

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS

**Detección del fenómeno de El Niño en el Pacífico Mexicano mediante
el estudio de metales traza en corales de Cabo Pulmo
e Isla Socorro, México.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN OCEANOGRAFIA COSTERA**

PRESENTA:

JESÚS FERNANDO SOTO CASTRO.

Ensenada, B. C.

Diciembre de 1996.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS**

**Detección del fenómeno de El Niño en el Pacífico Mexicano mediante
el estudio de metales traza en corales de Cabo Pulmo
e Isla Socorro, México.**



Presenta:

OCEAN. JESUS FERNANDO SOTO CASTRO

Ensenada, Baja California a Diciembre de 1996.

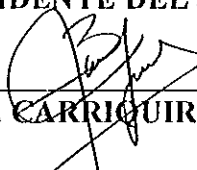
**DETECCIÓN DEL FENÓMENO DE EL NIÑO EN EL PACÍFICO MEXICANO
MEDIANTE EL ESTUDIO DE METALES TRAZA EN CORALES DE CABO
PULMO E ISLA SOCORRO, MÉXICO.**

QUE PRESENTA:

JESUS FERNANDO SOTO CASTRO.

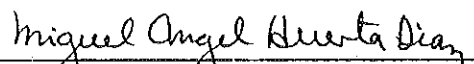
APROBADA POR:

PRESIDENTE DEL JURADO:



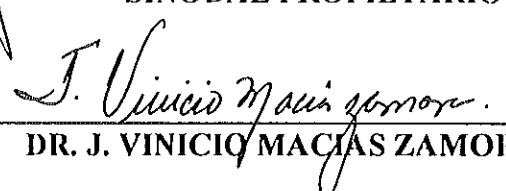
DR. JOSÉ D. CARRIGUIRY BELTRÁN

SINODAL PROPIETARIO



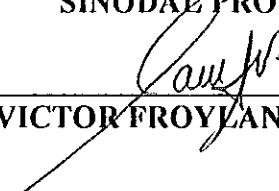
DR. MIGUEL ANGEL HUERTA DIAZ

SINODAL PROPIETARIO



DR. J. VINICIO MACÍAS ZAMORA

SINODAL PROPIETARIO



DR. VICTOR FROYLAN CAMACHO IBAR

Resumen

Se obtuvieron las razones Cd/Ca y Mn/Ca de la matriz carbonatada de las bandas anuales de crecimiento esquelético de corales de las especies *Pavona gigantea*, *Pavona clivosa* y *Porites panamensis* del arrecife de Cabo Pulmo (BCS, México) y para las especies de *Pavona gigantea* y *Porites panamensis* de Isla Socorro (Archipiélago de Las Revillagigedo). La misma colonia de *Pavona gigantea* de Cabo Pulmo fue utilizada para muestreos estacionales de donde se obtuvieron las razones Cd/Ca y Mn/Ca. Con las relaciones inversas de las razones Cd/Ca y Mn/Ca en los corales de *Pavona gigantea* (5A), *Pavona clivosa* (1B) y *Porites panamensis* (12A) de Cabo Pulmo fue posible identificar los años Niño de 1972-73, 1976-77, 1979-80, 1982-83 y 1986-87 en cada uno de los tres corales. En Isla Socorro se pudo identificar con las relaciones inversas en *Pavona gigantea* (16A) a los años Niño de 1976-77, 1979-80, 1982-83 y 1986-87; en *Porites panamensis* (19A) 1965-66, 1972-73, 1976-77, 1982-83 y 1986-87. Los años Niño que no fue posible identificar fueron en Cabo Pulmo (1968-69; *Porites panamensis*), e Isla Socorro (1969-70 y 1979-80; *Porites panamensis*). Para dar una mayor confianza a las identificaciones de años Niño, se obtuvieron las anomalías de Cd/Ca y Mn/Ca de las razones anuales de todos los corales. La identificación de los años Niño usando las anomalías solo fue útil para las razones Mn/Ca de los corales de Cabo Pulmo. Con pruebas de hipótesis se mostró que existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre las razones Mn/Ca de años Niño y No-Niño, tanto en Isla Socorro como en Cabo Pulmo. Adicionalmente se demostró que si existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) en las razones Cd/Ca entre años Niño y No-Niño en Isla Socorro, pero no en Cabo Pulmo.

En este estudio, se encontró que un porcentaje del 72 % de los años Niño presentan la relación inversa de las razones Cd/Ca y Mn/Ca. Cifra que es muy similar al 70 % de los Eventos ENSO que presentan la relación inversa para un coral de 50 años analizado por Shen (1993).

En cuanto a las razones Cd/Ca como indicadores de la fertilidad oceánica se encontró que en Cabo Pulmo se reduce a la mitad durante los años Niño comparada con los años normales. Los valores promedio para Cabo Pulmo en años Niño fueron de 6.01 nmoles Cd/mol Ca y para los años normales 11.06 nmoles Cd/mol Ca. En cambio si comparamos las razones Cd/Ca para Cabo Pulmo contra las de Isla Socorro, la relación es casi el triple en el primero respecto a esta última.

La selectividad de los corales a la incorporación de los metales hace que *Porites panamensis* sea la especie más recomendable para estudios de variación anual, pero si se desea hacer estudios de variaciones intraanuales se recomienda el uso de *Pavona gigantea*, porque el crecimiento esquelético anual hace posible que la banda de crecimiento anual pueda ser cortada en cuatro secciones y que cada una represente un trimestre.

Agradecimientos.

Un agradecimiento muy especial a mi director de tesis el Dr. José D. Carriquiry Beltrán quien siempre estuvo dispuesto a apoyarme en todas las actividades para llevar a cabo esta investigación., así como al Instituto de Investigaciones Oceanológicas y en especial a la Division de Geoquímica por apoyarme con los materiales y equipo para llevar a cabo todos los trabajos. Agradezco inmensamente a mis sinodales el Dr. Miguel Angel Huerta, el Dr. Victor F. Camacho Ibar y al Dr. Vinicio Macías el haber dedicado parte de su valioso tiempo al revisar y corregir esta investigación, así como los valiosos comentarios que sirvieron para enriquecer el presente trabajo.

Deseo agradecer al Conacyt tanto por el apoyo económico que me brindó para la manutención y pago de colegiaturas como por el apoyo brindado a través del proyecto 2469P-T para la realización de este estudio y del proyecto de infraestructura F538-T9309 por la instrumentación adquirida. Agradezco a los maestros porque nos proporcionaron lo mejor de ellos en sus conocimientos, en sus consejos, en su compañerismo y en su ejemplo. A todos mis compañeros de clases por haberme brindado su amistad y apoyo siempre que así lo requerí, así como el haberme tenido paciencia y comprensión durante todo este tiempo.

Un agradecimiento a la Universidad Autonoma de Baja California por todas las facilidades que nos proporcionó para que se logaran cada una de nuestras metas. Al personal del Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática y en especial al Lic. Antonio Solano Larrañaga por haberme brindado siempre su apoyo y permitirme el uso de su sistema de computo.

Y un agradecimiento muy grande a todos aquellos que de una u otra manera me apoyaron y colaboraron para que esta tarea tuviera un mejor desempeño.

Dedicatoria.

Este trabajo se lo dedico en primer lugar a mis padres, que me han brindado la oportunidad de haber llegado hasta aquí, que me han dado su apoyo incondicional a todas las decisiones de mi vida, que me han brindado un ejemplo de voluntad y tenacidad.

Dedico esta investigación a mis hijos Eunice Soto Valenzuela y Jesús Fernando Soto Valenzuela a quienes les debo mucho tiempo de haber estado con ellos, espero esto en un futuro les sirva de ejemplo a seguir y busquen siempre la superación. El estudio y la fortaleza espiritual serán mi mejor herencia para ustedes.

A mis hermanos, Martín, Alma Rosa, Verónica, Marisela y María Antonieta les quiero dedicar mi trabajo también porque ellos con su callado apoyo también han influenciado en el que haya llegado a concluir esta maestría.

Una dedicatoria especial también para Edna y Mabel por haberme brindado su cariño y comprensión, su amor y entusiasmo, su alegría y su entrega, sin faltar siempre sus palabras de aliento llenas de esperanza y buena ventura. Las amo con toda el alma.

A mis amigos que en las buenas y en las malas siempre estuvieron conmigo, muy en especial a Javier Arguelles, Eduardo Ortiz, Miguel Angel Díaz, Rosita Ley, Pedro Castro, Alberto Sanchez, Rodolfo Cabello, Victor Alarcón, Alejandro Gallardo y claro que no podría faltar mi amigo José Carriquiry.

A la estación radiodifusora de Estereo Sol que durante las largas horas de soledad en el trabajo de laboratorio durante más de un años y medio fueron mi compañía más especial. Nunca se me olvidará como me emocionaba para seguir trabajando con su muy, pero muy grata compañía.

Índice.

Introducción	1
Objetivo	7
Antecedentes	8
El fenómeno del Niño. -----	8
El fenómeno del Niño en Cabo Pulmo y en Isla Socorro -----	12
Las corrientes marinas y el niño en la zona de estudio -----	15
El papel de los metales en la detección de los eventos ENSO -----	16
Areas de estudio	18
Cabo Pulmo -----	18
Meteorología en Cabo Pulmo	21
Características oceanográficas de la región de Cabo Pulmo	21
Isla Socorro -----	22
Metodología	23
Comparación del método usando 60 mg y 240 mg de muestra. -----	24
Eficiencia del procedimiento de descontaminación de las muestras. -----	26
Eficiencia del método analítico empleado. -----	27
Metodología resumida -----	28
Descripción de la rutina de análisis: -----	29
I.- Obtención de la muestra.	29
II.- Prelimpieza.	30
III.- Limpieza secundaria.	30
IV.- Limpieza final.	31
V.- Coprecipitación.	33
VI.- Análisis en el espectrofotómetro de absorción atómica.	34
VII.- Tratamiento para el estandar de referencia.	34
VIII.- Tratamiento de las muestras de calcio.	36
Resultados.	38
Cabo Pulmo. -----	38
Formación de la banda oscura	38
Razones metal/calcio	39
Estacionalidad en Cabo Pulmo.	43
Isla Socorro. -----	49

Formación de la banda oscura de crecimiento esquelético.	49
Razones Metal/Calcio	50
Discusiones.	54
Cd/Ca. -----	54
Mn/Ca. -----	59
Los Niños. -----	66
Fertilidad Oceánica. -----	70
Anomalías de las razones Cd/Ca y Mn/Ca. -----	72
Conclusiones.	79
Literatura citada.	81

Lista de Figuras.

Figura 1.- Índice de Oscilación del Sur (IOS). Diferencia de la presión atmosférica entre la Isla de Darwin y Tahití. (Tomada del boletín Monthly Oceanographic Report que emite la Secretaría de Comercio de los Estados Unidos de Norteamérica)	9
Figura 2.- Anomalías de temperatura superficial del mar en la zona del ecuador del Océano Pacífico entre los 6°N y 6°S de latitud y 180-90° Oeste. (Tomado de la base de datos del Programa Ocean-Atmosphere Data Set de la Universidad de Washinton)	11
Figura 3.- Temperaturas media anual de la superficie oceánica frente a Cabo Pulmo. La línea representa a la media. (Tomadas de los boletines <i>Fisheries News</i> y en el <i>Monthly Oceanographic Report</i> que emite la Secretaría de Comercio de los Est)	13
Figura 4.- Temperaturas media anual de la superficie oceánica para Isla Socorro, Archipiélago de las Revillagigedo. La línea representa la media. (Tomadas de los boletines <i>Fisheries News</i> y en el <i>Monthly Oceanographic Report</i>)	14
Figura 5.- Localidades de estudio: (a) Cabo Pulmo, B.C.S.; (b) Isla Socorro, Archipiélago de las Revillagigedo, México. Los sitios con asterisco (*) denotan los puntos de muestreo.	20
Figura 6.- Razón de Cd/Ca y barras de error estándar para muestras de referencia molidas hasta tamaños entre 3 y 5 mm y procesadas hasta el paso indicado. (1) Sin limpieza; (2) Enjuague con H ₂ O desionizada; (3) HNO ₃ 0.2 N; (4) Primer tratamiento con H ₂ O ₂ ; (5) Segundo tratamiento con H ₂ O ₂ ; (6) Hidrazina; (7) Tercer tratamiento con H ₂ O ₂ ; (8) Limpieza Final con HNO ₃ 0.15 N.	26
Figura 7.- Comparación de las razones de Cd/Ca con barras de error (1 desviación estándar) para una colonia de <i>Pavona gigantea</i> de Cabo Pulmo, B.C.S. realizadas en dos periodos distintos (Junio de 1993 y Mayo de 1994).	27
Figura 8.- Metodología resumida para la detereminación de metales en esqueleto de corales.	28
Figura 9.- Promedios mensuales de temperatura y nubosidad para el periodo de 1854-1974 para Cabo Pulmo, B.C.S. reportados por U.S. Navy Marine Climatic North Pacific Ocean (n=120).	38
Figura 10.- Razones de Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y razón de crecimiento esqueletal anual para una muestra de <i>Pavona gigantea</i> de Cabo Pulmo, B.C.S., México. (Las barras representan + desviación estándar)	40

Figura 11.- Razones de Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y razón de crecimiento esquelletal anual para una muestra de <i>Pavona clivosa</i> de Cabo Pulmo, B.C.S. Las barras representan $\pm$ desviación estándar, con n=3	41
Figura 12.- Razones de Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y crecimiento esquelletal anual para una muestra de <i>Porites panamensis</i> de Cabo Pulmo, B.C.S.. (Las barras representan $\pm$ desviación estándar, con n=3)	42
Figura 13.- Razones Cd/Ca y Mn/Ca sub-anales (temporales), promedio trimestral de temperatura superficial del mar y crecimiento esquelletal anual para una muestra de <i>Pavona gigantea</i> de Cabo Pulmo, B.C.S., México.	46
Figura 14.- Razones sub-anales (trimestrales) de Cd/Ca de <i>Pavona gigantea</i> de Cabo Pulmo, B.C.S., México, promediadas bajo condiciones diferentes: (A) promedio general sin ninguna exclusión; (B) promedios sin considerar los años Niño; (C) promedios considerando solo los años Niño (1972, 1975, 1982, 1986 y 1989)	47
Figura 15.- Razones sub-anales (temporales) de Mn/Ca de <i>Pavona gigantea</i> de Cabo Pulmo, B.C.S., México, promediadas bajo condiciones diferentes: (A) promedio general sin ninguna exclusión; (B) promedios sin considerar los años Niño; (C) promedios considerando solo los años Niño (1972, 1975, 1982, 1986 y 1989)	48
Figura 16.- Promedios mensuales de temperatura y nubosidad de para el periodo de 1854-1974 para Socorro, Archipelago de Revillagigedo, reportados por U.S. Navy Marine Climatic North Pacific Ocean (n=120).	49
Figura 17.- Razones de Cd/Ca y Mn/Ca promedio anual de temperatura superficial del mar y razón de crecimiento esquelletal anual para una muestra de <i>Pavona gigantea</i> de Isla Socorro, Archipelago de las Revillagigedo, México.	52
Figura 18.- Razones Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y razón de crecimiento esquelletal anual para una muestra de <i>Porites panamensis</i> de Isla Socorro, Archipelago de las Revillagigedo, México.	53
Figura 19.- Comparación entre las variaciones de las razones de Cd/Ca para las especies de corales de <i>Pavona clivosa</i> , <i>Pavona gigantea</i> y <i>Porites panamensis</i> de Cabo Pulmo, B.C.S., México.	57
Figura 20.- Comparación entre las variaciones de las razones de Cd/Ca para las especies de corales de <i>Pavona gigantea</i> y <i>Porites panamensis</i> de Isla Socorro, Archipelago de las Revillagigedo, México.	58
Figura 21.- Comparación entre las variaciones de las razones de Mn/Ca para las especies de corales de <i>Pavona clivosa</i> , <i>Pavona gigantea</i> y <i>Porites panamensis</i> de Cabo Pulmo, B.C.S., México.	63

Figura 22.- Comparación entre las variaciones de las razones de Mn/Ca para las especies de corales de <i>Pavona gigantea</i> y <i>Porites panamensis</i> de Isla Socorro, Archipiélago de las Revillagigedo, México.	64
Figura 23.- Epicentros de temblores registrados desde 1600 a 1988 en las costas mexicanas del Océano Pacífico. (Tomado de Atwater y severinghaus, 1989)	65
Figura 24.- Regresión lineal de razones molares Cd/Ca contra Mn/Ca de años No Niño y de años Niño para los corales analizados de Isla Socorro: A) <i>Pavona clivosa</i> ; B) <i>Porites panamensis</i> . Y los analizados de Cabo Pulmo: C) <i>Pavona gigantea</i> ;	71
Figura 25.- Anomalías de Cd/Ca para Cabo Pulmo. Las líneas de referencia representan ± 1 desviación estándar.	75
Figura 26.- Anomalías de la razón molar Mn/Ca para Cabo Pulmo. Las líneas de referencia representan ± 1 desviación estándar.	76
Figura 27.- Razones molares de Cd/Ca para Isla Socorro comparadas contra el percentil 25 y 75%. La línea intermedia representa a la mediana (percentil 50%)	77
Figura 28.- Razones molares de Mn/Ca para Isla Socorro comparadas contra el percentil 25 y 75%. La línea intermedia representa a la mediana (percentil 50%)	78

Lista de Tablas.

Tabla I.- Intensidad y años de Eventos ENSO durante el periodo de 1963 a 1990 (Tomada de Quinn, 1992)	12
Tabla II.- Razones Cd/Ca para muestras de 60 y 240 mg de la muestra de referencia (<i>Pavona gigantea</i> de Cabo Pulmo) molidas hasta la fracción de 250-600 μm .	25
Tabla III.- Pruebas de acuerdo al Método de Mann y Whitney para conocer si existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre grupos de razones molares Cd/Ca.	67
Tabla IV.- Pruebas para conocer si existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre grupos de las razones Cd/Ca.	67

INTRODUCCION

Por vivir en aguas de poca profundidad, los corales están expuestos a los diversos cambios que en ellas se presentan. Esto da lugar a que los corales sean testigos de muchas de las variaciones climáticas y de los cambios en la oceanografía regional, convirtiéndose *per se* en importantes registros de la historia química de los océanos. Los corales almacenan esta información en sus esqueletos con una resolución temporal que varía desde estacional hasta de varios siglos, gracias a que presentan un bandeamiento anual bien definido en su esqueleto (Dodge y Vaisnys, 1980; Buddemeier y Kenzie, 1976; Buddemeier *et al.*, 1974; Moore *et al.*, 1973).

Las herramientas químicas más utilizadas para descifrar la historia paleoceanográfica y paleoclimática contenida en los esqueletos de coral las constituyen: (1) los isótopos estables de oxígeno y carbono (Carriquiry *et al.*, 1995, 1994; Carriquiry, 1994, Carriquiry *et al.*, 1988; Gagan, *et al.*, 1994; Dunbar *et al.*, 1994; Winter *et al.*, 1991) y (2) los metales traza y alcalinoterreos (McCulloch *et al.*, 1994; De Villiers *et al.*, 1994; Beck *et al.*, 1992; Shen, 1993; Linn *et al.*, 1990; Shen y Sanford, 1990).

En particular, uno de los aspectos más relevantes en lo que a geoquímica de metales en corales se refiere es que estudios recientes revelan que los cambios en la concentración de los metales traza disueltos en el agua de mar se registran en el esqueleto de carbonato de calcio. Esto se debe a que la incorporación de los metales a la red cristalina de carbonato tiene una constante de distribución (K_D) muy cercana a 1 (Shen y Sanford, 1990).

$$K_D = \frac{([Metal]/[Ca])_{Coral}}{([Metal]/[Ca])_{Agua\ de\ mar}} \quad (1)$$

En base a lo anterior se infiere que durante la formación de su esqueleto, los corales incorporan metales traza a la misma razón metal/calcio en que se presentan en el agua de mar, mostrando así su capacidad potencial de registrar la historia química del océano a través de la composición química de sus bandas de crecimiento.

La incorporación de metales traza al esqueleto de los corales se debe, en parte, a la semejanza del radio iónico de los metales traza con el del calcio. Además, la configuración electrónica del calcio ($...4S^2$) tiene similitud con la del cadmio ($...4d^{10} 5S^2$). A lo anterior hay que agregar que la estructura mineralógica del $CdCO_3$ (otavita), por ser rombohédrica, presenta un comportamiento muy similar al de la calcita (Shen y Sanford, 1990; Amiel *et al.*, 1973).

En el océano, los cambios en las razones metal/Ca se deben, en parte, a perturbaciones oceanográficas naturales de carácter estacional, tales como las surgencias y cambios en las corrientes oceánicas, o por procesos oceanográficos anómalos cuasi-periódicos como los eventos ENSO (El Fenómeno del Niño y la Oscilación del Sur). Aunque la distribución de los metales traza en el agua de mar está controlada por los diversos ciclos biogeoquímicos que operan en el océano (Libes, 1992; Chester, 1990; Yeats, 1988), su grado de involucramiento en estos ciclos es distinto para cada metal: en algunos casos los metales participan activamente como micronutrientes y en la formación del material esquelético de diversos organismos marinos; en otros, los metales participan pasivamente en procesos de adsorción en la superficie de las partículas o coprecipitando en diversas fases sólidas (Bruland, 1980). Debido a lo anterior, para poder interpretar los patrones de variabilidad de estos metales a través de la geoquímica de corales en las aguas superficiales de las costas del Pacífico Mexicano, es necesario interpretar estos cambios tanto en función de la variabilidad estacional normal en la geoquímica de estos metales, como durante años de eventos ENSO en que la geoquímica de estos es perturbada.

La distribución vertical del cadmio en el océano sigue el patrón de distribución de los nutrientes (Libes, 1992; Chester, 1990; Bruland, 1983; Boyle *et al.*, 1976): su concentración es mínima en la superficie y se incrementa con la profundidad hasta la termoclina, para permanecer posteriormente constante con la profundidad. En particular, las altas concentraciones de cadmio en el océano están fuertemente correlacionadas con las concentraciones altas de nutrientes (*i.e.*, nitratos y fosfatos: Bruland *et al.*, 1978; Boyle *et al.*, 1976; Martin *et al.*, 1976); lo anterior da como resultado que las razones

Cd/Ca sean mayores en las profundidades medias del océano (Boyle, 1988). Debido a ello, durante las épocas de surgencias, a la vez que aumentan las concentraciones de nutrientes en la superficie, aumenta la razón Cd/Ca, incrementándose su acumulación en el esqueleto de los corales al estar expuestos a estos cambios. Lo anterior y la presencia de bajas temperaturas del agua de surgencias da lugar a que exista una correlación inversa entre la temperatura superficial del océano y las razones Cd/Ca (Shen y Sanford, 1990).

La distribución vertical de manganeso en el océano, se caracteriza de manera general por un máximo en la superficie, con un mínimo subsuperficial, incrementando a un máximo que coincide cercanamente con el mínimo de oxígeno, para posteriormente decrecer con la profundidad (Klinkhammer y Bender, 1980). El máximo superficial de manganeso disuelto en la capa de mezcla se debe al aporte eólico y fluvial y, posiblemente, a la fotoreducción de los oxihidroxidos de hierro y manganeso (Landing y Bruland, 1987). El manganeso disuelto que se encuentra en forma reducida al pasar a su forma oxidada va siendo eliminado al pasar a formar parte del material particulado que es transportado hacia el fondo. Sin embargo, al llegar a la zona de mínimo oxígeno el potencial redox es lo suficientemente alto como para reducir otra vez al manganeso que vuelve a ser soluble y presentar un máximo a profundidad media (Landing y Bruland, 1987). El nivel más bajo en la concentración de Mn se encuentra en aguas profundas y es el reflejo de la continua eliminación del manganeso soluble.

La distribución horizontal del manganeso en las aguas superficiales del Pacífico se caracteriza por sus elevadas concentraciones en las costas, disminuyendo hacia mar adentro, pero vuelve a incrementar en las zonas oceánicas centrales (Martin *et al.*, 1985; Schaule y Patterson, 1981). Debido al aporte eólico de materiales a las zonas centrales del océano, las aguas oceánicas centrales escasas en Cd son enriquecidas en Mn. Por ello durante los años de condiciones ENSO en que las aguas cálidas del Pacífico Central invaden las costas del continente americano (Philander, 1983; Cane, 1983), los corales registran dicho evento en sus esqueletos mediante valores bajos de Cd/Ca, pero con altas razones de Mn/Ca (Delaney *et al.*, 1993; Shen *et al.*, 1992a,b; Shen *et al.*, 1991; Shen y Sanford, 1990; Linn *et al.*, 1990; Shen, 1988). Es importante señalar que las bajas

razones Cd/Ca en los esqueletos coralinos que caracterizan a los eventos ENSO también responden a procesos del desarrollo de una fuerte termoclina, y su subsecuente sumergimiento, eliminando el aporte de Cd subsuperficial y dando lugar al consumo de todo el Cd disponible en la superficie oceánica de ciertas regiones (Bruland, 1983).

Las aplicaciones paleoceanográficas mediante la geoquímica de corales no han dependido exclusivamente de perspectivas isotópicas o de metales traza (Cole *et al.*, 1992). Recientemente, la utilización de los metales alcalinotérreos, como el Sr y el Ba, han demostrando ser poderosas herramientas en la reconstrucción de paleotemperaturas oceánicas y de paleodescargas fluviales respectivamente. Uno de los estudios pioneros sobre la termometría del Sr en corales fue llevado a cabo por Smith *et al.* (1979), obteniendo una incertidumbre en sus mediciones de ± 2 °C. Más de una década después, concomitantemente los avances tecnológicos en la instrumentación analítica, Beck *et al.* (1992) aplicaron la técnica de espectrometría de masas por ionización térmica en muestras de coral, logrando reducir la incertidumbre de la técnica hasta ± 0.05 °C.

Es importante señalar que las señales de Cd y Mn en los corales no son indicadores inequívocos de eventos ENSO, por lo cual, la utilización de otras señales geoquímicas de manera complementaria reforzarían las evidencias de un evento de dichas características. En particular, la señal Sr/Ca podría confirmar un evento de esta naturaleza por ser un indicador de la temperatura oceánica. Por otra parte, algunos investigadores han demostrado que el Ba es un trazador sensible de las surgencias ya que este elemento, al igual que el Cd, tiene un comportamiento en el océano tipo nutriente. Y se diferencia del Cd en el intervalo de variación, para el Ba es mucho mayor. La desventaja es que requiere de ser medido en ICP-MS (Lea *et al.*, 1989). El Ba también puede tener su origen en las precipitaciones pluviales y debido a que durante los años de eventos ENSO se presentan anomalías positivas en la precipitación pluvial en las costas orientales del Pacífico (Cane, 1983), es de esperarse que las descargas fluviales, también muestren anomalías del mismo tipo. En ese sentido, las razones de Ba/Ca pueden reforzar las evidencias de eventos ENSO, ya que esta razón es sensible a las variaciones en los aportes de los ríos (Lea *et al.*, 1989).

La utilización de los corales como indicadores de las condiciones ambientales ha sido variada: desde el simple uso de las razones de crecimiento esquelético para el estudio de la variabilidad ambiental (Hudson *et al.*, 1976) hasta las realizadas por Guzmán y Jiménez (1992), quienes utilizaron distintos metales para identificar los arrecifes costeros sujetos a mayor contaminación de Costa Rica y Panamá. Del mismo modo, los corales han sido utilizados tanto para estudios de contaminación costera (Scott, 1990; Dodge y Gilbert, 1984; Dodge *et al.*, 1984) como en estudios retrospectivos orientados a identificar y cuantificar los aportes antropogénicos de Pb en zonas oceánicas remotas (Shen y Boyle, 1987).

Aunque los corales han demostrado ser indicadores fidedignos de los eventos ENSO en los mares tropicales (Shen, 1993), el presente estudio tiene la finalidad de detectar el Fenómeno del Niño en zonas subtropicales a través de las razones Cd/Ca y Mn/Ca en corales de dos localidades del Océano Pacífico Mexicano.

Anteriormente se han utilizado otras herramientas para estudiar los efectos de los eventos ENSO sobre la fertilidad oceánica en las costas de México, principalmente en el Golfo de California (GC), ya sea mediante el estudio de diatomeas en los sedimentos laminados (Baumgartner *et al.*, 1985) o mediante la estimación de pigmentos de clorofila a través de imágenes CZCS del satélite NIMBUS (Santamaría-del-Angel *et al.*, 1994). Es importante señalar que, mediante el estudio de los sedimentos laminados en el GC, se obtiene una resolución en su cronología de ± 2 años. Además, aunque se han obtenido claras evidencias de que estos depósitos registran la presencia/ausencia de los eventos ENSO en el GC, la información climática ahí preservada es más de carácter cualitativa que cuantitativa (Baumgartner *et al.*, 1989). Por otra parte, la información interanual disponible en imágenes de satélite es muy corta, lo que impide la realización de estudios con series de tiempo en el orden de los cientos de años. Con el presente estudio se pretende establecer una cronología más precisa que la obtenida con los sedimentos laminados, generar información cuantitativa acerca del fenómeno del Niño, y al mismo tiempo proporcionar la seguridad de que en un futuro se pueda trabajar con un registro

de serie de tiempo que potencialmente pueda proveernos con varios siglos de información climática y oceanográfica.

Debido a que ha sido comprobado que el Fenómeno del Niño es un evento cuyas influencias se extienden hasta las zonas subtropicales del Océano Pacífico (Simpson, 1983; McGowan, 1983; Lynn, 1983), mediante el presente estudio se pretende determinar si dicho evento puede ser detectado mediante las razones metal/calcio en las bandas de crecimiento de los corales. Además, este estudio será una base para ir en busca de registros de cientos de años que puedan servir para estudios paleoclimáticos integrales, que serán de gran utilidad para entender las variaciones climáticas globales.

OBJETIVO

Utilizar las razones Cd/Ca y Mn/Ca de las bandas anuales de crecimiento esquelético de corales, colectados en Cabo Pulmo, B.C.S. e Isla Socorro, Colima, con la finalidad de detectar la ocurrencia de eventos ENSO en estas regiones. Del mismo modo, se utilizan las razones Cd/Ca y Mn/Ca de muestras sub-anuales (estacionales) de esqueletos coralinos de Cabo Pulmo con la finalidad de detectar la variabilidad estacional en la oceanografía regional.

ANTECEDENTES

• El fenómeno del Niño.

El fenómeno de "El Niño" es un complejo fenómeno atmosférico-oceánico. Originalmente se le llamaba la "Corriente del Niño" a las corrientes que se producen en las costas del Perú en vísperas de Navidad y que los pescadores las asociaban con la buena suerte que traía el Niño Dios, porque con esa corriente se producían surgencias que generaban gran productividad y a la vez gran abundancia de peces que producía muy buena pesca. Con el avance en el conocimiento, se fueron descubriendo las causas de esa corriente. En años normales los Vientos Alisios soplan en la línea ecuatorial de Este a Oeste (de América hacia las costas asiáticas), lo cual ocasiona que las corrientes oceánicas en el ecuador sean en este mismo sentido. Lo anterior produce una acumulación de las aguas oceánicas en las costas de Asia; lo que a su vez genera que el nivel del mar se eleve en esta región durante estos eventos. Durante una época del año estos vientos disminuyen su intensidad, produciendo corrientes más débiles, lo cual a su vez provoca que el exceso de agua en las costas asiáticas vuelvan a un nivel de equilibrio, dando lugar a que las corrientes en las costas de América se vean modificadas, debido a que el exceso de agua que existía en las costas asiáticas genera una corriente en sentido contrario denominada Contra Corriente Ecuatorial (CCE).

Cuando la presión atmosférica es alta en el Océano Pacífico, tiende a ser baja en el Océano Índico (desde África hasta Australia), por lo que Walker (White, 1990) describió esta condición atmosférica como "la Oscilación del Sur", particularmente al observar que se presentaban variaciones interanuales en los cambios de la presión atmosférica. Los Vientos Alisios son la principal fuerza controladora de las variaciones climáticas de la zona intertropical del Pacífico, por lo que están sujetos a lo que pase con la llamada Oscilación del Sur.

El acoplamiento entre la atmósfera y el océano es lo que ahora conocemos como Eventos ENSO (El Niño-Southern Oscillation). Se sospecha que este fenómeno ha existido desde hace cientos de años (Dunbar *et al.*, 1994). Sin embargo, parece ser que ciertas actividades humanas, ha provocado que la intensidad de estas fuerzas naturales

varien, siendo más significativas en unos años que en otros. Además, las actividades antropogénicas han provocado que el tiempo en el cual se produce un Evento ENSO de gran magnitud sea más breve (Shen, 1993).

En la actualidad se monitorea la presión atmosférica continuamente entre los puntos de Isla de Darwin (Oc. Índico) y Tahiti (Oc. Pacífico central). A la diferencia de presión entre estos dos puntos se le ha denominado como "Índice de Oscilación del Sur" (IOS), y ha sido muy útil en la identificación del fenómeno del Niño. En la Fig. 1 se muestra el IOS, donde se puede observar que las diferencias más negativas son las que identifican a los años Niño para las costas Peruanas.

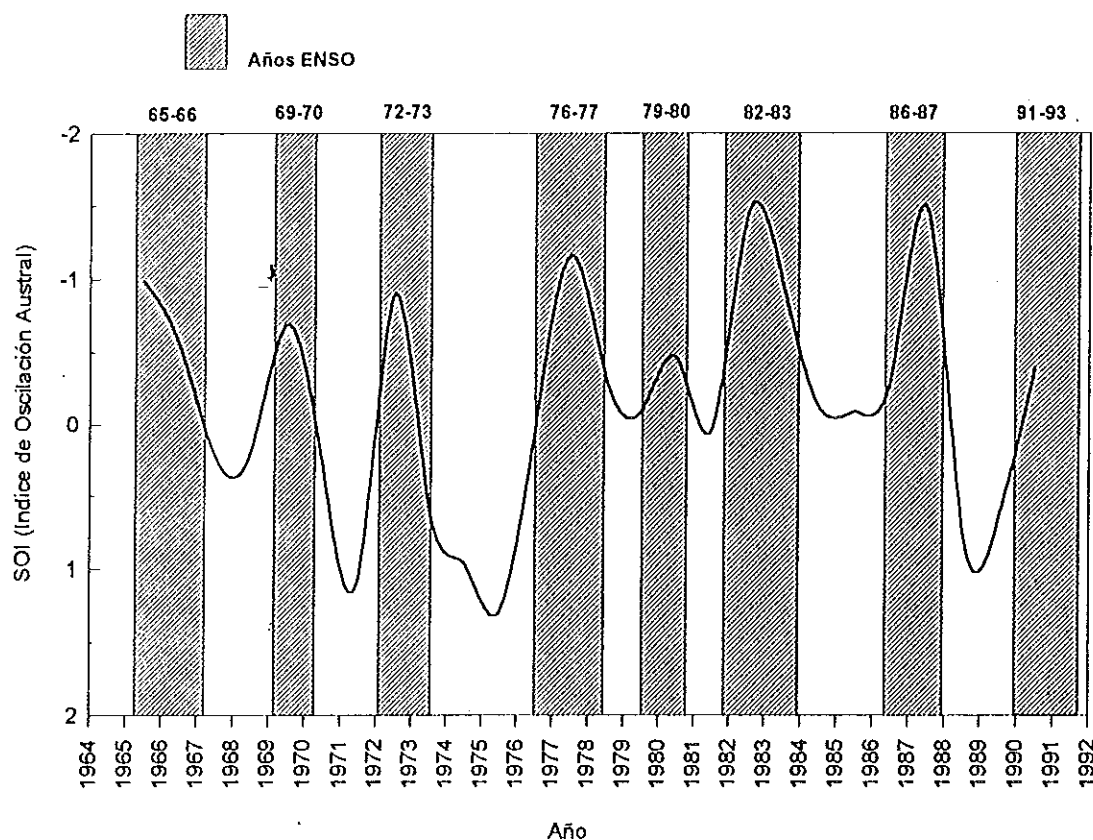


Figura 1.- Índice de Oscilación del Sur (IOS). Diferencia de la presión atmosférica entre la Isla de Darwin y Tahiti. (Tomada del boletín *Monthly Oceanographic Report* que emite la Secretaría de Comercio de los Estados Unidos de Norteamérica a través de la Administración Nacional del Océano y la Atmósfera, NOAA).

Una característica más del fenómeno del Niño, es el calentamiento anormal de las aguas superficiales en las costas americanas. Debido a que el debilitamiento de los Vientos Alisios provoca que la Corriente Ecuatorial disminuya y la CCE se incremente, esta agua llega hasta las costas americanas del Pacífico después de haber sido calentada durante su largo trayecto desde Asia. Esto hace que esta agua arrive a América con condiciones anormales en temperatura. La temperatura superficial del mar en el ecuador ha sido registrada durante varios años por diversas instituciones. Todd P. Mitchell, director del programa Ocean-Atmosphere Data Set en la Universidad de Washington, ha proporcionado las anomalías de temperatura en la zona del ecuador del Océano Pacífico entre los 6°N y 6°S de latitud y 180-90° Oeste de longitud, con las cuales se pueden identificar los Eventos ENSO, utilizando como indicador la temperatura superficial del mar. En la Fig.2 se pueden observar anomalías positivas de temperatura como índices de eventos ENSO. Aquí se observa que durante el Niño de 1982-83 se presentaron las anomalías más positivas, lo cual implica que durante esos años la temperatura superficial del mar fue la más elevada para la zona ecuatorial durante el periodo comprendido entre 1964-1991.

Un estudio de la historia de los Eventos ENSO fue el realizado por Quinn *et al.* (1987) y actualizado por Quinn *et al.* (1992). En estos trabajos se recopilaron hechos históricos y descripciones de expediciones realizadas por los colonizadores españoles, donde se describían algunas de las condiciones climáticas de las nuevas tierras, incluso travesías en barco, que sirvieron para reconocer algunos eventos ENSO que se presentaron hace más de trescientos años, y que ahora son reconocidos por sus devastadores efectos climáticos, que incluyen, fuertes lluvias en lugares donde regularmente no llueve, y fuertes sequías en lugares relativamente lluviosos. Otro caso interesante de como Quinn *et al.* (1987 y 1992) descubrieron más eventos ENSO, fue en el caso de la travesía en barco donde viajaba el Padre Gerónimo Ruiz Castillo del Puerto de Panamá a Lima, distancia que normalmente era cubierta por las naves en 6 meses, pero en esa ocasión tardaron en el trayecto solo 26 días, por lo cual Quinn *et al.* (1987) pudieron inferir que fue debido a la formación de la Corriente de Panamá, misma que solo

se produce en años Niño. Al igual que en estos casos, la historia ha servido para aumentar nuestro registro de eventos ENSO.

En la Tabla I se presentan los años Niño a los que se harán referencia en el presente estudio y que están comprendidos en el periodo de 1963 a 1989, años Niño que han sido identificados por Quinn *et al.* (1987):

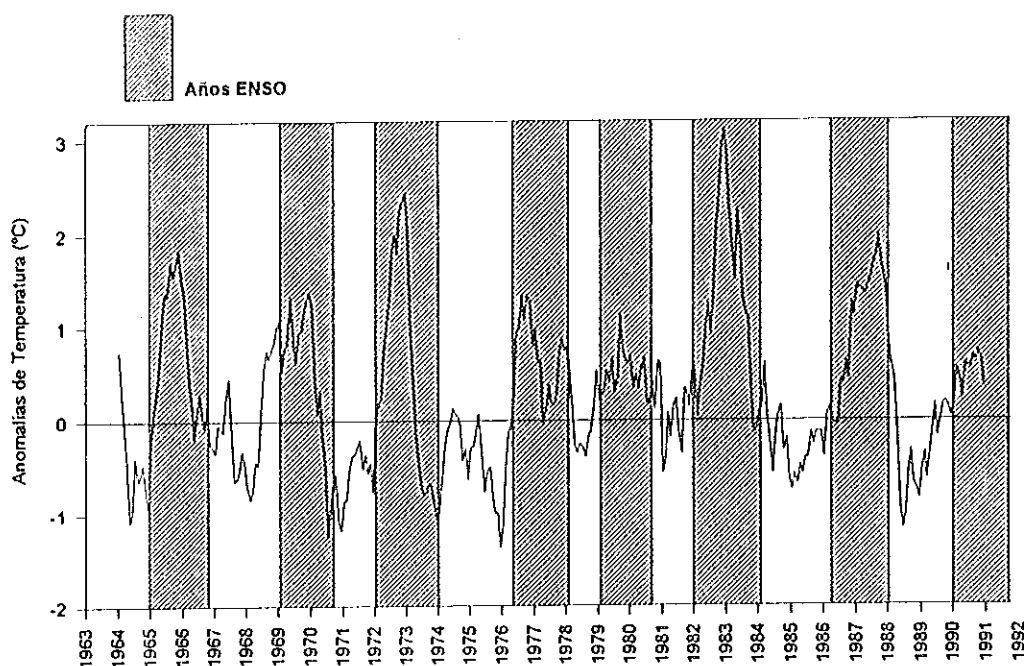


Figura 2.- Anomalías de temperatura superficial del mar en la zona del ecuador del Océano Pacífico entre los 6°N y 6°S de latitud y 180-90° Oeste. (Tomado de la base de datos del Programa Ocean-Atmosphere Data Set de la Universidad de Washington, que dirige Todd P. Mitchell, vía Internet)

Tabla 1.- Intensidad y años de Eventos ENSO durante el periodo de 1963 a 1990 (Tomada de Quinn, 1992)

AÑO	INTENSIDAD
1963-64	Debil
1965-66	Fuerte
1968.5-69	Moderado
1972-73	Fuerte
1974.5-75	Muy Debil
1976-77	Moderado
1979-80	Debil
1982-83.5	Muy Fuerte
1986.5-87	Moderado

• El fenómeno del Niño en Cabo Pulmo y en Isla Socorro

Muy poco se ha publicado sobre la identificación de eventos ENSO en las costas mexicanas. En la reconstrucción histórica de la temperatura superficial del mar, se ha acudido a los registros de temperatura de los boletines *Fisheries News* y en el *Monthly Oceanographic Report* que emite la Secretaría de Comercio de los Estados Unidos de Norteamérica a través de la Administración Nacional del Océano y la Atmósfera (NOAA). La Fig. 3 muestra que durante años Niño, la temperatura media anual de la superficie oceánica frente a Cabo Pulmo se incrementa significativamente.

De manera similar a Cabo Pulmo, la temperatura media anual de la superficie oceánica frente a Isla Socorro fue obtenida de la misma fuente. Sin embargo, al graficarla en el tiempo no se observa una buena congruencia entre los incrementos de temperatura y los años identificados como de Niño, debido a que los datos recolectados dejan mucho que desear por las formas en que son obtenidos (para mayor información consultar los

reportes del *Fisheries News* y del *Monthly Oceanographic Report* , pero aun así se puede observar en la Fig. 4 que cuando se presenta el fenómeno del Niño en la zona ecuatorial en Isla Socorro también se presentan incrementos de temperatura para los años de 1982-83 y 1986-87.

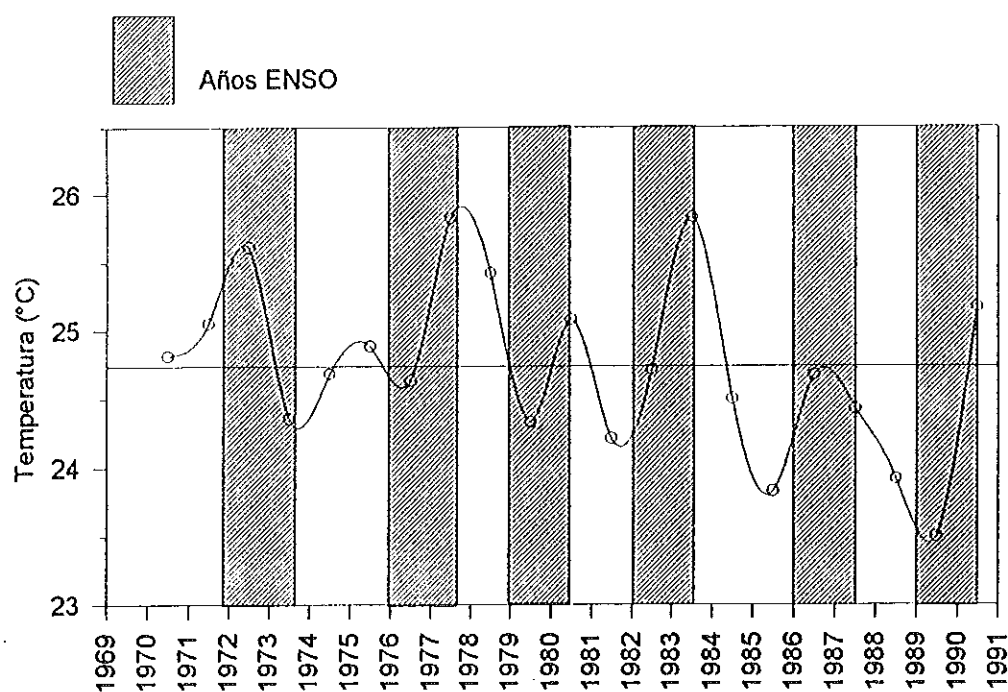


Figura 3.- Temperaturas media anual de la superficie oceánica frente a Cabo Pulmo. La línea representa a la media. (Tomadas de los boletines *Fisheries News* y en el *Monthly Oceanographic Report* que emite la Secretaría de Comercio de los Estados Unidos de Norteamérica a través de la Administración Nacional del Océano y la Atmósfera, NOAA).

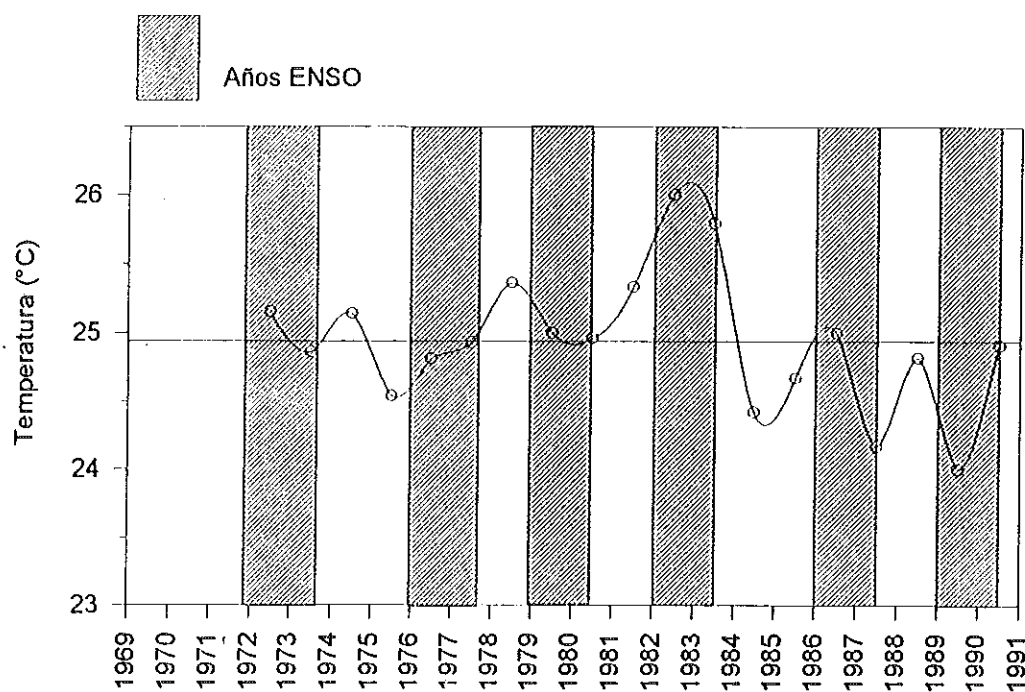


Figura 4.- Temperaturas media anual de la superficie oceánica para Isla Socorro, Archipiélago de las Revillagigedo. La línea representa la media. (Tomadas de los boletines *Fisheries News* y en el *Monthly Oceanographic Report* que emite la Secretaría de Comercio de los Estados Unidos de Norteamérica a través de la Administración Nacional del Océano y la Atmósfera, NOAA).

• **Las corrientes marinas y el niño en la zona de estudio.**

La boca del GC, área donde se localiza el arrecife de Cabo Pulmo, está influenciada por las masas de agua de la CNE, la Corriente de California (CC) y el agua del GC, mismas que controlan su característica estacional. Wyrski (1965) diferenció tres patrones de circulación típicos del Pacífico, correspondiendo con tres periodos del año:

El primero se desarrolla en Agosto-Diciembre cuando la zona de interconvergencia tropical (ZICT) se desplaza más hacia el Norte ($\approx 10^\circ\text{N}$) permitiendo el máximo desarrollo de la CCE. Aquí, la CCE transporta un mayor volumen de agua alrededor del Domo de Costa Rica. Durante este tiempo la Corriente Costera de Costa Rica (CCCR) se intensifica y extiende hasta la boca del GC, llevando consigo agua de la región ecuatorial.

En el segundo periodo (Febrero-Abril), la ZICT se desplaza hacia el Sur ($\approx 3^\circ\text{N}$) y tanto la CCE como la CCCR están prácticamente ausentes. Aquí, la CC se constituye como el sistema de circulación oceánica dominante.

En Mayo-Junio se presenta el tercer patrón típico del Pacífico Tropical Oriental. Aquí, la ZICT se desplaza hacia el Norte y permite el desarrollo de la CCE y la CCCR.

Lo encontrado por Torres-Orozco (1993) en cuanto al volumen de ASE en una cantidad intermedia entre las cantidades máximas y mínimas presentadas en otros periodos, reafirman lo dicho por Wyrski (1965) de que se desarrollan las CCE y CCCR, lo que implica que estas corrientes transportan agua con características del ASE al GC, pero no grandes volúmenes como pasa cuando se presenta el fenómeno del Niño.

Baumgartner y Christensen (1985) concluyeron que la ocurrencia de fluctuaciones no estacionales en el nivel del mar y en el clima oceanográfico interanual del GC se asocia con episodios ENSO, señalando que la principal fuente de tal variabilidad es la intensificación del giro Norecuatorial que se presenta durante tales eventos. Por esta razón Torres-Orozco (1993) propone que siendo la CCCR el límite oriental del giro Norecuatorial y la intensificación de éste durante años Niño, debe forzosamente intensificar la CCCR, tal como lo sugirieron Baumgartner y Christensen (1985), la causa para que la invasión anómala de ASE en el GC durante marzo de 1983 (un año Niño) se precisamente la intensificación de la CCCR.

• **El papel de los metales en la detección de los Eventos ENSO.**

Baumgartner y Christensen (1985), suponen que durante los Eventos ENSO, agua ecuatorial de origen oceánico es transportada por las corrientes hasta las costas mexicanas, y se introducen al GC. La forma de como esta agua llega hasta el GC según estos autores es que durante los años Niño la CCCR se intensifica. Si en años normales esta corriente transporta agua ecuatorial a las costas mexicanas (Wyrski, 1965), en años Niño transportará mayores volúmenes. En base a lo anterior, es de esperarse que la evidencia encontrada por Torres-Orozco (1993) de un mayor volumen de ASE en el GC durante el mes de Marzo de 1983 (año Niño), sea tomada como evidencia para suponer que aguas de origen oceánico deben estar manifestándose en las costas de México. Lo que implica que el agua de origen oceánico por estar escasas en Cd y ricas en Mn esto se manifieste directamente en las razones metal/calcio.

Dado que Cabo Pulmo e Islas Revillagigedo, están influenciados por el mismo sistema de circulación oceánico, se espera que el comportamiento de los metales sea muy similar en ambas localidades. La CC que durante una temporada domina en ambas zonas, coincide con los periodos de surgencias en las aguas de las costas californianas y bajacalifornianas, por lo cual durante ese periodo, el contenido de Cd debe incrementarse, y tal como dice Shen y Sanford (1990) el de Mn debe tender a bajar por el efecto de dilución de las aguas surgidas.

En los corales recolectados en Cabo Pulmo e Isla Socorro, se espera una señal similar a la encontrada por Shen *et al.* (1991) para los corales de las Islas Galápagos. Esto debido a que los corales de aquella región están influenciados por los sistemas de la Corriente Sud ecuatorial, la Corriente Subecuatorial y, estacionalmente, la Corriente de Panamá. Al presentarse un año Niño, esta última se incrementa e influencia a las Islas Galápagos con agua oceánica que transportó previamente la CCE. Dicha agua se encuentra enriquecida en Mn y empobrecida en Cd, lo cual es registrado en el esqueleto de los corales estudiados por Shen *et al.* (1991) con bajas razones de Cd/Ca y altas de Mn/Ca. A esta característica de presentarse un descenso de Cd/Ca y un incremento de Mn/Ca es a lo que durante en este trabajo se llamará relación inversa. De igual manera en

las costas mexicanas durante años Niño, la CCE intensifica a la CCCR, por lo cual es de esperar que las señales encontradas por Shen *et al.* (1991) también se puedan manifestar en los corales de Cabo Pulmo e Isla Socorro.

AREAS DE ESTUDIO

a) Cabo Pulmo

El arrecife de Cabo Pulmo está situado en los 23°25' Latitud Norte y los 109°25' Longitud Oeste, en la costa oriental del estado de Baja California Sur. Este arrecife está enclavado en la Bahía Los Frailes (Fig. 5), en donde las profundidades del agua oscilan entre 5 y 18 m. La mayor parte de la superficie arrecifal está dominada por el coral del género *Pocillopora*, que generalmente crece en zonas someras. En las zonas más profundas pueden encontrarse varias especies de corales masivos como *Porites panamensis*, *Pavona gigantea* y *Pavona clivosa*. Aunque también se han reportado otras especies como *Porites porosa*, *Tubastraea tenuilamellosa*, *Tubastraea coccinea*, *Psammocora stellata*, *Psammocora brighami* y *Madracis sp.* (Reyes-Bonilla, 1993a), que por tener ramificaciones no son apropiadas para este trabajo.

La estructura del arrecife está constituida por barras de conglomerados bien cementados que han sido realzados sobre la superficie del fondo por erosión diferencial (Carriquiry, com. pers.). La profundidad aumenta gradualmente hasta los 20 m a una distancia de 1 km de la playa, después inicia una pendiente brusca que alcanza los 500 m de profundidad a una distancia menor de 3 km de la costa.

Sobre la oceanografía del arrecife son pocos los datos disponibles, sin embargo, es conocido que en primavera existe una termoclina a una profundidad menor de 10 m (Fiedler, 1992). Durante verano, otoño e invierno la temperatura en la columna de agua comprendida de 0 a 30 m de profundidad es muy similar. En la zona costera frente al arrecife la temperatura varía entre los 19 y 30 °C durante el año (Fiedler, 1992; Squires, 1959), aunque en algunos casos pueden presentarse temperaturas más bajas por las surgencias generadas en el Cañón de Los Frailes, localizado a 2 km al sur.

Las concentraciones de nutrientes en esta zona es posible que sean las mismas que las masas de agua que caracterizan a la boca del GC, debido a que, al no existir una plataforma que separe al arrecife de las masas de agua del Golfo, éstas ejercen su influencia directa sobre el arrecife. En este estudio, por lo tanto, se hace la suposición que las condiciones ambientales en el arrecife son muy similares a las que se presentan en el

área de la boca del GC, localidad ampliamente estudiada oceanográficamente (e.g., Wyrski, 1967; Roden y Groves, 1959).

Durante el invierno las surgencias en la boca del GC se presentan en la costa Este mientras que durante el verano se presentan en la costa Oeste (Roden, 1964). Al parecer, las surgencias de invierno cubren hasta la otra costa del golfo (Santamaria-del-Angel, 1994). Mediante el estudio de imágenes de satélite Badan-Dangon *et al.* (1985) mostraron la existencia de un proceso mediante el cual se origina una pluma de agua de surgencia en la costa este del GC, la cual es llevada hacia el exterior para luego ser transportada hasta la costa oeste del Golfo. Es muy posible que estas surgencias y movimientos de agua ejerzan también su influencia en el arrecife de Cabo Pulmo.

Otros estudios han evidenciado que no sólo los efectos térmicos de las surgencias están presentes en el arrecife de Cabo Pulmo, sino que también es muy factible que el efecto térmico del Fenómeno del Niño sea importante en esta zona. Alvarez-Borrego y Schwarztlose (1979) mostraron que en el invierno de 1957 el agua superficial tropical y el agua subsuperficial subtropical se presentaron únicamente en la boca del Golfo, y que en el verano éstas llegaron a introducirse hasta la Isla Angel de la Guarda. Estos autores incluso aseguran que durante el evento del Niño de 1957 hubo mayores incursiones de la masa de agua superficial tropical y de la subsuperficial subtropical que durante 1974, un año No-Niño. Del mismo modo, Reyes-Bonilla (1993b) reportó un evento de ligero blanqueamiento de corales en esta zona durante el evento del Niño de 1987-88.

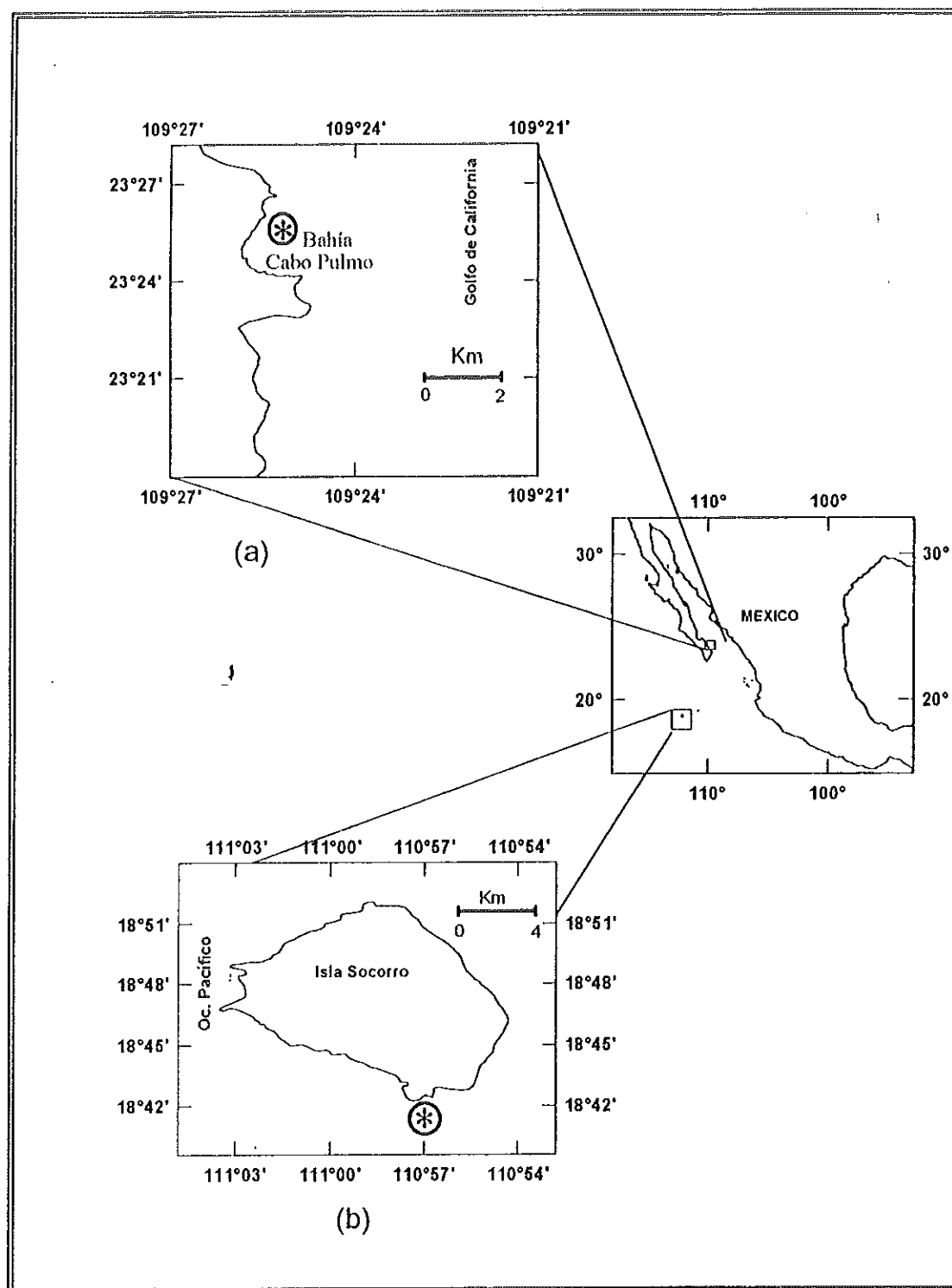


Figura 5.- Localidades de estudio: (a) Cabo Pulmo, B.C.S.; (b) Isla Socorro, Archipelago de las Revillagigedo, México. Los sitios con asterisco (*) denotan los puntos de muestreo.

Meteorología en Cabo Pulmo.

Los vientos nórdicos prevalecientes en el círculo polar Ártico son la fuerza generadora de la CC, la cual se desplaza al sur, más allá de la península de Baja California (Hickey, 1979). Debido al cambio estacional de los Vientos Alisios, los vientos predominantes a la altura de la boca del GC soplan del noroeste aproximadamente a 5 m/s, durante invierno y primavera, y del sudeste a 3 m/s durante verano y otoño. Estos vientos son generalmente responsables del transporte estacional noreste del agua del Pacífico Tropical Oriental en la vecindad del GC. De Junio a Octubre pueden aparecer fuertes tormentas locales o tempestades, denominados "chubascos", las cuales duran varios días. Los huracanes afectan también el área, especialmente en el mes de Septiembre. El cielo permanece predominantemente despejado la mayor parte del año y debido a su posición latitudinal esta área recibe una fuerte insolación (Stevenson, 1970).

Características Oceanográficas de la Región de Cabo Pulmo.

La boca del GC ha sido considerada como una región de transición en la cual interaccionan tres masas de agua principales para producir una circulación muy compleja. Las masas de agua son: (1) el agua fría de la CC, de baja salinidad ($S \leq 34.60$); (2) el agua cálida del Pacífico Tropical Oriental, de salinidad intermedia (S entre 34.65 y 34.85); y (3) el agua cálida altamente salina del GC ($S > 34.90$) que aparece intermitentemente (Spearman, 1993; Stevenson, 1970; Roden y Groves, 1959).

Wyrski (1967) define la boca del GC como una zona dominada por el agua superficial subtropical y el agua subsuperficial subtropical. El agua superficial subtropical se forma por el calentamiento y evaporación del agua superficial de la CC. El agua subsuperficial subtropical es la porción subsuperficial del agua del Pacífico Tropical Oriental referida por Roden y Groves (1959).

La circulación depende del movimiento de las tres masas de agua mencionadas anteriormente y de los vientos superficiales. La CC, presente a lo largo de la costa oeste de Baja California, se presenta desde Enero hasta Junio con un flujo meridional y paralelo

a la costa con una velocidad aproximada de 12 cm/s; en Julio y Agosto su dirección cambia hacia el noroeste y continua hasta Diciembre como una corriente débil mar afuera a ≤ 5 cm/s (Wyrski, 1965). Esto produce que el área de Cabo Pulmo esté influenciada mayormente por aguas originadas de la CC que han sido deflecionadas al Este en el ápice de la península de B.C. durante los meses de Enero a Junio (e.g. NOAA, 1970; Cromwell y Bennett, 1959).

b) Isla Socorro

La Isla Socorro pertenece al conjunto de islas denominado como el Archipiélago de las Revillagigedo. Isla Socorro está situada en su centro, en los $18^{\circ} 47' N$, $110^{\circ} 59' O$, y es la más grande de las islas, con una extensión longitudinal máxima de ~ 17 km (Fig.5). Su oceanografía está influenciada tanto por la CC como por la CNE, dependiendo de la estación del año. Al igual que en Cabo Pulmo, en las Revillagigedo también puede estar presente la CC a principios del año y desviarse en verano en dirección noroeste (Wyrski, 1965).

Las concentraciones de nutrientes en las islas son variables (Bennett y Schaefer, 1960), pero según los autores mencionan que durante el muestreo de este estudio, no presentan características de ser una zona de alta producción. Lo anterior está apoyado por sus mediciones de arrastres de zooplancton, los cuales coinciden con otros arrastres realizados por Klawe (1958). Las causas de que hayan encontrado baja productividad pueden estar asociadas a la presencia de aguas de la CNE, que se caracteriza por ser menos productiva que la CC.

METODOLOGIA.

Se puede establecer que los estudios de Shen *et al.* (1987) marcan el periodo en que los estudios de la composición geoquímica de metales en corales llegaron a ser de relevancia ambiental. Lo anterior, se debe particularmente a que estos autores fueron los primeros en realizar una serie de procedimientos exhaustivos de limpieza del esqueleto coralino previo al análisis de metales. La característica esencial de dicha metodología consiste, en su mayor parte, en diversas etapas de descontaminación de la muestra y del material de laboratorio utilizado. A partir de la publicación de la técnica por Shen y Boyle (1988) se han realizado otros estudios relevantes para la interpretación de los procesos oceanográficos en las áreas en donde los corales están presentes.

Debido a que el esqueleto coralino es altamente poroso ($\emptyset \approx 50\%$), presenta una razón superficie/volumen sumamente elevada, dando lugar, por consecuencia, a que los metales disueltos en el agua de mar que ha sido infiltrada en la red de poros del esqueleto coralino sean adsorbidos sobre la superficie esquelética, tanto en la de reciente formación como en la formada previamente varios años atrás. Consecuentemente, un análisis de la composición de metales de cualquier sección del esqueleto sin una limpieza previa no reflejaría la composición del agua en el tiempo en que el esqueleto se formó, sino el efecto acumulativo de metales adsorbidos en la superficie del coral a través del tiempo. La técnica de Shen y Boyle (1988) está diseñada para eliminar, mediante pasos sucesivos de oxidación y reducción, todos los metales adsorbidos en la superficie del coral, permitiendo así trabajar sólo con los metales asociados a la retícula cristalina del carbonato de calcio, que constituye el esqueleto coralino. En esencia, la contribución implícita de esta técnica consiste en permitirnos trabajar con los niveles de metales que estaban presentes en el agua de mar durante el tiempo de formación del esqueleto y, consecuentemente, permitirnos estudiar la variación de los niveles de estos metales en el océano a través del tiempo.

Se aplicó la metodología de Shen y Boyle (1988) con algunas modificaciones; particularmente las aplicadas por Linn (1988) para evitar la readsorción de los metales en el último paso de la limpieza final. Además, se aplicaron otras modificaciones a la técnica

original, la cual está diseñada para generar normalmente 500 μL de solución final, con el fin de obtener volúmenes finales de 4 mL. Lo anterior implicó aumentar el peso inicial de la muestra y diluir más la solución final. Dichas modificaciones obedecen fundamentalmente a la necesidad de adaptar la técnica al tipo de espectrofotómetro de absorción atómica (con horno de grafito) disponible en el IIO-UABC.

Comparación del método usando 60 mg y 240 mg de muestra.

En la metodología aplicada a las muestras de coral para la determinación de la razón metal/Ca se incrementó el peso de la muestra a 240 mg, en lugar de los 60 mg originalmente propuestos por Shen y Boyle (1988). Para comparar si existían diferencias al incrementar el tamaño de las muestras se midieron las razones Cd/Ca a varias muestras tomadas del coral usado como muestra de referencia (molido hasta 250-600 μm), que fue procesado como se describe en la sección VII de la descripción de la rutina de análisis. De esta porción se tomaron las muestras de 240 mg y fueron sometidas al proceso de limpieza final utilizando en el último paso de la limpieza final HNO_3 0.001N, para posteriormente coprecipitarlas con APDC 4% y CoCl_2 50 mM. Las muestras de 60 mg fueron limpiadas con HNO_3 0.15 N en el último paso de la limpieza final y coprecipitadas con APDC 1% y CoCl_2 2.5mM.

Los resultados de este experimento se reportan en la Tabla II. Para saber si existían diferencias entre las dos técnicas aplicadas se llevó a cabo una prueba suma de rangos de Mann y Whitney (dada la falta de normalidad de los datos) que nos muestra que no existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$). Por lo que se concluye que el incrementar tamaño de la muestra no afecta significativamente el resultado que se espera para cada banda anual.

Las modificaciones al método original como ya se dijo, se hicieron con la intención de incrementar el volumen final de las muestras y así poder medir (al menos dos veces) en el horno de grafito tanto el Cd como el Mn. Sin embargo, el uso del APDC y del CoCl_2 más concentrados se incluyó con la intención de que el precipitado tuviera

mayor consistencia y quedará bien adherido al fondo de los viales, para de esta manera poder extraer el líquido sobrenadante más fácilmente y evitar pérdidas de precipitado.

Tabla II.- Razones Cd/Ca para muestras de 60 y 240 mg de la muestra de referencia (*Pavona gigantea* de Cabo Pulmo) molidas hasta la fracción de 250-600 μm .

60 mg de Muestra, [HNO ₃] = 0.15N [APDC] = 1% [CoCl ₂] = 2.5 mM		240 mg de Muestra, [HNO ₃] = 0.001N [APDC] = 4% [CoCl ₂] = 50 mM	
nmoles Cd/mol Ca		nmoles Cd/mol Ca	
1.33		2.62	
1.96		2.92	
2.35		3.69	
2.68		4.00	
2.75		4.52	
3.05		5.96	
3.16		5.76	
3.23		6.33	
3.31		5.96	
3.56		5.22	
3.89		5.16	
4.01		5.07	
4.02		3.32	
4.27		7.40	
4.36		5.36	
4.53		3.57	
4.74		3.32	
4.75		3.34	
5.53		3.70	
7.21		4.21	
9.73		9.64	
Media	4.02	Media	4.81
Desv. Estd.	1.83	Desv. Estd.	1.68

Eficiencia del procedimiento de descontaminación de las muestras.

La técnica de Shen y Boyle (1988) contempla varios pasos a través de los cuales la matriz cristalina de carbonato de calcio del coral va siendo limpiada de las impurezas que se encuentran adheridas y adsorbidas en la superficie de los fragmentos de coral. Para determinar la eficiencia de la técnica de limpieza y descontaminación, se determinó la razón de Cd/Ca en varios pasos de la rutina de análisis. Los resultados que se observan en la Fig 6 muestran que es necesario llegar hasta el último paso de la limpieza para obtener resultados representativos de las condiciones bajo las cuales se formó el esqueleto de carbonato de calcio del coral.

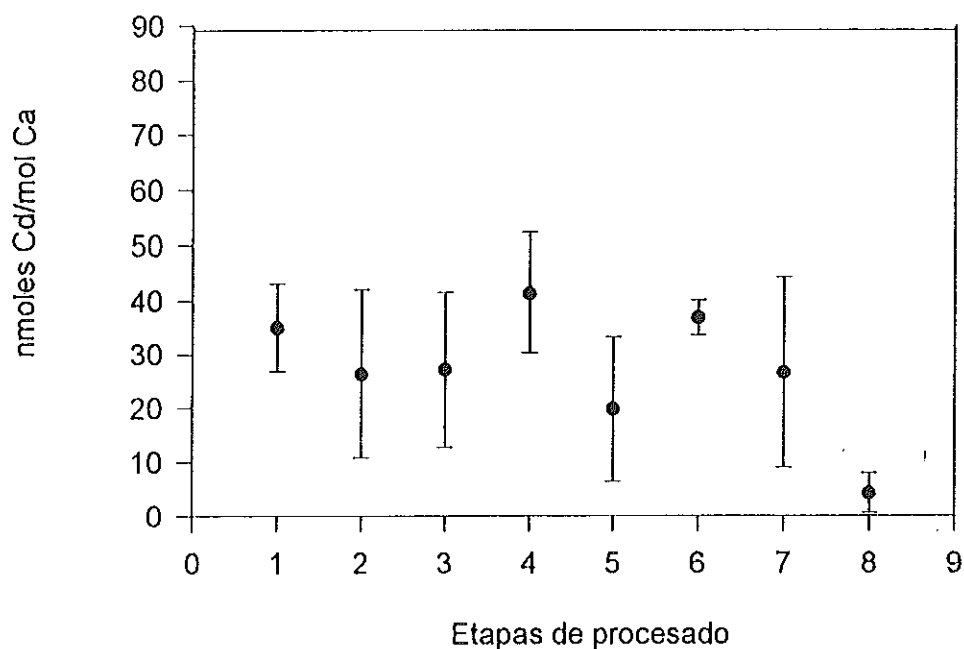


Figura 6.- Razón de Cd/Ca y barras de error estandar para muestras de referencia molidas hasta tamaños entre 3 y 5 mm y procesadas hasta el paso indicado. (1) Sin limpieza; (2) Enjuague con H_2O desionizada; (3) HNO_3 0.2 N; (4) Primer tratamiento con H_2O_2 ; (5) Segundo tratamiento con H_2O_2 ; (6) Hidrazina; (7) Tercer tratamiento con H_2O_2 ; (8) Limpieza Final con HNO_3 0.15 N.

Eficiencia del método analítico empleado.

Una colonia de *Pavona gigantea* fue seccionada en sus correspondientes bandas anuales y procesadas hasta el molido de 250-600 μm . Las muestras de cada una de las bandas fueron almacenadas en bolsas de plástico con su etiqueta correspondiente. Tres alícuotas de 240 mg fueron obtenidas de cada banda anual y procesadas hasta obtener sus razones de Cd/Ca. Posteriormente se repitió la determinación de la razón Cd/Ca de cada una de las bandas de la misma colonia de coral. En la Fig. 7 se comparan los resultados de las dos corridas de cada una de las bandas anuales de *Pavona gigantea* donde se puede observar que aunque hay diferencias en las razones obtenidas, generalmente son mínimas y el comportamiento de las razones Cd/Ca es muy similar para las dos corridas.

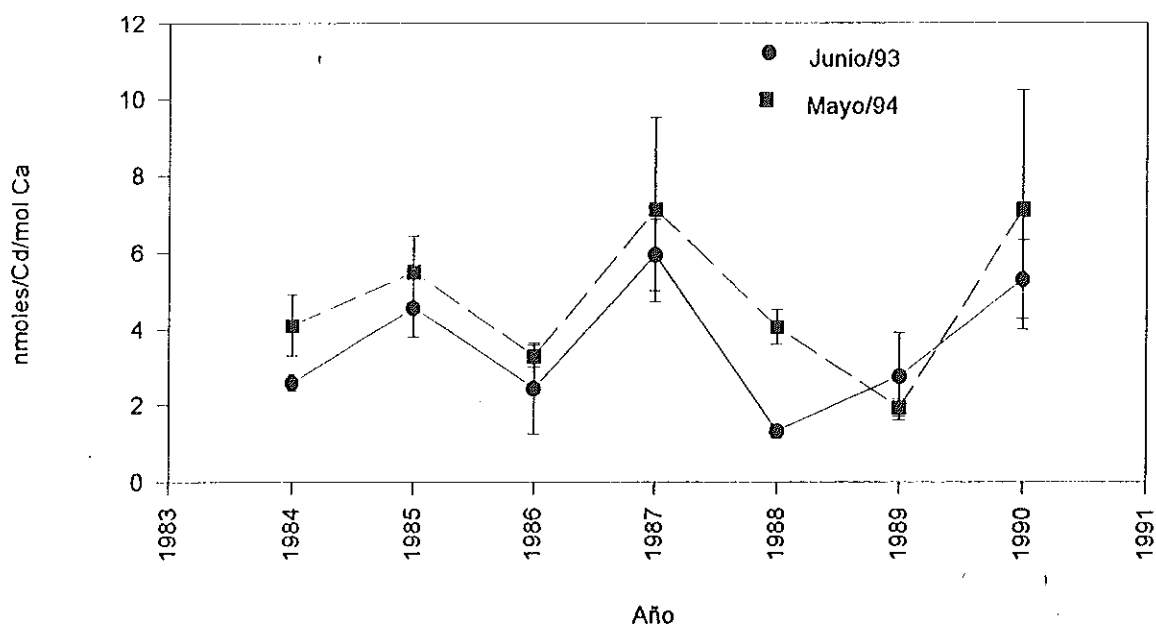


Figura 7.- Comparación de las razones de Cd/Ca con barras de error (1 desviación estándar) para una colonia de *Pavona gigantea* de Cabo Pulmo, B.C.S. realizadas en dos periodos distintos (Junio de 1993 y Mayo de 1994).

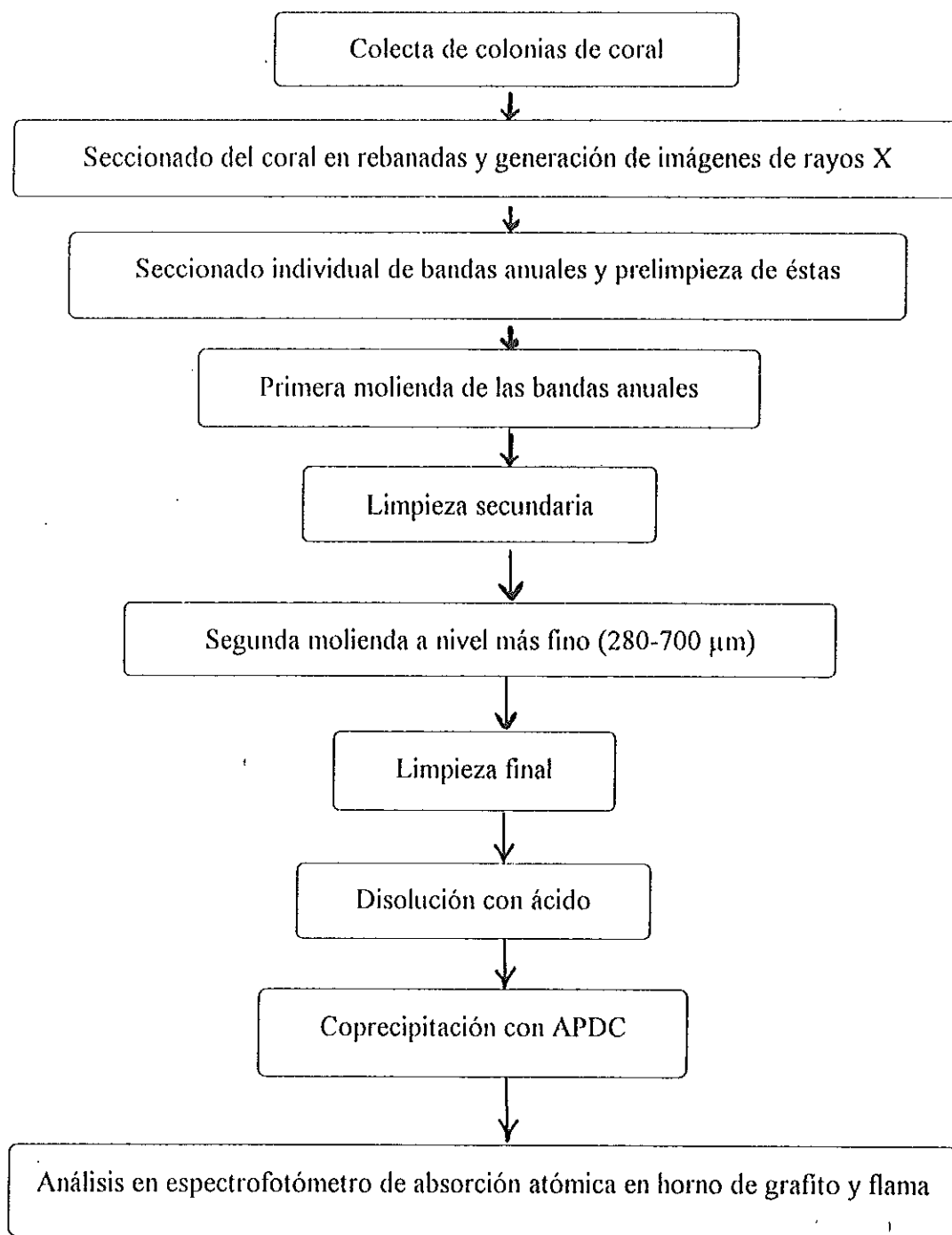
METODOLOGIA RESUMIDA

Figura 8.- Metodología resumida para la determinación de metales en esqueleto de corales.

DESCRIPCIÓN DE LA RUTINA DE ANÁLISIS:

1.- Obtención de la muestra.

La obtención de la muestra se llevó a cabo mediante un procedimiento similar al descrito por Hudson (1981) y Buddemeier (1978), que a continuación se describe.

1.- Se recolectaron por buceo autónomo varias colonias vivas de corales de *Pavona gigantea*, *Pavona clivosa* y *Porites panamensis* en Mayo de 1990 en Cabo Pulmo, B.C.S. y de *Pavona gigantea* y *Porites panamensis* en Junio de 1991 en Isla Socorro, Archipiélago de las Revillagigedo.

2.- La materia orgánica se eliminó con una solución de hipoclorito de sodio al 50% hasta obtener un blanqueado aceptable. Se cambió la solución cuantas veces fue necesario.

3.- Las colonias de coral fueron seccionadas en rebanadas de 7-10 mm de espesor. Para ésto se utilizó una cortadora Black & Decker, modelo 3935, de disco de 14 pulgadas con filo de diamante, marca MK Diamond Products Inc..

4.- Se obtuyeron imágenes de rayos X (radiografías) de cada una de las rebanadas, hechas en un aparato para diagnóstico radiológico Picker G850S. Se recomienda la película para mamografías para una mayor resolución de las bandas (Buddemeier, 1978).

5.- Se usaron las radiografías como negativos para obtener las imágenes en positivo sobre papel fotográfico blanco y negro.

6.- Las bandas de crecimiento esquelético (visibles en las fotografías) se trazaron sobre filminas de acetato transparente para obtener las plantillas de muestreo. Posteriormente, se superpusieron las plantillas de acetato transparente con las bandas "calcadas" en las rebanadas de coral correspondientes y se trazó a lápiz las bandas sobre la rebanada de coral. Los datos de crecimiento esquelético fueron medidos y promediados de tres transectos obtenidos de la misma rebanada de coral.

7.- Las bandas de crecimiento esquelético generalmente fueron de 5 a 10 cm de ancho por año, y se cortaron con una mini-sierra manual *Moto-Tool*, marca *Dremel*,

modelo 395, tipo 4, con una flecha flexible extendida *Dremel*, modelo 225 T1, a la cual se le adaptó un mini-disco cortador marca *Dremel* No. 409.

II.- Prelimpieza.

1.- Se enjuagaron las bandas de coral primero con agua desionizada en un tubo de polipropileno de 50 mL sometidas a agitación ultrasónica durante 10 minutos a temperatura ambiente.

2.- El líquido sobrenadante se desechó y se enjuagaron las bandas con agua desionizada hasta que el líquido fue totalmente translucido. Lo que se persigue con este paso es eliminar la mayor cantidad de partículas pequeñas.

3.- Las bandas se enjuagaron 2 veces con HNO_3 0.2 N con agitación ultrasónica a temperatura ambiente por 2 minutos.

4.- Se enjuagaron las bandas con agua desionizada.

5.- Para secar las muestras, éstas se transfirieron a vasos de precipitado limpios de 40 mL, en los cuales se dejaron secar sobre una plancha de calentamiento a la menor temperatura posible (generalmente menos de 40 °C).

6.- Las bandas de coral se molieron hasta obtener fragmentos menores de 5 mm, cuidando de no molerlos a tamaños menores de 3 mm.

III.- Limpieza secundaria.

1.- Las muestras molidas a tamaños menores de 5 mm (del paso anterior, II.6) se sometieron a limpieza en agua desionizada con agitación ultrasónica a temperatura ambiente, durante 10 minutos, en tubos de polipropileno limpios de 50 mL.

2.- El líquido sobrenadante se decantó y las muestras se enjuagaron con agua desionizada hasta que el líquido quedó totalmente translucido.

3.- Se agregó 1 mL de HNO_3 0.15 N a cada uno de los tubos con muestra y se sometieron a agitación ultrasónica a temperatura ambiente durante 2 minutos. La solución sobrenadante fue desechada.

4.- Las muestras se pasaron a limpiar en una mezcla al 50% de H_2O_2 al 30% y NaOH 0.2N para hidrolizar y oxidar los residuos de materia orgánica. El volumen

utilizado fue el suficiente como para cubrir todos los fragmentos esqueléticos con la solución. Las muestras con la solución mencionada se colocaron en un baño maría a 60°C por 5 minutos y se alternaron otros 5 minutos en un baño maría a 60°C con agitación ultrasónica, hasta acumular 50 minutos. En caso de utilizarse un baño maría con agitación ultrasónica incluido, lo anterior solo se reduce a encender (y apagar) cada 5 minutos la agitación ultrasónica.

5.- El líquido sobrenadante se decantó y las muestras fueron enjuagadas con agua desionizada hasta que el líquido quedó totalmente translúcido.

6.- Se agregó 1 mL de HNO_3 0.15 N para limpiar las muestras con agitación ultrasónica a temperatura ambiente durante 2 minutos.

7.- Esta secuencia se repitió para aquellas muestras que no estaban totalmente decoloradas. Lo anterior se logra percibir por el color completamente blanco de los fragmentos de coral.

8.- Las muestras fueron transferidas a vasos de precipitado limpios de 40 mL para secarlas, los cuales se dejaron secar sobre una plancha de calentamiento a la menor temperatura posible (generalmente no mayor de 40 °C).

9.- En un mortero de ágata se molieron las muestras hasta obtener granos entre 250 y 600 μm . El intervalo de tamaños deseado se consiguió mediante un tamizado con un juego de tamices de polipropileno, previamente descontaminados.

10.- Las muestras se almacenaron en pequeñas bolsas de polietileno nuevas (no fueron sometidas a ultralimpieza), con su correspondiente etiqueta.

IV.- Limpieza final.

1.- Se pesaron 240 mg de muestra de coral molido (250-600 μm).

2.- Las muestras se sometieron a una limpieza con agua desionizada con agitación ultrasónica, por 10 minutos a temperatura ambiente. El líquido se desechó. Y se enjuagaron con agua desionizada hasta que el líquido quedara totalmente transparente. Lo que se persigue es eliminar las partículas menores de 250 μm que aún permanecen hasta este paso de la descontaminación de las muestras.

3.- Las muestras se sometieron a una limpieza en HNO_3 0.15N por 2 minutos con agitación ultrasónica a temperatura ambiente. El líquido se desechó y este paso se volvió a repetir para luego volver al paso anterior (IV.2).

4.- Las muestras se pasaron a limpiar en una mezcla al 50% de H_2O_2 al 30 % y NaOH 0.2N colocándolas en un baño maría a 60°C por 5 minutos y alternando otros 5 minutos en un baño maría a 60°C con agitación ultrasónica, hasta acumular 50 minutos.

5.- Las muestras se enjuagaron 2 o más veces con agua desionizada, hasta eliminar las burbujas jabonosas que se forman durante el paso anterior.

6.- Las muestras se sometieron a una mezcla reductora para eliminar cualquier impureza de óxido. Dicha mezcla consiste en 1 parte de Hidrazina, 6 partes de NH_4OH concentrado y 3 partes de una solución de ácido cítrico 0.3 M en NH_4OH 7 N. Los viales con las muestras asegurados en una gradilla fueron sometidos a un baño maría a 60°C por 5 minutos, alternando 5 minutos en un baño maría a 60°C con agitación ultrasónica hasta acumular 60 minutos. La solución se desechó al final del proceso y las muestras se enjuagaron 2 veces con agua desionizada.

7.- Las muestras se sometieron a dos limpiezas en HNO_3 0.15N por 2 minutos con agitación ultrasónica a temperatura ambiente. La solución se desechó. Para concluir este paso, las muestras se enjuagaron por 10 minutos en agua desionizada con agitación ultrasónica a temperatura ambiente. La solución también fue desechada.

8.- A las muestras se les agregó una mezcla al 50% de H_2O_2 al 30 % y NaOH 0.2N; se colocaron en un baño maría a 60°C por 5 minutos, alternandose otros 5 minutos en un baño maría a 60°C con agitación ultrasónica hasta acumular 50 minutos.

9.- Posteriormente se enjuagaron las muestras con agua desionizada 2 o más veces hasta eliminar la solución jabonosa.

10.- A partir de este paso las muestras fueron tratadas en condiciones de ultralimpieza. Se enjuagaron 3 veces con HNO_3 0.001 N con agitación ultrasónica a temperatura ambiente, por exactamente 2 minutos para evitar la readsorción de los metales por efecto del aumento del pH.

11.- Las muestras fueron transferidas a otros tubos previamente ultralimpios donde se puede llevar a cabo la coprecipitación, que involucra centrifugar a altas velocidades. Se aplicaron 3 limpiezas con HNO_3 0.001 N por 2 minutos con agitación ultrasónica a temperatura ambiente.

12.- Las muestras se enjuagaron con agua desionizada para eliminar el ácido y se decantó todo el líquido posible para reducir el tiempo que tardan en secarse completamente. Las muestras en los tubos se pusieron a secar en un desecador con anhidrita cubierta con una tela para evitar la emisión de partículas que pudieran contaminar las muestras.

V.- Coprecipitación.

1.- Las muestras se disolvieron en 3 mL de una solución de HNO_3 2N para obtener una concentración de calcio de aproximadamente 1 M.

2.- Se obtuvieron dos alícuotas de 40 μL y se diluyeron en 10,000 veces (tal como se describe en la sección VIII) para la determinación de Ca. La medición de Ca será utilizada durante este estudio para obtener la razón metal/Ca.

3.- A las muestras de coral disuelto se les agregaron 600 μL de una solución buffer de acetato de amonio 3N, 600 μL de CoCl_2 50 mM y 600 μL de APDC 4%. Se agitaron manualmente un minuto y se dejaron reposar por 1 hora para que precipitaran los metales. Los metales como el Pb, Cd, Mn, V y Zn coprecipitan cuantitativamente a un pH entre 3 y 6. A pH menores de 2, las pérdidas empiezan a ser significativas, porque los iones H^+ empiezan a competir con los metales por los sitios activos de los ligandos en las moléculas de APDC (Shen y Boyle, 1988). El pH al que las muestras fueron precipitadas fue entre 4.5 - 5.0.

4.- Después de una hora las muestras se volvieron a agitar manualmente por un minuto para homogenizar el precipitado. El precipitado fue recuperado por centrifugación a 11500 r.p.m. durante 5 minutos. El sobrenadante fue eliminado con un sifón ultralimpio.

5.- El coprecipitado se disgregó con 2 mL de agua desionizada para remover el Ca residual.

6.- La muestra del coprecipitado se volvió a centrifugar a 11500 r.p.m. durante 5 minutos. El sobrenadante se eliminó con un sifón ultralimpio.

7.- Las muestras dentro de cada tubo de centrifuga fueron puestas a secar en el desecador.

8.- Finalmente, el coprecipitado se digirió con 40 μ L de HNO_3 16 N.

9.- Después de 20 minutos, las muestras se diluyeron con HNO_3 al 1 % hasta un volumen de 4 mL. Las muestras obtenidas fueron transferidas de los tubos de centrifuga a viales ultralimpios para su almacenamiento y posterior análisis.

VI.- Análisis en el espectrofotómetro de absorción atómica.

Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica *Thermo Jarrel Ash, modelo Smith-Hieftje 12*, equipado con un Horno de Grafito *Thermo Jarrel Ash CTF-188*.

El calcio se midió en emisión atómica de flama usando una mezcla de óxido nitroso-acetileno. Para las mediciones cadmio y manganeso se utilizó el horno de grafito utilizando argón como gas acarredor.

VII.- Tratamiento para el estandar de referencia.

El tratamiento para el estandar de referencia fue esencialmente el mismo que el usado para las muestras de coral bajo estudio. El objetivo aquí era estimar: (1) la razón Cd/Ca; (2) el porcentaje de recuperación en la coprecipitación de los metales; y (3) determinar si existen diferencias en las corridas de muestras reales, partiendo en cada corrida de alícuotas del mismo coral molido hasta la fracción de 250-600 μm . A continuación se presenta la estrategia seguida:

1.- Se seleccionó una muestra de coral con un peso de aproximadamente 1 kg.

2.- La muestra se molió en un mortero de porcelana, hasta obtener fragmentos de 5-7 mm de tamaño.

3.- Utilizando tubos de polipropileno de 50 mL, se colocaron 5 g de la muestra de coral molido en cada uno de ellos.

4.- Se aplicaron las mismas etapas de limpieza de las muestras de coral descritas anteriormente en las secciones II y III.

5.- Se recolectó el contenido de todos los tubos en un solo recipiente y se homogenizó todo el material ya molido hasta la fracción de 250-600 μm .

6.- Utilizando 30 tubos de polipropileno de 50 mL se pesó en c/u 5 g del homogenizado de coral molido hasta la fracción de 250-600 μm y se les sometió al tratamiento de limpieza final (sección IV). Posteriormente el material coralino se disolvió con 62.5 mL de HNO_3 2N. De cada uno de los tubos se obtuvieron 3 mL de la disolución por duplicado y fueron coprecipitados para estimar las concentraciones de Cd, con esto se pretendía era conocer la variabilidad de las razones de Cd/Ca obtenidas del coral usado como estandar de referencia molido hasta la fracción de 250-600 μm . Estas razones también fueron utilizadas para conocer la reproducibilidad de los datos a partir de la misma muestra y para comparar la técnica utilizando 60 y 240 mg de muestra. Las razones de Cd/Ca obtenidas de 21 de estas razones se presentan en la Tabla II. El número de 21 muestras fue porque durante los análisis de las muestras con 60 mg solo 21 de ellas fue posible coprecipitar, manteniendo el número de 21 muestras de 240 mg aleatoriamente escogidas, para mantener la misma cantidad de muestras y aplicar una prueba de suma de rangos de Mann y Whitney, que requiere igual número de datos, ya que los datos no aprobaron la prueba de normalidad, por lo cual no fue posible aplicar una prueba t.

7.- La solución restante de cada uno de los tubos, fue recolectada en un solo recipiente para homogenizar la solución y ésta se mantuvo como solución estándar de referencia. De esta solución se obtuvieron alícuotas de 3 mL, las cuales fueron coprecipitadas. La concentración de Cd de esta solución fue de 0.921 ± 0.17 ng/ml ($n=20$). Por cada corrida, en la etapa de coprecipitación, se coprecipitaban muestras por triplicado de la solución homogenizada de coral de estándar de referencia, con la cual se determinó el porcentaje de recuperación de cada una de las corridas. Este porcentaje de

recuperación fue utilizado en la corrección de los datos, dando un promedio para todas las corridas de 89.3 ± 1.7 (n=8).

8.- Por separado se preparó otro estándar de referencia artificial con concentraciones de 1 ng/mL, 5 ng/mL y 10 ng/mL de Cd y Mn, utilizando una matriz igualada con una solución de CaCO_3 purificada en Chelex-100. Se agregó NH_4OH 5N a los estándares para que el pH fuera igual al de las muestras de coral. Los porcentajes de recuperación obtenidos por este método estuvieron por debajo del 70 %. Para obtener el porcentaje de recuperación y debido a que los estándares artificiales no dieron resultado, se decidió utilizar la solución homogenizada del estándar de referencia obtenida en el paso 7 de esta misma sección. A tubos con 3 mL de esta solución se les agregaron 40 μL de una solución con una concentración de 76 ng/mL de Cd y Mn. La adición de estos metales a la solución del estándar de referencia produce que la concentración aumente 1 ng/mL. Como la concentración de la solución homogenizada del coral de referencia fue obtenida en el paso 7 de esta sección, fue posible establecer el porcentaje de recuperación del metal agregado a la solución coralina del estándar de referencia en la coprecipitación. El promedio calculado para un juego de 16 tubos fue de 91.4 ± 2.1 %.

VIII.- Tratamiento de las muestras de calcio.

Dilución de las muestras de calcio:

1.- La alícuota de 40 μL obtenida del paso 2, sección V (Coprecipitación) para la determinación de calcio, fue llevada hasta un volumen de 50 mL y agitada para homogenizar la muestra.

2.- Se tomaron 10 mL de la solución diluida (del paso anterior) y se llevaron a 60 mL, para obtener una concentración de calcio entre 1 y 3 $\mu\text{g/mL}$.

3.- Las muestras de Ca diluidas de los dos pasos anteriores, fueron analizadas con el espectrofotómetro de absorción atómica en una solución de La_2O_3 0.03%. Para lo anterior, primero se preparó una solución de La_2O_3 1.8 %, disolviendo 9 grs de La_2O_3 en 2.9 mL de HNO_3 concentrado y 85 mL de HCl concentrado y fueron aforados a 500 mL con agua desionizada. Se agregó 1 mL de la solución de La_2O_3 1.8 % a las muestras de

Ca (de 60 mL), para obtener una concentración de La_2O_3 0.03 % antes de ser llevadas al espectrofotómetro. Los estandares para la curva de calibración también fueron preparados con una solución de La_2O_3 0.03%.

RESULTADOS.

Cabo Pulmo.

Formación de la banda oscura

Los corales desarrollan durante una época del año una banda más densa, la cual hace posible diferenciar el crecimiento de un año con el siguiente. El inicio de la formación de esa banda anual se toma como referencia para asignar el año que le corresponde. Generalmente el inicio de la formación de esa banda, va asociado a condiciones ambientales menos adecuadas para el crecimiento del coral. En algunos casos puede ser la fotoinhibición, en otros la temperatura superficial del mar, o la combinación de ambos u otros factores ambientales (Wellington y Glynn, 1983). En el caso de los corales que se colectaron en Cabo Pulmo, fueron muestreados a mediados de Mayo de 1990. La especie de *Pavona gigantea* desarrolló en promedio 10.4 mm al año, lo que equivale a 0.9 mm por mes. Si la última banda de crecimiento tuvo en promedio 6.0 mm, nos indica que el inicio de la banda oscura ocurre aproximadamente 7 meses antes de la fecha de muestreo. Lo anterior nos indica que el inicio de la banda oscura es a mediados de Octubre. Esto podría deberse a que en esta época se inicia el descenso de la temperatura superficial del mar, tal como se puede observar en la Fig. 9. Al parecer la nubosidad también está ejerciendo cierta influencia (ver Fig. 9), pero el repentino incremento de Febrero da idea que esa influencia es parcial.

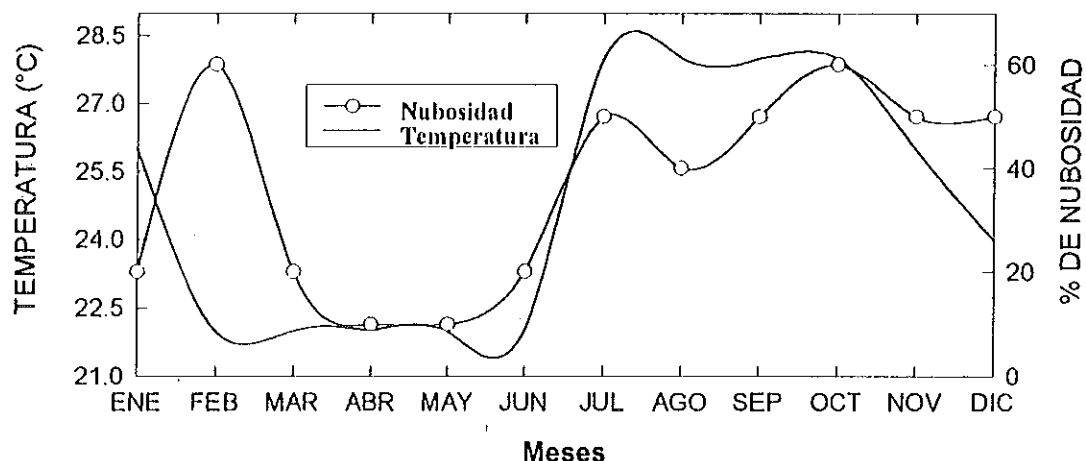


Figura 9.- Promedios mensuales de temperatura y nubosidad para el periodo de 1854-1974 para Cabo Pulmo, B.C.S. reportados por U.S. Navy Marine Climatic North Pacific Ocean (n=120).

Se analizaron muestras de coral de tres especies para obtener las razones metal/calcio anuales para Cabo Pulmo y se determinó la razón de crecimiento esquelético. La presentación de resultados de crecimiento esquelético y los datos de temperatura, junto con las razones metal/calcio, se hace con la finalidad de hacer más obvios los eventos ENSO y sus características geoquímicas en el esqueleto del coral.

Los datos de temperatura fueron obtenidos de los boletines de información *Fisheries News* y el *Monthly Oceanographic Report* que emite la Secretaría de Comercio de los Estados Unidos de Norteamérica a través de la Administración Nacional del Océano y la Atmósfera, NOAA.

Los años Niño identificados por Quinn *et al.* (1987) fueron sombreados en las figuras para usarlos de referencia. La Figura 10 muestra los resultados obtenidos para *Pavona gigantea* de Cabo Pulmo. En esta gráfica se puede observar que las relaciones inversas entre las razones Mn/Ca y Cd/Ca se presentan en todos los periodos identificados de Eventos ENSO para el periodo que presenta esta colonia.

Una colonia de la especie de *Pavona clivosa* de Cabo Pulmo fue analizada (Fig 11). Esta presenta relaciones inversas entre Mn/Ca y Cd/Ca durante los años Niño de 1968-1969, 1972-73, 1982-83 y 1986-87. Si bien las razones metal/calcio no se presentan con descensos de Cd/Ca e incrementos en Mn/Ca para los niños de 1976-77 y 1979-80, serán consideradas relaciones inversas cuando por presentar bajas razones de Cd/Ca y altas de Mn/Ca.

Las razones metal/calcio para la colonia de *Porites panamensis* de Cabo Pulmo mostrada en la Fig. 12, presenta relaciones inversas entre Mn/Ca y Cd/Ca durante los Niños de 1972-73, 1976-77, 1982-83 y 1986-87. Para el Niño de 1979-80 el incremento en Mn/Ca y la valor bajo de Cd/Ca puede ser considerado como una relación inversa. Lo cual no puede ser considerado para el año de 1968-69, porque se presentan bajos valores en ambas razones.

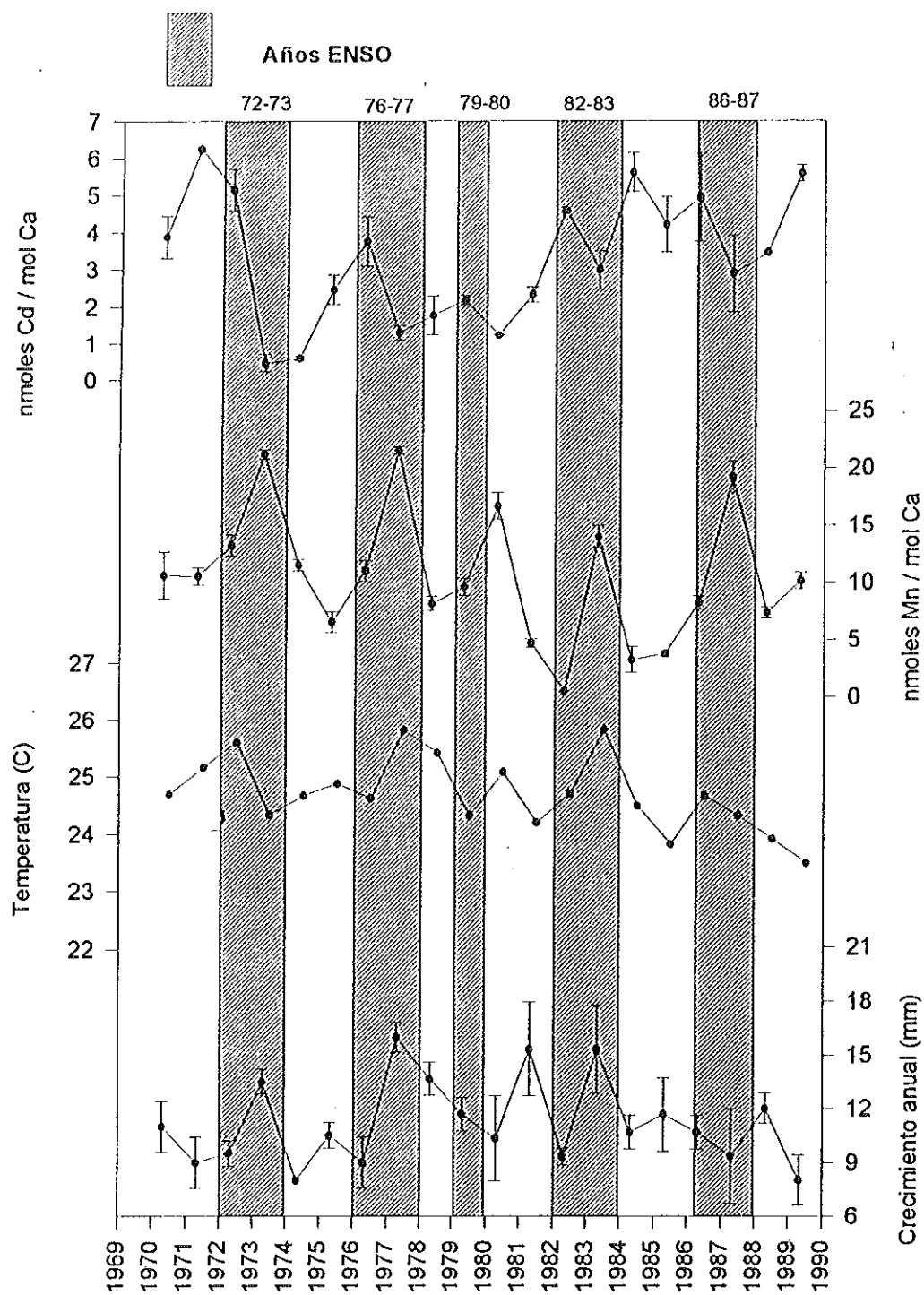


Figura 10.- Razones Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y razón de crecimiento esquelético anual para una muestra de *Pavona gigantea* de Cabo Pulmo, B.C.S., México. (Las barras representan $\pm$ desviación estándar, con $n=3$)

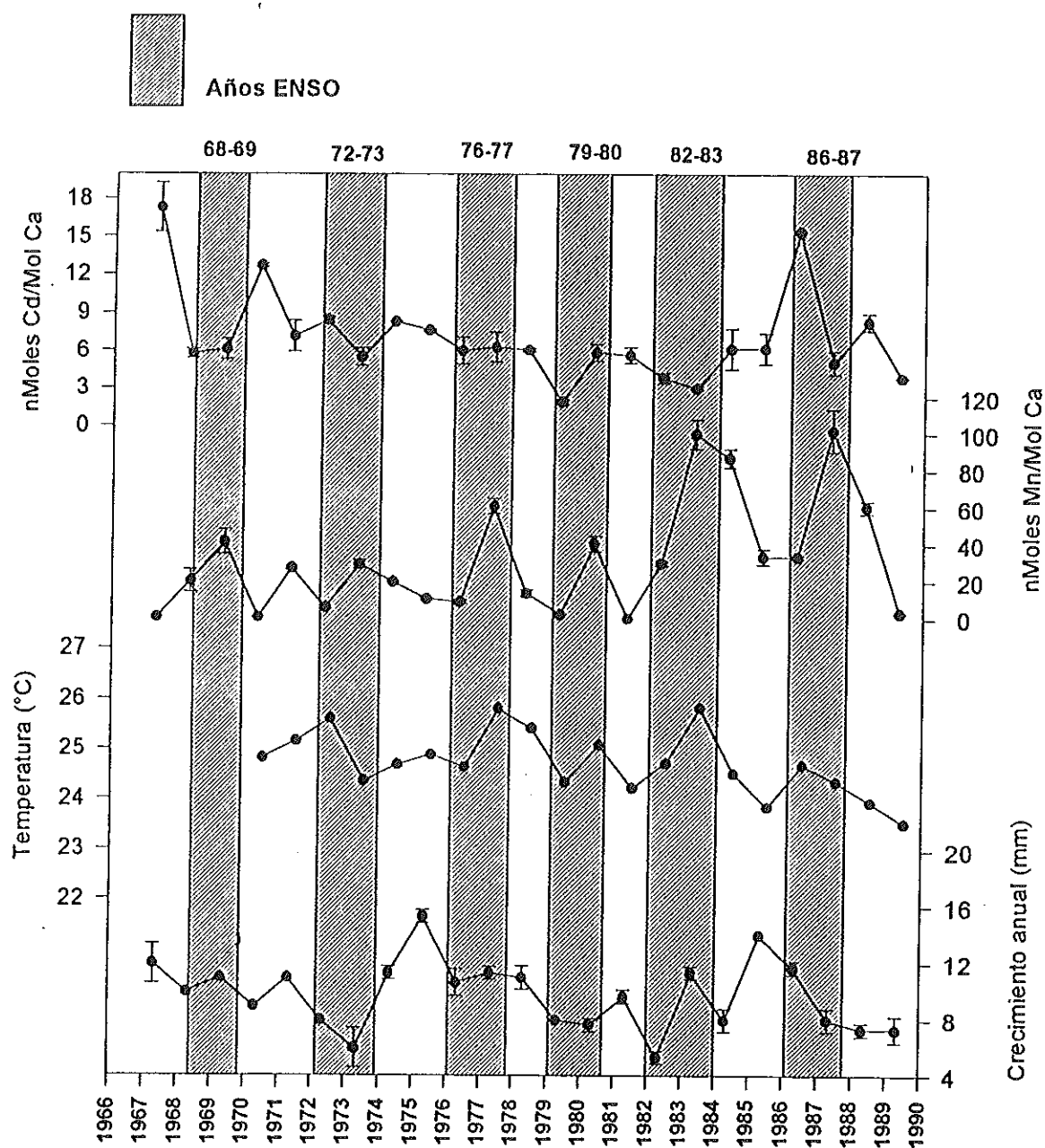


Figura 11.- Razones de Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y razón de crecimiento esquelético anual para una muestra de *Pavona clivosa* de Cabo Pulmo, B.C.S. (Las barras representan ± 1 desviación estándar, con $n=3$)

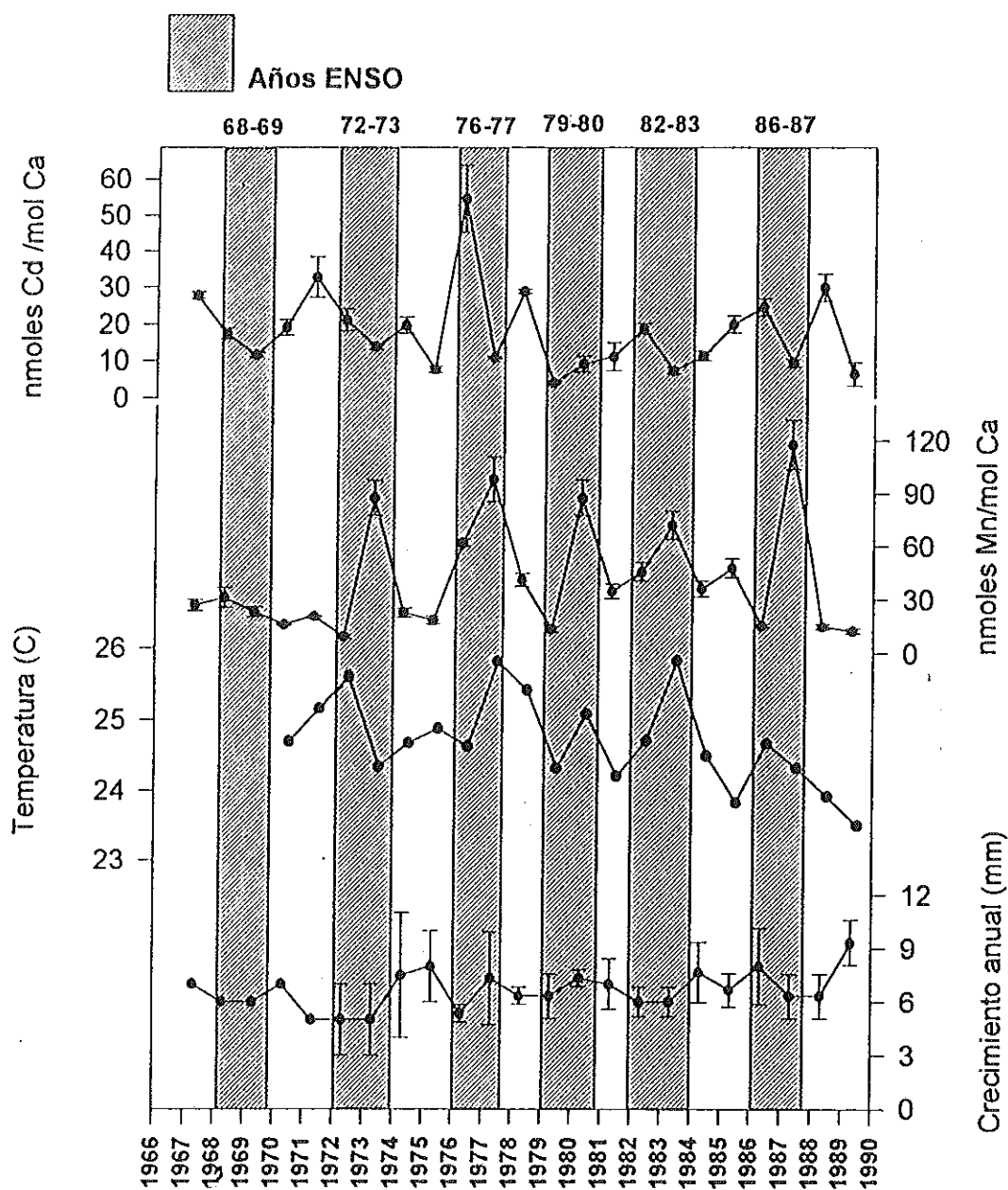


Figura 12.- Razones Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y crecimiento esquelético anual para una muestra de *Porites panamensis* de Cabo Pulmo, B.C.S.. (Las barras representan $\pm$ desviación estándar, con $n=3$)

Un aspecto importante de resaltar de las razones de Cd/Ca en los corales de Cabo Pulmo, es que la especie de *Porites panamensis* presentó las razones más elevadas. Las razones promedio ± 1 desviación estándar de Cd/Ca para *Porites panamensis* es 18.2 ± 11.2 , para *Pavona clivosa* es 7.38 ± 3.87 y para *Pavona gigantea* 2.94 ± 2.20 .

Estacionalidad en Cabo Pulmo.

De acuerdo a los resultados de estacionalidad, las razones Mn/Ca resultaron más útiles para detectar a los años Niño en Cabo Pulmo. Al analizar una muestra de *Pavona gigantea* en sus bandas sub-anales, es decir, las bandas anuales seccionadas en cuartos de año (cuando el ancho de banda lo permitió), fue posible detectar que las razones Mn/Ca repentinamente se incrementan para posteriormente bajar (Fig.13). No se mantienen altas por periodos prolongados, aunque para los años Niño de 1972-73 y 1976-77, el nivel permanece elevado durante todo un año. En cambio las razones Cd/Ca se mantienen generalmente bajas, aunque luego se presentan ligeros incrementos. En esta colonia se puede apreciar que altas razones de Mn/Ca coinciden con los Niños de 1972-73, 1976-77, 1979-80, 1982-83, 1986-87 y 1989-90, aunque un valor elevado de Mn/Ca no coincide con un año Niño, pero es un valor dentro del periodo que se contempla de 1972-1990, comparado contra 7 valores que si coinciden, por lo cual se puede decir que el manganeso presenta un comportamiento más parecido a lo que se espera que pase durante un año Niño y por ello se dice que es más útil en la identificación del Niño en esta figura, porque cadmio no presenta comportamiento esperado para el año Niño.

La formación de la banda oscura para los corales de la especie *Pavona gigantea* inicia a mediados de Octubre. El factor asociado a su formación es el descenso de la temperatura superficial del mar (ver Fig 9). Al seccionar las bandas anuales en 4 partes, se intentó obtener razones metal/calcio estacionales. Sin embargo, para la especie de coral utilizada, el año muestreado representa de Octubre a Octubre, con lo cual la estacionalidad obtenida en las razones metal/Ca no representa las estaciones del año. En realidad, los periodos de tiempo representados por los cuartos de banda son:

0.00-0.25	De mediados de Octubre a mediados de Enero (NDE).
0.25-0.50	De mediados de Enero a mediados de Abril. (FMA)
0.50-0.75	De mediados de Abril a mediados de Julio (MJJ).
0.75-1.00	De mediados de Julio a mediados de Octubre (ASO).

Si bien es cierto que los corales no crecen constantemente en la misma razón de crecimiento esquelético a lo largo de todo el año, se supondrá para este trabajo que el crecimiento es homogéneo a lo largo de todo el año.

En un intento de buscar alguna relación del comportamiento de las razones metal/calcio con la oceanografía de la región donde se ubica el arrecife de Cabo Pulmo, se obtuvieron los promedios de las razones de Cd/Ca de cada uno de los cuartos de banda anual, lo que se presenta en la Fig. 14. El comportamiento de las razones considerando a todos los datos en el periodo de años que abarca la colonia se muestra en la Fig. 14A. Las razones que solo contemplan a los años que no se presentó el fenómeno del Niño fue graficado en la Fig. 14B y el que solo contempla a las razones de años Niño en la Fig. 14C. En la Fig. 14A se puede observar que las máximas razones de Cd/Ca se alcanzan durante MJJ, que es el tercer cuarto de banda (de mediados de Abril a mediados de Julio), lo cual coincide con la existencia de surgencias en verano en la costa oeste de la boca del GC, de acuerdo con lo descrito por Roden (1964).

La relación de las surgencias con los incrementos en las concentraciones de Cd disuelto en el océano ha sido demostrada por Boyle *et al.* (1976). Lo anterior sugeriría que, asociado a los eventos de surgencias en el área de la boca del GC, se presentan incrementos en los niveles de Cd disuelto en Cabo Pulmo durante el verano. Aunque el verano comprende del 21 de Junio al 20 de Septiembre, el tercer cuarto de banda MJJ presenta un traslape de casi un mes, lo cual significa que hay coincidencia con lo establecido por Roden (1964).

Si para el cálculo de la variación estacional se excluyen datos de Cd/Ca para años Niño (Fig. 14B), las razones Cd/Ca presentan un patrón de variación similar al que se presenta para cuando se consideran todos los datos, pero su intervalo de variación se

incrementa seis veces; lo cual sugiere la posibilidad que los ENSO atenuen el índice de surgencias.

Al restringir las razones Cd/Ca a años Niño exclusivamente (Fig. 14C), la variación estacional del Cd/Ca es totalmente inversa a la variación presente en condiciones normales.

El comportamiento de los promedios de las razones Mn/Ca de las secciones de banda anual sin excluir a los años Niño, se presenta en la Fig. 15A. Aquí se observa que las razones Mn/Ca se mantienen en su máximo durante la mitad del año, que equivale al tercer y cuarto cuarto de banda, es decir desde mediados de Abril hasta mediados de Octubre. Cuando se eliminan los años Niño se presenta un incremento en el cuarto cuarto (ASO). Además, los incrementos de Mn/Ca para la serie completa (Fig. 15A) y para años normales (Fig. 15B) son hasta 12 nmoles de Mn/mol Ca. En cambio, para cuando se consideran solo los años Niño (Fig. 15C) se presentan dos incrementos uno de 16 y otro de 20 nmoles Mn/mol Ca. Además, los incrementos se desfasan en tiempo, presentandose el primero en NDE y el segundo en MJJ respectivamente.

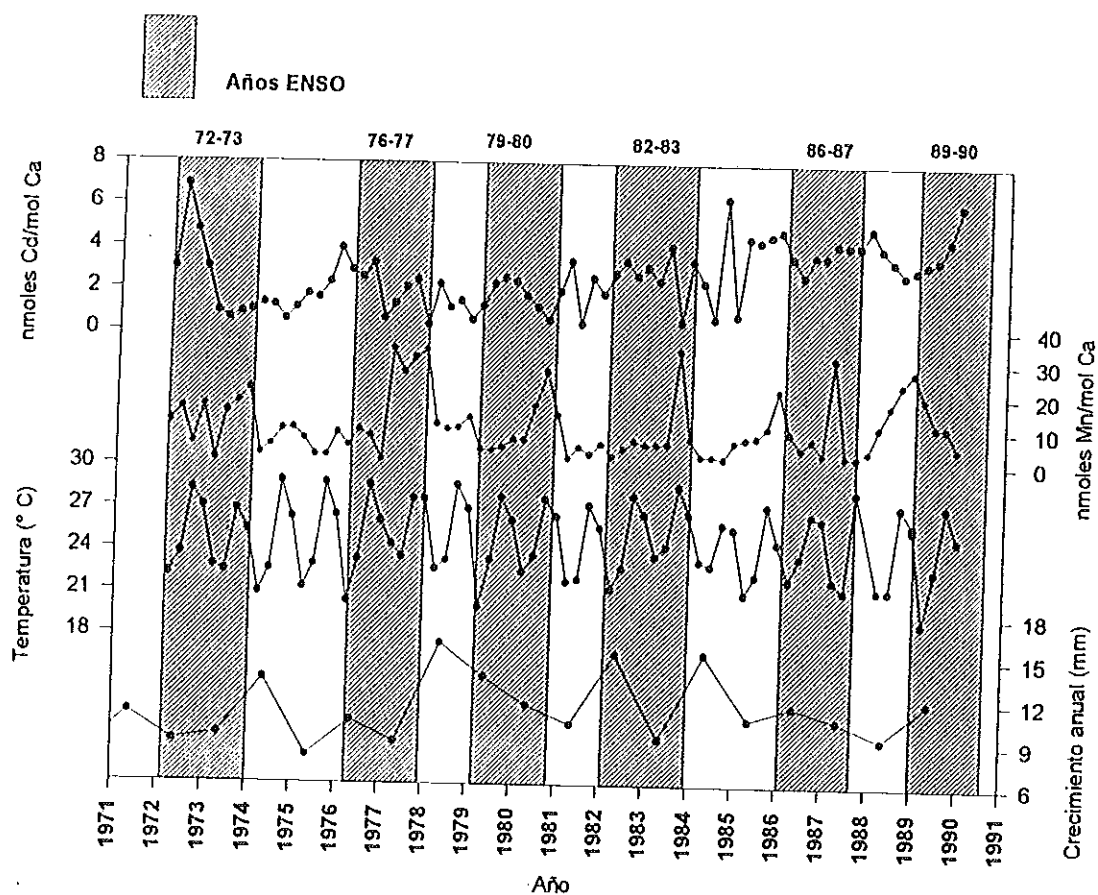


Figura 13.- Razones Cd/Ca y Mn/Ca sub-anales (temporales), promedio trimestral de temperatura superficial del mar y crecimiento esquelético anual para una muestra de *Pavona gigantea* de Cabo Pulmo, B.C.S., México.

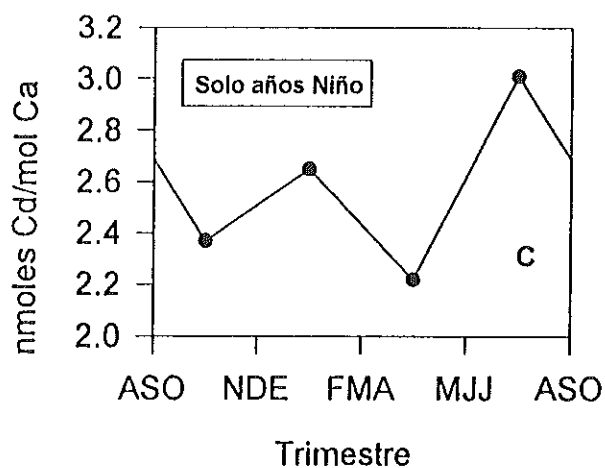
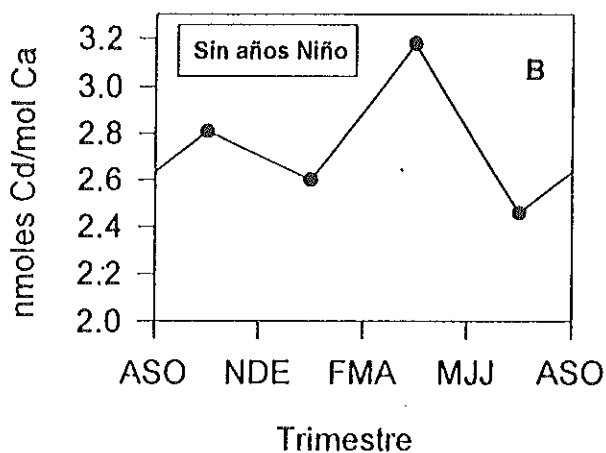
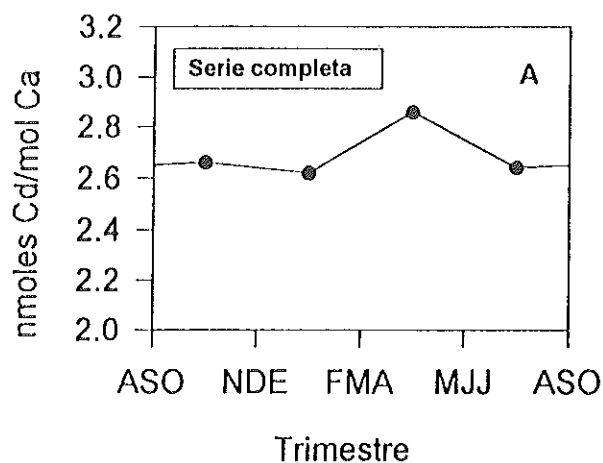


Figura 14.- Razones sub- anuales (trimestrales) de Cd/Ca de *Pavona gigantea* de Cabo Pulmo, B.C.S., México, promediadas bajo condiciones diferentes: (A) promedio general sin ninguna exclusión; (B) promedios sin considerar los años Niño; (C) promedios considerando solo los años Niño (1972, 1975, 1982, 1986 y 1989)

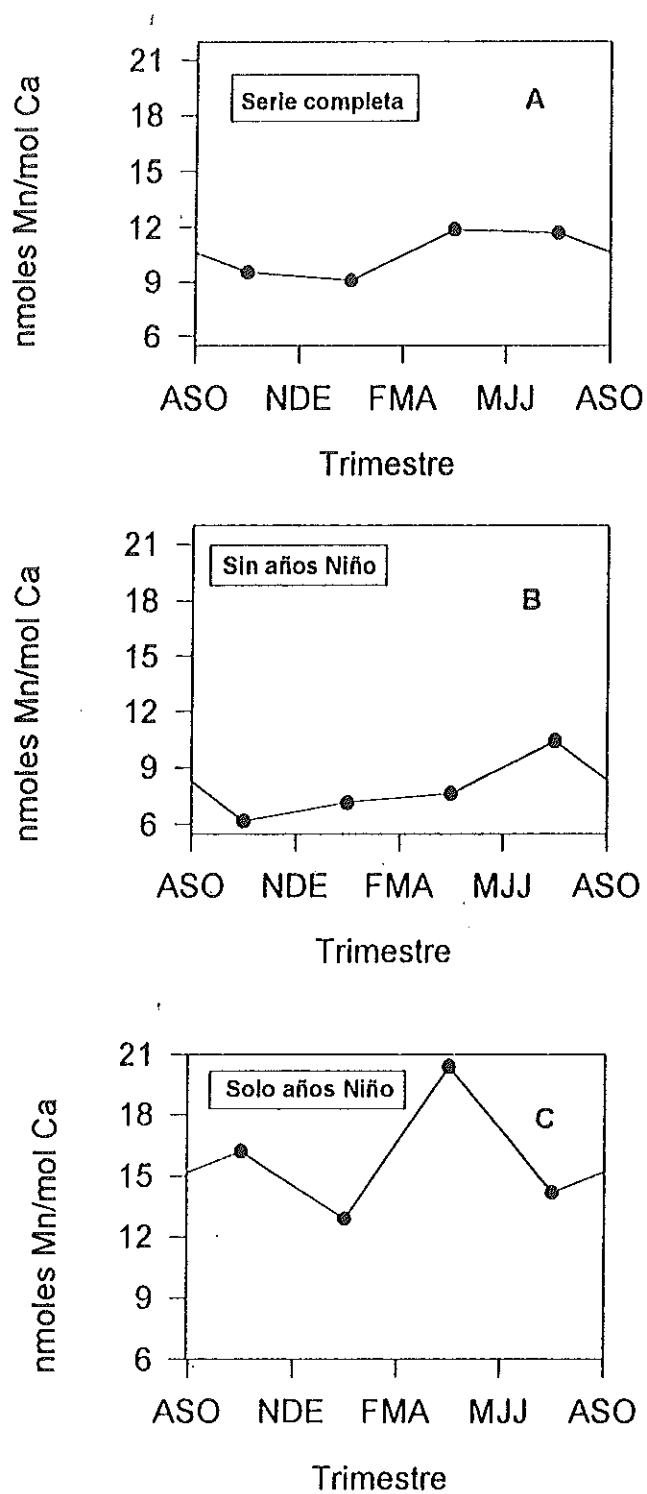


Figura 15.- Razones sub-anales (trimestrales) de Mn/Ca de *Pavona gigantea* de Cabo Pulmo, B.C.S., México, promediadas bajo condiciones diferentes: (A) promedio general sin ninguna exclusión; (B) promedios sin considerar los años Niño; (C) promedios considerando solo los años Niño (1972, 1975, 1982, 1986 y 1989)

Isla Socorro.

Formación de la banda oscura de crecimiento esqueletal.

El crecimiento promedio anual de *Pavona gigantea* en Isla Socorro fue de 10.5 mm, lo que equivale a 0.9 mm por mes. Si la última banda creció 7.3 mm, el inicio de la banda oscura ocurrió 8 meses antes de la fecha de muestreo. La fecha de muestreo para Isla Socorro fue a mediados de Junio de 1991, lo cual nos sugiere que la banda oscura empieza a formarse a principios de Octubre. La Fig. 16 muestra la temperatura superficial del mar para la Isla Socorro. Aquí se puede observar que el descenso de la temperatura se inicia en Noviembre, lo que se constituye en una indicación de que ésta podría ser un control de la formación de la banda oscura.

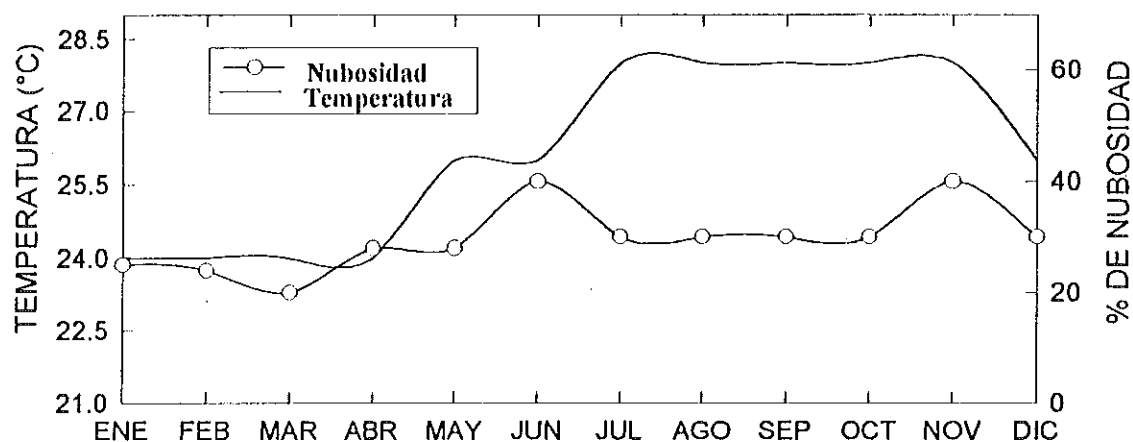


Figura 16.- Promedios mensuales de temperatura y nubosidad de para el periodo de 1854-1974 para Socorro, Archipiélago de Revillagigedo, reportados por U.S. Navy Marine Climatic North Pacific Ocean (n=120).

Razones Metal/Calcio

Para Isla Socorro se analizó una muestra de *Pavona gigantea* en sus bandas anuales. En esta colonia se observa una relación inversa de las razones Cd/Ca y Mn/Ca para los años Niño de 1976-77, 1982-83 y 1986-87 (Fig.17). El incremento de las razones Mn/Ca y bajas razones de Cd/Ca para los años Niño de 1979-80 y 1989-90 aunque no se observan como relaciones inversas características de los años Niño, sí son características aceptables de agua de procedencia oceánica, por lo tanto de condiciones ENSO, por lo que para efecto de este estudio serán también consideradas como relaciones inversas.

Una diferencia en la razón Mn/Ca de Isla Socorro con respecto a la observada en Cabo Pulmo se presentó: las de este último generalmente no presentaron valores por arriba de 150 nmoles Mn/mol Ca; mientras que en las colonias de coral de Isla Socorro los valores alcanzaron hasta los 374 nmoles Mn/mol Ca.

Los eventos ENSO en el Pacífico Oriental Tropical se caracterizan por un incremento inusual en la temperatura superficial del mar. En Isla Socorro, los promedios anuales de temperatura superficial del mar, obtenidos de los promedios mensuales reportados por la NOAA, no coinciden necesariamente en la identificación de los años Niño de la clasificación de Quinn *et al.* (1987); lo que significa que los eventos ENSO pueden presentarse en esta localidad ligeramente desfásados en tiempo, y con características térmicas algo distintas a las del Pacífico Oriental Tropical. Los incrementos en la temperatura en Isla Socorro son para los años de 1978, 1982-83, 1986, 1988 y 1990 (Fig.17). Sin embargo, los años Niño que se pueden identificar, en base a las relaciones inversas de las razones metal/Ca, en la colonia de *Pavona gigantea* y que coinciden con incrementos de temperatura son 1982 y 1986. Las otras relaciones inversas entre las razones Cd/Ca y Mn/Ca, que pueden estar representando años Niño, pero no mantienen una relación con altas temperaturas son para los años de 1976 y 1989. En esta gráfica se pueden observar que existen coincidencias entre las identificaciones de años Niño de las razones de metal/Ca con bajas razones de crecimiento esquelético, las cuales se dan en esta colonia de coral para los años de 1976, 1979 y 1982.

Adicionalmente, otra colonia de la especie *Porites panamensis* de Isla Socorro fue procesada (Fig. 18). Las razones Cd/Ca y Mn/Ca en esta colonia de coral presenta algunas relaciones inversas, como son para los años de 1965-66, 1976-77, 1979-80, 1986-87, pero en repetidas ocasiones se presentan bajas razones de Cd/Ca y altas de Mn/Ca, por lo que es posible decir que en todos los años Niño se presenta la relación inversa, excepto para 1969-70 y 1989-90.

Si bien la relación inversa de las razones Cd/Ca y Mn/Ca que identifica los años Niño se observa en esta colonia de coral. La temperatura superficial del mar para Isla Socorro obtenida de la NOAA, que coincide con la clasificación de Quinn *et al.* (1987) para los años Niño, y que también presenten razones metal/calcio con características de año Niño son para los años de 1972-73, 1982-83 y 1986-87. Otras relaciones inversas de las razones metal/calcio que coinciden con los años Niño son las de 1965-66, 1976-77 y 1979-80, pero no se observan incrementos de temperatura. En esta especie de coral, el crecimiento anual durante los años Niño tiene una tendencia a disminuir. Un aspecto que se debe hacer notar para Isla Socorro y en especial para *Porites panamensis* es que para 1979 el valor de la razón Mn/Ca es el más alto detectado durante este estudio.

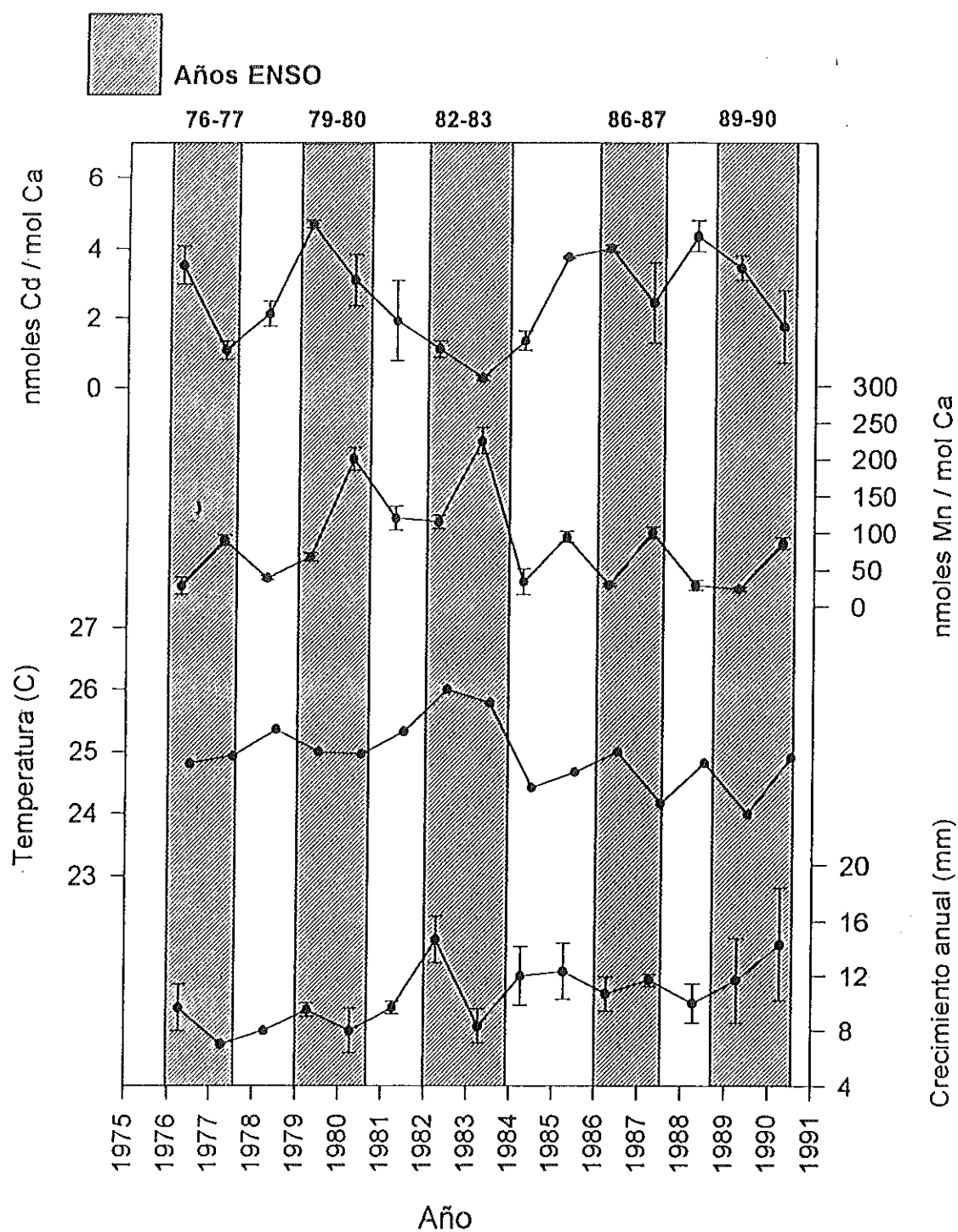


Figura 17.- Razones Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y razón de crecimiento esquelético anual para una muestra de *Pavona gigantea* de Isla Socorro, Archipiélago de las Revillagigedo, México.

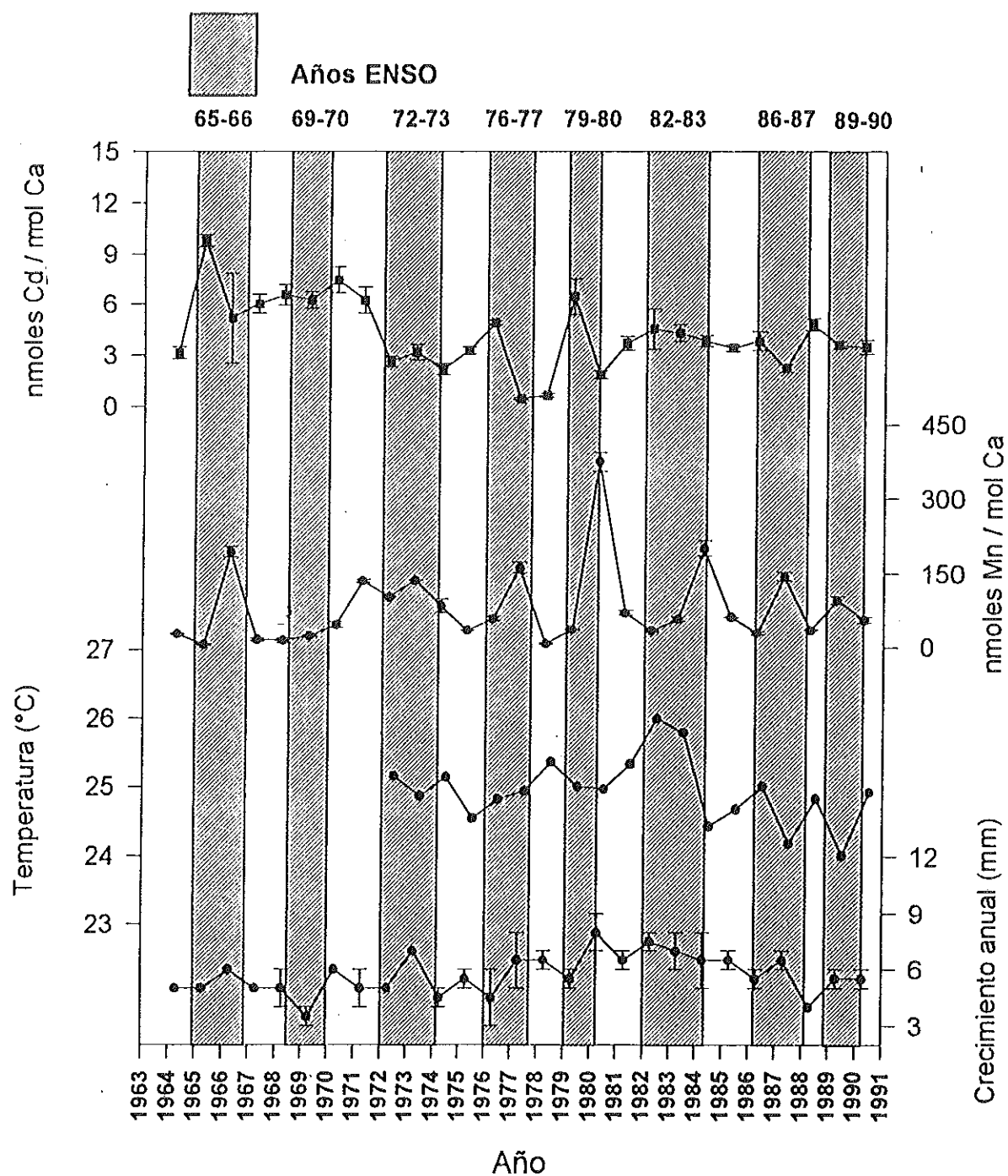


Figura 18- Razones Cd/Ca y Mn/Ca, promedio anual de temperatura superficial del mar y razón de crecimiento esquelético anual para una muestra de *Porites panamensis* de Isla Socorro, Archipiélago de las Revillagigedo, México.

DISCUSIONES.

Cd/Ca.

Shen (1993) reportó valores de 2 a 10 nmoles Cd/mol Ca en corales de las Galápagos, mientras que Linn *et al.* (1990) encontraron valores entre 10 y 20 nmoles Cd/mol Ca en corales de esta misma región.

En la presente investigación, las razones de Cd/Ca para corales de Cabo Pulmo se encuentran entre 0.3 y 55 nmoles Cd/mol Ca, con una media de 10.2 ± 9.5 nmoles Cd/mol Ca y el percentil 75% igual a 13.7 nmoles Cd/mol Ca, lo cual da idea de que la mayoría de los datos son similares a los que encontraron Shen (1993) y Linn *et al.* (1990). Por otra parte, en Isla Socorro se encontraron valores comprendidos entre 0.3 y 10 nmoles Cd/mol Ca, con una media de 3.69 ± 2.0 nmoles Cd/mol Ca.

Si suponemos que la K_D para el Cd es igual a 1, es posible despejar la $[Cd]_{\text{agua de mar}}$ de la formula de K_D (Ecuación 1), la cual queda como:

$$[Cd]_{\text{Agua de mar}} = [Ca]_{\text{Agua de mar}} \times ([Cd]/[Ca])_{\text{Coral}} \quad (2)$$

la $[Cd]_{\text{agua de mar}}$ equivale al cadmio disuelto. Con esto es posible comparar los valores existentes de cadmio con los valores de cadmio disuelto calculado, utilizando las razones de Cd/Ca de los corales.

Bruland *et al.* (1978) reportaron que para la estación 49 (28°N, 112°O) en el GC, la concentración de Cd disuelto para los primeros 30 m varió de 520 a 640 pM. Para otra estación más cercana a Cabo Pulmo (25°N, 110°O), reportaron que el Cd disuelto se encontraba entre 220 y 320 pM.

Para poder calcular la concentración de cadmio disuelto, se debe tener un valor para la concentración de calcio en el agua de mar. Debido a que la concentración de Ca en el océano es un valor muy estable y casi no varía en el océano, se tomó la concentración de calcio promedio para el océano reportada por Riley y Chester (1971) de $4.22 \times 10^5 \mu\text{g/L}$.

Los valores³ obtenidos de las razones Cd/Ca de los corales analizados, es el valor que se substituye en la Ecuación 2 para obtener las concentraciones de "Cd disuelto calculadas" (término que se utiliza para especificar que al sustituir el valor de la razón Cd/Ca en la Ecuación 2 se obtienen las concentraciones de Cd disuelto calculadas). Las concentraciones promedio de cadmio disuelto calculada para Cabo Pulmo tuvieron una media de 107 pM y variaron desde 3 a 579 pM. Los valores de cadmio disuelto obtenidos por Bruland et al. (1978) de un lugar cercano a Cabo Pulmo (aproximadamente 200 Km), estan entre 220 y 320 pM cadmio disuelto. El valor promedio de Cd disuelto calculado es menor a los valores de ese lugar, que aunque es un lugar cercano, las concentraciones no necesariamente tienen que ser igual. Sin embargo, el intervalo de Cd disuelto calculado es amplio y permite la posibilidad para que los valores de ese lugar cercano a Cabo Pulmo, guarden una correspondencia oceanográfica congruente.

El análisis de las razones metal/calcio obtenidas para Isla Socorro indica que la concentración promedio de Cd disuelto calculado es 38.85 pM, lo cual coincide con lo reportado por Bruland *et al.* (1978) para las estaciones 75 y 76 (localizadas en Isla Socorro; 18°N, 110°O), comprendidas en esta misma región. Estos autores encuentran que las concentraciones de Cd disuelto para los primeros 30 m están entre 30 y 40 pM.

La forma en que Shen y Sanford (1990) identifican los eventos ENSO usando las razones Cd/Ca y Mn/Ca es en base a las relaciones inversas entre estas dos razones (incrementos en las razones de Mn/Ca simultaneamente con descensos en las razones de Cd/Ca). Linn (1988) también mostró que las relaciones inversas en las razones identificaron años Niño en corales de las Galápagos.

Shen *et al.* (1992a) han encontrado que para la Isla Tarawa (Océano Índico), se generan incrementos en la razón Mn/Ca de los corales ubicados en la parte posterior de la isla en los años en los cuales se presentan los Vientos Contralisios. Tales incrementos son producidos por la resuspensión de sedimentos en dicha zona, provocada por la acción de estos vientos. Lo cual no sucede en esta investigación ya que no se presentan las mismas condiciones de localización similar en el arrecife.

Al parecer, las diferentes especies de corales presentan una selectividad propia de la especie en cuanto a la incorporación de los metales a su esqueleto. Aunque en general se mantiene un patrón similar, pero con distinta magnitud. Tal comportamiento se puede observar en la Fig. 19 donde se muestran las razones Cd/Ca para corales de Cabo Pulmo; aquí las colonias de *Pavona gigantea*, *Pavona clivosa* y *Porites panamensis* siguen un patrón de comportamiento similar, con diferencias en su intervalo de variación. Un análisis de varianza por rangos de Kruskal-Wallis sugiere que hay diferencias estadísticamente significativas entre las tres especies ($\alpha = 0.05$). Las pruebas a posteriori aplicadas por el método de Dunn muestran que existen diferencias entre todas las especies con una confianza del 95 %.

El comportamiento de las razones Cd/Ca en Isla Socorro (Fig. 20) de *P. gigantea* y *P. panamensis* es muy similar. Sin embargo, una prueba de suma de rangos de Mann y Whitney muestra que hay diferencias estadísticamente significativas entre ellas ($\alpha = 0.05$). Los resultados de esta prueba sugieren que puede existir una diferenciación en la incorporación de los metales al esqueleto de los corales según la especie.

Una prueba de suma de rangos de Mann y Whitney entre las razones de Cd/Ca de Cabo Pulmo y las de Isla Socorro muestra que, a un nivel de confianza del 95%, hay diferencias estadísticamente significativas. Una comparación de las medias dió como resultado que las razones de mayor magnitud se encontraron en Cabo Pulmo. Lo anterior sugiere que las características oceanográficas son distintas en estas dos zonas. Sin embargo, es necesario aclarar que las diferencias encontradas corresponden a las razones Cd/Ca sin diferenciar entre años Niño y años normales. En secciones posteriores se discutirá más amplimente al respecto de las diferencias entre las razones diferenciando a los años Niño de los años normales..

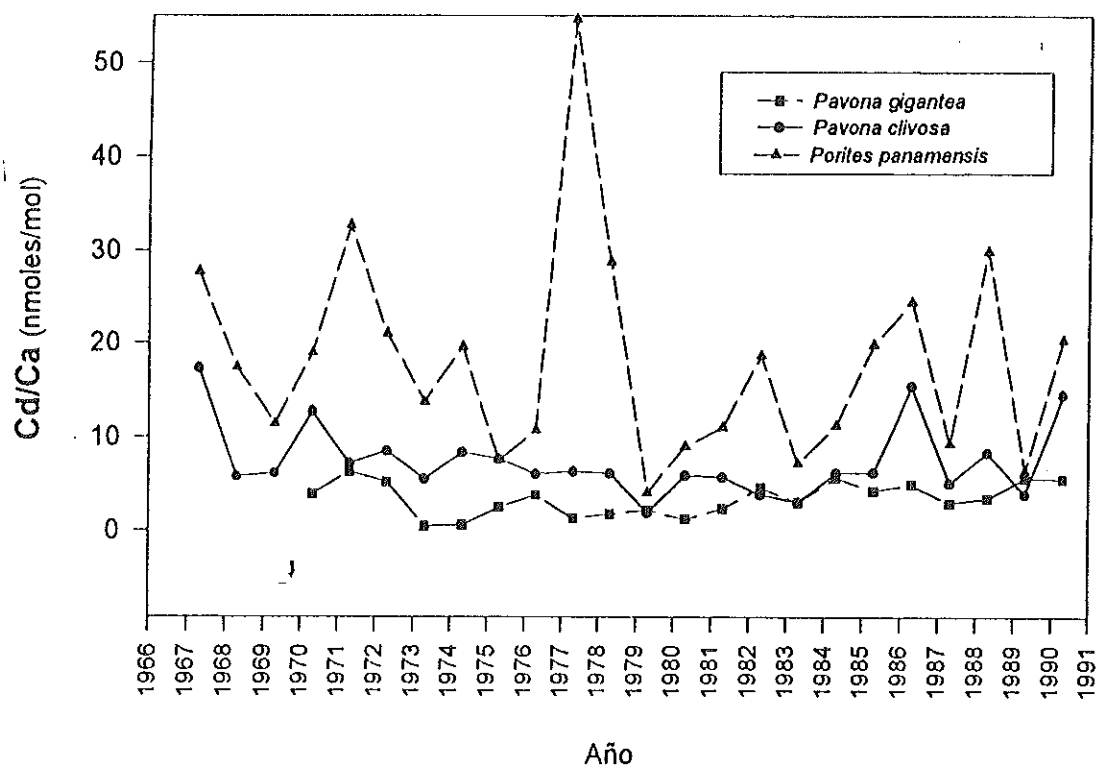


Figura 19.- Comparación entre las variaciones de las razones molares Cd/Ca para las especies *Pavona gigantea*, *Pavona clivosa* y *Porites panamensis* de Cabo Pulmo, B.C.S., México.

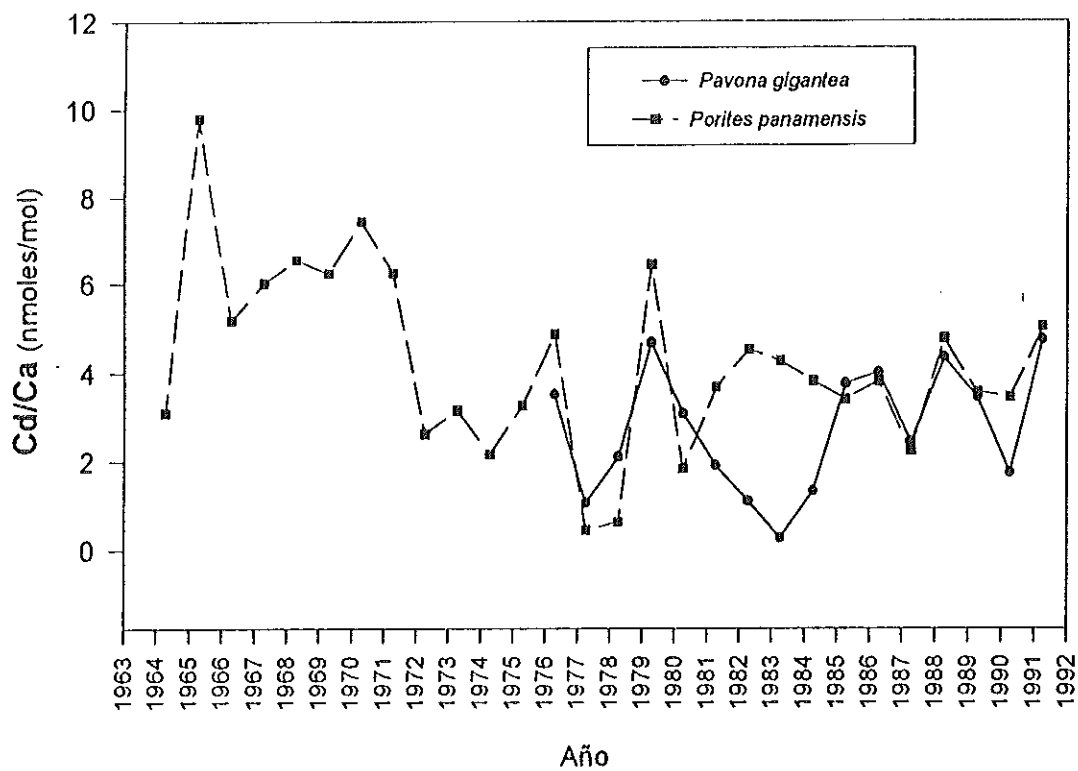


Figura 20.- Comparación entre las variaciones de las razones molares Cd/Ca para las especies *Pavona gigantea* y *Porites panamensis* de Isla Socorro, Archipiélago de Revillagigedo, México.

Mn/Ca.

Para el caso de las razones Mn/Ca, los valores reportados para una colonia de *Pavona clavus* de las Galápagos van de 50 a 250 nmoles Mn/mol Ca para un registro que abarca de 1730 a 1755 (Shen, 1993). Para otra colonia de la misma especie, ubicada en Bahía Urvina (en las Galápagos), Linn (1988) reporta valores de 150 a 280 nmoles Mn/mol Ca para un registro de 1600 a 1725. De acuerdo a Shen *et al.* (1991) y a Linn *et al.* (1990), las razones Mn/Ca para corales de más de 100 años de edad presentan valores más elevados que las razones de corales modernos. Como ejemplo de ello, estos autores reportan valores de 50 a 150 nmoles Mn/mol Ca para corales modernos y 50 a 250 nmoles Mn/mol Ca para antiguos.

En el caso de los corales de Cabo Pulmo, sus valores van de 0.3 a 118 nmoles de Mn/mol Ca con una media de 29.3 ± 29.1 y un percentil 75% de 38.4. Para Isla Socorro los valores van de 5.43 a 374 nmoles Mn/mol Ca con una media de 82.8 ± 75.6 y un percentil 75% de 108.9. Los intervalos en estas dos localidades son significativamente diferentes a los reportados por Shen (1993), Shen *et al.* (1991) y Linn (1988) ya que ellos consistentemente presentaron valores por arriba de 50 nmoles de Mn/mol Ca.

La concentración de Mn disuelto para un área cercana a Cabo Pulmo (19° 2.7'N, 104° 34.9' O) es de 3.94 nM para los primeros 30 m es reportada por Landing y Bruland (1987). Sin embargo, las concentraciones de Mn disuelto calculadas de los corales de Cabo Pulmo tuvieron una media de 0.308 nM y un intervalo de 0.003 a 1.240 nM. Analizando lo anterior, observamos que los valores de Mn disuelto calculado están por abajo de los valores reportados por los autores mencionados. Sin embargo, no necesariamente deben ser iguales. Primero, porque la concentración de Mn disuelto calculada, se obtiene de un promedio de todas las razones Mn/Ca para esta localidad, e involucra diferentes especies de coral, mismas que incorporan en diferentes proporción los metales. Segundo, porque las concentraciones de Mn disuelto en el mar varían con el tiempo, y por otra parte, el valor de comparación obtenido de Landing y Bruland (1987) no es un promedio de muchas mediciones, ni de diferentes tiempos, por lo que es solo

una aproximación. Tercero porque al parecer en ocasiones los corales, aún siendo de la misma especie, no incorporan Mn con una K_D de 1, debido principalmente a la formación de complejos organometálicos (Shen *et al.*, 1991).

Martin *et al.* (1985) reportan que para zonas costeras influenciadas por la CC, los valores de Mn disuelto van de 2 a 4 nM y para zonas muy oceánicas, como los giros centrales (150-160°O), de 1 a 2 nM. Si se toma en cuenta que Shen *et al.*, (1991) y (Shen, 1988) encontraron que solo entre el 10 y 50 % del Mn es incorporado a la matriz de carbonato en los corales de Las Galápagos, las razones de Mn/Ca encontradas en este trabajo están dentro de lo esperado.

Los patrones de variación de Mn/Ca presentados por *P. gigantea*, *P. clivosa* y *P. panamensis* de Cabo Pulmo (Fig. 21) son muy similares, la diferencia es en el intervalo de variación. Para saber si existen diferencias en la incorporación del Mn al esqueleto coralino según la especie, se realizó un análisis de varianza por rangos de Kruskal-Wallis, el cual sugiere que existen diferencias estadísticamente significativas entre las razones de Mn/Ca de las especies reportadas para Cabo Pulmo ($\alpha = 0.05$). Pruebas de contraste de Dunn, indican que las únicas diferencias se dan entre *P. panamensis* con las de la colonia de *P. gigantea*, y las de esta última difieren de las de *Pavona clivosa*.

Los resultados de estas pruebas indican que, al igual que lo que ocurre con el cadmio, los corales también incorporan de manera diferente al Mn en su esqueleto según la especie, y como se puede observar en la Fig. 21, aunque existan diferencias en la forma de incorporar el Mn, los corales registran las variaciones producidas por fenómenos naturales con el mismo comportamiento, pero en unos corales las oscilaciones son mayores que en los otros. En otras palabras, lo importante es que es posible detectar el fenómeno del Niño con cualquier especie de coral. Sin embargo, de acuerdo a lo que muestran los resultados obtenidos en este trabajo, las especies de *P. gigantea* y *P. panamensis* aparentemente muestran mayor resolución para la detección del fenómeno del Niño.

Las razones de Mn/Ca de Isla Socorro resultaron más altas que las registradas para Cabo Pulmo, tanto para *Pavona gigantea* como para *P. panamensis*. El

comportamiento de las razones de Mn/Ca en estas dos especies de Isla Socorro se aprecia muy similar (Fig. 22), incluso la coincidencia de altos valores para 1979. Esto hace que pueda existir la posibilidad de la influencia de aguas hidrotermales o escapes de lava de los volcanes cercanos a la zona arrecifal. Durante 1992 ocurrió una erupción volcánica submarina en Isla Socorro. Debido a ello es que puedan haberse dado en años anteriores escapes de lava volcánica y el valor tan elevado reportado para 1979 pueda estar reflejando eventos relacionados como son los escapes de aguas hidrotermales. Estas "posibles influencias" pudieran interferir en los años Niño, pero solo se está presentando en 1979. Sin embargo, otros años Niño es posible identificar en base a las razones metal/calcio. Además, la señal de Mn de los años Niño puede ser identificada por su intervalo menor a 250 nmoles Mn/mol Ca, incluso una interferencia de este tipo pudiera presentarse durante un año Niño, pero los otros años quedan libres de tal interferencia, con lo cual algunos años Niño podrían ser identificados.

Walker (1995) dice que las áreas donde se está generando el piso oceánico presentan también un alto volcanismo y una elevada descarga de fuentes hidrotermales. El que ciertas áreas estén sometidas a constantes terremotos, hacen que se espere que estas zonas permanezcan influenciadas por fenómenos de volcanismo y por consiguiente se presentes áreas donde se produzcan escapes de aguas hidrotermales debido a los constantes movimientos de la corteza terrestre, producen grietas a través de las cuales fluye agua. De acuerdo a lo anterior es de esperarse que donde se presenten más frecuentes los epicentros de los temblores, puedan existir fuentes hidrotermales de importancia.

La Figura 23 muestra las costas mexicanas del Océano Pacífico en donde se han presentado epicentros de temblores durante los últimos 400 años. En esta figura se eliminaron los temblores que tienen epicentros en el continente y solo se dibujaron los que tuvieron epicentros en el mar. Aquí se puede observar que la región donde se localizan las Islas Revillagigedo (18°N , 110°O) es una región altamente sísmica, hecho que hace altamente probable la existencia de fuentes hidrotermales, que pueden estar aportando una considerable cantidad de Mn a las aguas que rodean al arrecife en Isla

Socorro. Esta figura fue tomada de una recopilación de temblores de 1600-1988, realizada por Atwater y Severinghaus (1989).

Dado que la Isla Socorro se encuentra alejada de la costa, no es probable que existan aportes de Mn debido a las precipitaciones fluviales, que son una de las causas por las que Martin y Whitfield, (1983) aseguran que se enriquecen las zonas costeras. Tampoco es posible que los altos incrementos en Mn/Ca registrados, sean debidos a las corrientes producidas por el fenómeno del Niño, que transportan aguas oceánicas enriquecidas en Mn. Esto se debe a que de acuerdo a Shen *et al.* (1991) y Linn *et al.* (1990), las razones de Mn/Ca para corales modernos van de 50 a 150 nmoles Mn/mol Ca, y algunas razones encontradas en Isla Socorro sobrepasan estos valores, llegando a ser hasta de 374 nmoles de Mn/mol Ca. Debido a esta discrepancia, la existencia de los valores más altos puede deberse al enriquecimiento por posibles fuentes hidrotermales.

Un caso similar, en que el año de 1822 la razón Mn/Ca se incrementó, fue reportado por Shen *et al.* (1991). Estos autores estudiaban una colonia de *Pavona clavus*, que contemplaba un registro de los años de 1600 a 1950, en la cual se presentó una razón Mn/Ca de 480 nmoles Mn/mol Ca para el año de 1822. Esta alta razón fue atribuida a la explosión del volcán Fernandina ocurrido en 1825 (según fue reportado por Simkin y Howard, 1970). Además, una alta razón se repitió en otra colonia de *Pavona clavus*, pero desfasada en 34 años. Esta última presentaba problemas al tener dañadas varias secciones de la rabanada, por lo cual en base a que fue posible asociar la alta razón de Mn/Ca a la explosión del volcán, se pudo corregir la cronología de esta colonia. Estas evidencias de la influencia de los volcanes en las razones de Mn/Ca, apoyan la hipótesis de la influencia de fuentes hidrotermales.

Además, al realizar una prueba de Mann y Whitney para saber si existen diferencias entre las razones de Mn/Ca de corales de Cabo Pulmo e Isla Socorro se encontró que existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$). Lo cual apoya la hipótesis de que el fenómeno que produce esas razones de Mn/Ca es distinto en cada localidad, por lo cual cabe la posibilidad de que existan fuentes hidrotermales cercanas a Isla Socorro.

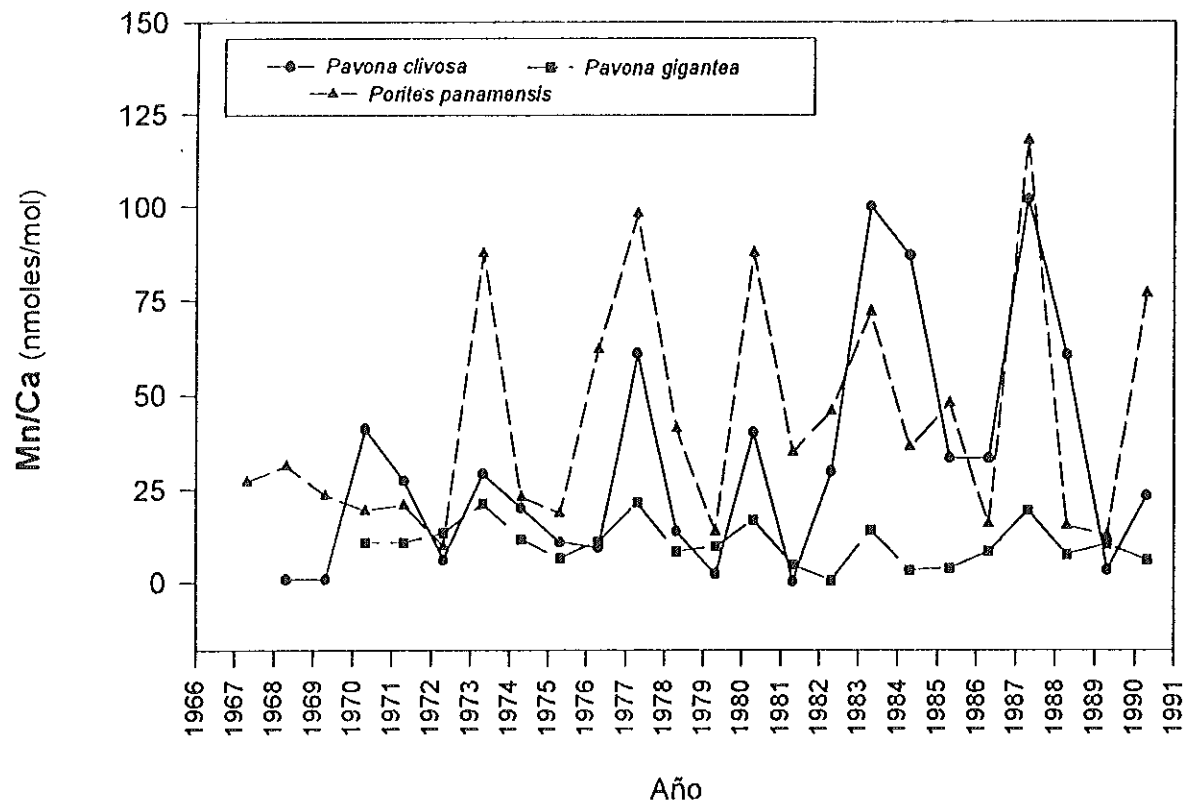


Figura 21.- Comparación entre las variaciones de las razones Mn/Ca para las especies *Pavona gigantea*, *Pavona clivosa* y *Porites panamensis* de Cabo Pulmo, B.C.S., México.

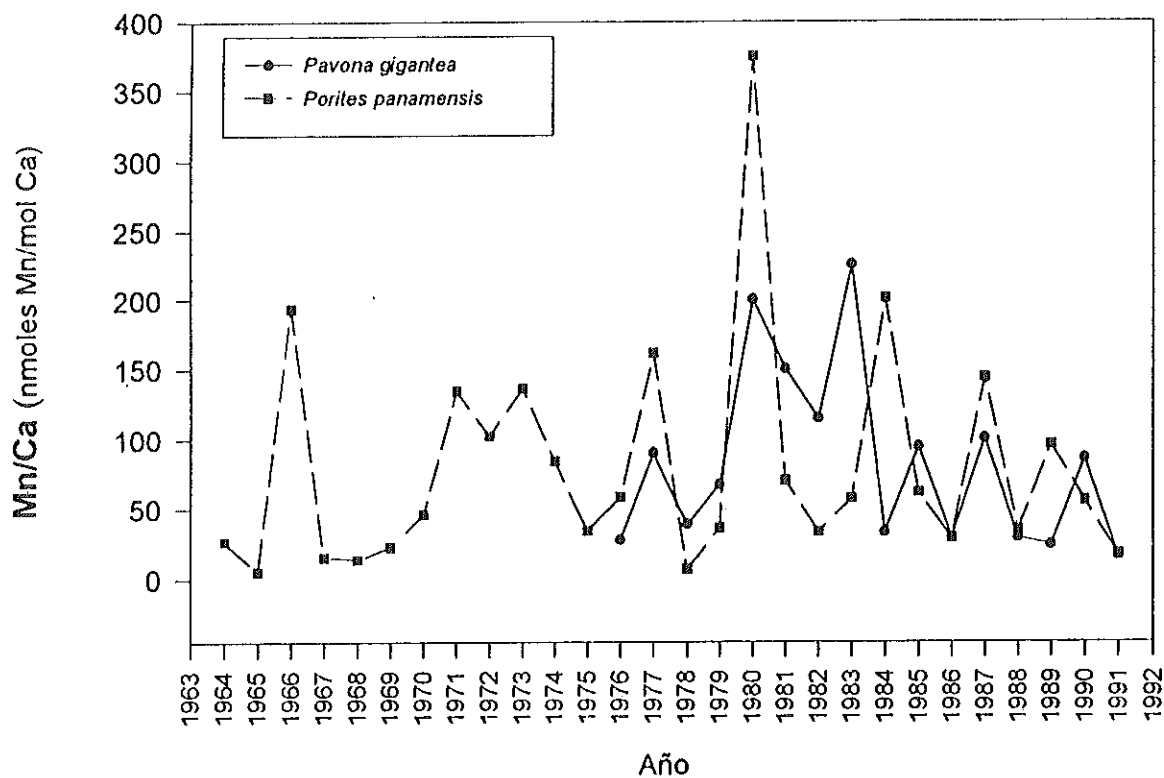


Figura 22.- Comparación entre las variaciones de las razones Mn/Ca para las especies *Pavona gigantea* y *Porites panamensis* de Isla Socorro, Archipiélago de Revillagigedo, México.

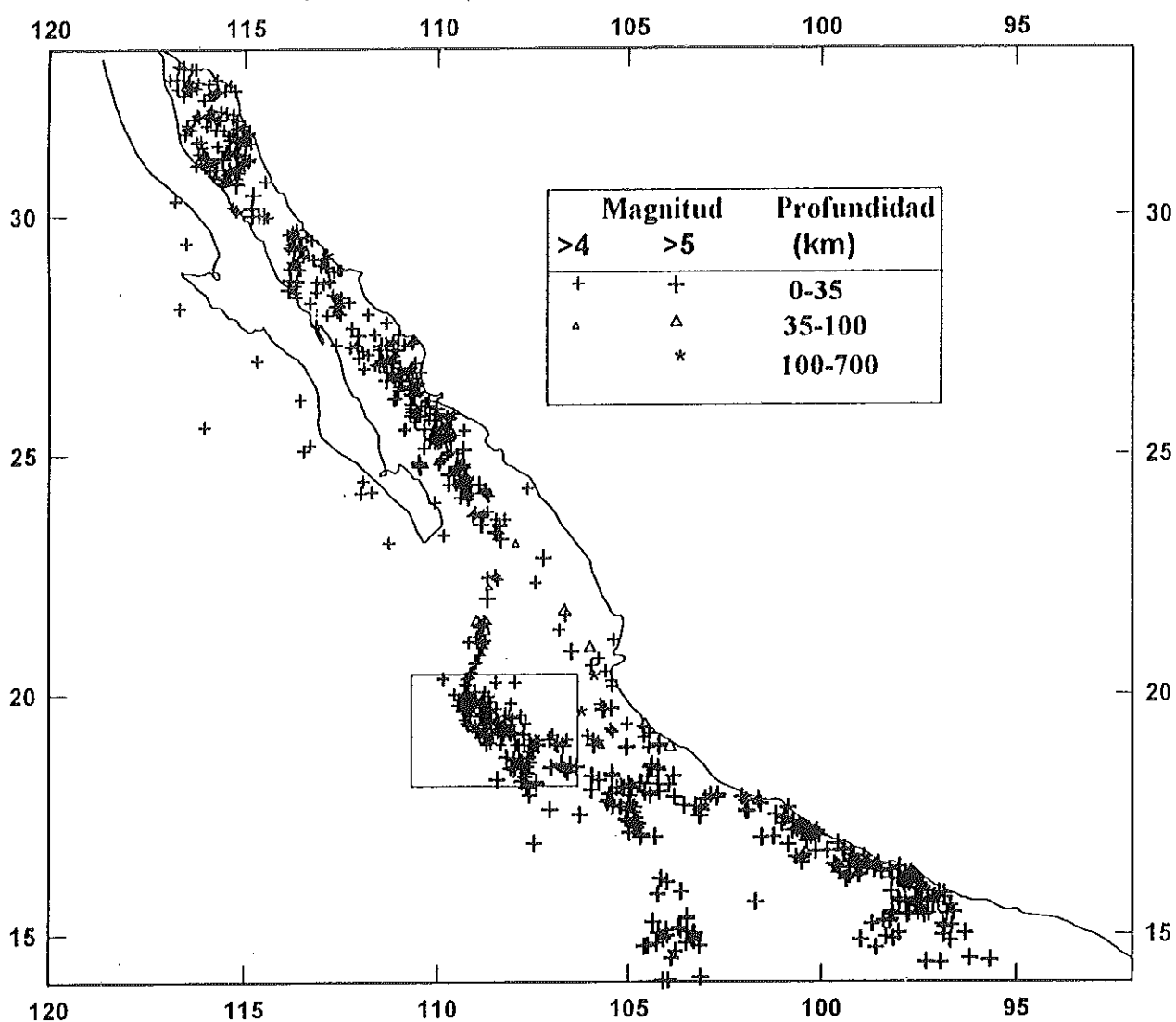


Figura 23.- Epicentros de temblores y terremotos registrados desde 1600-1988 en las costas mexicanas del Océano Pacífico. (Tomada de Atwater y Severinghaus, 1989)

Los Niños.

Las razones Cd/Ca y Mn/Ca que presentan relaciones inversas, permiten detectar los años Niño tanto en Cabo Pulmo como en Isla Socorro. Si bien no todos los años Niño han manifestado relaciones inversas, han mostrado bajas razones de Cd/Ca y altas razones de Mn/Ca. En otros estudios ha sido posible identificar el 100 % de los Eventos ENSO (Shen y Sanford, 1991), pero el registro ha sido de 14 años. Shen (1993) identifica el 70% de los eventos ENSO en un registro de 50 años. En este estudio ha sido posible detectar un 70% o más de los años Niño cuando el registro abarca 25 años de 1965-1990.

Sin embargo, para darle una mayor consistencia a la aseveración de que en este estudio se han detectado años Niño en base a las razones metal/calcio, los datos fueron separados en dos conjuntos, años Niño y años No-Niño. La finalidad de ello, es realizar pruebas estadísticas para investigar si existen diferencias entre las razones metal/Ca de los años Niño y los de No-Niño. El criterio seguido para separarlos fue la clasificación de Quinn *et al.* (1987), que abarca hasta el año de 1987. Para identificar el Niño de 1989 se utilizó la tabla de los eventos ENSO utilizada por Glynn (1993) y la actualización de Quinn *et al.* (1992). Si el registro de los datos no coincidía con esta clasificación, se tomaban los años que presentaban la relación inversa de las razones Cd/Ca y Mn/Ca, los cuales identificaban a los años Niño en los datos.

El análisis de las razones Cd/Ca de Cabo Pulmo de los años Niño comparadas con las de los años No-Niño realizado a través de una prueba de suma de rangos de Mann y Whitney, mostró que no existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre estos dos grupos de valores (Tabla III). Sin embargo, las razones Mn/Ca mostraron diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$).

Tabla III.- Pruebas de acuerdo al Método de Mann y Whitney para conocer si existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre grupos de razones molares Cd/Ca.

	Cd/Ca Soc Todos los datos	Cd/Ca Pul No Niño	Cd/Ca Soc Niño	Cd/Cd Soc No Niño
Cd/Ca Pul Todos los datos	Hay Dif.			
Cd/Ca Pul Niño		No Dif.		
Cd/Ca Pul Niño			Hay Dif.	
Cd/Ca Soc Niño				Hay Dif.

Pul = Cabo Pulmo, B.C.S.; Soc = Isla Socorro; Hay Dif. = Existen diferencias significativas; No Dif. = No existen diferencias significativas.

Tabla IV.- Pruebas para conocer si existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre grupos de las razones Cd/Ca.

	Mn/Ca Soc Todos los datos	Mn/Ca Pul No Niño	Mn/Ca Soc Niño	Mn/Cd Soc No Niño
Mn/Ca Pul Todos los datos	Hay Dif. *			
Mn/Ca Pul Niño		Hay Dif. *		
Mn/Ca Pul Niño			Hay Dif. t	
Mn/Ca Soc Niño				Hay Dif. *

Pul = Cabo Pulmo, B.C.S.; Soc = Isla Socorro; Hay Dif. = Existen diferencias significativas; No Dif. = No existen diferencias significativas; * $\Rightarrow$ Se aplicó una prueba de suma de rangos de Mann y Whitney; t $\Rightarrow$ Se aplicó una prueba t.

El hecho de que existan diferencias en las razones de Mn/Ca en Cabo Pulmo entre años Niño y No Niño, cuando las razones Cd/Ca han resultado iguales en años Niño y No Niño, sugiere fuertemente que son las razones Mn/Ca las que están identificando a los eventos ENSO. Esto ha hecho pensar que las razones Mn/Ca sean indicadores más sensibles al fenómeno del Niño. En cambio en Isla Socorro al comparar las razones metal/calcio obtenidas para años Niño contra las de años No Niño resultaron diferentes.

tanto en la razón Mn/Ca como la de Cd/Ca. Lo cual puede estar sugiriendo que lo que las origina son condiciones ambientales distintas.

En principio, se esperaba que las corrientes marinas estuvieran ejerciendo la misma influencia en los arrecifes de Cabo Pulmo y de Isla Socorro, por lo que era de esperar que las razones Cd/Ca y Mn/Ca de años Niño de Isla Socorro y Cabo Pulmo fueran similares. Sin embargo, como muestran las Tablas III y IV, las razones Cd/Ca y Mn/Ca son estadísticamente diferentes ($\alpha = 0.05$). Si se tratan de explicar estas diferencias, se puede abordar en base a que las condiciones ambientales y la oceanografía física deben ser las que produzcan mayor o menor influencia del ASE que transporta la CCCR durante los años Niño, lo que a su vez se traduce en mayor o menor cantidad de los metales disueltos en el agua, lo cual a su vez incrementará o disminuirá la razón metal/calcio. Al comparar las razones sin excluir a los años Niño de Cabo Pulmo contra las de Isla Socorro, encontramos que existen diferencias, lo cual es lógico porque son diferentes localidades y en condiciones normales la CC es la que predomina en las costa de Baja California durante una época del año y en otro periodo de tiempo es la influencia de las corrientes de las costas mexicanas que están influenciadas por la CCCR, pero tal como lo estableció Wyrski (1967) y lo confirmó Torres Orozco (1993) la presencia de esta agua es temporal y de baja influencia en el GC. Y si Isla Socorro está a cientos de Km de Cabo Pulmo es bastante sugestivo que se puedan estar presentando razones metal/calcio diferentes ocasionadas por diferencias en las corrientes que influyen en ambas zonas. Además, la CC gira hacia el este e influencia en menor grado las cercanías de Isla Socorro. Ahora al analizar los datos en que se consideran solo los años Niño, como se puede observar en la Table III y IV las razones metal/calcio muestran también diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$), lo cual puede ser explicado bajo dos diferentes escenarios: el primero en base a que al desarrollarse en mayor medida el giro de la CNE, influenciando en mayor grado la CCCR y por ende las costas mexicanas con mayores volúmenes de ASE, Cabo Pulmo e Isla Socorro deberían en base a esto estar presentando razones de metal/calcio iguales. El hecho que existan diferencias en las razones metal/calcio trae como consecuencia que la influencia del ASE tenga distintos

niveles para estas dos localidades; el segundo bajo la influencia de aguas hidrotermales en Isla Socorro, al presentarse incrementos en las razones de Mn/Ca, por lo cual pudiera ser logico que existiera diferencia en la razón Mn/Ca, pero no hay supuestamente explicación sobre las diferencias de Cd/Ca. Sin embargo, tal como se mencionó en el análisis de la estacionalidad de la razón Cd/Ca, en Cabo Pulmo durante años Niño el cadmio tiene un comportamiento distinto al de años normales, presentando dos periodos de incrementos en la razón Cd/Ca que sugieren etapas de surgencias (Fig. 14). Aunque las surgencias como sugiere Shen y Sanford (1991) también diluyen las concentraciones de Mn disuelto, pero como se puede observar en las gráficas correspondientes a Cabo Pulmo, las razones de Mn/Ca aumentan en la mayoría de los años Niño. A lo cual se le pudiera dar una explicación si se consideran los volúmenes de AGC reportados por Torres-Orozco (1993), que deben tener una concentración diferente de Mn. Así la esta explicación parece la más aceptable para explicar las diferencias entre Cabo Pulmo e Isla Socorro, que a la vez deje abierta la posible influencia de aguas hidrotermales en Isla Socorro.

Como una forma de apoyar las evidencias que apuntan hacia diferencias entre las razones metal/calcio de años Niño y años No Niño, se graficaron las razones Cd/Ca contra las de Mn/Ca. Una regresión lineal entre las razones metal/calcio para los años No Niño fue obtenida para los corales tratados. Separadamente una regresión lineal de las razones metal/calcio para los años Niño de los corales también fue obtenida. La Fig. 24 muestra que existe una tendencia de las regresiones de los datos para años Niño hacia pendientes mayores que las regresiones para los datos de años normales. Carriquiry *et al.* (1995) en un estudio con razones de isótopos estables de carbono y oxígeno, encontraron que las pendientes de las regresiones en las gráficas de $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{16}\text{O}$ para los años Niño eran mayores que las de años No Niño. El realizar este tipo de ejercicios ayuda a visualizar lo que estadísticamente se busca a través de pruebas de hipótesis de igualdad. La validez estadística a través de buenos índices de correlación lo podían dar aumentando el número de mediciones de las razones metal/calcio lo cual pudiera ser tema de futuras investigaciones. Sin embargo, durante el presente trabajo aunque las regresiones no presentan coeficientes de regresión (r) elevados y no tengan una verdadera significancia

estadística, lo único que se persigue es resaltar la tendencia de los datos a diferenciarse cuando se presentan eventos ENSO y cuando son años No Niño, sin el uso precisamente de una prueba estadística, que por su parte ya demostraron que efectivamente hay diferencias.

Fertilidad Oceánica.

Al revisar las razones Cd/Ca de Cabo pulmo, es posible observar que durante años Niño esta razón descende en casi todos los años o que por lo general sus valores son bajos. Al obtener los promedios de las razones Cd/Ca para los años Niño y para los años normales de los corales analizados, es posible darse cuenta que esta razón equivale a la mitad para años Niño. Si las razones de Cd/Ca se reducen, es de esperarse que las concentraciones de nutrientes también se estén reduciendo debido a que el cadmio presenta un comportamiento tipo nutriente, con lo cual se ve afectada la fertilidad oceánica. De acuerdo con los datos obtenidos en este trabajo, las razones de Cd/Ca en años Niño presentan dos periodos de incremento, lo cual a su vez sugiere la existencia de dos periodos de surgencia, que de acuerdo a Santamaria del Angel (1995) se dan en el GC. Sin embargo, como se puede observar en la Fig. 14, durante años Niño estos incrementos son menores que los que se presentan durante los años No Niño. Estas observaciones refuerzan la idea de que el Fenómeno del Niño reducen la fertilidad oceánica en el GC. Lo cual es bien apoyado por el trabajo de Torres-Orrozco (1993), donde encontró que aguas de la CNE están en mayor proporción dentro del GC durante los años Niño. Y a pesar de ello la existencia de dos periodos de surgencia hace que la fertilidad oceánica en Cabo Pulmo sea mayor que la existente en Isla Socorro, ya que en el primero las razones de Cd/Ca son tres veces mayores que las segundo.

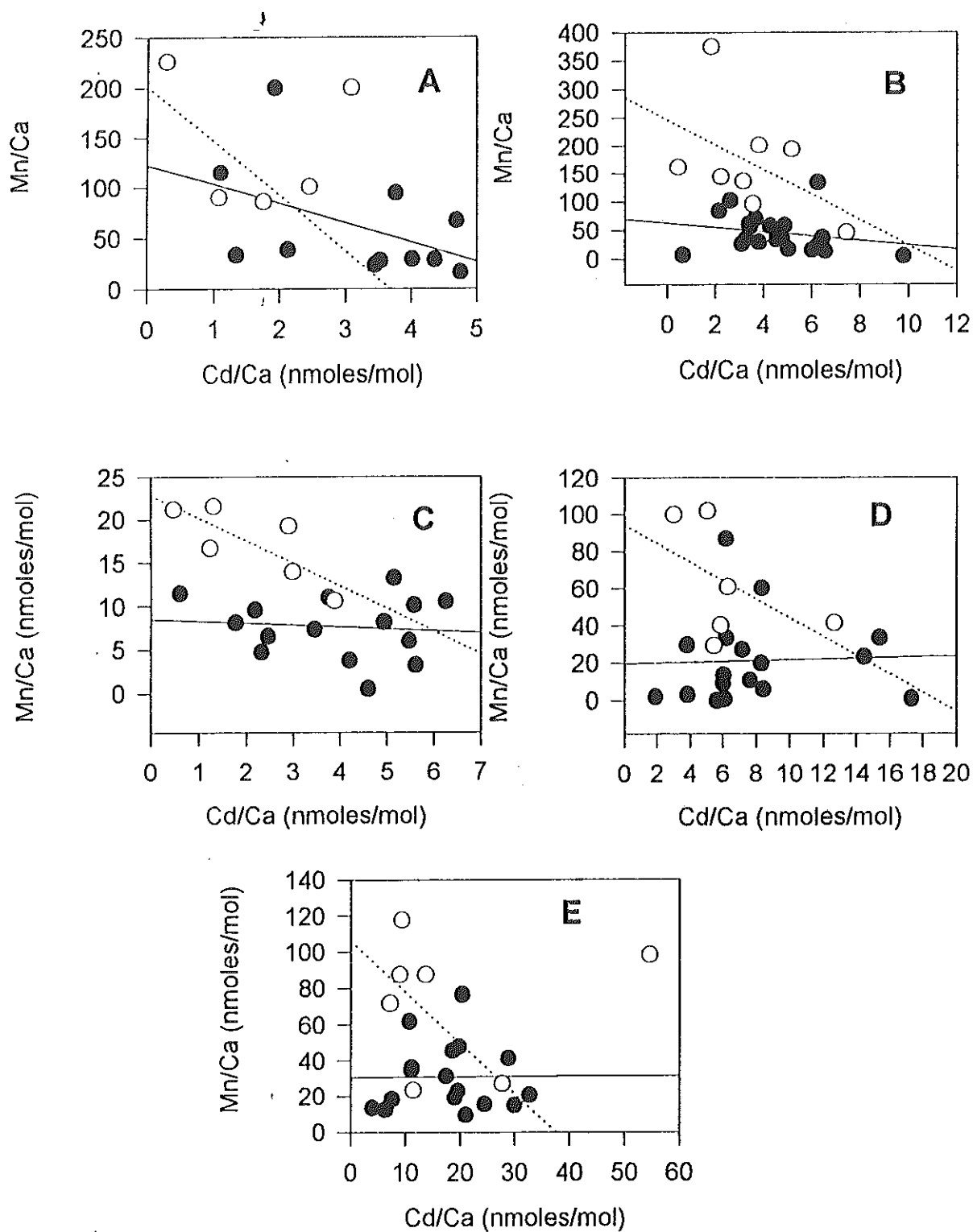


Figura 24.- Regresion lineal de razones molares Cd/Ca contra Mn/Ca de años No Niño y de años Niño para los corales analizados de Isla Socorro: A) *Pavona clivosa*; B) *Porites panamensis*. Y los analizados de Cabo Pulmo: C) *Pavona gigantea*; D) *Pavona clivosa*; E) *Porites panamensis*. (Círculos sólidos: años No Niño; Círculos huecos: años Niño)

Anomalías de las razones Cd/Ca y Mn/Ca.

Las anomalías de Cd/Ca y Mn/Ca fueron obtenidas para cada una de las colonias de coral que se analizaron. El procedimiento para obtener las anomalías se llevó a cabo de la manera siguiente:

- 1.- Se obtuvo la media de la colonia de la cual se deseaba obtener sus anomalías.
- 2.- El valor de la media fue restado al valor de cada año de la colonia. El resultado de esta operación es el valor de la anomalía del año correspondiente.

Las anomalías fueron probadas para saber si sobrepasaban ± 1 , ± 2 y ± 3 desviaciones estándar. Se seleccionó ± 1 desviación estándar en base a que las anomalías de las razones metal/calcio quedaban entre el intervalo de ± 2 desviaciones estándar. Para el caso de las anomalías de Cd/Ca se esperaba que los años Niño tuvieran anomalías negativas y que pudieran ser menores a -1 desviación estándar. En Cabo Pulmo las anomalías de Cd/Ca (Fig. 25) no muestran años Niño que sobrepasen el límite de -1 desviación estándar. Aunque para algunos años Niño (no todos) si se logra rebasar este límite, como por ejemplo *P. gigantea* presenta anomalías menores que -1 desviación estándar para los años Niño de 1973, 1977 y años No Niño de 1980 1974, *P. panamensis*, presenta anomalías negativas menores de -1 desviación estándar para 1979, 1983 y 1989, los años Niño de 1969, 1973, 1976 y 1987 presentan anomalías negativas, pero no son menores de -1 desviación estándar. *Pavona clivosa* tampoco muestra anomalías negativas menores de -1 desviación estándar para todos los años Niño, siendo los que si los años de 1979 y 1983. En cambio se puede observar en la Fig 25 que durante todos los años Niño, si se presentan anomalías negativas.

Las anomalías de Mn/Ca para los años Niño se esperaba que fueran positivas y pudieran rebasar el límite de + 1 desviación estándar. De acuerdo a los resultados obtenidos (Fig. 25 y 26) para Cabo Pulmo las anomalías de las razones Mn/Ca identifican mejor los años Niño que las anomalías de la razón Cd/Ca. De acuerdo a la Fig. 26 se puede observar que en la mayoría de los años Niño las anomalías están por arriba o cerca del límite de + 1 desviación estándar.

En Isla Socorro por presentarse un valor muy elevado de la razón Mn/Ca para el año de 1979, la desviación estándar hacen que el análisis de las anomalías sea un tanto cuanto inadecuado, ya que por existir un dato muy elevado en el registro de datos, la desviación estándar sea muy grande y ello produce que las gráficas no muestren que las razones de años Niño sobre pasen el límite de 1 desviación estándar, por lo que para Isla Socorro se graficaron las razones Mn/Ca y se usaron como líneas de referencia la mediana, y los percentiles 25 y 75%.

Las razones Cd/Ca de los corales de Isla Socorro de la Fig. 27, muestran que para la especie de *P. gigantea* son menores al valor del percentil 25% los años Niño de 1973 y 1987. Y para *P. panamensis* los años Niño de 1972, 1977, 1980 y 1987, así como para los años No Niño de 1974 y 1978.

Las razones Mn/Ca para Isla Socorro (Fig. 28) presentan la característica de que para algunos años Niño no rebasan el límite del percentil 75%, como sería de esperarse para años Niño, ya que la razón Mn/Ca se incrementa en años Niño. Para el caso de *Pavona gigantea* son la de los años de 1980, 1981, 1982 y 1983. En *Porites panamensis* casi todos los años Niño sobre pasan el nivel del percentil 75%, excepto el año de 1989, que si presenta un valor por arriba de la mediana o percentil 50% y el de 1969, que aun cuando es un año Niño no presenta un valor alto de la razón Mn/Ca.

El objetivo de este trabajo ha sido la búsqueda confirmación de las razones metal/calcio como índices de eventos ENSO. Sin embargo, la presencia de valores por arriba de la media, la mediana, e incluso del percentil 75%, han hecho que se piense en más de una ocasión el buscar una explicación. Es evidente que las muestras con matrices tan altas en calcio son difíciles de tratar en la espectrofotometría de absorción atómica pero la metodología empleada realiza la coprecipitación con APDC, precisamente con la intención de eliminar todo el calcio posible. Aun así, las muestras fueron tratadas bajo las mismas circunstancias, por lo cual se genera un error sistemático que hace posible que las variaciones naturales puedan ser reveladas a través de este estudio. No se descarta que estos valores tan elevados en las razones de Mn/Ca puedan deberse a una contaminación aislada que pueda generar confusión en los resultados, pero se prefiere buscar una

explicación que pudiera tener una asociación con los fenómenos que pasan en Isla Socorro, por lo cual el retomar la posible hipótesis de que aguas submarinas de origen hidrotermal con altísimos valores de Mn disuelto pudieran estar contaminando la banda anual de 1980 en los corales colectados en Isla Socorro, debe permanecer como una causa posible y que sirva para que en futuras investigaciones sea tomada en cuenta.

Las altas razones Mn/Ca presentadas *P. gigantea* y *P. panamensis* para los años de 1983 en el caso de la primera y 1984 para el caso de la segunda, tienen valores muy similares y aunque no corresponden al mismo año, pero deben estar representando al Niño de 1982-83. La causa de este desfase puede ser debido a que las bandas de coral de *P. panamensis* son muy delgadas y ello hace que pueda existir la posibilidad de confundir el límite entre cada año, por lo cual el seccionado de las bandas anuales puede llegar a representar en este caso la causa de la diferencia.

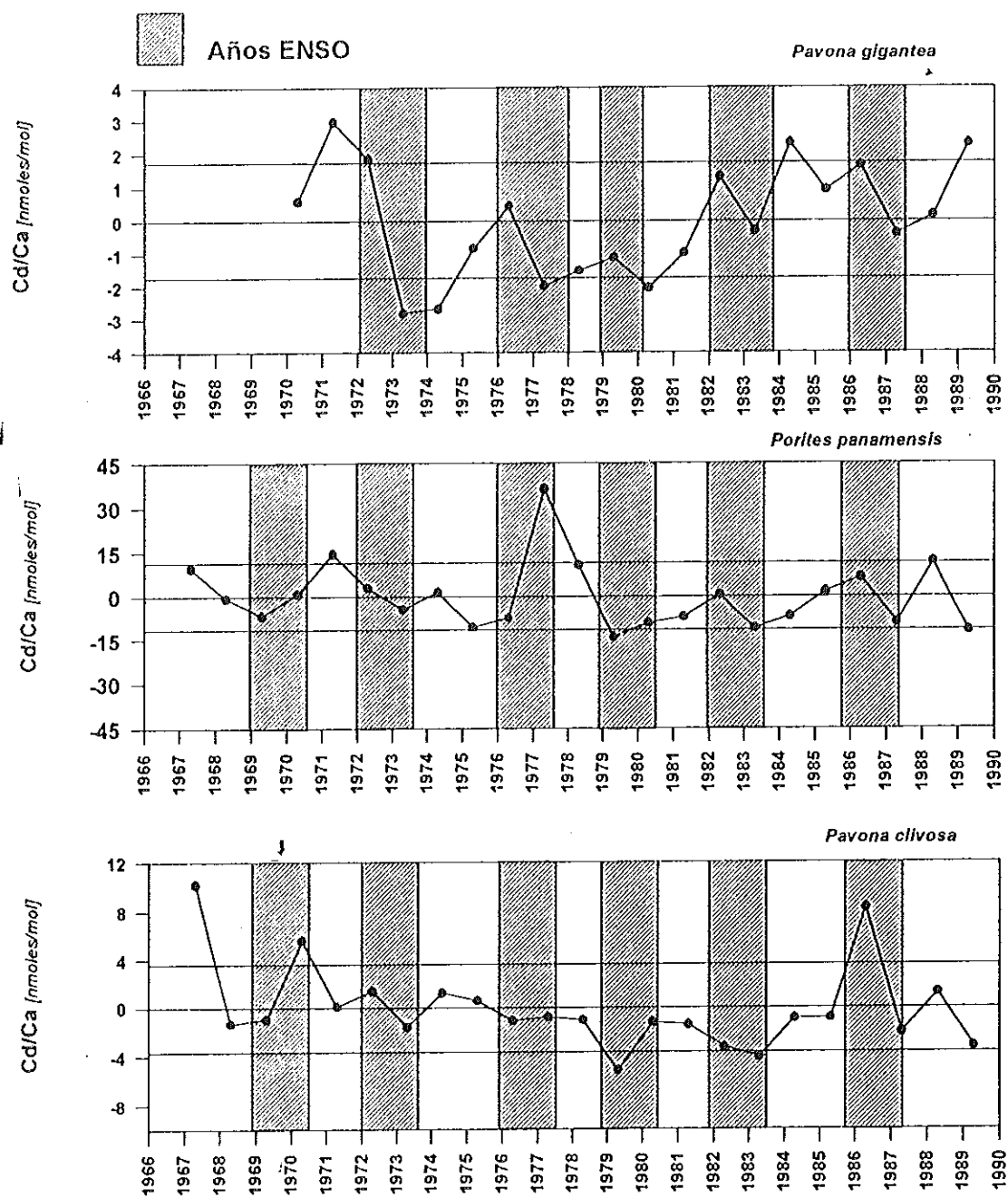


Figura 25.- Anomalías de Cd/Ca para Cabo Pulmo. Las líneas de referencia representan ± 1 desviación estándar.

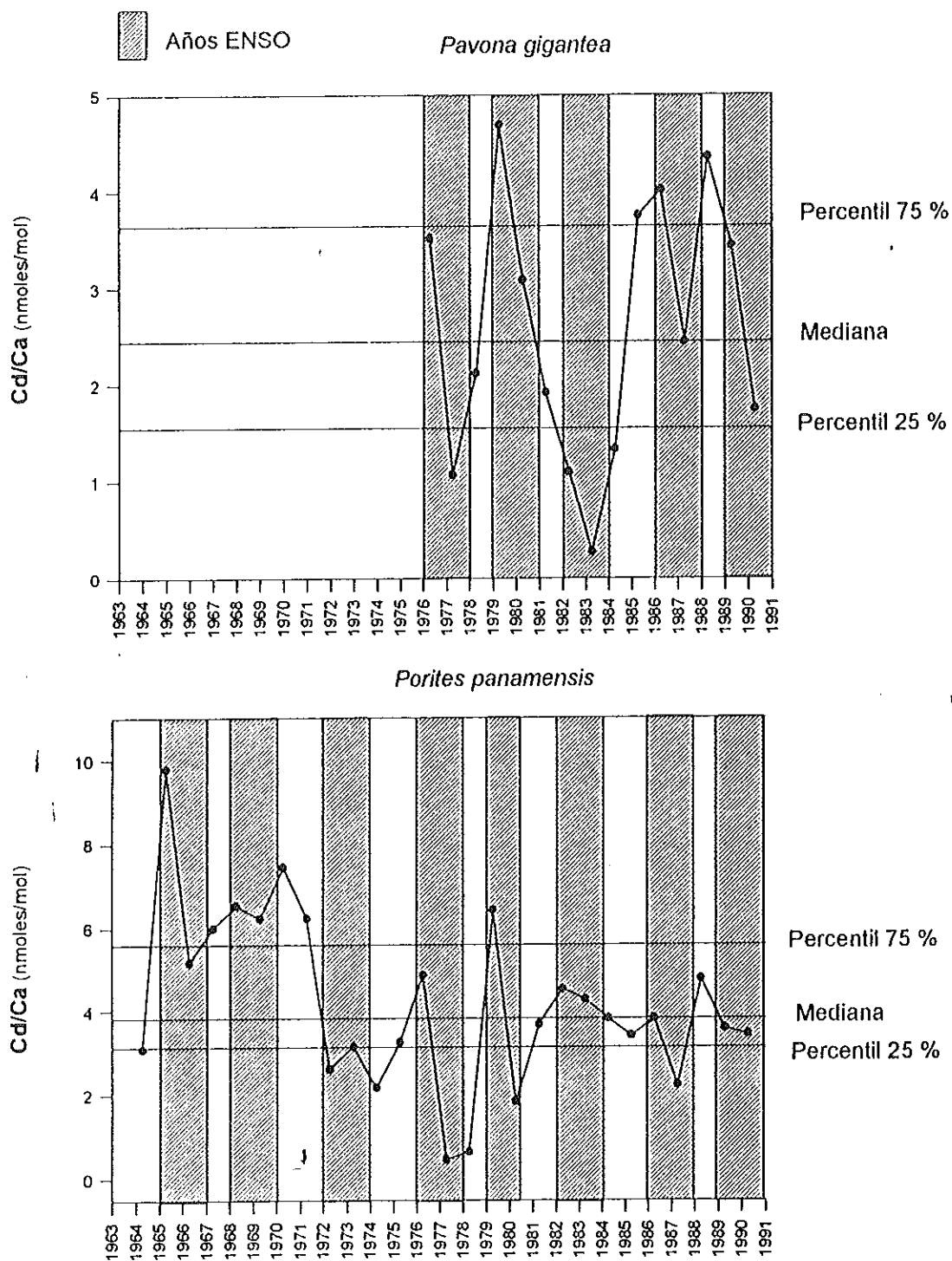


Figura 27.- Razones de Cd/Ca para Isla Socorro comparadas contra el percentil 25 y 75 %.

CONCLUSIONES.

Las relaciones inversas de las razones Cd/Ca y Mn/Ca que han sido utilizadas por otros investigadores como indicadores de eventos ENSO, se presentaron en los corales de Cabo Pulmo e Isla Socorro. Si bien la relación inversa no se presentó para todos los años Niño, si se manifestó en un 70 % o más de las identificaciones del fenómeno del Niño en los corales analizados. El resto de los años Niño se caracterizaron por una razón Mn/Ca que mostró un incremento y una razón Cd/Ca con un valor bajo, que no se aparecían como una relación inversa como las demás, pero si manifiestan las características de aguas de la CNE, escasas de Cd y ricas en Mn.

La explicación que pudiera tener una mayor relación de las condiciones naturales de la región del Archipiélago de las Revillagigedo con la alta razón de Mn/Ca encontrada para el año de 1979 es que sea debida a que en Isla Socorro durante 1979 se presentaron escapes de aguas hidrotermales de considerable magnitud tal que hayan producido razones tan altas como 374 nmoles de Mn/mol de Ca. Y aunque se presenten eventos de hidrotermalismo es posible detectar Eventos ENSO.

La obtención de las anomalías de las razones Metal/Ca comprueban que la razón Mn/Ca es un mejor detector de los años Niño, ya que mientras un 80 % de las razones Mn/Ca de los años Niño rebasaron el límite de + 1 desviación estándar y, menos del 25 % de los casos de años Niño (clasificados por Quinn et al., 1987) rebasaron el límite de - 1 desviación estándar para la razón Cd/Ca.

Las pruebas de hipótesis para conocer si existen diferencias estadísticamente significativas demostraron que si existen diferencias significativas ($\alpha = 0.05$) entre las razones Mn/Ca de años Niño y de años No-Niño, tanto para Cabo Pulmo como para Isla Socorro. Sin embargo, para las razones Cd/Ca de años Niño y de años No-Niño de Cabo Pulmo no existen diferencias significativas ($\alpha = 0.05$), aunque para Isla Socorro estas diferencias si son significativas ($\alpha = 0.05$).

Las regresiones lineales de las razones Cd/Ca contra Mn/Ca de años Niño presentan un cambio de la pendiente comparadas con las de años No-Niño. La tendencia a que se incremente la pendiente se debe a que en años Niño debe de aumentar el Mn, por

lo que las razones de Mn/Ca para años Niño también, trayendo como consecuencia que las pendientes de las regresiones lineales de años Niño sean mayores que las de No-Niño.

Debido a lo anterior y a la conocida relación del cadmio con los nutrientes y a que se encontró que las razones de Cd/Ca de Cabo Pulmo fueron mayores que las encontradas en Isla Socorro, se puede considerar que Cabo Pulmo es una zona tres con aproximadamente tres veces más concentración de nutrientes que Isla Socorro. Adicionalmente datos presentados en el este trabajo sugieren que durante los años Niño la fertilidad oceánica en Cabo Pulmo se reduce a la mitad de la que normalmente presenta en años No Niño.

- Carriquiry, J.D., M.J. Risk y H.P. Schwarcz, 1994. Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of the El Niño/Southern Oscillation (ENSO). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 335-351.
- Carriquiry, J.D., 1994. Fraccionamiento del ^{18}O en la aragonita coralina de *Porites lobata*: Implicaciones en los estudios de temperatura oceánica. *Ciencias Marinas*, 20: 1-22.
- Carriquiry, J.D., M.J. Risk y H.P. Schwarcz, 1988. Timing and temperature record from stable isotopes of the 1982-83 El Niño warming event in Eastern Pacific corals. *Palaios* 3: 359-364.
- Cole, J.E. G.T. Shen, R.G. Fairbanks y M. Moore. 1992. Coral monitors of El Niño/Southern Oscillation dynamics across the equatorial Pacific. In: Diaz, H.F. y V. Markgraf (eds.), *El Niño: Hystorical and Paleoclimatic Aspects of the Southern Oscillation*. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 349-375.
- Cromwell, T. y E.B. Bennett, 1959. Surface drift for the eastern tropical Pacific Ocean. *Inter-American Tropical Tuna Commission* 3: 217-237.
- Chester, R., 1990. *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman Press, London. pp. 347-421.
- Delaney, M.L., L.J. Linn y E.R.M. Druffel, 1993. Seasonal cycles of manganese and cadmium in coral from the Galapagos Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 347-354.
- De Villiers, S., G.T. Shen y B.K. Nelson, 1994. The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in $(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$ and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 197-208.
- Dodge, R.E. y J.R. Vaisnys, 1980. Skeletal growth chronologies of recent and fossil corals. In: *Skeletal growth: Biological records of environmental change*. D.C. Rhoads y R.A. Lutz (eds.). Plenum, Press, N.Y. pp. 493-517.
- Dodge, R.E., T.D. Jickells, A.H. Knap, S. Boyd y R.P.M. Bak, 1984. Reef-building coral skeletons as chemical pollution (phosphorus) indicators. *Marine Pollution Bulletin* 15: 178-187.
- Dodge, R.E. y T.R. Gilbert, 1984. Chronology of lead pollution contained in banded coral skeletons. *Marine Biology* 82: 9-13.
- Dunbar, R.B., G.M. Wellington, M.W. Colgan, y P.W. Glynn, 1994. Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 A.D.: The ^{18}O record of climate variability in Galápagos corals. *Paleoceanography* 9: 291-315.
- Fiedler, D.C., 1992. Seasonal climatologies and variability of eastern tropical Pacific surface water. NOAA Technical Report NMFS 109, pp. 34.
- Gagan, M.K., A.R. Chivas y P.J. Isdale, 1994. High-resolution isotopic records from corals using ocean temperature and mass-spawning chronometers. *Earth and Planetary Science Letters* 121: 549-558.
- Glynn, P.W., 1993. Coral reef bleaching: ecological perspectives. *Coral Reefs* 21: 1-17.
- Guzmán, H.M. y C.E. Jiménez, 1992. Contamination of coral reefs by heavy metal along the Caribbean coast of Central América. *Marine Pollution Bulletin* 24: 554-561.
- Hudson, J.H., 1981. Growth rates in *Montastrea annularis*: A record of environmental change in Key Largo Coral Reef Marine Sanctuary, Florida. *Bulletin of Marine Science* 31: 444-459.

- Hudson, J.H., E.A. Shinn, R.B. Halley y B. Lidz, 1976. Sclerochronology: A tool for interpreting past environments. *Geology* 4: 361-364.
- Hickey, B.M., 1979. The California Current System-hypotheses and facts. *Prog. Oceanog.* 8: 191-279.
- Klawe, W.L., 1958. Data collected on tuna spanning survey cruise July 1-20, 1957. *Inter-American Tropical Tuna Commission* 17: 1-57.
- Klinkhammer, G.P. y M.L. Bender, 1980. The distribution of manganese in the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 46: 361-384.
- Landing, W.M. y K.W. Bruland, 1987. The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 29-43.
- Lea, D.W., G.T. Shen y E.A. Boyle, 1989. Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature* 340: 373-376.
- Libes, S., 1992. Trace Metals in Seawater. In: *An Introduction to Marine Biogeochemistry*, Chapter 14. John Wiley & Sons, New York.
- Linn, L.J., M.L. Delaney y E.R.M. Druffel, 1990. Trace metals in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: Records of seasonal and annual variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 387-394.
- Linn, L.J., 1988. Trace metals in Galapagos corals: Quarter-annual and annual cycles of copper, manganese, cadmium, and lead. M.S. Thesis University of California, Santa Cruz. 89 p.
- Lynn, R.J., 1983. The 1982-83 warm episode in the California Current. *Geophysical Research Letters* 10: 1093-1095.
- Martin, J.H. G.A. Knauer y W.W. Broenkow, 1985. VERTEX: the lateral transport of manganese in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research* 32: 1405-1427.
- Martin, J.H., K.W. Bruland y W.W. Broenkow, 1976. Cadmium transport in the California Current. In: *Marine Pollutant Transfer*, H.L. Windom y R.A. Duce (eds). Lexington, Mass.: Heath, pp. 159-184.
- Martin, J.M. y M. Whitfield, 1983. The significance of the river input of chemical elements of the ocean. En: *Trace metal in the seawater*. C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton y E.D. Goldberg (eds). Plenum Press, N.Y. pp. 265-296.
- McCulloch, M.T., M.K. Gagan, G.E. Mortimer, A.R. Chivas y P.J. Isdale, 1994. A high-resolution Sr/Ca and ^{18}O coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982-1983 El Niño. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 2747-2754.
- McGowan, J.A., 1983. El Niño 1983 in the Southern California Bight. In: *El Niño North*. W.S. Wooster y D.L. Fluharty (ed) Seattle: University of Washington Press, pp. 166-184.
- Moore, W.S., S. Krishnaswami y S.G. Bhat, 1973. Radiometric determinations of coral growth rates. *Bulletin of Marine Science* 23: 157-176.
- NOOA, 1970, Surface water temperature and density, Pacific coast. National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce. NOS Publication 31(3), p.16.
- Philander, S.G.H., 1983. El Niño Southern Oscillation phenomena. *Nature* 302: 295-301.

- Quinn, W.H., V.T. Neal y S.E. Antunez-de-Mayolo, 1987. El Niño occurrences over the past four and a half centuries. *Journal of Geophysical Research* 92(C13): 14449-14461.
- Reyes-Bonilla, Hector, 1993a. Estructura de la comunidad, influencia de la degradación y biología poblacional de corales hermatípicos en el arrecife de Cabo Pulmo, Baja California Sur. Tesis de Maestría Cicese, Ensenada, B.C., México. 180 p.
- Reyes-Bonilla, Hector, 1993b. 1987 coral reef bleaching at Cabo Pulmo Reef, Gulf of California, Mexico. *Bulletin of Marine Science* 52(2): 832-837.
- Riley, J.P. y R. Chester, 1971. *Introduction to Marine Chemistry*. Academic Press. New York. p.64.
- Roden, G.I., 1964. Oceanographic aspects of the Gulf of California. In: *Marine Geology of the Gulf of California*. T.H. Van Andel y G.G. Shor. Mem. Am. Assoc. Pet. Geol. 3: 30-59.
- Roden, G.I. y G.W. Groves, 1959. Recent oceanographic investigations in the Gulf of California. *Journal of Marine Research* 18: 10-35.
- Santamaria-del-Angel, E., S. Alvarez-Borrego y F.E. Müller-Karger, 1994. The 1982-1984 El Niño in the Gulf of California as seen in coastal zone color scanner imagery. *Journal of Geophysical Research* 99: 7423-7431.
- Schaule, B.K. y C.C. Patterson, 1981. Lead concentrations in the northeast Pacific: evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth and Planetary Science Letters* 54: 97-116.
- Scott, P.J.B., 1990. Chronic pollution recorded in coral skeletons in Hong Kong. *J. Exp. Mar. Biol.* 139: 51-64.
- Shen, G.T. y C.L. Sanford, 1990. Trace elements indicators of climate change in annually-banded corals. In: *Global Ecological Consequences of the 1982-83 El Niño*, Glynn, P.W. (ed). Elsevier, N.Y., pp. 255-283.
- Shen, G.T. y E.A. Boyle, 1987. Lead in corals: Reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth Planetary Science Letters* 82: 289-304.
- Shen, G.T. y E.A. Boyle, 1988. Determination of lead, cadmium, and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology* 67: 47-62.
- Shen, G.T., E.A. Boyle y D.W. Lea, 1987. Cadmium in corals as tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature* 328: 794-796.
- Shen, G.T., L.J. Linn, T.M. Campbell, J.E. Cole y R.G. Fairbanks, 1992a. A chemical indicator of Trade Wind Reversal in corals from the Western Tropical Pacific. *Journal of Geophysical Research* 97C: 12689-12697.
- Shen, G.T., J.E. Cole, D.W. Lea, L.J. Linn, T.M. Campbell, T.A. McConnaughey y R.G. Fairbanks, 1992b. Surface ocean variability at Galápagos from 1936-1982: Calibration of geochemical tracers in corals. *Paleoceanography* 7: 563-588.
- Shen, G.T., T.M. Campbell, R.B. Dunbar, G.M. Wellington, M.W. Colgan y P.W. Glynn. 1991. Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Islands. *Coral Reefs* 10: 91-100.
- Shen, G.T. 1988. *Geochemistry of Galapagos corals: Chronicles of El Niño and the Little Age*. Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University.

- Shen, G.T. 1993. Reconstruction of El Niño history from reef corals. *Bull. Inst. fr. études andines* 22(1): 125-158.
- Simkin T. y K.A. Howard. 1970. Caldera collapse in the Galapagos Island, 1968. *Science* 169:429-437.
- Simpson, J.J., 1983. Large-scale thermal anomalies in the California Current during 1982-83 El Niño. *Geophysical Research Letters* 10: 937-940.
- Smith, S.V., R.W. Buddemeier, R.C. Redalje y J.E. Houck, 1979. Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science* 204: 404-406.
- Spearman, M. G., 1993. Water masses and the thermohaline circulation at the entrance to the Gulf of California. M.S. Thesis, Naval Postgraduate School, Monterey, California. 188 p.
- Squires, D.J., 1959. Corals and coral reefs in the Gulf of California. *Am. Mus. Nat. Hist. Bull.* 118: 367-432.
- Stevenson, M.R., 1970. On the physical and biological oceanography near the entrance of the Gulf of California, October 1966 - August 1967. *Inter-American Tropical Tuna Commision Bulletin* 14: 389-489.
- Torres-Orozco, E., 1993. Analisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California. Tesis de Maestría del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 115 p.
- Walker, D.A., 1995. More evidence indicates link between El Niños and seismicity. *EOS* 76(4):33-36.
- Wellington, G.M. y P.W. Glynn, 1983. Environmental influences on skeletal banding in eastern Pacific (Panama) corals. *Coral Reefs* 15: 215-222.
- White, C., 1990. ¿ Están los climas del planeta en un cambio de fase ?. *Fusión Nuclear* 7(1):30-31.
- Winter, A., C. Goenaga y G.A. Maul, 1991. Carbon and oxygen isotope time series from an 18-year Caribbean reef coral. *Journal of Geophysical Research* 96C: 16673-16678.
- Wyrtki, K., 1965. Surface currents of the eastern tropical Pacific Ocean. *Inter-American Tropical Tuna Commision Bull.* 9: 271-304.
- Wyrtki, K., 1967. Circulation and water masses in the Eastern Equatorial Pacific Ocean. *Int. J. Oceanol. Limnol.* 1: 117-147.
- Yeats, P.A., 1988. The distribution of trace metals in ocean waters. *Science of the Total Environment* 72: 131-149.

