nees, R. T. (1981). Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/289570a0>
- Romanou, A. (2004). Gulf of Mexico circulation within a high-resolution numerical simulation of the North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 109(C1), 1–25. <https://doi.org/10.1029/2003JC001770>
- Roshan, S., and Wu, J. (2015). The distribution of dissolved copper in the tropical-subtropical north Atlantic across the GEOTRACES GA03 transect. *Marine Chemistry*, 176(October), 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.09.006>
- Schmitt, R. W., Bogden, P. S., and Dorman, C. E. (1989). Evaporation Minus Precipitation and Density Fluxes for the North Atlantic. *Journal of Physical Oceanography*. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1989\)019<1208:EMPADF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1989)019<1208:EMPADF>2.0.CO;2)
- Schmitz, W. J., and McCartney, M. S. (1993). On the North Atlantic Circulation. *Reviews of Geophysics*. <https://doi.org/10.1029/92RG02583>
- Sharma, V. K., and Millero, F. J. (1988). Oxidation of Copper(I) in Seawater. *Environmental Science and Technology*, 22(7), 768–771. <https://doi.org/10.1021/es00172a004>
- Shelley, R. U., Morton, P. L., and Landing, W. M. (2015). Elemental ratios and enrichment factors in aerosols from the US-GEOTRACES North Atlantic transects. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, 262–272. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.12.005>
- Sholkovitz, E. R., Sedwick, P. N., and Church, T. M. (2010). On the fractional solubility of copper in marine aerosols: Toxicity of aeolian copper revisited. *Geophysical Research Letters*, 37(20), 2–5. <https://doi.org/10.1029/2010GL044817>
- Springer-Young, M., Piotrowicz, S. R., and Harvey, G. R. (1992). Impact of an episodic event on copper and zinc concentrations and speciation in surface waters of the Gulf of Mexico. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 39(6), 953–964. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(92\)90034-Q](https://doi.org/10.1016/0198-0149(92)90034-Q)
- Sturges, W., and Leben, R. (2000). Frequency of Ring Separations from the Loop Current in the Gulf of Mexico: A Revised Estimate. *Journal of Physical Oceanography*, 30(7), 1814–1819. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2000\)030<1814:FORSFT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2000)030<1814:FORSFT>2.0.CO;2)
- Sunda, W. G., and Huntsman, S. A. (1983). Effect of Competitive Interactions

- Between Manganese and Copper on Cellular Manganese and Growth in Estuarine and Oceanic Species of the Diatom *Thalassiosira*. *Limnology and Oceanography*, 28(5), 924–934.
- Sunda, W. G., and Huntsman, S. A. (1995). Regulation of Copper Concentration in the Oceanic Nutricline by Phytoplankton Uptake and Regeneration Cycles. *Limnology and Oceanography*, 40(1), 132–137. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.1.0132>
- Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., and Sohrin, Y. (2015). Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nature Communications*, 5, 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms6663>
- Twining, B. S., and Baines, S. B. (2013). The Trace Metal Composition of Marine Phytoplankton. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 5, 191–215. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121211-172322>
- Van Geen, A., Boyle, E. A., and Moore, W. S. (1991). Trace metal enrichments in waters of the Gulf of Cadiz, Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(8), 2173–2191. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90095-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90095-M)
- Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Perkins, J., Statham, P. J., Lohan, M. C., ... Mills, R. A. (2008). The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(1–2), 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.026>
- Vidal, V. M. V., Vidal, F. V., Hernández, A. F., Meza, E., and Zambrano, L. (1994). Winter water mass distributions in the western Gulf of Mexico affected by a colliding anticyclonic ring. *Journal of Oceanography*, 50(5), 559–588. <https://doi.org/10.1007/BF02235424>
- Vidal, V. M. V., Vidal, F. V., and Pérez-Molero, J. M. (1992). Collision of a loop current anticyclonic ring against the continental shelf slope of the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 97(C2), 2155–2172. <https://doi.org/10.1029/91JC00486>
- Waeles, M., Riso, R. D., and Le Corre, P. (2005). Seasonal variations of dissolved and particulate copper species in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 62(1–2), 313–323. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.09.019>
- Waeles, M., Riso, R. D., Maguer, J. F., and Le Corre, P. (2004). Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire estuary and North Biscay continental shelf, France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59(1), 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2003.07.009>
- Yeats, P. A., and Campbell, J. A. (1983). Nickel, copper, cadmium and zinc in the northwest Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 12(1), 43–58. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(83\)90027-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(83)90027-0)
- Zago, C., Capodaglio, G., Ceradini, S., Ciceri, G., Abelmoschi, L., Soggia, F., ... Scarponi, G. (2000). Benthic fluxes of cadmium, lead, copper and nitrogen

species in the northern Adriatic Sea in front of the River Po outflow, Italy. *Science of the Total Environment*, 246(2–3), 121–137. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00421-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00421-0)

Zavala-Hidalgo, J. (2003). Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical Research*, 108(C12), 3389. <https://doi.org/10.1029/2003JC001879>

Zavala-Hidalgo, J., Romero-Centeno, R., Mateos-Jasso, A., Morey, S. L., and Martínez-López, B. (2014). The response of the Gulf of Mexico to wind and heat flux forcing: What has been learned in recent years? *Atmosfera*, 27(3), 317–334. [https://doi.org/10.1016/S0187-6236\(14\)71119-1](https://doi.org/10.1016/S0187-6236(14)71119-1)