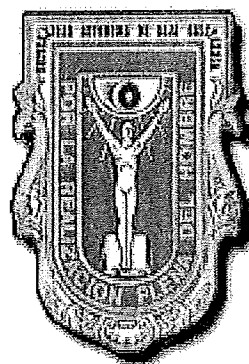


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
OCEANOLÓGICAS



Estudio de la distribución vertical de manganeso y
cobalto en la región de las grandes islas del Golfo de
California

T E S I S

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

PRESENTA

GERARDO DIAZ RODRIGUEZ

ENSENADA BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. SEPTIEMBRE 2008.

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

**Estudio de la distribución vertical de manganeso y
cobalto en la región de las grandes islas en el Golfo de
California**

T E S I S

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

MAESTRO EN CIENCIAS

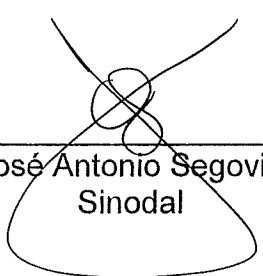
PRESENTA

Gerardo Díaz Rodríguez

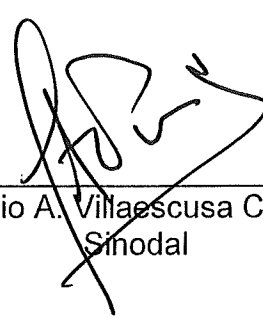
Aprobada por:



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa
Director de tesis



M.C. José Antonio Segovia Zavala
Sinodal



Dr. Julio A. Villasecusa Celaya
Sinodal

Resumen.

El objetivo de estudiar la distribución espacial y temporal del manganeso disuelto (Mn_d) y el cobalto (Co_d), es identificar los procesos responsables de su variabilidad. Se realizaron 2 campañas oceanográficas: a) en la primavera del 2003 y, b) en el verano del 2004 en la región de las Grandes Islas del Golfo de California (GC). En un transecto con 7 estaciones ubicadas a lo largo del eje central de la zona de las grandes islas. La cuantificación del Mn_d y Co_d se realizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito y espectrofotometría de masas con fuente de plasma acoplado. En el control de calidad del método analítico se empleo agua de mar certificada (CASS-3 y 4). En primavera, la distribución vertical de Mn_d mostró concentraciones superficiales (2.6 hasta 9 nM), disminuyendo en aguas subsuperficiales (~1.8 nM) y aumentando en aguas intermedias (>2.5 nM). De manera similar, el verano presento un máximo superficial de Mn_d (2.2 a 5.9 nM), disminuyendo en aguas subsuperficiales (~1.3 nM) y aumentando en aguas intermedias (>1.5 nM). Se estimo que los aportes eólicos explican alrededor del 8% de la concentración en los primeros 50 m. En ambos cruceros, en las estaciones cercanas a las islas (E24 y E28), los perfiles fueron relativamente homogéneos, con concentraciones promedio de Mn_d de 2.1 ± 0.8 nM y 2.4 ± 0.8 nM respectivamente. En las estaciones del sur, se detectó un ligero incremento en la concentración de Mn_d (>3.5 nM) entre los 400 y 800 m asociado a la zona del mínimo de oxígeno (ZMO). En las estaciones del norte y centro de las islas se presento un marcado enriquecimiento de Mn_d en las aguas profundas (>3 nM).

La distribución vertical del Co_d fue más o menos similar durante los dos periodos de muestreo. La mayor variabilidad del Co_d se presentó en los primeros 100 m de profundidad. El Co_d mostró un ligero máximo superficial, presentando concentraciones superficiales entre 37.7 y 61.9 pM en primavera y, de 42 a 62.7 pM en verano, observándose una disminución de estas concentraciones con la profundidad hasta 14.1 pM entre los 50 y 100 m de profundidad. La concentración de Co_d de las estaciones 28, 34 y 38 de ambos periodos del año, no presentaron variación debido a las condiciones redox de la ZMO. Finalmente en la parte norte (E3) y centro (E11) de las islas se presento un enriquecimiento de Co_d en las aguas del fondo en ambas estaciones del año (> 60 pM). En general, la distribución vertical del Mn_d y Co_d en la zona de las grandes islas del GC, parece estar influenciado por fuentes externas e internas como son: la depositación atmosférica, la mezcla vertical, así como aportes desde los sedimentos asociados a los flujos bénticos.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa por que gracias a su conocimiento y experiencia, además de su apoyo incondicional y sugerencias ayudaron a enriquecer este trabajo de tesis y a fortalecer mi formación académica.

A los miembros del comité Dr. Julio Alberto Villaescusa Celaya y M. C. José Antonio Segovia Zavala, quienes fueron parte fundamental en el enriquecimiento del trabajo con sus sugerencias y criticas.

A los profesores de la maestría quienes al compartir su conocimiento me ayudaron a lograr este objetivo.

Al CONACyT por el apoyo al proyecto SEP-CONACyT 2004-C01-46523/A-1. Titulado Efecto de la mezcla vertical sobre la distribución de metales traza Cd, Mn, Ni, Co en la Región de las Grandes Islas del Golfo de California. y por apoyarme con la beca dándome la oportunidad de continuar con mi formación académica y concluir la maestría.

Dedicatorias

A Maximiliano

Por que cuando pensaba que estaba completo apareciste enseñándome que no hay nada más hermoso que un hijo.

A Alejandra

Por que no tan solo eres mi amiga y compañera de la vida, si no el motor que me inspira. Te amo.

A mi Madre

Por que como el sol inagotable siempre esta alumbrándome el camino con su amor incondicional.

A mi Padre.

Por que como mi espejo con orgullo veo que me parezco a ti.

A Carlos, Edgar y Joselin Kristal.

Por que más que hermanos, siempre fueron mis amigos y por que antes de sentirme solo ya estaban conmigo.

INDICE

Portada.....	I
Resumen.....	III
Agradecimientos y Dedicatorias.....	IV
Índice.....	VI
Lista de Figuras y Tablas.....	VII
1.-Introducción.....	1
2.-Objetivo.....	9
3.-Hipótesis.....	9
4.-Área de estudio.....	10
4.1.-Circulación de Golfo de California.....	11
4.2.-Procesos Físicos.....	11
4.3.-Comportamiento de las Masas de Agua.....	12
5.-Material y Método.....	15
5.1.-Muestreo.....	15
5.2.-Determinación de Manganeseo (Mn_d) en la fase disuelta.....	17
5.3.-Determinación de Cobalto (Co_d) en la fase disuelta.....	18
6.-Procesamiento de Datos.....	19
7.-Resultados.....	22
7.1.- Análisis Hidrografía (primavera y verano).....	22
a) Mezcla vertical en primavera.....	25
b) Mezcla vertical en verano.....	29
7.3.- Distribución Vertical del Oxígeno (OD).....	33
8.-Distribución vertical de Manganeseo disuelto (Mn_d).....	36
9.-Distribución vertical de Cobalto disuelto (Co_d).....	40
10.-Discusión.....	45
10.1.- Análisis Hidrográfico.....	45
11.- Distribución Vertical de Mn_d.....	46
11.1.-Máximo Superficial.....	46
11.2.-Flujo eólico.....	51
11.3.- Remoción de Mn_d	53
11.4.-Máximo Subsuperficial de Mn_d	55
11.5.-Enriquecimiento de Mn_d en aguas profundas.....	60
12.- Cobalto disuelto (Co_d).....	65
12.1.-Máximo Superficial de Co_d	66
12.2.-Remoción de Co_d	69
12.3.-Máximo Subsuperficial de Co_d	73
12.4.-Enriquecimiento de Co_d en aguas profunda.....	74
13.- Conclusiones.....	79
11.- Referencias.....	81

Lista de Figuras y Tablas.

Figura 1. Perfil vertical de Co disuelto (pM) fuera de California central ($36^{\circ} 30' N$, $123^{\circ} 05' W$) colectado en junio de 1981 por Knauer et al. (1982).

Figura 2. Perfiles verticales de Mn_d (nM) al sur de las Grandes Islas del GC, correspondientes al verano de 1996 (o), y al invierno de 1997 ($\square$) (Delgadillo-Hinojosa 2000), junto a los datos colectados en el Pacífico Nororiental por Landing y Bruland (1987) en la estación VERTEX II ($\bullet$), la cual se localiza a 500 km ($18 N$, $108 W$) al sur de la boca del GC.

Figura 3. Área de estudio en el GC. Se muestra la red de estaciones en la región de las Grandes Islas ($\bullet$), donde se colectaron muestras de agua para la determinación de metales durante los cruceros UMBRALES II y III.

Figura 4. Diagrama T-S del transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC. a) primavera del 2003 y b) verano del 2004. Los números indican las estaciones y su ubicación se muestra en la Figura 3. Las líneas continuas indican la clasificación de Torres-Orozco (1993). Los acrónimos de las masas de agua son: Agua del Golfo de California (AGC), Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), Agua Intermedia del Pacífico (AIP), Agua Superficial Ecuatorial (ASE).

Figura 5. Distribución vertical de salinidad en el transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC durante a) primavera del 2003 y b) verano del 2004, los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. Agua del Golfo de California (AGC), Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), Agua Intermedia del Pacífico (AIP), Umbral San Esteban (USE).

Figura 6. Parámetro de estratificación (Φ) a lo largo del eje central de la región de las islas en el GC durante el periodo de primavera del 2003. La estación 24 se localiza sobre el umbral San Esteban.

Figura 7. Distribución vertical de a) temperatura en un transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC durante primavera del 2003. Los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. b) Perfiles verticales de temperatura en 5 estaciones seleccionadas del transecto principal. La estación 24 se localiza sobre el umbral San Esteban (USE).

Figura 8. Parámetro de estratificación (Φ) a lo largo del eje central de la región de las islas en el Golfo de California durante el periodo de verano del 2004. La estación 24 se localiza sobre el umbral San Esteban.

Figura 9. Distribución vertical de a) Temperatura en un transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC durante verano del 2004. Los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. b) Perfiles verticales de temperatura en 3 estaciones seleccionadas del transecto principal. La estación 24 se localiza sobre el umbral San Esteban (USE).

Figura 10. Distribución vertical de a) oxígeno disuelto (μM) en el transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC de primavera del 2003. Los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. b) perfiles verticales de oxígeno disuelto en el GC. Las siglas (USE) es el umbral San Esteban.

Figura 11. Distribución vertical de a) oxígeno disuelto (μM) en el transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC de verano del 2004. Los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. b) perfiles verticales de oxígeno disuelto en el GC. Las siglas (USE) es el umbral San Esteban.

Figura 12. Perfiles verticales de Mn disuelto en la zona de las Grandes Islas del GC de primavera del 2003. Note la escala de la E3. Las líneas horizontales en las graficas representa el piso oceánico.

Figura 13. Perfiles verticales de Mn disuelto en la zona de las Grandes Islas del GC del verano del 2004. Note la escala de la E3. Las líneas horizontales en las graficas representa el piso oceánico.

Figura 14. Perfiles verticales de Co disuelto en la zona de las Grandes Islas del GC de primavera del 2003. Note la escala de la E3. Las líneas horizontales en las graficas representa el piso oceánico.

Figura 15. Perfiles verticales de Co disuelto en la zona de las Grandes Islas del GC del verano del 2004. Note la escala de la E3 y E34. Las líneas horizontales en las graficas representa el piso oceánico.

Figura 16. Distribución horizontal de Mn_d (nM) integrado en los 50 m superficiales con respecto a la distancia. Primavera (●) y verano (□).

Figura 17. Relación entre la concentración de Mn_d integrada a 50 m contra el parámetro de estratificación (Φ) en la región de las Grandes Islas. Primavera (●), verano (□).

Figura 18. Perfiles verticales de Mn_d (■) y de oxígeno disuelto (o) medido durante el crucero UMBRAL II correspondiente a primavera del 2003. El número de arriba corresponde a la estación muestreada.

Figura 19. Perfiles verticales de Mn_d (■) y de oxígeno disuelto (o) medido durante el crucero UMBRAL III correspondiente al periodo de verano del 2004. El número de arriba corresponde a la estación muestreada.

Figuras 20. Distribución vertical de Mn_d en un transecto central de la región de las Grandes Islas. a) Mn_d (nM) de primavera del 2003 b) Mn_d (nM) de verano del 2004. Los números de la parte superior representan las estaciones muestreadas y las isolíneas remarcadas son de oxígeno disuelto en μM representando el límite superior de las ZMO 20 μM y el límite de los 50 m superficiales.

Figura 21. Distribución horizontal de Mn_d integrado en los últimos 200 m del fondo con respecto a la distancia. Mn_d bajo condiciones de primavera (●). Mn_d bajo condiciones de verano (□).

Figura 22. Distribución vertical de Mn_d en función de la concentración de oxígeno disuelto bajo condiciones de primavera (a) y de verano (b). Las letras A, B, C y D corresponden a los procesos de adición y remoción de Mn_d (ver texto). Las líneas horizontales punteadas de la parte superior de los gráficos delimitan la frontera de los 50 m superficiales y la línea horizontal punteada de la parte inferior de los gráficos delimita el límite superior de la ZMO.

Figura 23. Distribución horizontal de la concentración de Co_d (pM) integrado en los 50 m superficiales con respecto a la distancia. Primavera (●), verano (□).

Figura 24. Correlación de Co_d contra el parámetro de estratificación (Φ) integrados a 50 m, Primavera (●), verano (□), en la región de las Grandes Islas.

Figura 25. Correlación de Co_d contra Mn_d en la columna de agua. Primavera (●), verano (□), en la región de las Grandes Islas.

Figura 26. Distribución vertical de Co_d en un transecto central de la región de las Grandes Islas. a) Co_d (pM) en primavera del 2003 b) Co_d (pM) en

verano del 2004. Los números de la parte superior representan las estaciones muestreadas. Las Siglas (USE) es el umbral San Esteban.

Figura 27. Distribución vertical de Co_d en función del oxígeno disuelto. Bajo condiciones de primavera a), y de verano b). Las letras A, B y C corresponden a los procesos de adición y remoción Co_d . Las líneas punteadas horizontales de la parte superior delimitan la frontera de los 50 m superficiales y la línea punteada en la parte inferior es el límite superior de la ZMO.

Tabla 1. Clasificación de las masas de agua del GC, Tomado de Torres-Orozco, 1993. Los números entre paréntesis representan intervalos reportados en la literatura. (*Álvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979; **Bray y Robles, 1991). * Temperatura y salinidad fuera del Golfo (Badán-Dagón, 1998).

Tabla 2. Análisis del control de calidad de Mn_d y Co_d llevado a cabo durante el procesamiento de las muestras de UMBRALES II y III. Se utilizó como material de referencia el agua de mar costera CASS-3 y CASS-4 (Coastal Atlantic Standard of Seawater). n es el número de alícuotas analizadas del estándar de referencia.

1.- INTRODUCCION.

Las aguas que cubren parte de la tierra forma mares y océanos, que junto con los ríos y lagos dan origen a lo que llamamos la hidrósfera. A su vez, existen zonas delimitadas en cada océano, que forman los mares marginales. Estos mares junto con los estuarios y la plataforma continental son muy importantes desde un punto de vista biogeoquímico, debido a que funcionan como fuentes o sumideros de varios elementos traza (Martin y Thomas, 1994). La distribución de algunos de estos elementos traza parece estar controlada por uno o más de los procesos biogeoquímicos que ocurren en el océano como son: la productividad primaria y la oxidación de materia orgánica particulada sedimentándose. También es importante considerar que una porción de los metales traza llega al océano por descargas de origen antropogenico, transporte fluvial y transporte atmosférico (Förstner y Wittmann, 1979; Salomón y Förstner, 1984; Herrera, 1995). Además, pueden ser introducidos por fuentes hidrotermales y difusión desde los sedimentos. En este sentido, ha sido particularmente importante los estudios sobre la distribución vertical de los metales traza en la columna de agua y en las capas superficiales de los océanos (Herrera, 1995), debido a que el estudio de estos elementos traza se justifica por su participación en procesos biogeoquímicos, ya que pueden actuar como micronutrientes esenciales (Ahmen y Evans, 1960), como es el caso del Mn y el Co los cuales interviene como cofactores en sistemas enzimáticos (Bruland, 1983).

El Golfo de California (GC) es considerado un área importante para investigación oceanográfica debido a que es un mar marginal que se encuentra relativamente aislado y está fuertemente influenciado por la zona continental árida que lo rodea (Bray y Robles, 1991). El GC es la única cuenca de evaporación importante del Océano Pacífico oriental subtropical, con el cual se comunica en su porción Sur. Las principales características del GC son sus mecanismos de enriquecimiento de nutrientes y la consecuente alta productividad primaria, resultado del continuo transporte de nutrientes hacia la zona eufótica (Cervantes–Duarte et al. 1993) y la intensa mezcla por mareas en la región de las Grandes Islas (Marinone y Lavin, 2003). En esta zona se produce una combinación entre la marea semidiurna y el cambio abrupto del piso oceánico, ocasionando una fuerte corriente de marea (1.5 m s^{-1} ; Badán y Dagón et al. 1991), especialmente en el extremo norte y sobre los umbrales (Argote et al. 1995). Lo anterior provoca una mezcla en la columna de agua de hasta 500 m en el umbral entre las islas San Lorenzo y San Estaban (Simpson et al. 1994; Mateos et al. 2006).

De acuerdo con un modelo baroclínico de 3-dimensiones, Marinone y Lavín (2003), demuestran que la mezcla vertical juega un papel preponderante en la circulación, además de la estructura termohalina en la región de los umbrales y en los canales del centro del GC (Simpson et al. 1994). Por lo tanto, el flujo de agua profunda combinado con la mezcla vertical de la región de las islas hace pensar en una fuente potencial de enriquecimiento superficial de

metales traza tipo nutriente comparadas con las aguas del Océano Pacífico (Delgadillo-Hinojosa et al., 2001).

Los metales traza, como el Manganeseo (Mn) y el Cobalto (Co), juegan un papel importante como cofactores en varios sistemas enzimáticos (Bruland, 1983) y por tanto, pueden ser removidos por los procesos de adsorción y captación por el fitoplancton en la zona eufótica. El Mn en particular, se encuentra influenciado por procesos aun más complejos que pueden alterar su distribución vertical y horizontal, como son: los aportes eólicos, los aportes de ríos, las interacciones biológicas, la removilización de sedimentos del lecho marino, la fotodisolución de partículas de óxidos de Mn y los mecanismos de oxido-reducción (Statham, et al. 1998). En cuanto, al Co a pesar de que existe información muy limitada sobre su distribución en los océanos. Su distribución espacial y temporal puede ser influenciada, tanto por procesos biológicos (Morel et al. 1994), así como por la co-precipitación con óxidos de Mn por bacterias (Tebo et al. 1984; Tebo, 1998). Estos dos procesos se consideran importantes mecanismos de remoción del Co en aguas costeras (Moffett y Ho, 1996). Además, también afectan su distribución procesos como las surgencias, la advección horizontal (Martin, 1985), los aportes eólicos y de ríos (Jickells y Burton, 1988; Saito y Moffett, 2002).

Otra de las características oceanográficas del GC que podría afectar la distribución de ambos metales; son las condiciones fisicoquímicas que prevalecen en la zona del mínimo de oxígeno (ZMO), la cual presenta valores entre 3 y 10 μM de O_2 disuelto (Roden, 1964; Gaxiola-Castro et al. 1978;

Álvarez-Borrego et al., 1978). Ya que el Mn (Rue et al. 1997; Saager et al. 1989), como el Co (Knauer et al. 1982), participan en reacciones redox, se esperaría un incremento de sus concentraciones en la ZMO, debido a los niveles mínimos de oxígeno.

El Co puede presentar propiedades de elementos de tipo-remoción y de tipo-nutriente (Saito y Moffett, 2002). Un proceso importante es la oxidación del Co(II) a Co(III) que puede ser completada por coprecipitación con óxidos de Mn (Tebo et al. 1984; Tebo, 1998) y es considerado como un mecanismo importante de remoción de Co en las aguas costeras. Knauer et al. (1982) y Martin (1985) reportaron que las concentraciones en aguas superficiales en el Pacífico Nororiental, decrecen desde aproximadamente 120 pmol kg^{-1} en la costa hasta 60 pmol kg^{-1} en mar abierto. Por el contrario, en aguas costeras y profundas, las concentraciones de Co_d se mantienen entre 20 y 30 pmol kg^{-1} . Estas concentraciones bajas pueden deberse a la baja solubilidad del Co cuando se oxida a Co(III) inorgánico, proceso que evita la acumulación de Co en aguas profundas (Tebo et al. 1984; Tebo, 1998). Por lo tanto, la similitud en los perfiles verticales del Co y Mn, con concentraciones relativamente altas en aguas superficiales y bajas a profundidad, sugieren una similitud en los ciclos biogeoquímicos en el océano (Figura. 1; Herrera, 1995).

De esta manera, el conocer el comportamiento Co_d , en su distribución vertical, es decir, su comportamiento como micronutriente (Saito y Moffett, 2002; Saito et al. 2004), y su asociación como elemento tipo remoción en la columna de agua (Johnson et al. 1988), nos permite entender su

comportamiento biogeoquímico (Saito et al. 2002). En este sentido, dado que el Co presenta una conducta híbrida, muchas de las veces ambos tipos de comportamiento interactúan simultáneamente, ocasionando que el Co muestre una alta variabilidad en la superficie de los océanos (Bruland y Lohan, 2004).

Desde el punto de vista biológico, cuando el fitoplancton marino se encuentra limitado por la presencia de zinc, el Co también tiene una participación biológica ya que sustituye al zinc (Price y Morel, 1990; Morel et al. 1994; Yee y Morel, 1996) como cofactor de la enzima anhidrasa carbónica (Kobayashi y Shimizu, 1999). Además, la especiación de Co está fuertemente influenciada por la complejación de ligandos orgánicos naturales. En el agua de mar, el Co está presente como Co(II) disuelto o formando complejos con ligandos débiles orgánicos e inorgánicos (Saito et al. 2004; 2005). La remoción del Co(II) de su forma disuelta es por absorción en óxidos de Mn y Fe a pH de 3 a 8 (Murray, 1974; 1975), y además la presencia de óxidos de Fe y Mn pueden catalizar la oxidación de Co(II) a Co(III) (Goldberg, 1961; Murray et al. 1968; Burns, 1965).

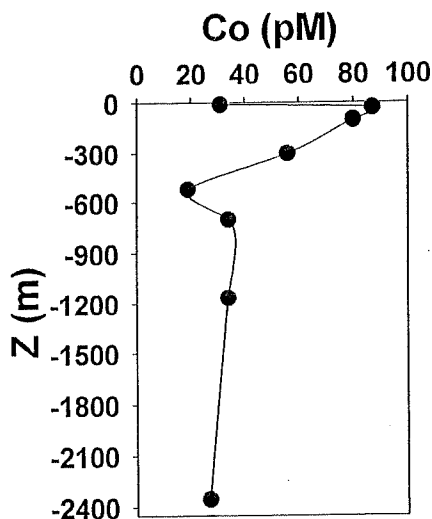


Figura.1 Perfil vertical de Co disuelto (pM) fuera de California central (36° 30' N, 123° 05' W) colectado en junio de 1981 por Knauer et al. (1982).

Comprender la biogeoquímica del Mn_d (Landing y Bruland, 1987) nos permite conocer los diferentes estados de oxidación y en que partes del océano se encuentra la forma soluble del Mn, la cual es esencial para todos los organismos (Sunda et al. 1983). La oxidación del Mn(II) a Mn(IV) es termodinámicamente favorable bajo las condiciones de pH y O_2 presente en las aguas superficiales, pero la cinética de esta reacción es extremadamente lenta (Nico et al. 2002); sin embargo puede intensificarse por procesos bacterianos (Nealson et al. 1988). La distribución vertical del Mn puede utilizarse para investigar la importancia de los procesos de oxido reducción mencionados anteriormente (Statham et al. 1998). En general, la distribución vertical del Mn_d en los océanos ahora se conoce mejor (Bruland, 1983; Burton y Statham, 1990), presentando concentraciones elevadas en superficie debido a la depositación eólica e incluyendo disolución reductiva de los óxidos de Mn

(Sunda y Huntsman, 1985; 1988), disminución con la profundidad debido a la absorción en partículas en hundimiento y/o oxidación bacteriana (Emerson et al. 1982; Tebo et al. 1984), máximo secundario encontrado a profundidad intermedia debido a las reacciones redox en la zona del mínimo de oxígeno (Johnson et al. 1996) y difusión de los sedimentos (Thamdrup et al. 1994).

En particular se a determinado que en la región de las grandes islas se presenta un fenómeno de fertilización provocado por el bombeo por marea (Torres-Valdez, 2000; Torres-Delgado, 2004), lo cual favorece una alta productividad en la zona. Sin embargo, a la fecha no se han realizado trabajos en esta zona que estudien la distribución de otros elementos bioactivos como el Co y Mn. El conocimiento del comportamiento y los procesos que afectan al Mn_d nos ayudara a entender como es afectada su distribución vertical por las características hidrográficas de la zona de las grandes islas en el GC. Estudios recientes han reportado concentraciones superficiales de Mn_d en un transecto central en el GC con un máximo de 3.2 hasta 6.9 nM en el verano y 1.8 a 5.3 nM en invierno (Fig. 2; Delgadillo-Hinojosa, 2000). Igualmente concentraciones mínimas ~ 4 nM en verano y 0.7 hasta 3.8 nM en invierno se detectaron entre los 50 y 100 m, coincidiendo con la oxiclina y la base de la zona eufótica.

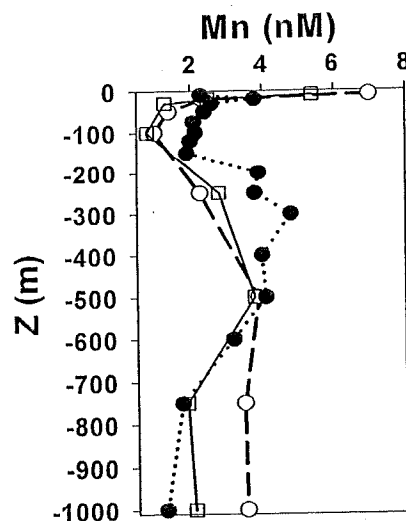


Figura 2. Perfiles verticales de Mn_d (nM) al sur de las Grandes Islas del GC, correspondientes al Verano de 1996 (o), y al Invierno de 1997 (□) (Delgadillo-Hinojosa 2000), junto a los datos colectados en el Pacífico Nororiental por Landing y Bruland (1987) en la estación VERTEX II (●), la cual se localiza a 500 km (18 N, 108 W) al sur de la boca del GC.

Hasta donde sabemos, no existen antecedentes de datos reportados de la concentración y de la distribución espacial y temporal del Co en el GC, en particular en la zona de las grandes islas. En cuanto al Mn, los datos que se tienen son escasos y no son totalmente representativos de esta zona debido a que solo se han reportado 3 perfiles (Delgadillo-Hinojosa et al, 2006). Este trabajo pretende estudiar la variabilidad de estos metales para aumentar el conocimiento sobre sus concentraciones e identificar la influencia de procesos como son la mezcla vertical, los aportes eólicos, la fotoreducción de los óxidos de Mn, las condiciones redox de la zona del mínimo de oxígeno y los flujos bénticos, los cuales afectarán la variación espacial y temporal de estos metales en el GC.

2.- Objetivos.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la distribución horizontal y vertical, además de la variación temporal del manganeso disuelto (Mn_d) y cobalto disuelto (Co_d) en la zona de las Grandes Islas del Golfo de California; bajo condiciones de primavera y verano. Así mismo se pretende identificar la influencia de las fuentes eólicas, los flujos bénticos y los procesos, como la mezcla vertical y las condiciones redox de la zona del mínimo de oxígeno, que pueden afectar su distribución.

3.- Hipótesis.

La característica principal de la región de las grandes islas es la intensa mezcla vertical la cual se presenta espacial y temporalmente, provocando la homogenización de la columna de agua. Por lo que este forzamiento físico afecta la estructura vertical de Mn_d y del Co_d "desapareciendo" las señales del máximo superficial, el máximo subsuperficial y provocando un enriquecimiento profundo por flujos bénticos, principalmente sobre y alrededor del umbral San Esteban.

4.- Área de Estudio.

El Golfo de California (GC) es un mar marginal que se encuentra localizado en un medio ambiente árido, entre la península de Baja California y entre los estados de Sonora y Sinaloa, comunicándose al sur con el Océano Pacífico. El GC es una cuenca alargada de aproximadamente 1,200 km de longitud y de 100 a 200 km de ancho, localizada en el noreste de México, entre los 23 y 32° latitud Norte y los 107 y 117° longitud Oeste (Figura 3; Castro et al. 2000; Lavín y Marinone, 2003). Presenta un volumen total de aproximadamente 123 000 km³, en una superficie de 150 000 km² (Lanzo, 1991). La entrada del Golfo es de cerca de 200 km de ancho, con profundidades que se extienden hasta los 2500 m en la Cuenca Pescadero, lo cual permite un intercambio libre entre el Pacífico y el GC (Castro et al., 2000).

Hidrográficamente, el golfo se divide en dos regiones, la primera, al norte de las islas Ángel de la Guarda y Tiburón; y la segunda, al Sur de las Grandes Islas. La parte norte se caracteriza por tener fuertes corrientes ciclónicas originadas por mareas lo que provoca una mayor homogenización en la columna de agua (Carrillo et al. 2002). La frontera desértica de la zona influye en el clima, por lo que encontramos temperaturas más continentales que marítimas. Provocando alta evaporación $\sim 1 \text{ m año}^{-1}$ (Lavín et al. 1995)

Particularmente, en la región de las grandes islas (Figura 3), la topografía constituye una característica sobresaliente del GC. Esta región se delimita desde el norte de la isla Ángel de la Guarda, hasta la isla San Pedro Mártir, entre las cuales se destacan cinco cuencas; Cuenca Delfín, Cuenca

Salsipuedes, Cuenca San Esteban, Cuenca Tiburón y Cuenca San Pedro Mártir (Marinone y Lavín, 2003). Estas características topográficas propias de la región junto con la fuerte corriente por mareas provocan una intensa mezcla vertical confiriéndole a esta región una hidrografía particular (Cervantes-Duarte et al. 1993; Argote et al. 1995; Hidalgo-González et al. 1997; Marinone y Lavín, 2003).

4.1.- Circulación de Golfo de California.

En el golfo existe una ganancia neta de calor (Bray, 1988a; Lavin y Organista, 1988; Castro et al. 1994), lo cual provoca una capa superficial de agua salina, caliente y menos densa que resulta en una circulación similar a la de un estuario termal con salida de agua ligera por la superficie y agua más densa entrando por el fondo (Bray, 1988a, b; Lavin y Organista, 1988). El calentamiento diferencial requiere un intercambio de aguas entre el Pacífico y el Golfo (Castro *et al.*, 1994; Beron-Vera y Ripa, 1999; 2000). Esta circulación genera que el Golfo exporte sal y calor al Océano Pacífico por la capa superficial (Beron-Vera y Ripa, 2000) e importe agua fría y rica en nutrientes por el fondo.

4.2.- Procesos Físicos.

En el GC ocurren procesos de mezcla originados por viento y marea. La mezcla por marea es más importante en la región norte y se presenta todo el año. También se distinguen vientos estacionales: durante el invierno provienen del noroeste, con velocidades de $8 - 12 \text{ m s}^{-1}$, y durante el verano se desplazan

desde el sureste, con $\sim 5 \text{ m s}^{-1}$ (Douglas et al., 1993). El patrón estacional de vientos causa surgencias en las costas de Baja California durante verano (Julio a Octubre); junio y Noviembre son periodos de transición, mientras que en invierno (Diciembre a Mayo) los vientos se invierten causando surgencias en las costas de Sonora-Sinaloa (Álvarez- Borrego y Lara-Lara, 1991; Arreola, 1999). Cuando los vientos son del Noroeste la surgencia es fuerte, mientras que con vientos del sureste la surgencia tiene un efecto muy débil en la biomasa del fitoplancton (Santamaría-del Ángel et al. 1999).

4.3.- Comportamiento de las masas de agua del Golfo.

En la entrada del golfo existen tres masas de aguas superficiales: agua fría de baja salinidad de la Corriente de California (ACC) que fluye hacia el sur a lo largo de la costa oeste de la península, agua cálida y de salinidad intermedia procedente del Pacífico Nororiental (Agua Superficial Ecuatorial (ASE) y Agua salina y caliente del Golfo de California (AGC). Por debajo se encuentra la masa de Agua Subsuperficial Subtropical (ASsST), la masa de Agua Intermedia del Pacífico (AIP) y por ultimo la masa de Agua Profunda del Pacífico (APP) (Álvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979; Bray y Robles, 1991).

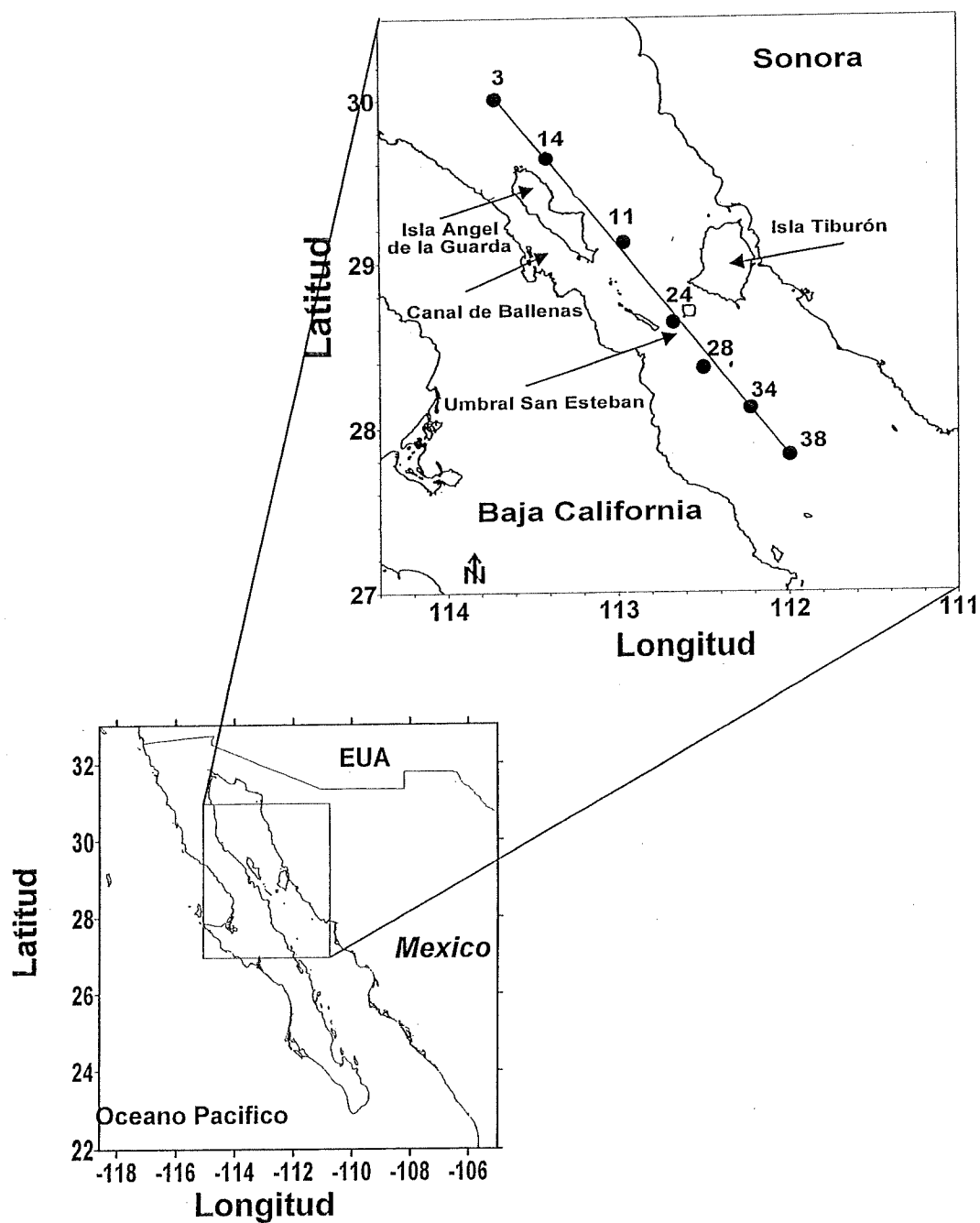


Figura. 3. Área de estudio en el GC. Se muestra la red de estaciones en la región de las Grandes Islas (●), donde se colectaron muestras de agua para la determinación de metales durante los cruces UMBRALES II y III.

Tabla 1. Clasificación de las masas de agua del GC, Tomado de Torres-Orozco, 1993. Los números entre paréntesis representan intervalos reportados en la literatura. (*Álvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979; **Bray y Robles, 1991). ⁺ Temperatura y salinidad fuera del Golfo (Badán-Dagón, 1998).

Masas de agua	Temperatura °C	Salinidad	Volumen %
Agua del Golfo de California. (AGC)	>12 (12-32)	>35 (35 – 36)**	6
Agua Superficial Ecuatorial. (ASE)	>18 >25 ⁺	<35 (34.65 -34.8)* 30 -34 ⁺	1
Agua de la Corriente de California. (ACC)	12-18	<34.5	--
Agua Subsuperficial Subtropical. (ASsSt)	9-18	34.5-35	19
Agua Intermedia del Pacífico. (AIP)	4-9	34.5-34.8	33
Agua Profunda del Pacífico. (APP)	<4	>34.5	41

Las masas de aguas profundas del Pacífico (AIP y APP) no muestran variaciones estacionales apreciables en términos volumétricos (Torres-Orozco, 1993). El AIP se localiza entre 600 a 1050 m, el APP a 1200 m y su distribución espacial se restringe hasta el sur del umbral Salsipuedes. En contraste, durante el invierno las masas de agua superficial del Pacífico Oriental Subtropical se presentan solo en la boca del Golfo, mientras que al final de la primavera, verano y otoño, estas masas de agua invaden todo el golfo hasta el sur de la isla Ángel de la Guarda (Álvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979).

5.- Materiales y Métodos

Para el análisis de metales traza en agua de mar es necesario un método adecuado para su determinación. Para ello, la utilización de métodos de muestreos limpios, libres de contaminación es uno de los principales requisitos (Bruland y Franks, 1983). En este trabajo todo el material que se utilizó, como fueron las botellas para la colecta de las muestras, las botellas de plástico, puntas de micropipetas, filtros, resina quelante, etc., se procesaron bajo un estricto proceso de limpieza (Bruland y Franks, 1983; Kremling, 1983). Normalmente se utilizó agua desionizada ultra pura ($> 18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) y reactivos de alta calidad. Cuando no se contó con reactivos grado Ultrex o Suprapur, los ácidos, bases y amortiguadores usados se redestilaron o se purificaron en el laboratorio.

5.1.- Muestreo.

Se realizaron 2 cruceros oceanográficos en la región de las Grandes Islas del Golfo de California (Figura 3) abordo del B/O Francisco de Ulloa. El crucero UMBRAL II, se realizó durante la primavera del 2003 (12 al 17 de Mayo), mientras que el crucero UMBRAL III, se llevó acabo durante el verano del 2004 (30 de agosto al 5 de septiembre). En cada campaña se colectaron muestras de agua en siete localidades (estaciones 3, 11, 14, 24, 28, 34, 38) ubicadas en la región de las grandes islas (Figura. 3).

La colecta de muestras se realizó utilizando botellas GO Flo de 5 L de capacidad con una recubierta interna de teflón, montadas en una roseta con espacio para 6 botellas. Con este sistema, las muestras se colectaron entre 10 y 800 m de profundidad en los sitios donde fue posible. El procesamiento de las muestras posterior a la extracción de la botellas GO Flo, se realizó en un "cuarto limpio" que se construyó a bordo del barco. Para ello, se aisló un espacio de aproximadamente 4 m² con plástico y se equipó con una campana de flujo laminar portátil (Environment class 100). El objetivo de la campana fue generar una atmósfera positiva con un ambiente libre de polvo y otras partículas contaminantes en el interior del cuarto (Segovia- Zavala et al., 1998). Las muestras fueron filtradas a través de membranas de policarbonato de 0.45 µm; se colectaron en botellas de polietileno de 1 L (LDPE) y fueron acidificadas a pH < 2 agregando 1 mL de HNO₃ Ultrex (Delgadillo-Hinojosa, 2000). Las botellas se almacenaron en bolsas de plástico en el interior de una cubeta, y esta se mantuvo cerrada hasta su análisis en el laboratorio. Para la generación de los perfiles de temperatura, salinidad y oxígeno se empleó un CTD marca SeaBird 911 plus.

5.2.- Determinación de manganeso (Mn_d) en la fase disuelta.

La determinación del Mn_d se realizó empleando un proceso de preconcentración con la resina quelante Chelex-100 (Kingston et al., 1978; Pai, 1992). El protocolo utilizado en este trabajo fue descrito por Delgadillo-Hinojosa (2000) y consistió en ajustar el pH de la muestra (~250 g) a 6 ± 0.5 con una solución de NH_4OH Suprapur. Posteriormente, la muestra se pasó a través de una columna que contenía 3 ml de la resina Chelex-100, con un flujo de aproximadamente $0.8 - 1 \text{ ml min}^{-1}$. Finalmente la resina se lavó con 4 ml de NH_4Ac 1M y se eluyó con 5 ml de HNO_3 2 M. Con este procedimiento se alcanzó un factor de concentración de 50. Posteriormente, se procedió a la cuantificación de los metales con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de Horno de Grafito (VARIAN 880Z) equipado con sistema de corrección de fondo Zeeman. Se utilizó el método de adición de estándares para cuantificar la concentración de los metales y corregir las interferencias producidas por efecto de matriz. La precisión y la exactitud del análisis se determinaron con los estándares de referencia de agua de mar de origen costero CASS-3 y CASS-4 (Tabla 2).

5.3.- Determinación de Cobalto (Co_d) en la fase disuelta con el método de extracción orgánica.

Para la determinación de Co_d se empleó la técnica de extracción orgánica (Bruland et al., 1979). Básicamente, se tomó una alícuota de muestra de aproximadamente 250 ml y se colocó en un embudo de separación de teflón de 500 ml y se ajustó el pH a 4 ± 0.5 con acetato de amonio suprapur. Posteriormente, se le agregó 1 ml de pyrrolidine-N-dithiocarbamic Acid Ammonium (APDC), y 8 ml de cloroformo. Se agitó durante 2 minutos y se dejó reposar durante 5 minutos. Una vez de que las fases estuvieron completamente separadas se recuperó la fase de cloroformo. Este último procedimiento se repitió agregando 6 ml de cloroformo en un vaso de polietileno ultralimpio. A la fase orgánica recuperada (cloroformo) se le agregó 100 μl de HNO_3 de ultra alta pureza, y se dejó evaporar en una placa de calentamiento a temperatura ambiente por 12 hrs. Al siguiente día a este residuo se le adicionó 100 μl de HNO_3 para diluirlo, y se procedió a evaporarlo. Este último paso se repitió varias veces hasta que el extracto se torno ligeramente ámbar.

Finalmente el extracto se transfirió de los recipientes de polietileno a los viales utilizando HNO_3 1M para su análisis. La cuantificación del Co_d se realizó con un ICP-MS (Espectrometría de plasma inductivamente acoplado – Espectrómetro de Masas) marca Finnigan, modelo ELeMent II. La precisión y la exactitud del análisis se determinaron utilizando el estándar de referencia de agua de mar de origen costero CASS-4 (Tabla 2).

Tabla 2. Análisis del control de calidad de Mn_d y Co_d llevado a cabo durante el procesamiento de las muestras de UMBRALES II y III. Se utilizó como material de referencia el agua de mar costera CASS-3 y CASS-4 (Coastal Atlantic Standard of Seawater). n es el número de alícuotas analizadas del estándar de referencia.

	Mn_d	n	Co_d	n
Cass-3	2.51 ± 0.36	-	-	-
Este estudio	2.30 ± 0.50	3	-	-
Cass-4	2.78 ± 0.19	-	0.026 ± 0.003	-
Este estudio	2.45 ± 0.06	19	0.020	1

6.- Procesamiento de datos.

Los datos de salinidad (S), temperatura (T °C) y oxígeno (O_2) registrados con el CTD fueron analizados y se realizaron perfiles verticales y horizontales. El análisis hidrográfico se realizó graficando los datos de Temperatura – Salinidad (T-S), con la finalidad de diferenciar las masas de agua presentes en el área de estudio.

También se realizaron gráficos de las distribuciones verticales y horizontales de Mn_d y de Co_d para estudiar la variabilidad espacial de estos elementos en la zona de las grandes islas en el GC.

En este estudio se consideraron los resultados obtenidos de las campañas oceanográficas denominadas MEGAMARCO I Y II, como antecedente del comportamiento y distribución del Mn en la parte central del GC (Delgadillo-Hinojosa, 2000). Para determinar el tiempo de residencia del Mn, se utilizó como referencia el valor del flujo eólico estimado por Delgadillo-Hinojosa

et al. (2006), con el fin de aproximar el tiempo que tarda en movilizarse este elemento en la capa superficial de la zona de las islas.

Se calculó el tiempo de residencia del Mn y Co, utilizando la siguiente ecuación:

$$T_R = \frac{\text{Concentración integrada del elemento en la superficie (50 m)}}{\text{Tasa de deposición eólica del elemento}}$$

Donde:

La concentración de Mn y Co en la superficie se obtuvo integrando la columna de agua hasta los 50 m de profundidad. Los flujos eólicos que se utilizaron para efectuar estos cálculos del tiempo de residencia de estos elementos en la región de las Grandes Islas, fueron de $128 \pm 92 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Delgadillo-Hinojosa et al. 2006) y $720 \text{ pmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Saito y Moffett, 2002) para Mn y Co, respectivamente.

El incremento de la concentración del Mn y Co, se calculo utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Incremento de la concentración} = \frac{(\text{Tasa de depositación del metal}) * (D)}{\text{Profundidad}}$$

Donde:

(Tasa de depositación) = Flujo eólico del metal

(D) = es el numero de días entre los periodos de muestreos.

Profundidad = profundidad de la columna de agua (50 m)

Además, se correlacionó la distribución de Mn con la del Co de la región de las Grandes Islas y se comparó su comportamiento con los resultados de otros estudios reportados en la literatura.

También se estudió la distribución de los metales en relación a la mezcla vertical, con el fin de identificar que estación y que periodo del año presenta menor o mayor estratificación en la columna de agua. Para esto se calculó el parámetro de estratificación (Φ) (Simpson y Bowers, 1981). De esta ecuación resulta que valores bajos de Φ significa que la columna de agua se encuentra mezclada o poco estratificada y valores altos de Φ representan una columna de agua estratificada.

$$\Phi = \frac{1}{h} \int_0^h [(\rho^* - \rho(z))] z g dz$$

$$\rho^* = \frac{1}{h} \int_0^h \rho(z) dz$$

En donde:

Φ = parámetro de estratificación ($J m^{-3}$).

h = grosor de la capa de mezcla (m).

ρ^* = densidad promedio de la columna de agua ($kg m^{-3}$).

ρ = densidad del agua ($kg m^{-3}$).

z = profundidad (m).

g = gravedad (m/s^2)

7.- RESULTADOS.

7.1.- Análisis Hidrográfico (Primavera y Verano).

En Figura 4 se muestra los diagrama (T-S) correspondiente a los periodos de primavera del 2003 y verano del 2004. En esta figura se encontró que en ambos periodos del año en la zona de las Grandes islas presenta tres masas de agua de las seis normalmente reportadas para el resto del GC (Torres-Orozco, 1993). Las masas de agua identificadas fueron el Agua del Golfo de California (AGC, $S \geq 35$ y $T > 12^{\circ}\text{C}$), el Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt, $34.5 < S < 35.0$ y $9 \leq T^{\circ}\text{C} < 18$) y el Agua Intermedia del Pacífico (AIP, $34.5 \leq S \leq 34.8$ y $4 \leq T^{\circ}\text{C} < 9$). Tanto en el periodo de primavera, como en el verano, la masa de agua predominante a lo largo del transecto central de la región de las islas fue el AGC (Figura 4). En primavera, en la estación 3 el AGC se encontró a una profundidad ~240 m, pero se hace mas somera hacia el sur y en la estación 38 se encontró a una profundidad de 120 m (Figura 5a). En verano, en la estación 3 el AGC se detectó a una profundidad ~290 m y hasta una profundidad de ~110 m en la estación 38. El grosor de esta masa de agua disminuyó gradualmente del norte al sur de las islas (Figura 5b) en ambos periodos. Con respecto al ASsSt, esta se encontró por debajo del AGC en ambas estaciones del año. En primavera presentó un grosor variable a lo largo del transecto. En el extremo sur, el límite superior de esta masa de agua se encontró a los 120 m y aumentó en profundidad a ~240 m hacia el norte de las islas (Figura 5a). El

límite inferior se encontró ~450 m de profundidad en la porción sur y aumentó hacia el norte encontrándose la parte mas gruesa de esta masa de agua al sur del umbral San Esteban (estación 28) hasta los 650 m. En el extremo norte, el límite inferior del ASsSt lo determinó el fondo marino. En verano, el límite superior se encontró en el extremo sur a los 110 m de profundidad, mientras que en el extremo norte se encontró ~280 m (Figura 5b). El límite inferior se detectó ~400 m de profundidad en la porción sur, aumentando hacia el umbral San Esteban (estación 24) hasta ~550 m de profundidad. Finalmente, el AIP, en ambos periodos del año, se encontró limitada al sur de la región de las islas. En primavera, se detectó a partir de los 450 m en la estación 38, mientras que en la estación 28 se encontró a los 600 m de profundidad. Durante el verano fue detectada a una profundidad de ~400 m en la estación 38 y a ~550 m en la estación 28 (Figura 5b).

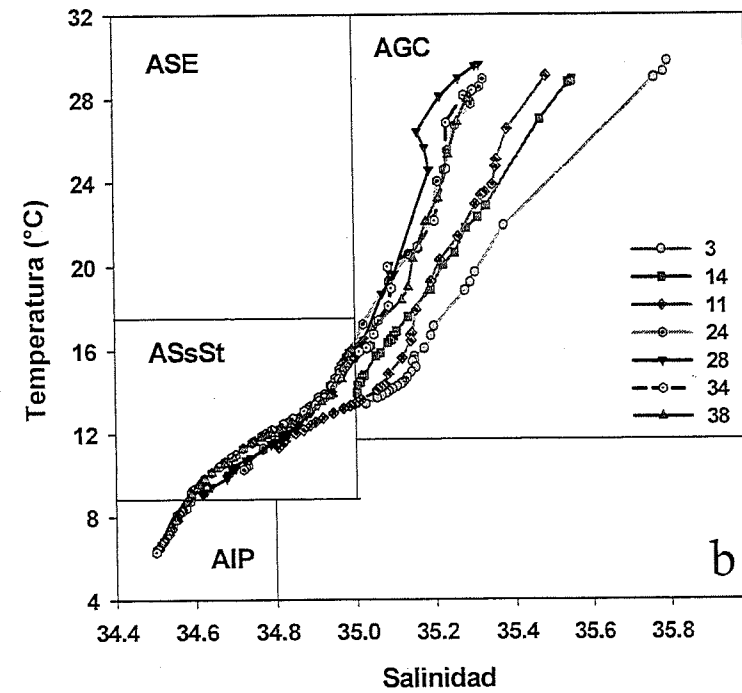
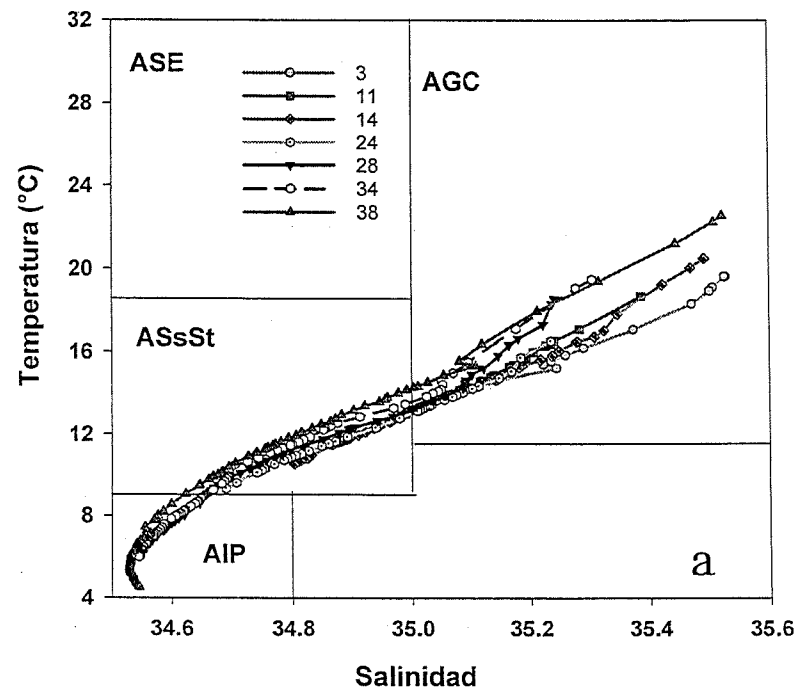


Figura 4 Diagrama T-S del transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC. a) Primavera del 2003 y b) Verano del 2004. Los números indican las estaciones y su ubicación se muestra en la Figura 3. Las líneas continuas indican la clasificación de Torres-Orozco (1993). Los acrónimos de las masas de agua son: Agua del Golfo de California (AGC), Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), Agua Intermedia del Pacífico (AIP), Agua Superficial Ecuatorial (ASE).

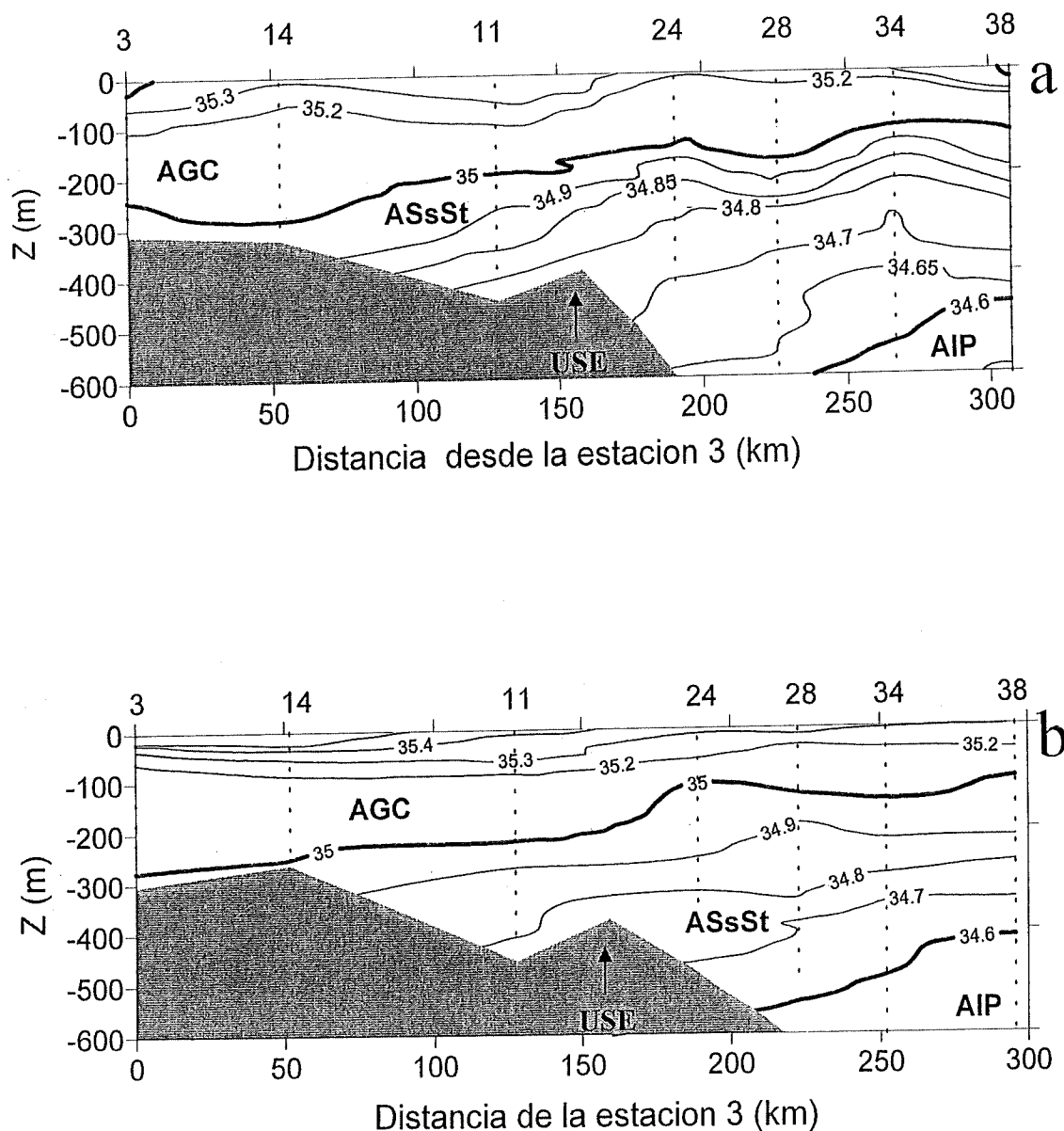


Figura 5. Distribución vertical de salinidad en el transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC durante a) primavera del 2003 y b) verano del 2004, los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. Agua del Golfo de California (AGC), Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), Agua Intermedia del Pacífico (AIP), Umbral San Esteban (USE).

a) Mezcla Vertical en Primavera.

En la Figura 6 se describe el grado de estratificación de la columna de agua durante el periodo de primavera del 2003. En general, la columna de agua en la región central del área de estudio (estación 24), se encontró menos estratificada ($\Phi = 33.3 \text{ Jm}^{-3}$) en relación con las zonas sur ($\Phi = 172.6 \text{ Jm}^{-3}$) y norte ($\Phi = 85.3 \text{ Jm}^{-3}$) de la región de las islas. La mezcla fue mas intensa principalmente en las estaciones 24 y 28, mientras que en las estaciones 3 y 38 (norte y sur de las islas), presentaron una estratificación marcada con una capa de mezcla de 25 m (Figura 7b).

En el transecto central de las islas, las temperaturas superficiales presentaron una marcada variación, con valores de 19.6°C en el norte (estación 3), de 16.5°C en la zona del umbral San Esteban (estación 24) y un incremento hasta valores de 22.5°C hacia el sur (estación 38). Los valores superficiales de ambos extremos fueron más altos (3 a 6°C) en relación al del umbral San Esteban.

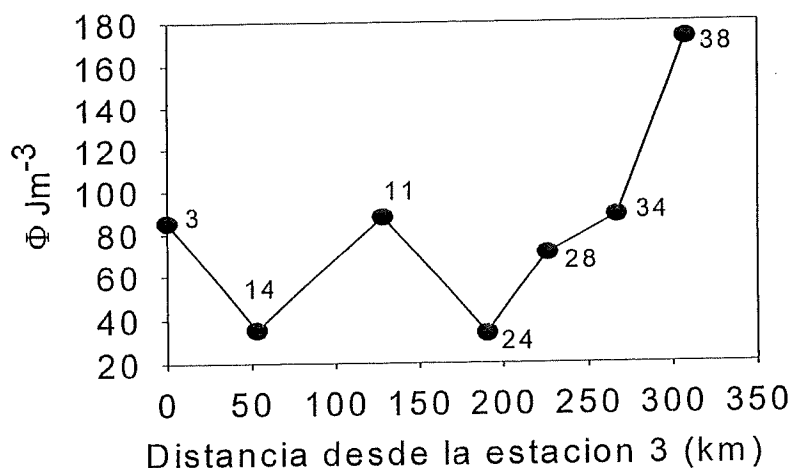


Figura 6. Parámetro de estratificación (Φ) a lo largo del eje central de la región de las islas en el GC durante el periodo de primavera del 2003. La estación 24 se localiza sobre el umbral San Esteban.

En general, se encontraron fuertes gradientes verticales de temperatura (Figura 7b). Las características sobresalientes fueron la distribución de agua relativamente fría en forma de domo en la estación 24 (umbral San Esteban) y en la estación 34, visualizada por la isoterma de 12°C (Figura 7a). La temperatura superficial sobre el umbral San Esteban, se detectó 6°C mas baja con respecto a la estación 38 y 3°C con respecto a la parte norte. Por el contrario, en la estación 24 en el fondo se encontraron aguas ligeramente más cálidas ($\sim 10^{\circ}\text{C}$) comparadas con aguas ($\sim 9^{\circ}\text{C}$) de la misma profundidad en la estación 38. Esta variación vertical de la temperatura también se hace evidente en la estación 34, aunque limitada a cierta profundidad, esto se demuestra por la curvatura en la isoterma de los 12°C , encontrándose a ~ 180 m de profundidad en la estación 34 al igual que en el umbral San Esteban. En

contraste, en la estación 38 la isoterma de 12°C se encontró a ~ 250 m de profundidad, mientras que hacia el norte de la región de las islas, se hace mas profunda llegando a 300 m de profundidad. De esta manera, la variación vertical de temperatura en la columna de agua sobre el umbral de San Esteban, es menor en los primeros 100 m de profundidad con una diferencia de temperatura de 3.0°C , en comparación con la estación 38 (8.0°C). Por otro lado, en las estaciones 28 y 34 la diferencia promedio fue de 3.9°C y 5.6°C , respectivamente. Estos resultados indican que en la estación 34, el agua en los primeros 100 m, presenta aguas más fría que la estación 38, pero más cálidas que en la zona del umbral San Esteban (E24). De esta manera se muestra que de la estación 38 a la 24, existe un enfriamiento de la capa de los 100 m. Similar a la distribución horizontal de temperatura, la isohalina de 34.9 mostró una curvatura más pronunciada en la estación 34 detectándose ~ 150 m de profundidad, mientras que en el umbral San Esteban se encontró ~ 50 m más profunda, al igual que en la estación 38 (Figura 5a). Esto indica un mayor transporte vertical de sal hacia la superficie provocado por una intensa agitación y mezcla de agua (Figura 5a). Estos resultados resaltan la importancia de los flujos verticales sobre el umbral San Esteban y en menor intensidad en la estación 34 (Figura 7a). Esto sugiere, que esta área es una zona de transición de energía, controlada por la agitación de agua desde el sur (estación 34) hacia el norte (estación 24) provocando una fuerte mezcla vertical.

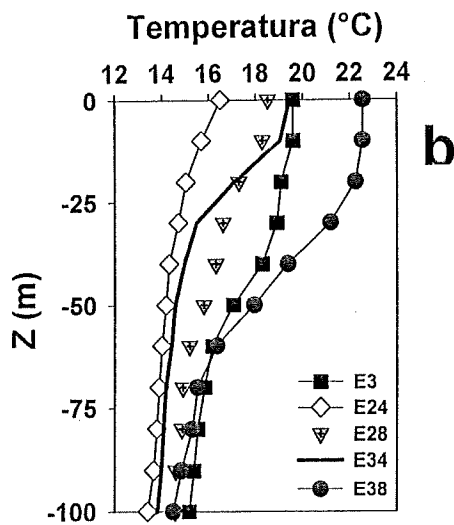
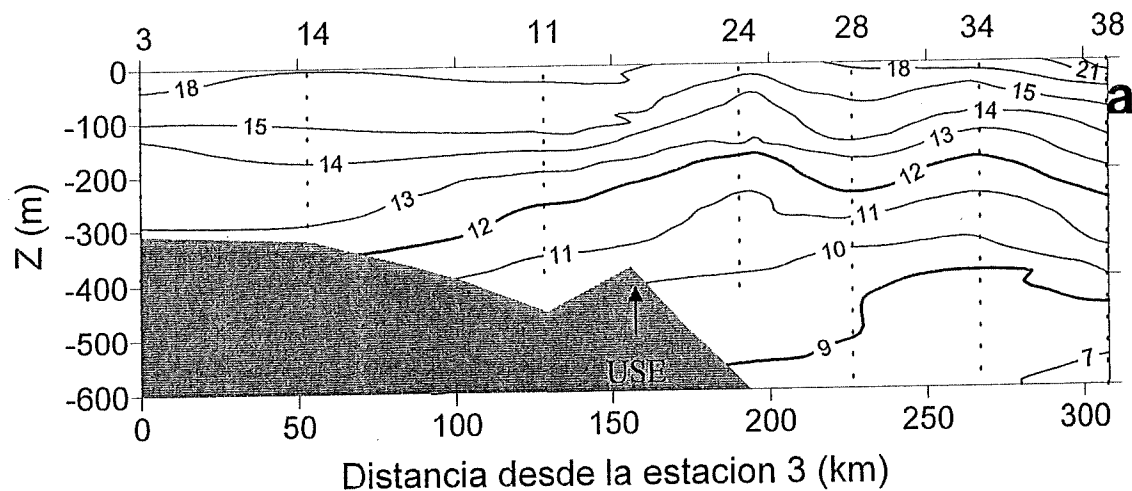


Figura 7. Distribución vertical de a) temperatura en un transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC durante primavera del 2003. Los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. b) Perfiles verticales de temperatura en 5 estaciones seleccionadas del transecto principal. La estación 24 se localiza sobre el umbral San Esteban (USE).

b) Mezcla Vertical en Verano.

Al igual que en primavera, en verano la columna de agua se encontró más estratificada al sur (E38) y norte (E3) de esta región ($\Phi = 299.0 \text{ Jm}^{-3}$ y $\Phi = 271.0 \text{ Jm}^{-3}$ respectivamente), y menos estratificada en el centro (E24) de las islas ($\Phi = 249.9 \text{ Jm}^{-3}$; Figura 8). A diferencia del periodo de primavera, bajo condiciones de verano la distribución vertical y horizontal de temperatura en la columna de agua, en el eje central de la zona de las Grandes Islas, se encontró más estratificada. En la Figura 9a y b se muestra la distribución vertical y horizontal de temperatura en la columna de agua en el periodo de verano del 2004.

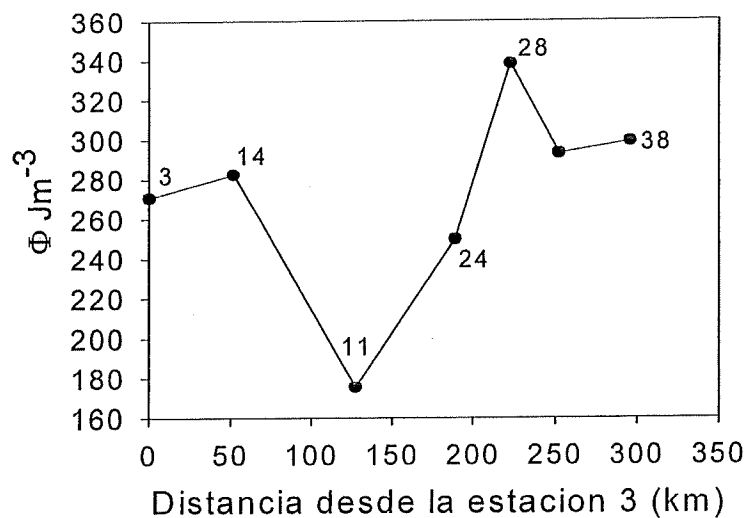


Figura 8. Parámetro de estratificación (Φ) a lo largo del eje central de la región de las islas en el Golfo de California durante el periodo de verano del 2004. La estación 24 se localiza sobre el umbral San Esteban.

La estación que presentó mayor mezcla bajo las condiciones de verano fue la estación 11 (Cuenca Tiburón), la cual se encuentra a menos de 65 km de la estación 24 (umbral San Esteban). Además en este periodo no se presenta la estructura en forma de domo en el umbral San Esteban, ni la curvatura de las isotermas en la estación 34 (Figura 9a).

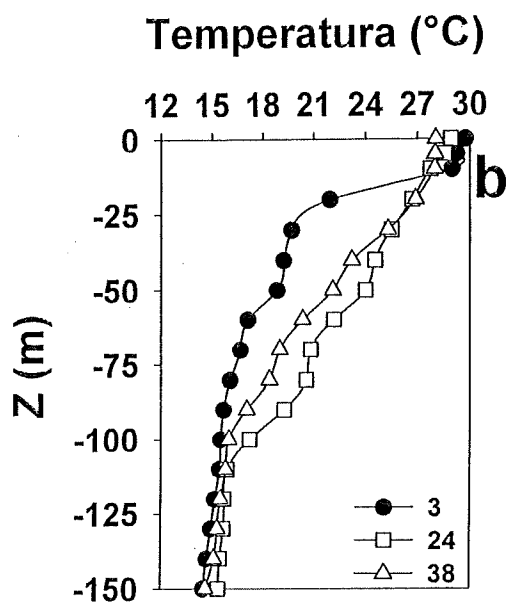
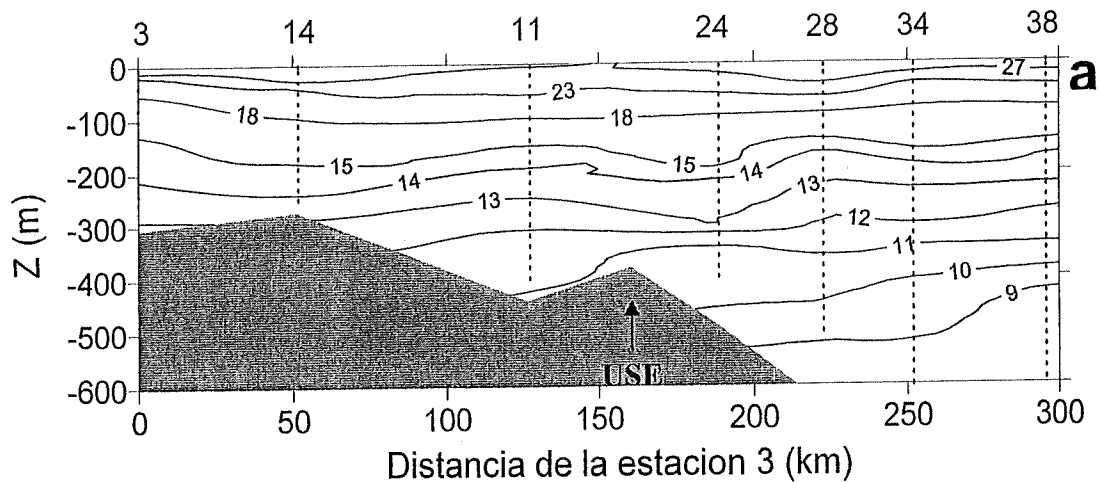


Figura 9. Distribución vertical de a) Temperatura en un transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC durante Verano del 2004. Los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. b) Perfiles verticales de temperatura en 3 estaciones seleccionadas del transecto principal. La estación 24 se localiza sobre el umbral San Esteban (USE).

Durante el verano, la temperatura superficial no presentó variación importante a lo largo del transecto central en la región de las islas (Figura 9a). La isoterma de los 12°C no registró una diferencia significativa en la profundidad, la cual se detectó al sur de las islas a ~290 m de profundidad y en la parte norte ~20 m más profunda (Figura 9a). Del mismo modo que la distribución vertical de temperatura, la isohalina de 34.9 se detectó en la parte norte a ~205 m de profundidad, resaltando una ligera curvatura en la estación 28 con un elevación de solo 10 m. Hacia el sur a partir del umbral San Esteban la profundidad de esta isohalina se incrementó hasta ~100 m en la Cuenca Tiburón (Figura 5b).

En general, se encontró una fuerte variabilidad de la temperatura en la vertical, en la mayoría de las estaciones muestreadas, lo cual resalta la estratificación en la columna de agua (Figura 9b). Además, la tendencia de la isohalina de 34.9 indica, al igual que en el periodo de primavera, la existencia de un menor flujo vertical de sal, comparado con el periodo de primavera (Figura 5b). Esto es el resultado de la menor agitación alrededor del umbral San Esteban, ya que la intensidad de la mezcla vertical depende, además de la topografía, de la estación del año. Es decir, en verano se observó una menor mezcla alrededor del umbral San Esteban, mientras que en primavera esta se intensifica justo por encima de este umbral.

7.3.- Distribución vertical del oxígeno disuelto (OD).

La distribución vertical que presentó el OD en la región de las islas en el GC fue similar en ambos cruceros, con valores altos en superficie disminuyendo hacia el fondo, característico del perfil típico de oxígeno (Figuras 10b ,11b). Durante la primavera, los valores superficiales de OD variaron de 300 μM en la parte norte de las islas hasta 250 μM hacia el sur (Figura 10b), con un domo en la parte sur del umbral San Esteban con concentración superficial de 180 μM (Figura 10a). Esta distribución es consistente con las isoclinas de temperatura y salinidad, sugiriendo un flujo de agua del fondo hacia la superficie con menor concentración de oxígeno. Durante el verano, las concentraciones de la superficie presentaron un promedio de 240 μM , excepto el norte de las islas con valores de 306 μM (Figura 11a).

Otra característica importante del GC es el mínimo de oxígeno (ZMO) a profundidades intermedias. En este estudio, durante el periodo de primavera, se detectó la isoclinea de 20 μM , a 350 m de profundidad en el sur de las islas (estación 38) y en la estación 28 a 560 m. La ZMO presentó un grosor de ~200 m (Figura 10a). Los valores mas bajos de OD (<10 μM) se registraron a 550 m de profundidad al sur de las islas (E38).

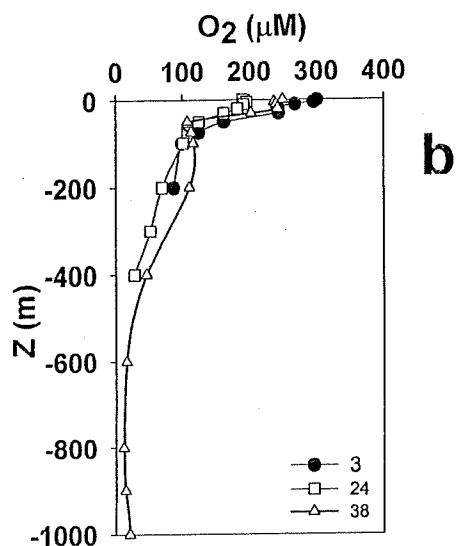
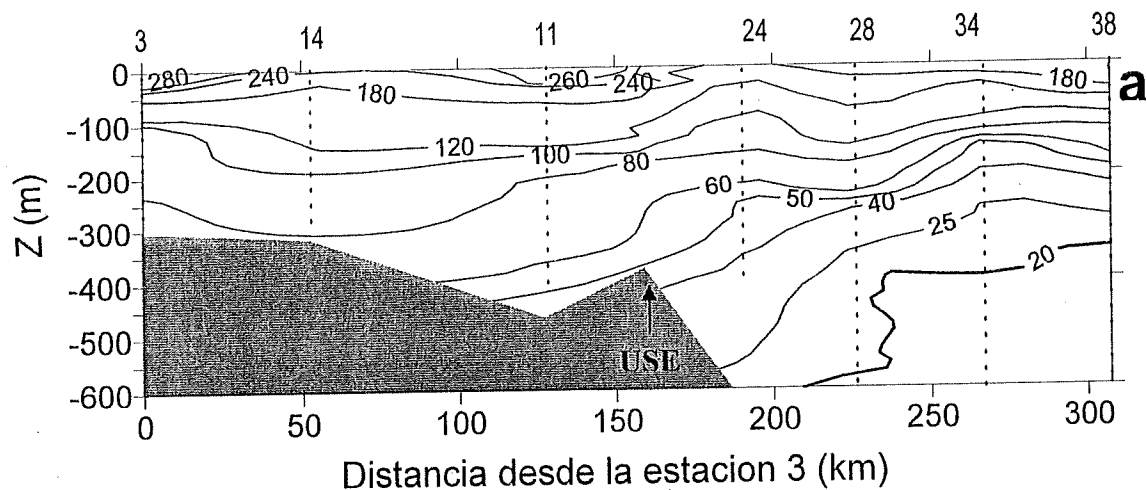


Figura 10. Distribución vertical de a) oxígeno disuelto (μM) en el transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC de primavera del 2003. Los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. b) perfiles verticales de oxígeno disuelto en el GC. Las siglas (USE) es el umbral San Esteban.

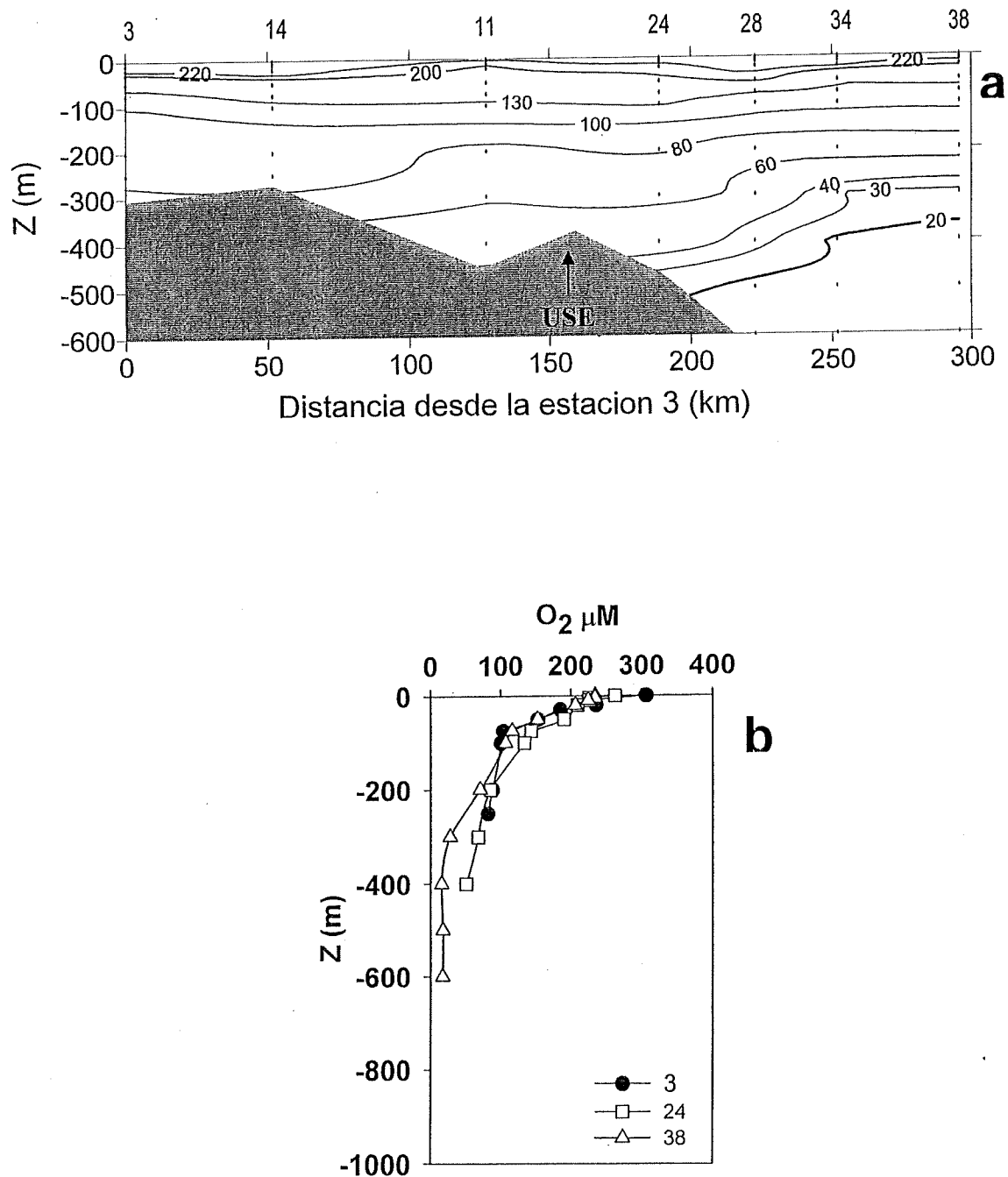


Figura 11. Distribución vertical de a) oxígeno disuelto (μM) en el transecto central de la zona de las Grandes Islas en el GC de verano del 2004. Los números de la parte superior representan las estaciones de la Figura 3. b) perfiles verticales de oxígeno disuelto en el GC. Las siglas (USE) es el umbral San Esteban.

De igual forma, para el periodo de verano, la isolinea de $20 \mu\text{M}$ se encontró a los 370 m de profundidad en el sur de las islas, penetrando a la altura de la estación 28 a una profundidad de aproximadamente 550 m (Figura 11a). En general, en el sur de las islas, en ambas estaciones del año no se detectaron concentraciones $<10 \mu\text{M}$. Las concentraciones de OD medidas de $20 \mu\text{M}$, es el resultado de la transición entre la zona de las islas y resto del GC en su porción sur, debido a la mezcla de las masas de agua por la topografía de la zona.

Otra característica importante que limita las condiciones anóxicas en la zona de las islas, es la intensa mezcla vertical que ocasiona un flujo constante de agua superficial oxigenada hacia el fondo. Por lo tanto, las concentraciones de OD, se deben al transporte de agua rica en OD hacia el fondo para mezclarse con agua pobre en oxígeno.

8.- Distribución vertical de Manganeseo disuelto (Mn_d).

La distribución vertical de Mn_d en el transecto central de la región de las Grandes Islas mostró una tendencia similar en ambas estaciones de año (Figura 12 y 13). En primavera, se presentó un máximo superficial con valores de 2.6 hasta 9 nM y en verano de 2.2 a 6 nM, a lo largo del transecto. Por otro lado, las concentraciones de Mn_d disminuyen a medida que incrementa la profundidad, con excepción de la estación más norteña de la zona de las islas (E3), en la cual presenta un comportamiento inverso de mayor concentración

con la profundidad, encontrándose alrededor de 13 nM entre los 100 y 200 m de profundidad, para primavera y verano, respectivamente.

La mayor variabilidad vertical de Mn_d , tanto en primavera como en verano, se presentó en los primeros 100 m de profundidad. En general por debajo de esta profundidad, la concentración de Mn_d disminuyó hacia el fondo con una variabilidad mínima a excepción de algunas estaciones (Figura 12 y 13).

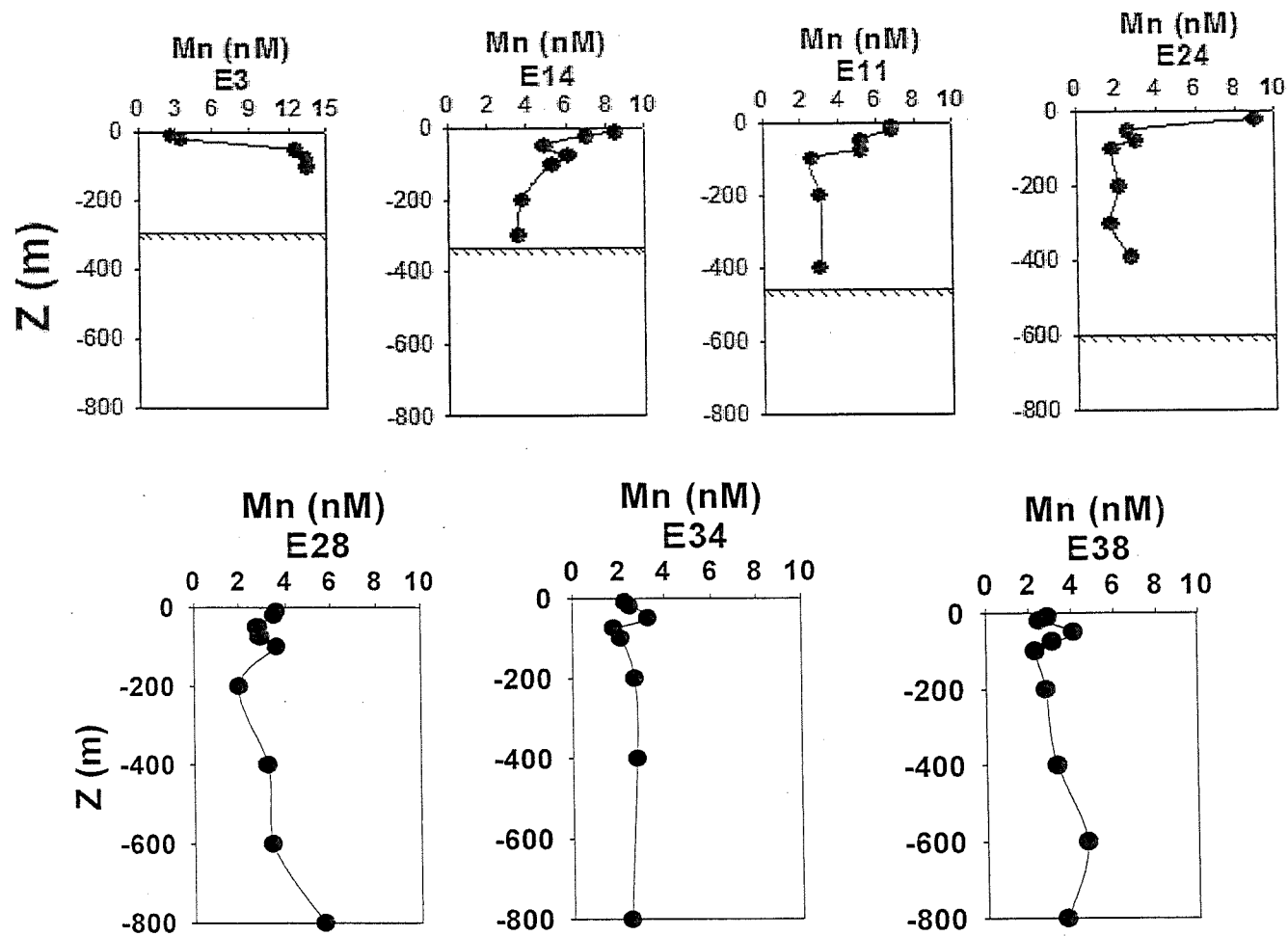


Figura 12. Perfiles verticales de Mn disuelto en la zona de las Grandes Islas del GC de primavera del 2003. Note la escala de la E3. Las líneas horizontales en las graficas representa el piso oceánico.

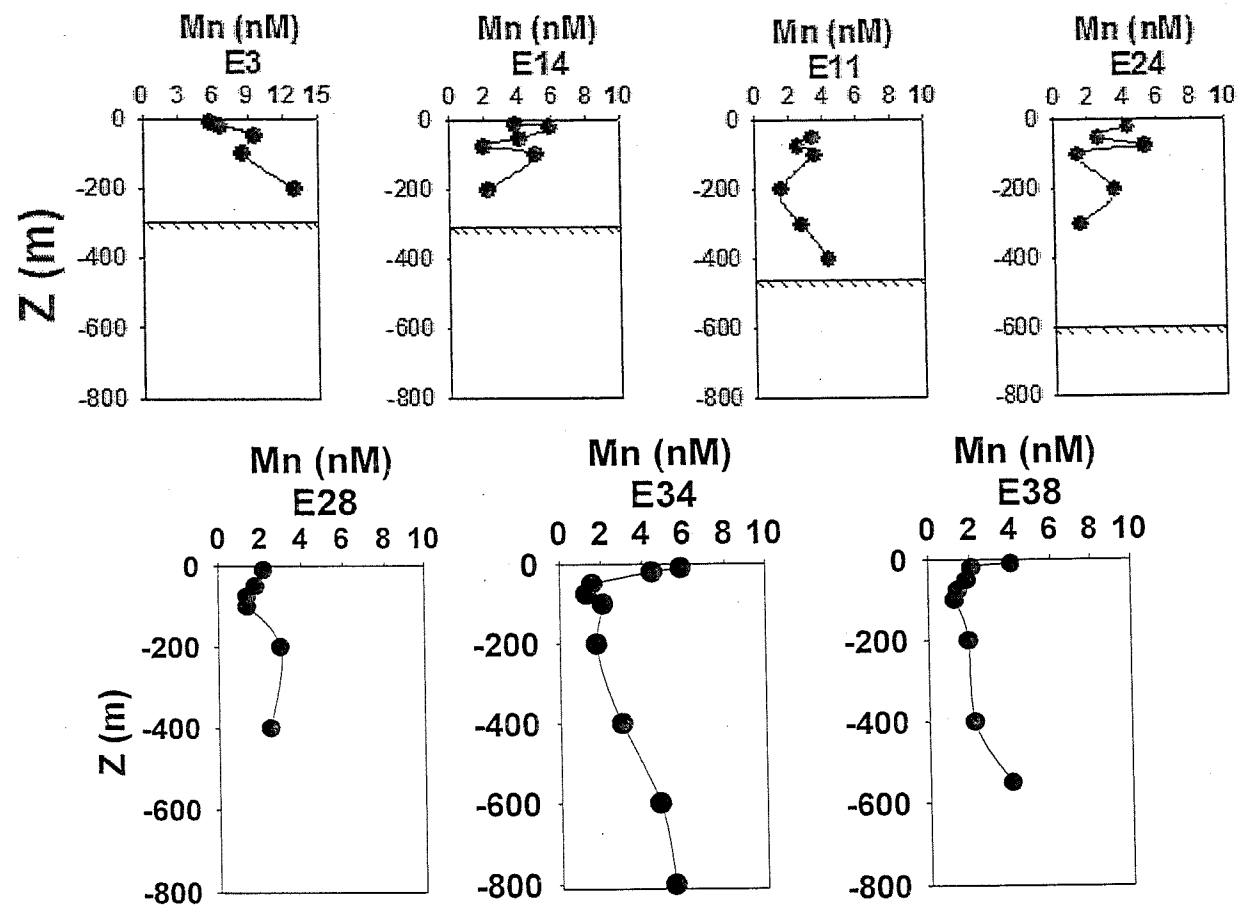


Figura 13. Perfiles verticales de Mn disuelto en la zona de las Grandes Islas del GC del verano del 2004. Note la escala de la E3. Las líneas horizontales en las graficas representa el piso oceánico.

Debido a las condiciones fisicoquímicas de la zona del mínimo de oxígeno, en primavera, se presentó un aumento en la concentración de Mn_d en las estaciones 28, 34 y 38, mientras que en verano solo se presentó en las estaciones 34 y 38 (Figuras 12 y 13). Por otra parte, la estación 11 presentó un marcado enriquecimiento de Mn_d en las aguas profundas durante el verano, esta estación se encuentra ubicada en la parte central de la zona de las islas (cuenca tiburón) y cerca del fondo.

Finalmente en la estación más norteña de la región de las islas (E3) se presentó un marcado enriquecimiento de Mn_d en ambas estaciones del año (Figuras 12 y 13). En el periodo de primavera y en el fondo (50 y 100 m), se presentó un intervalo de concentración de Mn_d de 12.6 a 13.5 nM con un valor promedio integrado en toda la columna de agua de 9.3 nM. En verano el perfil alcanzó una concentración promedio integrado en toda la columna de agua de 9.2 nM. Por lo que en ambos periodos del año se presentó un marcado enriquecimiento en toda la columna de agua incrementando hacia el fondo.

9.- Distribución vertical de Cobalto disuelto (Co_d).

En relación a la distribución vertical que presentó el Co_d se observó tanto en primavera como en verano un patrón similar en los perfiles (Figura 14 y 15). La distribución vertical del Co_d en ambos periodos del año en general mostró un máximo superficial marcado. Las concentraciones superficiales oscilaron entre los 37.7 hasta 61.9 pM en primavera y de 42 a 62.7 pM en el verano. Además,

al igual que el Mn, el Co_d , presenta una tendencia a disminuir la concentración conforme se incrementa la profundidad. En primavera, en las estaciones 24 y 28, las concentraciones de Co_d presentaron un perfil relativamente homogéneo con una concentración aproximada de 35 pM, mientras que en verano se observó esta misma tendencia en la estación 28, con concentración ~ 40 pM. Por otro lado, en la estación correspondiente a la cuenca tiburón (E11), se presenta para ambos periodos un enriquecimiento en las aguas del fondo.

En general, las concentraciones menores de Co_d se encontraron entre los 50 y los 100 m de profundidad, coincidiendo con la presencia de la base de la zona eufótica (Gaxiola Castro et al. 2002). La mayor variabilidad del Co_d en los diferentes perfiles tanto en primavera como en verano se presentó en los primeros 100 m de profundidad. Debajo de esta profundidad las concentraciones de Co_d permanecieron relativamente homogéneas hacia el fondo con una variabilidad mínima a excepción de algunas estaciones (Figura 14 y 15).

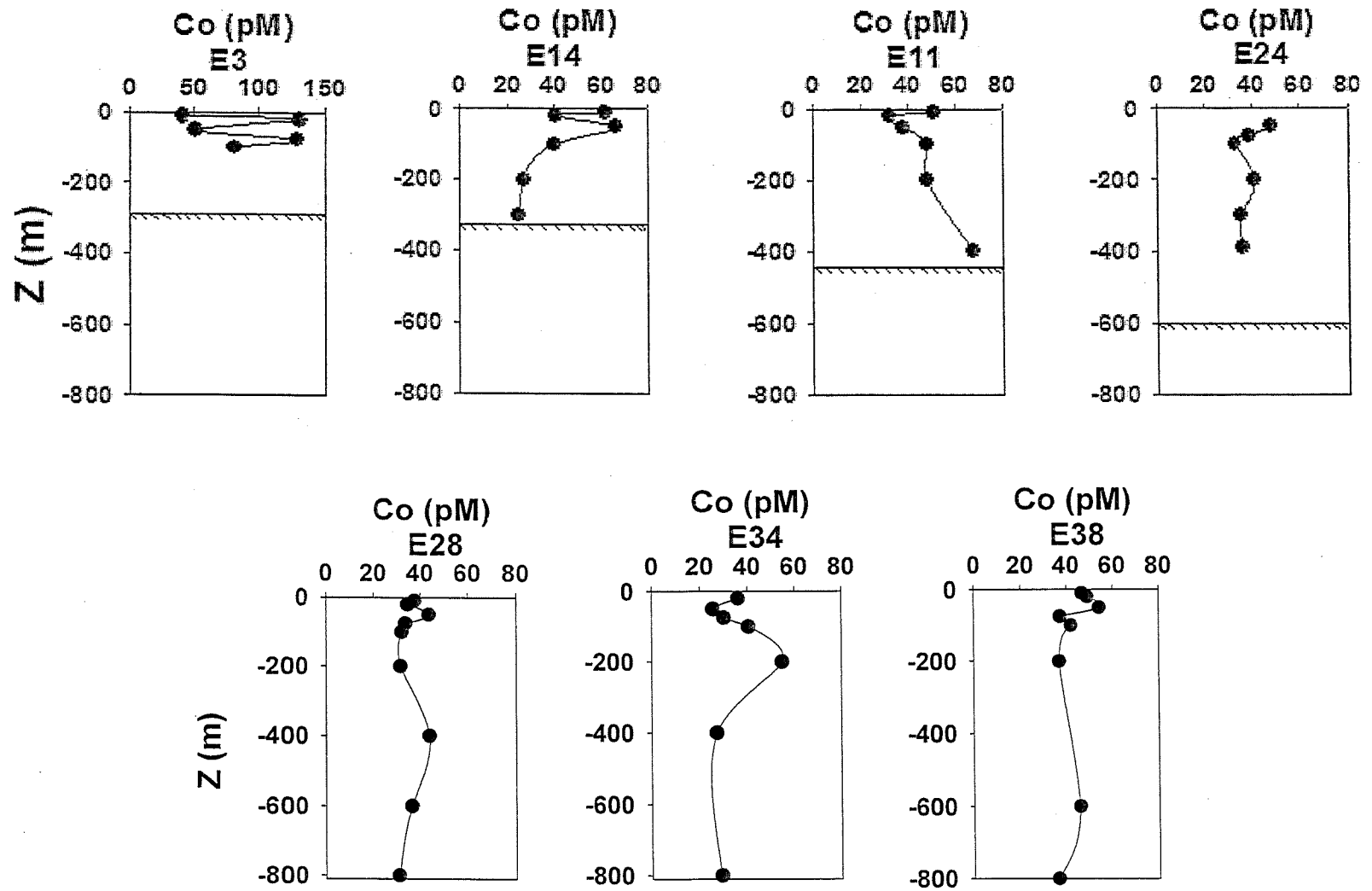


Figura 14. Perfiles verticales de Co disuelto en la zona de las Grandes Islas del GC de primavera del 2003. Note la escala de la E3. Las líneas horizontales en las graficas representa el piso oceánico.

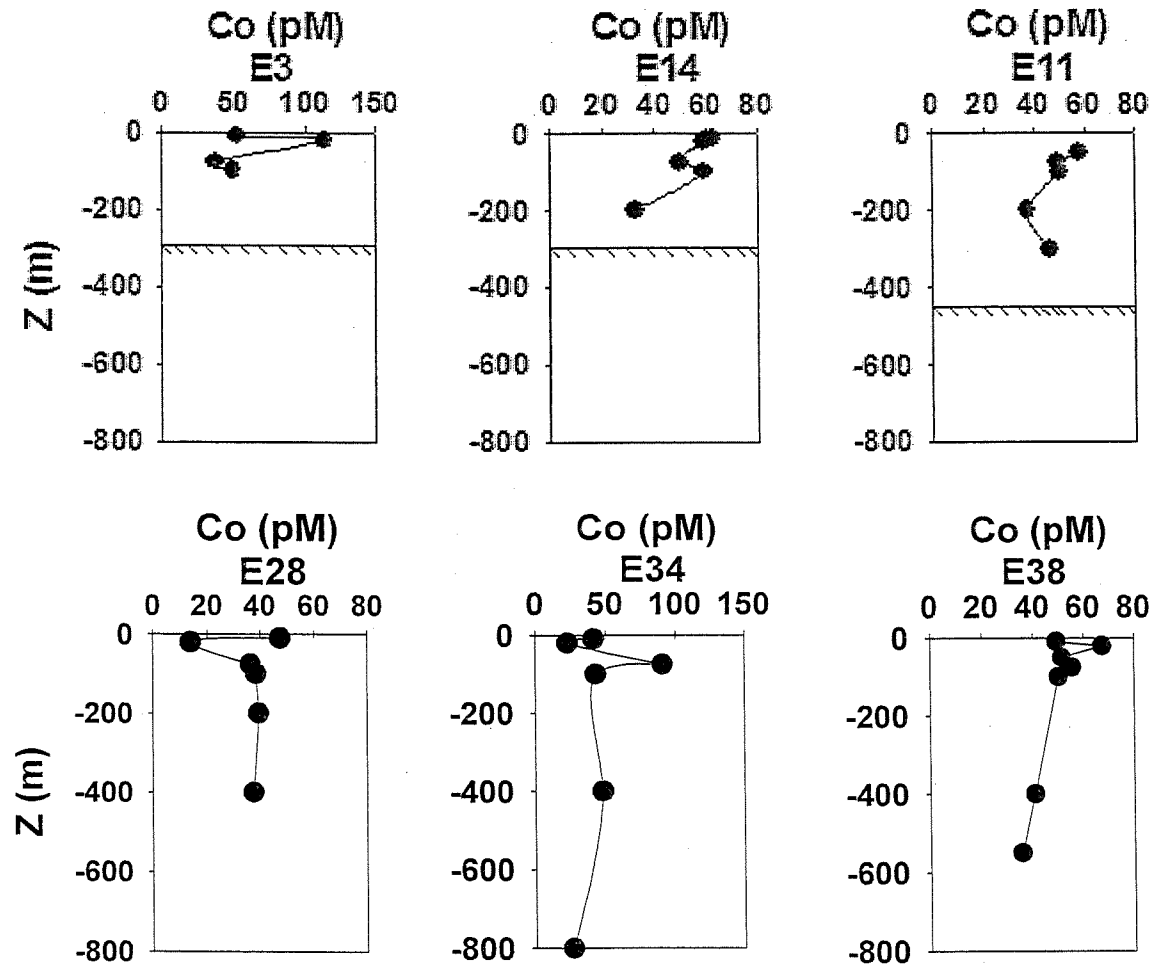


Figura 15. Perfiles verticales de Co disuelto en la zona de las Grandes Islas del GC del verano del 2004. Note la escala de la E3 y E34. Las líneas horizontales en las graficas representa el piso oceánico.

En cuanto a la distribución vertical del Co_d , no mostró una relación con la zona del mínimo de oxígeno (ZMO). Solo en la estación 38 durante el periodo de primavera parece presentar un ligero incremento en la concentración de Co_d a los 600 m, mientras que en el verano no se presentó un incremento en ninguna estación (Figuras 14 y 15). Por lo tanto, un solo dato no es suficiente evidencia para indicarnos una influencia de las condiciones redox de la ZMO en la distribución vertical de Co_d .

Finalmente, en la estación más norteña de la región de las islas (E3) se presentó un marcado enriquecimiento subsuperficial de Co_d en ambas estaciones del año (Figuras 14 y 15). En el periodo de primavera se presentó un valor promedio del perfil (10 -100 m) de 84.5 pM, con un intervalo de concentración de 41.2 a 130.3 pM. Mientras que en verano el perfil (10 - 100 m) alcanzó una concentración promedio de 60.8 pM. Sin embargo, bajo las condiciones de verano, el perfil se presenta relativamente homogéneo con un intervalo de concentración de 37.7 a 52.8 pM; excepto a los 20 m de profundidad, donde la concentración se incrementó hasta 113.7 pM.

10.- Discusión.

10.1.- Análisis Hidrográfico.

Dentro de la región de las Grandes Islas en el GC, para ambos periodos del año, el análisis hidrográfico mostró la presencia de tres masas de agua (AGC, ASsSt y AIP) de las 6 descritas para el GC (según la clasificación de Torres-Orozco 1993, Figura 4). En el sur del área de estudio el AGC se presentó en la capa superficial con un grosor de 100 m de profundidad, incrementándose hasta los 300 m en el norte de las islas, tanto en primavera como en verano. En el sur el AGC se encontró a los 100 m debido a la penetración del ASsSt (Figura 5 a y b). El ASsSt se presentó en todo el transecto, en ambos periodos de muestreo. Esta masa de agua se localizó hasta la isla Ángel de la Guarda, lo cual es consistente con el estudio realizado por López y García (2003), quienes proponen que el ASsSt originada en el Océano Pacífico fluye al interior del GC, pasando a través del umbral San Esteban hasta la cuenca tiburón y eventualmente hasta la Cuenca Delfín al norte de la isla Ángel de la Guarda. Esta masa de agua se encontró fluyendo hacia la superficie hasta aproximadamente 100 m al sur del umbral San Esteban debido a la intensa mezcla vertical que se presenta en esta área (Figura 6). El proceso de mezcla es más evidente particularmente en primavera, lo que provoca un flujo de agua fría y menos salada hacia la superficie (Figura 7). Finalmente el AIP fue identificada solo al sur de la región de las islas a profundidades mayores a los 400 m, durante ambos periodos del año (Figura 5

a y b). Sin embargo, para el periodo de verano el AIP penetró hasta el borde del umbral de San Esteban.

11.-Distribución vertical de Mn_d .

La distribución vertical del Mn_d en el Océano Pacífico como en el Golfo de California presentan típicamente: 1) un enriquecimiento superficial atribuido a la entrada eólica, 2) una disminución en la concentración con el incremento de la profundidad, que indica una remoción de Mn_d particulado y 3) un máximo subsuperficial asociado a la disolución de los óxidos de Mn en la ZMO. En el GC, en particular en el área de las Grandes Islas, la distribución vertical del Mn_d (Figura 12 y 13), es similar a los perfiles reportados para el Pacífico Nororiental (Landing y Bruland, 1987) y para el resto del Golfo de California (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006), sugiriendo procesos similares de entrada, removilización y reciclamiento de este elemento.

11.1.-Máximo Superficial.

Los máximos superficiales de Mn_d encontrados dentro de los primeros 50 m de profundidad en la zona de las islas (Figura 12 y 13), son similares a las concentraciones reportadas para el Golfo de California, el Océano Pacífico y el sistema de surgencias fuera de las costas de California (Delgadillo-Hinojosa et al. 2006; Klinkhammer y Bender, 1980; Landing y Bruland, 1980; 1987; Bruland et al. 1994). Particularmente las concentraciones publicadas para el GC oscilan de 2 a 7 nM (Figura 2; Delgadillo-Hinojosa et al. 2006),

mientras que en el sistema de surgencias de las costas de California y el Pacífico Nororiental, el rango de concentración encontrada oscila de 2 a 15 nM de Mn_d (Landing y Bruland, 1987; Martin y Knauer, 1985).

Se ha propuesto que el máximo superficial recurrente del Mn_d , es una consecuencia de los aportes fluviales, flujos bénticos, hidrotermalismo, y deposición eólica (Bruland, 1983; Guieu et al., 1994), además de procesos internos como la fotoreducción (Sunda y Huntsman, 1983; 1988). Sin embargo, no todos estos procesos pueden contribuir al máximo superficial de Mn_d observado en la zona de las islas ya que los aportes fluviales son prácticamente inexistente en el GC (Carriquiry et al., 2001). En relación a los flujos bénticos e hidrotermalismo, tampoco contribuyen al máximo superficial de Mn_d , a pesar de que algunos de los perfiles se tomaron en una región en donde el fondo oceánico se presenta a menos de 300 m, esta profundidad es lo suficientemente amplia que hace difícil que estos flujos presenten un efecto directo sobre el máximo superficial en la zona de las Grandes Islas.

Una de las características particulares del GC es su circulación termohalina. Esta circulación genera que el agua superficial del golfo fluya hacia el Océano Pacífico (OP) e ingresa agua fría y rica en nutrientes por el fondo (Gaxiola-Castro et al. 1995; Zirino et al. 1997). En este trabajo observamos que la concentración de Mn_d integrada en los 50 m superficiales presenta un gradiente que disminuye hacia las estaciones sureñas (Figura 16). Una posible explicación es que el Mn_d se transporte superficialmente, por el AGC que se origina en el alto golfo, contribuyendo de este modo a la formación

del máximo superficial de Mn en las estaciones norteñas. Las fuertes corrientes del fondo a lo largo de la Cuenca Tiburón y del umbral que conecta la Cuenca Delfín son las responsables de la dispersión y resuspensión de sedimentos hacia el sur. Además el alto GC se caracteriza por tener fuertes corrientes originadas por mareas, donde el intervalo por mareas vivas puede alcanzar hasta 5 m (Álvarez-Sánchez et al. 1993). Lavín et al. (1997) y Carrillo et al. (2002) estimaron las corrientes geostroficas al norte de la isla Ángel de la Guarda y encontraron que el giro anticiclónico no se presenta en todo el año. Badan-Dangon et al. (1991) y López y García, (2003) encontraron que en verano, dentro del giro ciclónico las corrientes cerca del fondo presentan una velocidad $\sim 30 \text{ cm s}^{-1}$. Estas características (corrientes por mareas y giros) provocan una mayor homogenización en la columna de agua. Esta intensa mezcla en el alto golfo también provoca resuspensión de los sedimentos y flujos bénticos que promueven el incremento de las concentraciones de Mn_d en la columna de agua (Figura 20 a y b).

Otro mecanismo que puede estar influyendo en el máximo superficial es la depositación eólica, la cual, provoca un incremento de la concentración de Mn_d en las aguas superficiales, pero también estas concentraciones dependen de factores, como la fotoreducción de las partículas de Mn (Sunda et al., 1983; Sunda y Huntsman, 1988), la solubilidad (Jickells, 1999) y la cinética de la reacción de los oxihidróxidos (Guieu et al., 1994). La cinética de disolución del Mn_p es muy rápida en agua de mar; alrededor del 30% del Mn de los aerosoles marinos y minerales se disuelven después de 10 minutos o menos de

exposición en el agua de mar (Guieu et al., 1994). Además la disolución de Mn de los aerosoles se combina con la cinética de oxidación de Mn(II) a Mn(III) o Mn(IV), la cual es relativamente lenta (Stumm y Morgan, 1981). Favoreciendo el incremento de la concentración de Mn_d en la capa superficial. En consecuencia, los aportes eólicos pueden jugar un papel muy importante en el GC; contribuyendo al máximo superficial de Mn_d observado.

El promedio de Mn_d integrado a los 50 m superficiales en la zona de las islas en primavera fue de 3.8 ± 1.4 nM, en verano de 3.1 ± 1.6 nM, mientras que la concentración promedio general fue de 3.4 ± 0.4 nM ($n = 14$). Delgadillo-Hinojosa et al. (2006) a partir de 8 perfiles estimaron que la concentración promedio de Mn_d integrada en los 50 m superficiales de la parte sur del GC fue de 2.82 ± 0.6 nM. En este trabajo reportamos que los primeros 50 m de la capa superficial de la zona de las islas se encuentran enriquecidos con Mn_d cuando se comparan con la misma capa de la parte sur del GC (t - Student, $p < 0.05$). Así, las fuentes potenciales que parecen contribuir al máximo superficial y al enriquecimiento de Mn_d en los 50 m superficiales en la zona de las islas son el transporte de Mn_d por AGC, el aporte eólico, y la fotoreducción de los óxidos de Mn(IV) a Mn(II) (Sunda et al., 1983; Sunda y Huntsman, 1988)

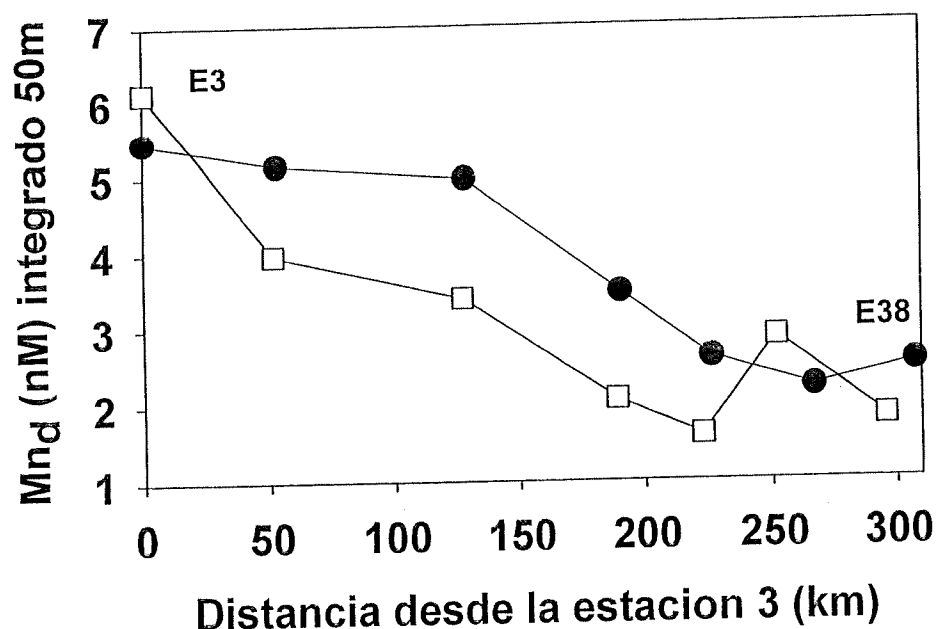


Figura 16. Distribución horizontal de Mn_d (nM) integrado en los 50 m superficiales con respecto a la distancia. Primavera (●) y verano (□).

Con el fin de comprender mejor el comportamiento y distribución de Mn_d , la concentración de Mn_d integrado se correlacionó con el parámetro de estratificación (Φ) para los 50 m superficiales. En verano se encontró que el parámetro de estratificación se correlacionó positivamente con la concentración de Mn_d , mientras que en primavera no se encontró una buena relación entre estas variables (Figura 17). La asociación positiva del Mn_d y el parámetro de estratificación de verano estuvo muy influenciada por los niveles altos de Mn y la alta estratificación encontrada en la estación más norteña del área de estudio (E3). Estos resultados nos sugieren que la variación del Mn_d debe ser explicado por otros procesos diferentes a los procesos físicos.

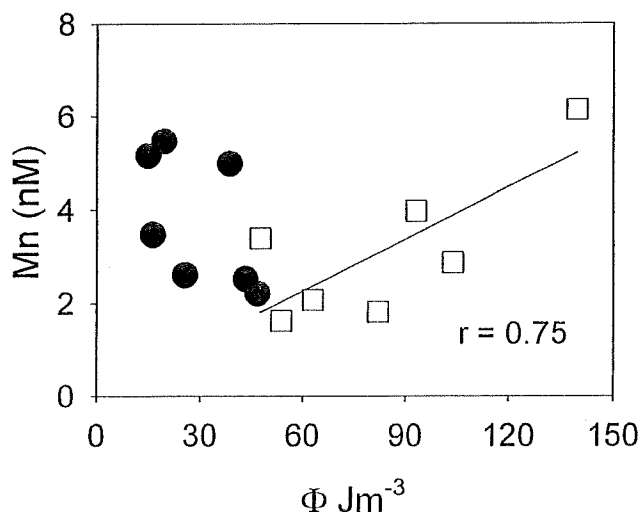


Figura 17. Relación entre la concentración de Mn_d integrada a 50 m contra el parámetro de estratificación (Φ) en la región de las Grandes Islas. Primavera (●), Verano (□).

11.2.-Flujos eólicos.

Recientemente, se ha demostrado que los flujos atmosféricos totales presentan una variabilidad estacional en el GC, con un rango de 12.4 a 143 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y un flujo promedio de Mn atmosférico total de $128 \pm 92 \text{ nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Delgadillo-Hinojosa et al. 2006). Estos autores estimaron el incremento anual de Mn_d en el agua superficial y mostraron que el incremento promedio fue de 0.93 nM o un incremento aproximado del 33% y el tiempo de residencia de 3.0 ± 2.3 años en los primeros 50 m de la capa de mezcla. A partir de sus resultados, se sugiere que la entrada atmosférica de Mn_d es relativamente importante en la capa superficial de GC. De manera similar, en este estudio se calculó el incremento anual de Mn y el tiempo de residencia para la zona de las

Grandes Islas, tomando en cuenta el flujo atmosférico de Mn_d total (128 ± 92 $nmol\ m^{-2}\ d^{-1}$) y suponiendo que el aporte eólico es la única fuente de Mn_d en los primeros 50 m de la capa de mezcla y que esta capa es estacionaria. Para ambos periodos del año el promedio integrado en los 50 m no presenta diferencias estadísticas ($Mn_{primavera} = 3.8 \pm 1.4$ nM y $Mn_{verano} = 3.1 \pm 1.6$ nM; $t_{student}\ \alpha = 0.05$). La concentración promedio integrada de Mn_d en los primeros 50 m en la zona de las islas fue de 3.4 ± 0.46 nM ($n = 14$), que corresponde a un incremento de 0.26 nM o en aproximadamente 8 %. El tiempo de residencia para la capa superficial de la zona de las islas se calculó usando la concentración integrada de Mn_d (promedio = $174.3 \pm 72\ \mu mol\ m^{-2}$; $n = 14$) resultando en 3.7 ± 2.1 años, el cual es similar con el intervalo reportado para el resto del GC por Delgadillo-Hinojosa et al. (2006). Esta es la primera estimación del tiempo de residencia del Mn_d en la región de las islas y los resultados son consistentes con los reportados previamente para las capas superficiales del GC (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006), del Océano Pacífico Nororiental (Klinkhammer y Bender, 1980; Landing y Bruland, 1987) y del Mar de los Sargazos (Jickells, 1999). Esto sugiere que el Mn dentro de la región de las islas es un elemento muy reactivo, por lo que es removido relativamente rápido del sistema.

Como ya se mencionó, este máximo superficial de Mn_d , no puede explicarse solamente por la entrada eólica de Mn. Por lo tanto, una fracción del Mn_d debe de estar influenciado por otros mecanismos, tales como la

fotodisolución de óxidos de Mn (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006). La fotodisolución de los oxihidróxidos de Mn (MnO_x) es un mecanismo bien conocido que mantiene en solución al Mn en agua de mar, ya que la formación de partículas de Mn se inhibe por efecto de la luz solar (Sunda et al. 1993; Sunda y Huntsman, 1988). La fotodisolución es un proceso importante porque tiende a reducir las partículas de Mn y, consecuentemente, a contrarrestar los mecanismos de remoción vía oxidación de Mn^{+2} a óxidos de manganeso (Sunda y Huntsman, 1988). Esta reacción de reducción de óxidos de Mn resulta relevante debido a que no solo afecta la solubilidad del Mn sino también el destino y transporte de otras sustancias naturales y antropogénicas. Por lo tanto, a pesar de que no se tienen datos de especiación de Mn los resultados sugieren que este proceso de fotodisolución debe ser importante en la capa superficial de la región central de las islas del GC.

11.3.-Remoción de Mn_d .

Las principales causas de que la concentración del Mn_d disminuya con la profundidad es la adsorción en la superficie de partículas biogénicas u orgánicas (Balistrieri et al., 1981; Martin y Knauer, 1980; 1983; 1984), la formación de oxihidróxidos adherido sobre capsulas bacterianas, bajo condiciones oxicas (Nico et al., 2002; Cowen y Silver, 1984; Cowen y Bruland, 1985) y la incorporación en los tejidos orgánicos (Landing y Bruland, 1987). En este estudio, se encontró un máximo superficial de Mn_d (Figuras 12 y 13) en ambos periodos del año, para después disminuir en concentración a medida

que incrementa la profundidad. Esto sugiere que en la zona de las islas se produce una remoción de Mn_d . Un análisis que nos permite saber que el Mn esta siendo removido de la columna de agua, por algunos de los procesos anteriormente mencionados es la comparación de la concentración promedio superficial a 10 m, contra el promedio a 100 m. Es decir, la concentración promedio de primavera (5.5 ± 2.9 nM; $n = 6$) y de verano (4.08 ± 1.3 nM; $n = 5$) a 10 m, no presentan diferencias estadísticas con la prueba t de student a un nivel de confianza de $\alpha = 0.05$. De igual forma, las concentraciones promedio a 100 m ($Mn_{primavera} 2.4 \pm 1.6$ nM; $n = 6$ y $Mn_{verano} 2.9 \pm 1.3$ nM; $n = 6$; $t_{student} \alpha = 0.05$), no reflejo diferencias estadística. Por lo que se obtiene el promedio de ambos periodos a 10 y 100 m ($Mn_{10\ m} = 4.9 \pm 2.4$ nM; $n = 11$ y $Mn_{100\ m} = 2.7 \pm 1.4$ nM; $n = 12$). El resultado de este análisis nos sugiere que hay remoción de Mn_d , ya que hay diferencia estadística ($t_{student} \alpha = 0.05$) en la concertación entre los 10 y 100 m de profundidad.

Otra evidencia que sugiere, la remoción de Mn_d en la región de las islas es la homogeneidad entre estaciones en los primeros 50 m superficiales (promedios $Mn_{primavera} = 3.8 \pm 1.4$ nM y $Mn_{verano} = 3.1 \pm 1.6$ nM), indicativo que el aporte de Mn_d debe de ser proporcional a la remoción asociada a la fase particulada (Delgadillo-Hinojosa, 2000). Estudios previos sugieren que este comportamiento es típico de elementos con tiempo de residencia relativamente corto, como consecuencia de la remoción por partículas (Statham et al., 1998; Lewis y Luther, 2000).

11.4.-Máximo subsuperficial de Mn_d .

En ambos periodos del año, solo los perfiles de Mn_d al sur de la región de las islas presentaron un ligero incremento subsuperficial asociado a la zona del mínimo de oxígeno (ZMO). Este proceso podemos observarlo claramente al compara el oxígeno disuelto (OD) contra el Mn_d , donde se muestra que al disminuir la concentración de OD se incrementa el Mn_d (Figura 19 y 20). Además, en este estudio no se encontró una variación estacional de la concentración del máximo subsuperficial de Mn_d . En primavera, la concentración promedio de Mn_d integrado entre los 400 y 800 m fue de 3.8 ± 0.2 nM, mientras que en verano fue de 4.0 ± 1.0 nM. No se encontraron diferencia significativas ($n= 5$, $t_{student} \alpha = 0.05$) entre ambos periodos, a pesar de que en el verano se presentó una mayor penetración del mínimo de oxígeno hacia el norte del área de estudio (Figura 10 y 11). Es interesante notar que la concentración Mn_d medida en el máximo subsuperficial en este estudio, no es diferente a las concentraciones reportadas (3 – 8 nM) en otros estudios realizados en las regiones con condiciones suboxicas, como en el borde del Océano Pacífico Nororiental (Landing y Bruland, 1987; Rue et al. 1997) y en el Océano Indico (Saager et al. 1989; Lewis y Luther, 2000).

El máximo subsuperficial de Mn_d en el Pacífico nororiental (Johnson et al., 1995), ha sido explicado por la existencia de tres mecanismos principales; a) la reducción de óxidos de Mn(IV) de los sedimentos del margen continental que intersectan la zona del mínimo de oxígeno, seguido del transporte de Mn(II) soluble al interior de los océanos (Murray et al. 1983; Martin et al. 1985;

Martin y Knauer, 1982; 1983, 1984; Landing y Bruland, 1987), b) la reducción de los óxidos de Mn(IV) dentro de la zona del mínimo de oxígeno por equilibrio con los minerales en la columna de agua bajo condiciones de pH y oxígeno bajo y c) liberación de Mn(II) soluble por reciclamiento de la materia orgánica (Landing y Bruland, 1980).

En la región de las Islas la topografía puede jugar un papel importante ya que los umbrales son muy pronunciados (Hidalgo-González et al. 1997), generando un transporte advectivo desde la pendiente del umbral hacia la capa de agua subsuperficial; mecanismo que puede contribuir al máximo subsuperficial de Mn_d (Figura 20 a y b). Estos resultados son consistentes con lo observado por Delgadillo-Hinojosa et al. (2006), quien propuso que el máximo de Mn_d esta asociado aun flujo de Mn desde los márgenes continentales. Sin embargo, en nuestro caso el flujo que tendría mayor importancia seria el proveniente del umbral San Esteban, debido a la fricción en la pendiente por la corriente por mareas ocasionando la resuspensión y difusión de Mn_d a las aguas circundantes.

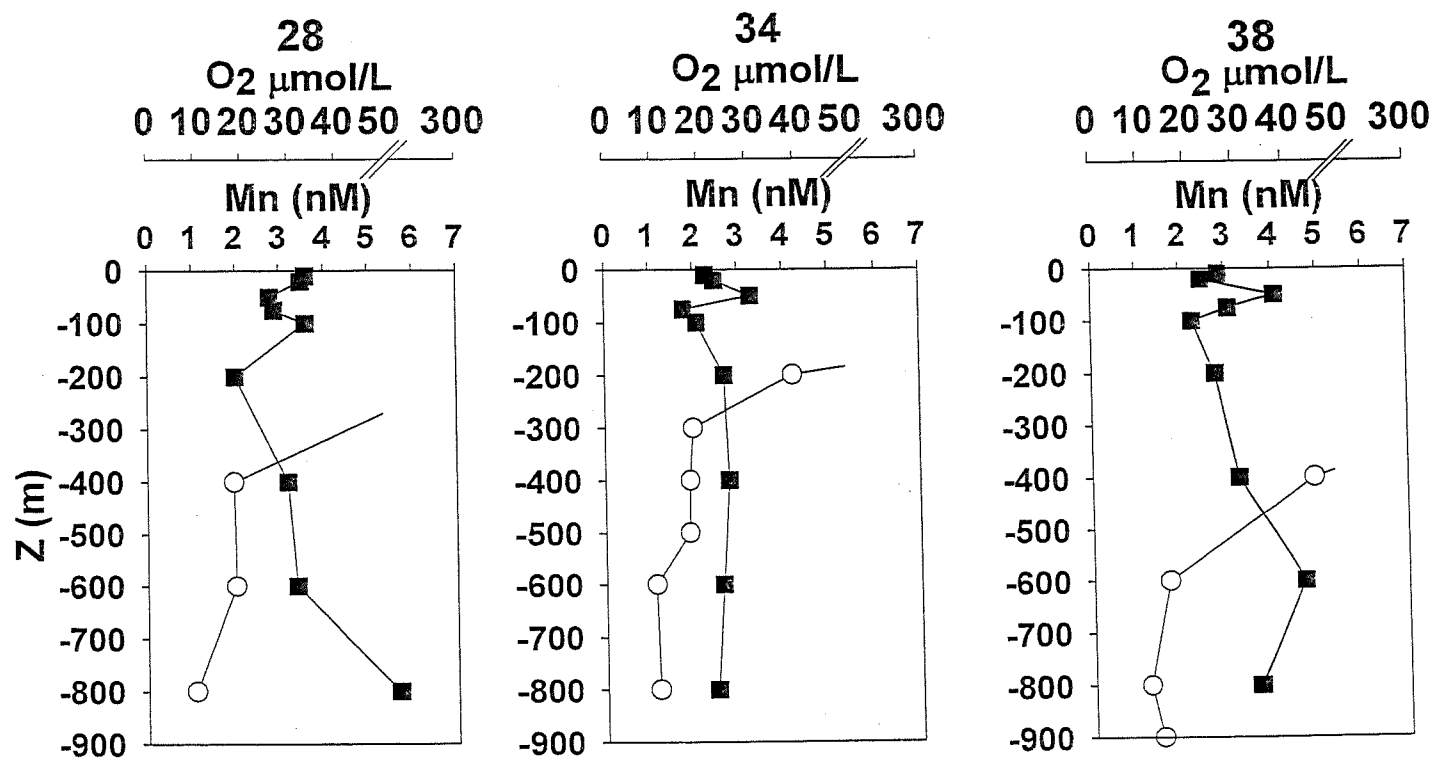


Figura 18. Perfiles verticales de Mn_d (■) y de Oxígeno disuelto (○) medidos durante el crucero UMBRAL II correspondiente a primavera del 2003. El número de arriba corresponde a la estación muestreada.

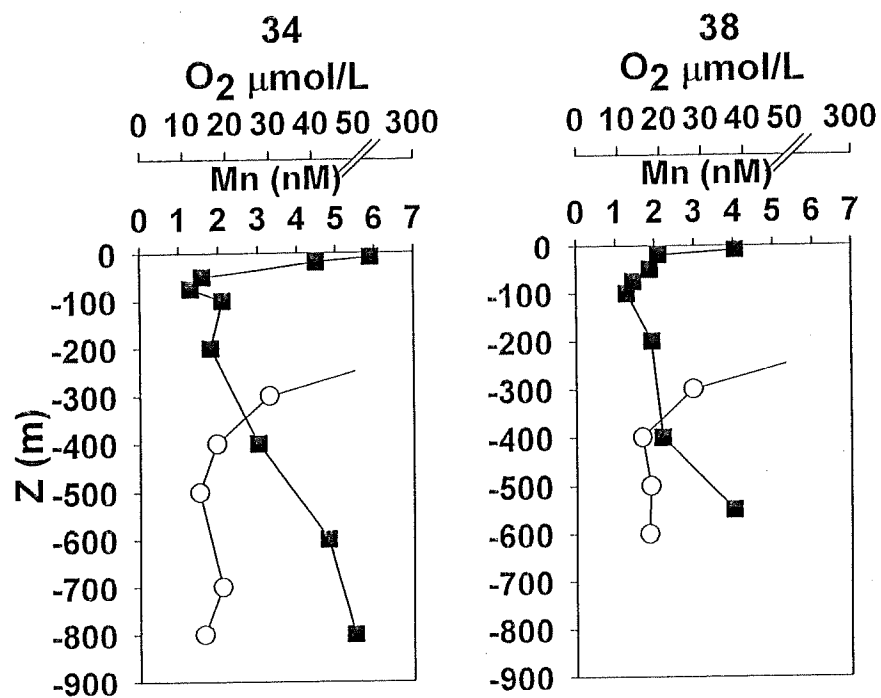
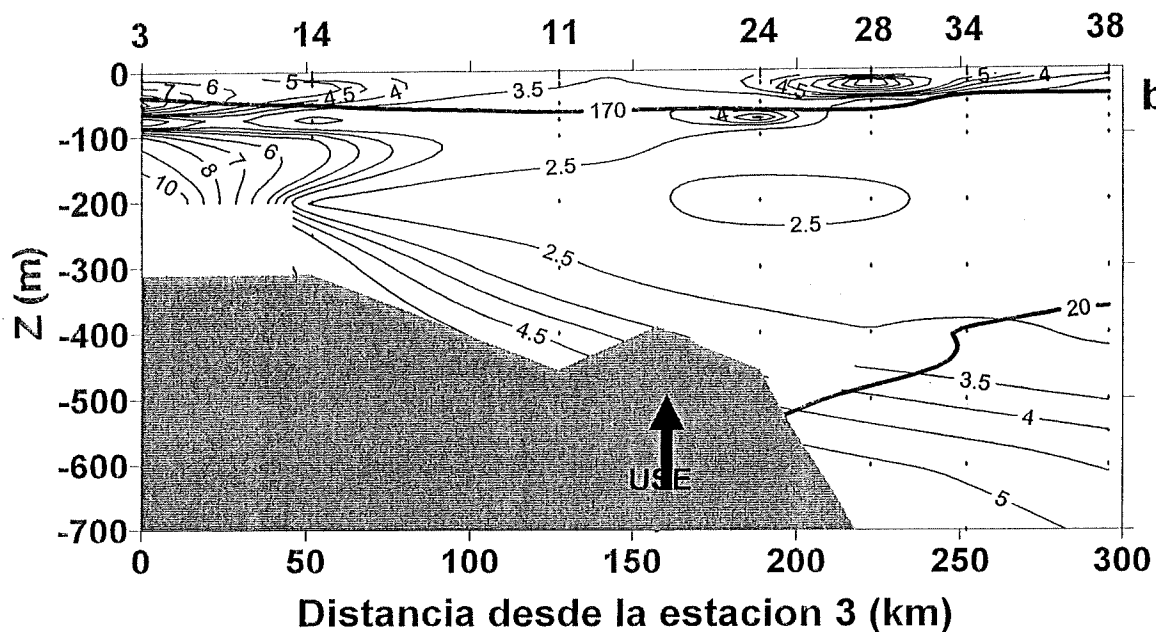
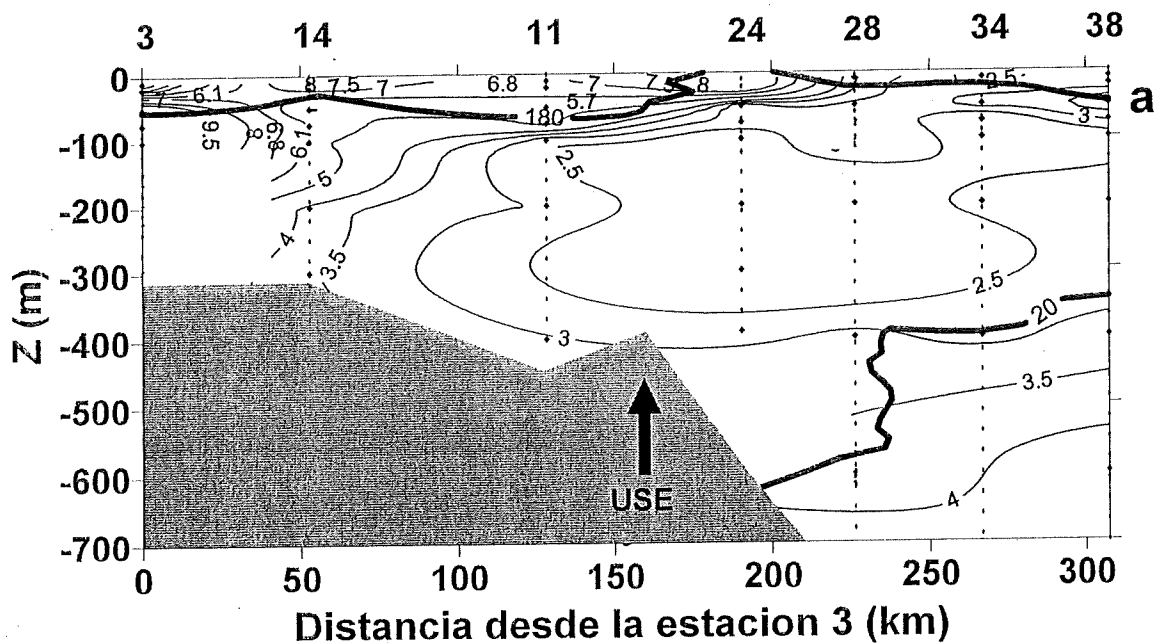


Figura 19. Perfiles verticales de Mn_d (■) y de Oxígeno disuelto (○) medidos durante el crucero UMBRAL III correspondiente al periodo de Verano del 2004. El número de arriba corresponde a la estación muestreada.



Figuras 20 Distribución vertical de Mn_d en un transecto central de la región de las Grandes Islas. a) Mn_d (nM) de primavera del 2003 b) Mn_d (nM) de verano del 2004. Los números de la parte superior representan las estaciones muestreadas y las isolíneas remarcadas son de Oxígeno disuelto en μM representando el límite superior de las ZMO 20 μM y el límite de los 50 m superficiales.

11.5.-Enriquecimiento de Mn_d en agua profunda.

Durante la primavera, se encontró un enriquecimiento de Mn_d en aguas profundas (E3) con una concentración de $Mn_d > 13$ nM. En el verano, la estación 3 también presentó una concentración de $Mn_d > 12$ nM, mientras que la estación 11 con concentración medidas de Mn_d fue > 4 nM (Figuras 12 y 13). En ambas estaciones, las máximas profundidades muestreadas se encuentran a menos de 200 m del piso oceánico.

El enriquecimiento de Mn_d en las aguas profundas de esta región, es el resultado posiblemente de dos procesos físicos; el primero se debe a un proceso dominante en el área como la intensa mezcla vertical y el segundo es la difusión de Mn_d desde los sedimentos. En este estudio se observó que en la parte norte (E3) la columna de agua se encuentra enriquecida con Mn_d en ambos periodos del año, mientras que en verano, en la estación 11 (cuenca tiburón), se debe al efecto de los flujos bénticos de Mn_d por advección horizontal en la cuenca Tiburón (Figura 20 a y b). En este sentido, Daessle et al. (2002), menciona que en la parte norte del GC, existen dos mecanismos principales que aportan Mn a la columna de agua; el primero son las bajas velocidades de asentamiento de partículas de arcilla ($< 4 \mu m$) derivadas del Delta del Río Colorado, las cuales están fuertemente asociadas con el Mn, estas partículas están siendo frecuentemente resuspendida, dispersadas y redepositadas en el golfo norte y el segundo es el transporte de estas partículas que se extienden hasta el centro de la Cuenca Tiburón por redepositación,

siendo probablemente responsable de las altas concentraciones encontradas en la capa de agua cerca del fondo. De esta manera, las principales fuentes de Mn_d en la columna de agua (E3) y en las aguas del fondo (E11) de la región de las islas se restringen a la resuspensión de sedimentos y flujos bénticos.

También las concentraciones altas de Mn_d en las pendientes continentales o en aguas de la plataforma continental las han atribuido a la difusión desde los sedimentos (Boyle et al. 1981; Bruland y Franks, 1983, Kremiling, 1983b; Heggie et al. 1987; Van Geen et al. 1991). Por lo que se ha sugerido, que los flujos bénticos de Mn son una causa muy importante de enriquecimiento a la capa de agua suprayacente al sedimento (Kremiling y Hydes, 1988).

Estudio realizado en el Mar de Celebes y en el Mar de Filipinas se encontraron que las concentraciones de Mn se incrementan con la profundidad mientras el oxígeno disuelto es constante por debajo de los 500 m (Obata et al. 2006). Estos autores propusieron que el incremento de Mn_d es debido a los flujos bénticos y no a la disolución reductiva de Mn en la columna de agua tal y como ocurre en el Mar Negro (Lewis y Landing, 1991) y la Fosa de Cariaco (Jacob et al. 1987). Mientras que Minakawa et al. (1996), en un estudio realizado en el mar de China del Este, encontraron que las concentraciones de Mn fueron mayores a 50 nM cerca del fondo, sugiriendo que la liberación de Mn se debe a la reducción de los óxidos de Mn de los sedimentos provocando la liberación de Mn_d .

Otro estudio realizado en el Mar de Bering, mostraro que las concentraciones de Mn_d presentaron un gradiente desde la plataforma continental, con concentraciones mayores a 20 nM hacia mar a fuera y las más altas concentraciones de $Mn_d > 30$ nM fueron medidas cerca del fondo a la mitad de la plataforma continental (Heggie et al. 1987). Estos autores proponen que el incremento en el Mn_d , es el resultado de la difusión de Mn_d desde los sedimentos ya que las concentraciones de Mn encontradas en el agua intersticial fue un orden de magnitud más elevado. De manera similar, en este estudio, también se encontró un gradiente con concentraciones bajas en la parte sur de las islas (E38), (profundidad máxima 1470 m) incrementando hacia el norte (E3), conforme disminuye la profundidad. En la estación 3 se encontraron las más altas concentraciones de Mn_d en toda la columna de aguas incrementando hacia el fondo (13 nM) encontrándose el piso oceánico a 300 m.

En este estudio se encontró que en las aguas profundas cercanas al piso oceánico, se registraron valores altos de Mn_d . Sin embargo, a pesar de que en ambas campañas se presentó esta característica, solo en algunas estaciones (E3 en primavera y E3 y E11 en verano) se observa claramente un incremento de Mn_d en el fondo (Figuras 12 y 13). Sin embargo, se alcanza a percibir una ligera tendencia a disminuir del norte hacia el sur hasta la estación 24 (Figura 21).

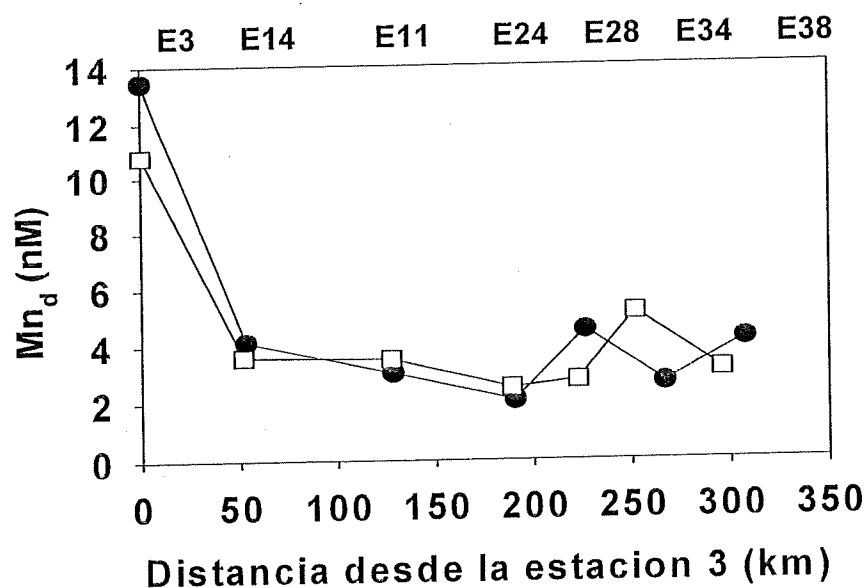


Figura 21. Distribución horizontal de Mn_d integrado en los últimos 200 m del fondo con respecto a la distancia. Mn_d bajo condiciones de primavera (●). Mn_d bajo condiciones de verano (□).

Otro análisis que nos proporciona información acerca de las señales de fuentes internas y externas que afectan la distribución de Mn_d en la región de las grandes islas tanto en primavera como en verano, es la relación entre la concentración de Mn_d y el OD (Figura. 22 a y b). En ambos periodos del año, la relación entre el Mn_d y el OD fue similar. Valores altos de Mn_d se registraron junto con altas concentraciones de OD, lo que nos sugiere que estas concentraciones elevadas de Mn_d se podrían deber al aporte atmosférico de Mn a la capa superficial oxigenada (Zona A de la Figura 22 a y b).

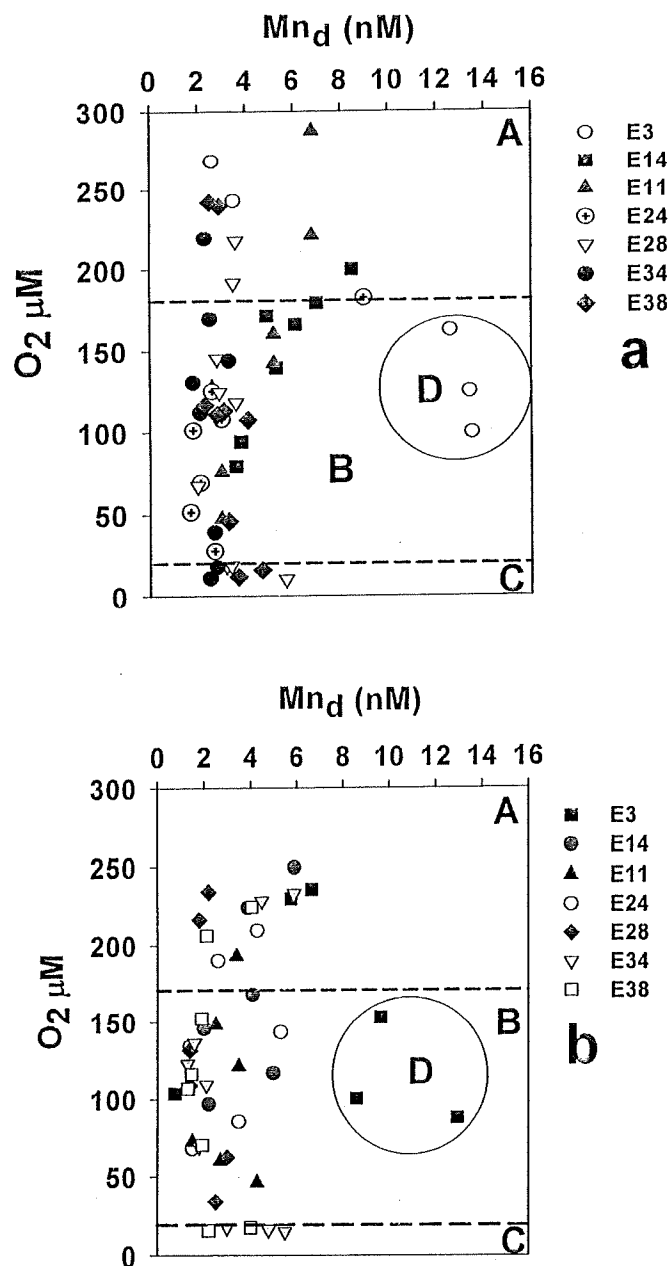


Figura 22. Distribución vertical de Mn_d en función de la concentración de Oxígeno disuelto bajo condiciones de Primavera (a) y de Verano (b). Las letras A, B, C y D corresponden a los procesos de adición y remoción de Mn_d (ver texto). Las líneas horizontales punteadas de la parte superior de los gráficos delimitan la frontera de lo 50 m superficiales y la línea horizontal punteada de la parte inferior de los gráficos delimita el límite superior de la ZMO.

En la Zona B se observan valores bajos de Mn_d , que corresponde a concentraciones intermedias de oxígeno, lo que en esta zona predomina la oxidación y la remoción de Mn_d por las partículas. La zona C, representa el área de la ZMO, delimitado por el límite superior de 20 μM de OD, en donde los valores de Mn_d tienden a incrementar en su concentración debido a las condiciones suboxicas que prevalecen en esta área.

Finalmente la zona D, representa valores altos de Mn_d , lo cual sugiere fuente sedimentaria o resuspensión desde los sedimentos, ya que estos valores de Mn_d se encuentran en la zona B, en donde los niveles de oxígeno son elevados. Estas zonas son consistentes con los procesos previamente discutidos de estrada o aporte atmosférico, remoción, incremento de la concentración por condiciones suboxicas y flujos Bénticos.

12.- Cobalto disuelto (Co_d).

En aguas oceánicas, el Co tiene un perfil relativamente único; sus concentraciones son generalmente bajas en aguas superficiales (10-40 pM), las cuales incrementan a un máximo por arriba de la termoclina (30-100 pM), disminuyendo hacia las aguas profundas (10-30 pM), (Knauer et al. 1982; Martin et al. 1989, 1993). Esta distribución puede ser alterada por varios procesos, entre los cuales se encuentran los procesos biológicos (Morel et al. 1994), la co-precipitación con óxidos de Mn (Tebo et al. 1984; Tebo, 1998), las surgencias y la advección horizontal (Martin, 1985), el aporte eólico y las descarga por ríos (Jickells y Burton, 1988; Saito y Moffett, 2002). Cada uno de

los procesos pueden tener una contribución relativa al máximo superficial de Co_d en el GC, descartando, los aportes fluviales, al igual que el Mn, particularmente los ríos ya que son prácticamente inexistentes en el GC (Carriquiry et al. 2001).

12.1.- Máximo superficial de Cobalto disuelto (Co_d).

En este estudio las concentraciones del máximo superficiales de Co_d , en los primeros 50 m en la zona de las Grandes Islas (Figura 14 y 15), se encontraron en el intervalo de 37.7 a 61.9 pM durante el periodo de primavera, mientras que en el verano la concentración varió entre 42.0 a 62.7 pM. La distribución vertical del Co_d , al igual que el Mn, en general mostró un máximo superficial en los primeros, 50 m durante ambos periodos del año (Figura 14 y 15).

Las concentraciones superficiales de Co_d medidas en este estudio, se comparan favorablemente con lo reportados para las aguas superficiales oceánicas (10 – 40 pM; Knauer et al. 1982; Martín et al. 1989, 1993). Particularmente con lo reportado en las Bermudas (17 - 73 pM; Saito y Moffett 2002; 2004). Estos autores mencionan que los mínimos superficial se debe a la remoción biológica, la cual disminuye con la profundidad, sugiriendo que la captación por el fitoplancton es más importante que la coprecipitación con el Mn. Otros estudios realizados en el Océano Pacífico, en el Mar Mediterráneo y en el Mar de Filipinas se han encontrado concentraciones bajas pero con un

marcado máximo superficial debido a la deposición eólica (Knauer et al. 1982; Wong et al. 1995; Vega y van den Berg, 1997).

El Co_d , al igual que el Mn, también parece estar enriquecido en el Alto Golfo (Figura 23). En esta figura se puede observar claramente que existe un gradiente de concentración de Co_d con mayor concentración en la E3 disminuyendo hacia la E38. Sugiriendo un mecanismo de entrada y transporte de Co_d en la superficie, muy similar al del Mn_d ; se aporta y transporta Co_d de la región norte hacia el sur superficialmente por AGC.

En este estudio también se correlacionó la concentración de Co_d integrado a 50 m con el parámetro de estratificación (Φ) integrado a los 50 m superficiales en las Grandes islas. En ambos periodos del año, el parámetro de estratificación prácticamente presentó la misma relación con el Co_d (Figura 24), a pesar de que existe una diferencia estacional en cuanto a la mezcla vertical en la región de las Islas (Figura 6 y 8). Esto nos sugiere que la mezcla vertical no influye directamente en las concentraciones de Co_d ya que se observan las mismas concentraciones en ambos periodos, indicando que otros procesos pueden ser más relevantes e.g advección y la deposición eólica. De esta manera, la variación del Co_d , al igual que el Mn debe ser explicada por otros procesos diferentes a la mezcla vertical.

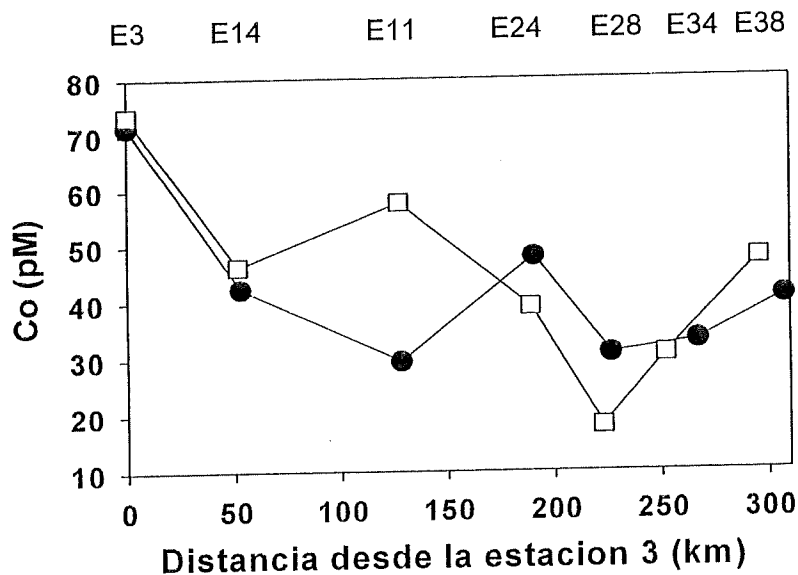


Figura 23. Distribución horizontal de la concentración de Co_d (pM) integrado en los 50 m superficiales con respecto a la distancia. Primavera (●), Verano (□).

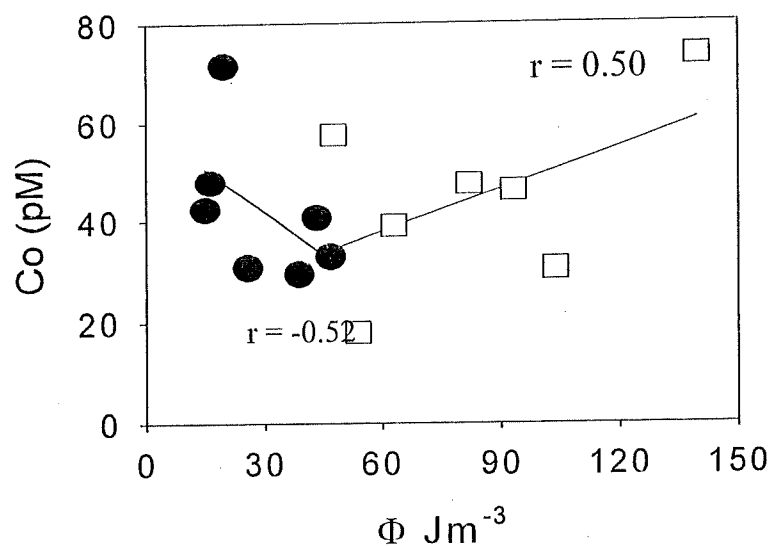


Figura 24. Correlación de Co_d contra el parámetro de estratificación (Φ) integrados a 50 m, Primavera (●), Verano (□), en la región de las Grandes Islas.

12.2.- Remoción de Co_d .

Se ha reportado que la remoción de Co_d se debe principalmente a procesos biológicos (Moffett y Ho, 1996; Kremling y Streu, 2001; Saito y Moffett, 2002) y la adsorción en partículas (Kremling y Streu, 2001). Durante el periodo de primavera, se encontró que las concentraciones de Co_d disminuyeron con la profundidad, encontrando las concentraciones mínimas (~ 35 pM) alrededor de los 75 m de profundidad, coincidiendo con la oxiclina y la base de la zona eufótica (Gaxiola Castro et al. 2002). En contraste, durante el verano el mínimo se encontró alrededor de los 200 m, con una concentración 36.4 pM (Figuras 14 y 15).

En un estudio realizado en la región de surgencias del Perú (Saito y Mofett, 2004), mencionan que la tasa de captación de Co incrementa aproximadamente 5 veces en aguas superficiales (arriba de los 76 y 150 m de profundidad), debido al incremento en la actividad fotosintética en la capa de mezcla, Esto es consistente con los datos para la región de las grandes islas, donde ocurre una alta productividad primaria (Álvarez- Borrego y Lara – Lara 1991).

Otro proceso que potencialmente puede contribuir con la remoción del Co_d , son los periodos de florecimiento de fitoplancton, debido a que en el GC el periodo de mayor productividad inicia en el invierno (Gaxiola-Castro et al., 1995). Este proceso se acentúa durante las condiciones de primavera, ya que en este periodo se presenta una mayor intensidad de mezcla (Figura 6), lo que ocasiona enriquecimiento superficial de nutrientes por la inyección de agua de

mayor profundidad (Álvarez-Borrego et al., 1978; Torres-Valdés, 2000). Además el incremento de la temperatura y la irradiancia solar favorecen al florecimiento de fitoplancton, provocando un aumento en el requerimiento de cobalto. En contraste, durante el verano hay una mayor estratificación y una elevada temperatura superficial, ocasionando que los nutrientes se agoten en la capa superficial (Figura 8 y 9). Como consecuencia, la productividad disminuye y así como la remoción biológica de Co_d . Por ejemplo, Moffett y Ho, (1996) encontraron que la captación por el fitoplancton es un mecanismo de remoción dominante del Co en la zona eufótica en el Mar de los Sargazos. Otro estudio realizado en el Atlántico ($31^{\circ} 79' \text{ N}$, $64^{\circ} 26' \text{ W}$), mostró que en aguas superficiales, donde predominaban las especies *Prochlorococcus* y *Synechococcus*, las cuales se conocen por tener un requerimiento estricto de Cobalto, pueden estar contribuyendo a la disminución de cobalto en la superficie. (Sunda y Huntsman, 1995; Saito et al. 2001).

Por otro lado, Knauer et al. (1982) y Martin (1985) sugirieron que la distribución vertical de Co en el Océano Pacífico en aguas superficiales es muy similar a la del Mn. Sin embargo, nuestros resultados en ambos periodos no muestran una buena correlación entre estos dos metales ($r \approx 0.50$; Figura 25). Sin embargo, el hecho de que la correlación sea baja, no significa que estos elementos no estén asociados.

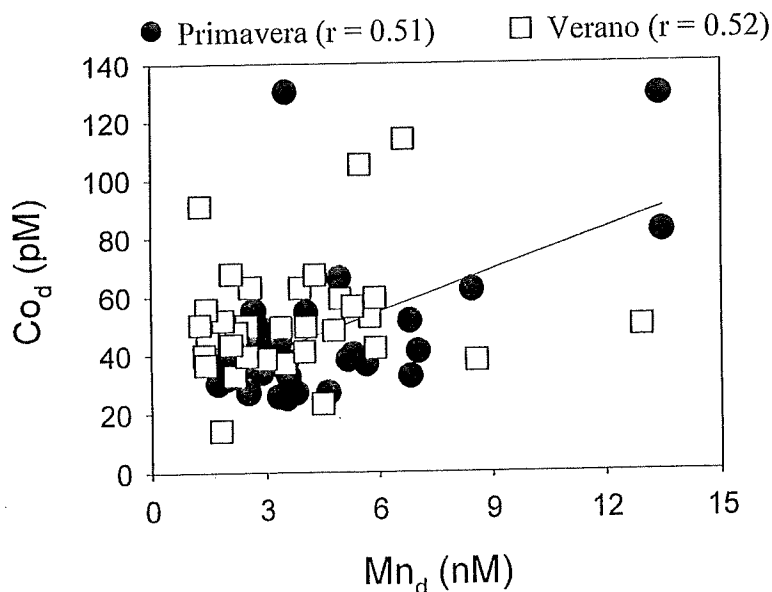


Figura 25. Correlación de Co_d contra Mn_d en la columna de agua. Primavera (●), Verano (□), en la región de las Grandes Islas.

Desde los primeros estudios de Co_d en agua de mar se han calculado diferentes tiempos de residencias (t) para el Co. Los primeros estudios realizados por Bowers y Yeats, (1977) reportaron un tiempo de residencia de ~ 1000 años. En contraste, Knauer et al. (1982) calcularon un tiempo de residencia del Co de 52 años, usando datos de aportes de ríos, y de 43 años usando la tasa de sedimentación, mientras que Taylor y McLennen (1985), calcularon un (t) de 40 años basándose en la abundancia de Co en las arcillas pelágicas y en la tasa de sedimentación. Saito (2000), en un estudio realizado en Bermuda en el Atlántico, utilizando un promedio anual (20 pM) y datos de Cobalto particulado calculó el tiempo de residencia de 8.5 – 50 d en agua superficial (100 m). Por otro lado, Saito y Moffett (2002), calcularon un flujo

eólico para el Mar de Sargasso de $720 \text{ pM m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; con el cual estimaron el tiempo de residencia de 7.6 años a los 100 m de la capa de mezcla, sugiriendo además que el Co_d incrementa hasta 3 pM en tres meses en los primeros 20 m. Del mismo modo, en este estudio se calculó el incremento de Co_d y el tiempo de residencia tomando en cuenta el flujo atmosférico de Co de $720 \text{ pmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y suponiendo que el aporte eólico es la única fuente de Co_d en los primeros 50 m de la capa de mezcla. Considerando que el promedio integrado de ambos periodos del año no presentan diferencias estadísticas ($\text{Co}_{\text{primavera}} = 42.2 \pm 14.5 \text{ pM}$ $n=7$; $\text{Co}_{\text{verano}} = 44.7 \pm 18.0 \text{ pM}$ $n=7$; $t_{\text{student}} \alpha = 0.05$), la concentración promedio integrada de Co_d fue de $43.4 \pm 1.7 \text{ pM}$ en los primeros 50 m en la zona de las islas presentando un incremento de 1.5 pM o que equivale $\sim 3.5 \%$. El tiempo de residencia de Co_d para la capa superficial en la zona de las islas se calculó usando la concentración integrada de Co_d (promedio = $2.172 \pm 0.78 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$; $n = 14$), obteniendo un (t) de 8.3 ± 5.3 años, resultado que es consistente con lo reportado para el Mar de Sargasso por Saito y Mofett (2002).

Estos resultados son una primera estimación de la movilización de Co_d en la capa superficial dentro de la región de las Grandes Islas del GC. Sin embargo, claro que esta es una estimación muy burda ya que el tiempo de residencia se calculó asumiendo que la única fuente de Co es el aporte eólico, la tasa de deposición de Co es la calculada para el Mar de los Sargazos y que la capa superficial de la RGI permanece estática y muy bien mezclada. Por lo tanto, el tiempo de residencia del Co_d en la RGI esta sobrestimado tomando

en cuenta que la zona de las islas es un área muy dinámica debido a la intensa mezcla vertical.

12.3.- Máximo subsuperficial de Co_d .

Las mediciones de Co han estado limitadas a cuatro perfiles en el Atlántico Norte, el Mar de Sargaso (Jickells y Burton, 1988), en el este del Atlántico Norte (Martin et al. 1993) y el Atlántico subtropical (Landing et al. 1995). Sin embargo, el patrón es similar; con valores elevados en superficie y una rápida disminución con la profundidad.

Martin et al. (1993) encontraron un máximo con una concentración de 60 pmol/Kg^{-1} a 500 m de profundidad, el cual lo atribuyó al mínimo de oxígeno. En ese estudio encontraron que el máximo subsuperficial disminuía con la profundidad a valores comparables con los de agua superficial (25 pmol/kg^{-1}). Estudios previos en el Océano Pacífico sugieren que la distribución vertical de Co puede parecerse a la del Mn. Esto es cuando el máximo en aguas superficiales con concentraciones de 20 pM, disminuye con la profundidad, para después incrementando nuevamente en la ZMO y finalmente disminuir en aguas profundas, con concentraciones de 10- 20 pM (Knauer et al. 1982; Bruland, 1983; Martin, 1985).

A diferencia del Mn, el Co_d no presenta claramente un aumento en su concentración asociado a la ZMO (Figura 14 y 15). Por lo tanto, no hay evidencia suficiente para establecer que el Co_d en la zona de las islas se encuentra influenciado por las condiciones redox de la ZMO. Por lo que se

sugiere un diseño experimental enfocado a la ZMO con respecto al Co, ya que solo 5 datos en total de ambos muestreos fueron tomados en esta zona, entre los 400 y 800 m de profundidad en las estaciones del sur con influencia de la ZMO y en ninguno de ellos se observa un aumento en la concentración de Co, a pesar de que el intervalo de concentración se encontró en $< 20 \mu\text{mol/L}$ de OD.

12.4.- Enriquecimiento de Co_d en agua profunda.

En primavera, igual que el Mn, el Co_d presentó un máximo en el fondo, en la estación 11, con concentración de 67.6 pM. En la parte norte las concentraciones de Co_d incrementaron con la profundidad (E3), con concentraciones de 81.6 pM en primavera y de 49.3 pM en verano. A diferencia de la estación 11, la E3 prácticamente presenta un enriquecimiento en toda la columna de agua, ya que es una estación relativamente somera donde el fondo marino se localiza a menos de 300 m. Mientras que en la estación 11 la última profundidad muestreada se encuentra a menos de 200 m del piso oceánico, lo cual sugiere resuspensión de este metal desde los sedimentos (E11) y un Aporte y transporte desde la estación nortea (E3).

El enriquecimiento de Co_d , es similar al Mn_d mostrándose prácticamente en las mismas estaciones. En este sentido, es claro que están involucrados los mismos procesos de aporte, transporte en la parte norte y difusión o flujo béntico desde los sedimentos como ocurre con el Mn para la estación (E11). También, al igual que el Mn, en las isolineas de cobalto se muestra claramente

el enriquecimiento de Co_d del AGC por la parte norte del GC (Figura 26 a y b), además del enriquecimiento profundo en la estación 11 en primavera.

Johnson et al. (1988) en un estudio realizado en la cuenca de Santa Mónica, California, encontraron que las concentraciones de Co incrementan desde 30 ó 50 pM cerca del umbral profundo a un máximo de 124 pM en el fondo, sugiriendo que este incremento de la concentración de Co asociado a la profundidad se debe a un flujo de Co desde los sedimentos anoxicos. Otros estudios de Co en aguas intersticiales de sedimentos oxicos y suboxicos han indicado que el Co se recicla junto al Mn (Heggie y Lewis, 1984). Esos estudios han demostrado que los flujos bénticos de sedimentos suboxicos pueden ser una fuente de Co_d para aguas del fondo. La figura 26(a, b) muestra que las altas concentraciones de Co_d se detectaron cercanas al fondo indicando que existe un enriquecimiento con este elemento de las aguas profundas de la región de las Grandes Islas. De esta manera, al igual que el Mn, las principales fuentes de Co_d en las aguas del fondo de la región de las islas se restringen a la resuspensión de sedimentos y flujos bénticos.

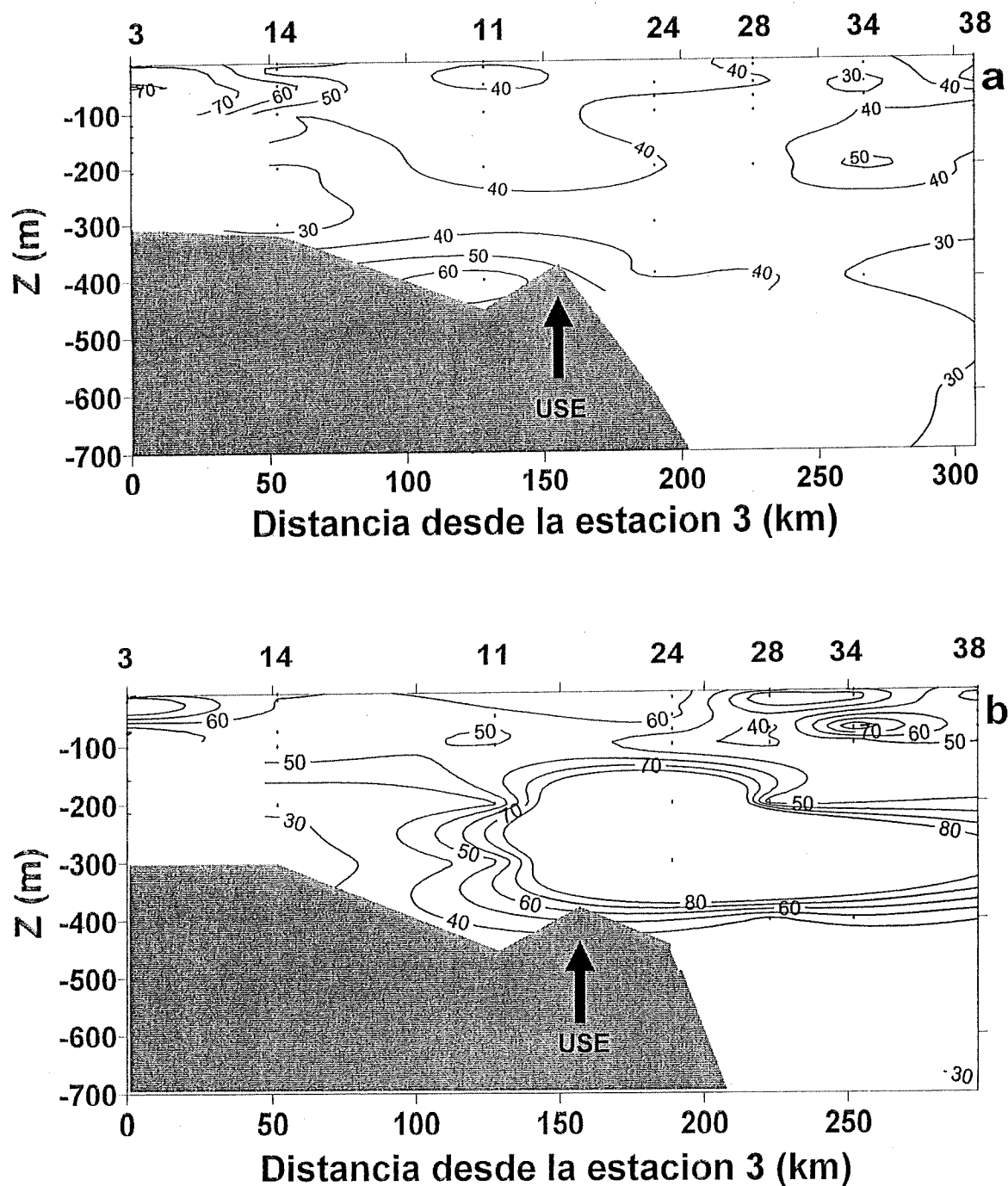


Figura 26. Distribución vertical de Co_d en un transecto central de la región de las Grandes Islas. a) Co_d (pM) en primavera del 2003 b) Co_d (pM) en verano del 2004. Los números de la parte superior representan las estaciones muestreadas. Las Siglas (USE) es el umbral San Esteban.

El análisis donde se aprecia los procesos de adición y remoción de Co_d se presentan en la Figura 27 a y b. A diferencia del Mn_d , las concentraciones superficiales de Co_d en ambos periodos del año, se presentan relativamente homogéneas (zona A), con excepción de la estación 3, donde existe un incremento marcado, sugiriendo que no hay un aporte eólico. En la zona B, referente a las concentraciones intermedias de OD, el Co_d , nuevamente se encuentra más o menos homogéneo para ambos periodos del año y los valores que aparecen enriquecidos nuevamente son la estación 3 y 11. Lo que sugiere un flujo béntico. Mientras que en el verano el incremento es menos intenso en estas estaciones. Por ultimo la zona C, correspondiente a la ZMO, las concentraciones de Co_d no presentan un enriquecimiento debido a las condiciones redox que prevalecen en esta zona. En consecuencia, estas condiciones parece no alteran la distribución vertical del Co_d en la región de las grandes islas, sin embargo, no se puede afirmar tal condición ya que se requiere de mayor evidencia.

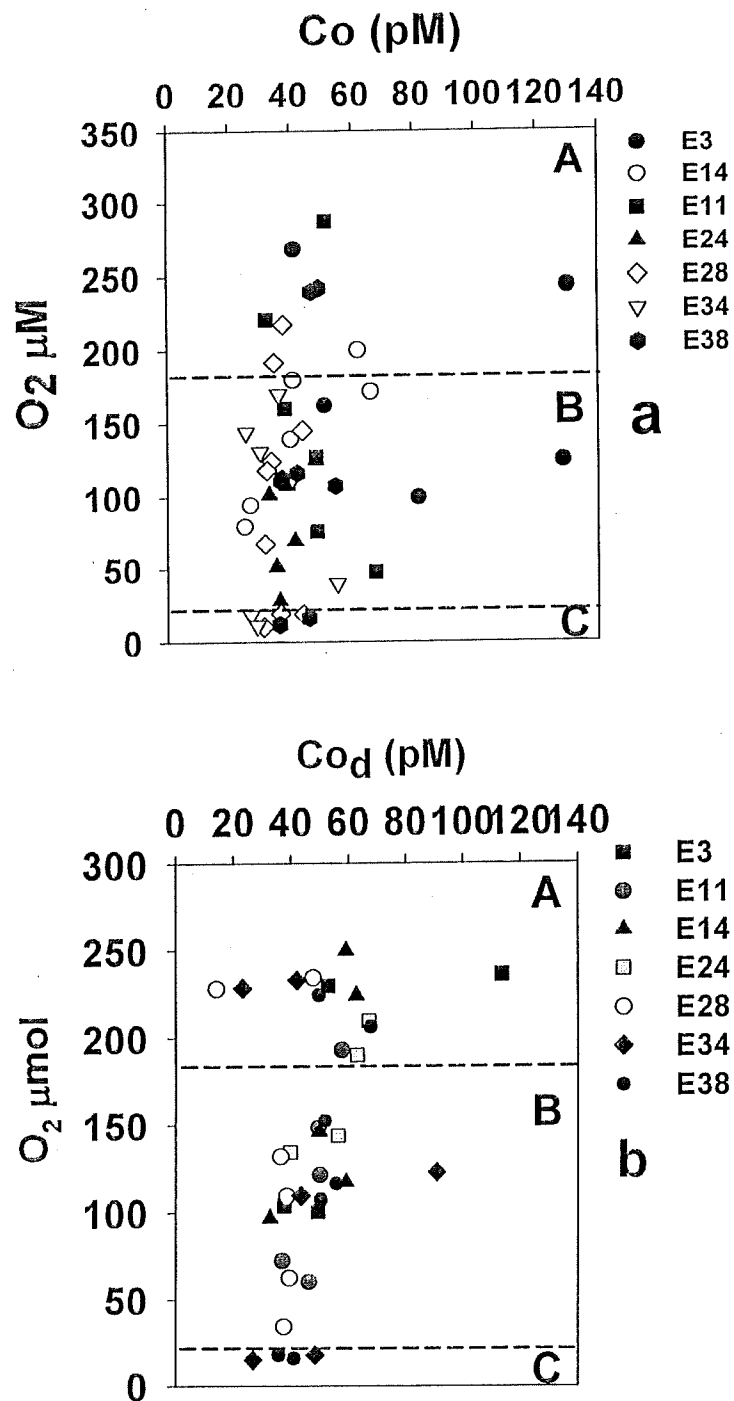


Figura 27. Distribución vertical de Co_d en función del Oxígeno disuelto. Bajo condiciones de Primavera a), y de Verano b). Las letras A, B y C corresponden a los procesos de adición y remoción Co_d . Las líneas punteadas horizontales de la parte superior delimitan la frontera de lo 50 m superficiales y la línea punteada en la parte inferior es el límite superior de la ZMO.

13.- Conclusiones.

La distribución vertical de Mn_d en la región de las Grandes Islas presentó un máximo superficial en los primeros 50 m, con concentraciones que oscilan entre los 2.2 – 9 nM, disminuyendo en aguas subsuperficiales (~ 1.3 nM) y un incremento en aguas más profundas (> 2.5 nM).

Parte del incremento en la concentración del máximo superficial de Mn disuelto es explicado en un 8 % por el aporte atmosférico de Mn y probablemente aumente debido al transporte de Mn por el AGC. Como primera aproximación, se calculó un tiempo de residencia del Mn disuelto en la capa superficial de la región de las grandes islas del GC, de 3.7 ± 2.1 años, lo que indica que el Mn en la zona de las islas se remueve relativamente rápido de la columna de agua.

En ambos periodos del año se identificó un máximo subsuperficial de Mn_d asociado a las condiciones redox de la ZMO, el cual presentó concentraciones $Mn_d > 3.5$ nM.

En ambos periodos del año, en la estación del norte y centro de las islas se presentó un marcado enriquecimiento de Mn en las aguas cercanas al fondo marino (>3 nM). Esto sugiere un aporte proveniente de los sedimentos promovido por la intensa mezcla vertical presente en la región.

La distribución vertical del Co_d presentó un ligero enriquecimiento en la capa superficial de la región de las Grandes Islas. En los primeros 50 m las concentraciones variaron entre los 37.7 – 62.7 pM, disminuyeron en aguas subsuperficiales (~ 14 pM), y aumentó en aguas intermedias (>30 pM).

Para ambos periodos de año en la estación del norte y centro de las islas (E3 y E11) se presentó un marcado enriquecimiento de Co_d en la columna de aguas cercanas al fondo marino (>60 pM), sugiriendo un aporte debido al flujo béntico proveniente de los sedimento.

No se encontró evidencia suficiente para que las condiciones redox de la zona del mínimo de oxígeno provocaran enriquecimiento de Co_d en las aguas subsuperficiales.

11.- REFERENCIAS

- Ahmen, S. and Evans, H., 1960. Cobalt: a micronutrient for the growth of soybean plants under symbiotic conditions soil science. 90 205-210.
- Argote, M.L., Amador, A., Lavin, M.F., Hunter, J. R., 1995. Tidal dissipation and stratification in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research* 100 (C8), 16103-16118
- Arreola Anabel C., 1999. Biodisponibilidad de materiales y su relación con la talla del Mejillo *Modiolus* sp., en las costas de Baja California. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencia Marinas.
- Álvarez-Borrego S., J. A. Rivera, G. Gaxiola-Castro, J.M. Acosta-Ruiz y R. A. Schwartzlose, 1978. Nutrientes en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*. 5: 53-71.
- Álvarez-Borrego, S., Lara-Lara, J.R., 1991. The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In: Dauphin, J.P., Simoneit, B.R. (Eds.), *The Gulf of California and peninsular province of the Californias*, Memoir 47. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK. 555-567.
- Álvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979. Masas de agua del Golfo de California. *Ciencias Marinas*, 6:43-63
- Álvarez-Borrego, S., 1983. "Gulf of California". In: "Ecosystems of the World Estuaries and Enclosed Seas." B.H. Ketchum, ed. Elsevier Scientific Publishing House. pp. 427-449.
- Alvarez Sánchez, L. G., Godínez, Víctor. M., Lavín, M. F. & Sánchez, S. 1993 Patrones de turbidez y corrientes en la Bahía de San Felipe, al NW del Golfo de California. *Comunicaciones Académicas CICESE*, CTOFT-9304, 48 pp.
- Badán-Dangón, A. C.J. Koblinsky and T. Baumgartner. 1985. Spring and Summer in the Gulf of California: observations of surface thermal patterns. *Acta Oceanológica*. 8(1):13-22
- Badán-Dangón, A., M. C. Hendershott and M. F. Lavin, 1991. Underway Doppler current profiles in the Gulf of California. *Transactions of the American Geophysical Union*. 72: 209-218.

- Badán-Dangón, A. Coastal circulation from the Galapagos to the Gulf of California. En: Robinson, A. The atmosphere over the Gulf of California.
- Balistrieri, L.S., Brewer, P.G. and Murray, J.W. 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Research*. 28A: 101-121.
- Beron-Vera, J. and Ripa, P. (2000). Three dimensional aspects of the seasonal heat balance in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 105: 11441–11457
- Bray, N., 1988a. Termohaline circulation in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*. 93(C5):4993-5020.
- Bray, N., 1988b. Water masses formation in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*.
- Bray, N. and M. Robles, 1991. Physical Oceanography of the Gulf California: En: The Gulf and Peninsular Province of the Californias. (Dauphin, J. P. & Simoneit, B. R., eds). AAPG Memoir 47: 511-553.
- Bewers, J.M. and Yeats, P.A., 1977. Oceanic residence times of trace metals. *Nature*, 268: 595-598.
- Bruland, K.W., Franks, R.P., Knauer, G.A., Martin, J.H., 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in seawater. *Analitica Chimica Acta*. 105: 233–245.
- Bruland, K.W., Orians, K. J., Cowen, J.P. 1994. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3171-3182.
- Bruland, K.W. and M.C. Lohan. (2004). The control of trace metals in seawater. Capitulo 2. En the Oceans and Marine Geochemistry. Vol. 6 (Ed. Harry Elderfield) en Treatise on Geochemistry (Eds. H.D. Holland and K.K. Turekian.
- Burns R. G. 1965. Formation of cobalt in the amorphous $\text{FeOOH-nH}_2\text{O}$ phase of manganese nodules. *Nature*. 205: 999.
- Burton, J. D., Statham, P. J., 1990. Trace metals in seawater. En: Furness, R. W., Rainbow, P. S. (Eds.), Heavy Metals in the Marine Environment CRC press, Boca Raton, FL, pp.5 – 25.

- Bruland, K. W. 1983. Trace elements in sea-water. p. 157–220. En *Chemical Oceanography*, 2nd ed., Vol. 8, ed. by J. P. Riley and R. Chester, Academic Press, London.
- Bruland K. W, and Franks P. R., 1983. Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western North Atlantic. (Ed) C. S. Wong, Edward Boyle, Kenneth W. Bruland, J.U. Burton and Edward D. Goldberg. Trace metals in sea water. Plenum press. Pp. 395 – 414. New york and London.
- Carrillo, L.E., Lavín, M.F., Palacios-Hernández, E., 2002. Seasonal evolution of the geostrophic circulation in the Northern Gulf of California. *Estuarine, Coastal and shelf Science* 54, 157-173.
- Castro R., Affonso S. Mascarenhas, Reginaldo Durazo, Curtis A. Collins. (2000), Seasonal variation of the temperature and salinity at the entrance to the Gulf of California, Mexico. *Ciencias Marinas*, 26(4): 561–583.
- Castro, R. M., Lavin and Ripa, 1994. Seasonal heat balance in the Gulf California. *Journal Geophysical Research*. 99: 3249-3261.
- Cervantes-Duarte R, Aguniga Garcia S, Hernandez Trujillo S (1993) Upwelling conditions associated to the distribution of zooplankton in San Hipolito, BCS. *Ciencias Mar* 19(1): 117–135.
- Chester, R., Nimmo, M., Fones, G. R., Keyse, S., Zhang, Z., 2000. Trace metal Chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the ne Irish sea. *Atmospheric Environment*, 34, 949-958.
- Cowen J. P. and Silver M. W. 1984. The association of iron and manganese with bacteria on marine macroparticulate material. *Science Magazine*. 224(4655), 1340-1342.
- Cowen J. P. and Bruland K. W. 1985. Metal deposits associated with bacteria: implications for Fe and Mn marine biogeochemistry. *Deep-Sea Research*. 32(3A), 253-272.
- Delgadillo-Hinojosa. F., 2000. Biogeoquímica del Cadmio y manganeso en el Golfo de California. Tesis de Doctorado. Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Universidad Autónoma de Baja California. pp. 181.
- Delgadillo-Hinojosa F., J.V. Macias-Zamora, J.A. Segovia-Zavala, S. Torres-Valdes. 2001. Cadmium enrichment in the Gulf of California. *Marine Chemistry* 75 pp.109–122.

- Delgadillo-Hinojosa F., Segovia-Zavala J. A., Huerta-Díaz M. A., Atilano-Silva H. 2006. Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California Waters. *Deep-Sea Research I*. 53, 1301-1319.
- Douglas, M.W., Maddox, R.A., Howard, K. and Reyes, S. (1993). The Mexican monsoon. *Journal of Climate*, 6: 1665–1677.
- Emerson, S., Kalhorn, S., Jacobs, L., Tebo, B. M., Nealson, K. H., Rosson, R. A. 1982. Environmental oxidation rate of manganese (II): bacterial catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(6): 1073-1079.
- Fitzwater, E. S., Kenneth S, Johnson, Elrod A. V., Ryan P.J., Coletti J. L., Tanner J. S., Gordon M. R., Chavez P. F., 2003. Iron, nutrient and phytoplankton biomass relationships in upwelled water of the California coastal system. *Continental Shelf Research* 23. pp. 1523-1544.
- Förstner, U. and Wittmann, G. T.W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin, 486 pp.
- Gaxiola-Castro, G. S. Alvarez-Borrego y R. A. Schwartzlose, 1978. Sistema del bioxido de carbono en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*. 5(2): 25-40.
- Gaxiola-Castro, G., J. García-Córdova, J. E. Valdéz-Holguín, y M Botello-Ruvalcaba, 1995. Spatial distribution of chlorophyll a and primary productivity in relation to winter physical structure in the Gulf of California. *Continental Shelf Research*. 15(9): 1043-1059.
- Gaxiola-Castro, G., Alvarez-Borrego S., Nájera Martinez S., Alverto R. Zirino. 2002 Efecto de las ondas internas en el fitoplancton del Golfo de California. *Ciencias Marinas*. 28 (3): 297-309.
- Goldberg E. D. 1961. Chemistry in the oceans. En *Oceanography*. A. A. A. S. 583-597.
- Guieu, C., Duce, R., Arimoto, R. 1994. Dissolved input of manganese to the ocean: aerosol source. *Journal of Geophysical Research*. 99(D9): 18789-18800.
- Obata H., Takashi D., Yayoi H., Sotto A., Hideki M., Kato Y. and Maruo M. 2006. Manganese, Cerium and iron in the Sulu, Celebes and Philippine Seas. *Deep sea Research II*.

- Helly, J. J., L. A. Levin. 2004. Global distributions of naturally occurring marine hypoxia on continental margins. *Deep-Sea Research I*, 51: 1159-1168.
- Herrera, J. M., 1995. Determinación de Níquel y Cobalto en agua de mar mediante voltametría de redisolución de alta Velocidad. Una aproximación a sus ciclo biogeoquímicos en el medio marino. Tesis doctoral. Las Palmas de Gran Canarias.
- Heggie, D., and T. Lewis., 1984, Cobalt in pore Waters of marine sediments, *Nature*, 311: 453 – 455.
- Hidalgo-Gonzalez, R. M., Alvarez-Borrego, S. y Zirino A. 1997. Mezcla en la región de las grandes islas del Golfo de California: Efecto en la $p\text{CO}_2$ superficial. *Ciencias Marinas*. 23(3): 317-327.
- Jacob L., Emerson S., Huested S.S., 1987. Trace metal geochemistry in the carriaco trench. *Deep sea research* 34: 965-981.
- Jickells, T. D. Burton., 1988, Cobalt, Copper, manganese and nickel in the Sargasso Sea, *Marine Chemistry*. 23: 131 – 144.
- Jickells, T. D. 1999. The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis. *Marine Chemistry*. 68: 5-14.
- Johnson, K. S., P. M. Stout, W. M. Berelson, and C. M. Sakamoto – Arnold., 1988, Cobalt and copper distributions in the waters of Santa Monica Basin, California, *Nature*. 332: 527 – 530.
- Johnson K. S., Kenneth H. C., William M.B. and Michael R.G., 1996. On the formation of the manganese maximum in the oxygen minimum. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 60(8): 1291 – 1299.
- Kingston, H. M., Barnes, I. L., Brady, T. J., Rains and T. C., 1978. Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and Seawater With a quelating resin and their determination by graphite furnace atomic adsorption epectrophotometry. *Analytical Chemistry*. 50: 2064-2070.
- Klinkhammer, G.P., Bender, M.L. 1980. The distribution of manganese in then Pacific Ocean, *Earth Planetary, Science Letters*. 46: 361-384.
- Knauer, G.A., J.H. Martin, and R.M. Gordon. 1982. Cobalt in northwest Pacific waters. *Nature*. 297: 49-51.

- Kobayashi Michihiko and Shimizu Sakayu. 1999. Cobalt proteins. *European Journal of Biochemistry*. 261 (1): 1-9.
- Kremling, K., 1983. Determination of trace metals. En: *Methods of Seawater Analysis*. (Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K., eds). Verlag Chemie. Weinheim. 419. pp.
- Kremling, K., and Hydes., 1988. Summer distribution of dissolved Al, Cd, Co, Cu, Mn and Ni in surface waters around the British Isles.
- Landing, W. M., Cutter, G. A., Dalziel, J. A., Flegal, A. R., Powell, R. T., Schmidt, D., Shiller, A., Statham, P., Westerlund, S., Resing, J., 1995. Analytical intercomparison results from the 1990 Intergovernmental Oceanographic Commission open-ocean baseline survey for trace metals: Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*. 49: 253 – 265.
- Landing, W. M. and L. Lewis, 1991. Collection, processing, and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals. En: *Marine Particles: Analysis and characterization*. American Geophysical Union. *Geophysical Monograph*. 63: 263-272
- Landing, W. M. and Bruland, K. W., 1987. The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochimical Cosmochimica Acta* 51: 29 – 43.
- Landing, W. M. and Bruland, K. W., 1980. Manganese in the North Pacific. *Earth Planetary Science Letters*. 49: 45-56.
- Lavin, M. F. and Organista. 1988. Surface heat flux in the northern Gulf of California. *Journal Geophysical Research*. 93(C11):14033-14038.
- Lavin, M. F., Gaxiola-Castro G, Robles JM, Rishter K., 1995. Winter water masses and nutrients in the northern Gulf of California. *Journal Geophysical Research Science*. 8587-8605.
- Lavín, M.F., Beier, E. y Badán, A. 1997. Estructura hidrográfica y circulación del Golfo de California: Escalas estacional e interanual. *Contribuciones de la Oceanografía Física en México. Monografía. No. 3, Unión Geofísica Mexicana*. 139–169.
- Lewis, B.L., Landing, W.M., 1991. The biogeochemistry of manganese and iron in the black sea. *Deep sea Research* 38 (suppl. 2), s773-s803.

- Lewis B. L. and Luther III G.W. 2002. Processes controlling the distribution and cycling of manganese in the oxygen minimum zone of the Arabian Sea, Deep-Sea Research II. 47:1541-1561.
- Lopez, M., and Garcia, J., 2003. Moored observations in the northern Gulf of California: a strong bottom current. Journal of Geophysical Research 108 (C2), 3048.
- Lluch-Cota, S.-E., 2000. Coastal upwelling in the eastern Gulf of California. Oceanologica Acta. 23 (6): 731-740.
- Marinone, S. G. y Lavín, M. F. 2003. Residual flux and mixing in the large islands region of the central gulf of California. In: Velasco-Fuentes, O. U. et al. (Eds), Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics. Kluwer Academic Publisher, Netherlands, pp. 213-236.
- Mateos E., S.G. Marinone, M.F Lavin, 2006. Role of tides and mixing in the formation of an anticyclonic gyre in San Pedro Martir Basin, Gulf of California. Deep-sea Research II. 53: 60-76
- Martin, J. M. and A. J. Thomas, 1994. The global insignificance of telluric input of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni and Zinc) to ocean margins. Marine Chemistry. 46: 165-178.
- Martin J. H., Fitzwater S. E., Gordon R. M., Hunter C. N., Tanner S. J. 1993. Iron primary production and carbon-nitrogen flux studies during the JGOFS North Atlantic Bloom experiment. Deep – Sea Research. LI 40, 115 – 134.
- Martin, J. H., R. M. Gordon, S. Fitzwater, and W. W. Broenkow 1989, VERTEX: Phytoplankton/iron studies in Gulf of Alaska, Deep Sea Research, 36: 649 – 680.
- Martin, J. H., 1985, Iron and cobalt in NE Pacific Waters, Eos Trans. AGU. 66(51): 1291.
- Martin, J. H. and Knauer, G. A., 1985. Lateral transport of Mn in the north-east Pacific Gyre oxygen minimum. Nature. 314: 524-526.
- Martin, J. H. and Knauer A. G. 1984. VERTEX: Manganese transport through oxygen minima. Earth and Planetary Science Letters. 67(1): 35-47.
- Martin, J. H. and Knauer A. G. 1983. VERTEX: Manganese transport with CaCO_3 . Deep-Sea Research Part A. 30 (4): 411-425.

- Martin, J. H. and Knauer A. G. 1980. Manganese cycling in northeast Pacific waters. *Earth and Planetary Science Letters*. 51(2): 266-274.
- Molina-Cruz, A., 1984. Evolución oceanográfica de la boca del Golfo de California. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Contribución 476 del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM.
- Moffett J. W. and Ho J. (1996) Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60: 3415 – 3424.
- Morel, F. M. M., Reinfelder S. B. Roberts C. P. Chamberlain J. G. Lee & D. Yee. (1994): Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton. *Nature* 369: 740–742.
- Minakawa, M., Noriki, S., Tsunogain, S. 1996. Manganese in the East China sea and yellow sea. *Geochemistry Journal* 30: 41-55.
- Murray J. W. 1975. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 39: 505-519.
- Murray J. W. 1974. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *Journal Colloid Interface Science*. 46: 357-371.
- Murray D. J., Healy T. W. and Fuerstenau D. W. 1968. the adsorption of aqueous metal on colloidal hydrous manganese oxide. *Adv. Chem. Ser.* 79: 74-81.
- Nealson, K. H.; B. M. Teds, and R. A. Rosson., 1988. Occurrence and mechanisms of microbial oxidation of manganese. *Advances in applied Microbiology*. 33: 279-318.
- Nico P. S., Cort, A., and Zasoski, R. I., 2002. Rapid Photo-oxidation of Mn(II) mediated by Humic substances. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 66 (23):4047-4056.
- Paden, C.A., Abbott, M.R., Winant, C.D., 1991. Tidal and atmospheric forcing of the upper ocean in the Gulf of California 1. Sea surface temperature variability. *Journal of Geophysical Research* 96 (C10): 18337–18359.
- Pai, S. C., 1992. A low contamination Chelex-100 Technique for shipboard preconcentration of heavy metals in seawater. *Marine Chemistry*. 29: 295-306.

- Price, N. M., and F. M. M. Morel. 1990. Cd and Co substitution for Zn in a marine diatom. *Nature* 344: 658–660.
- Roden, G. I., 1964. Oceanographic aspects of the Gulf of California. En: *Marine geology of the Gulf of California* (T.H. Van Andel & G. G. Shor Eds.) American Association of Petroleum geologists Memoir. 3: 30-58.
- Roden, G.I. y Groves, G.W., 1959. Recent oceanographic observations in the Gulf of California. *Journal of Marine Research* 18: 10–35.
- Rue, E. L., G. J. Smith, G. A. Cutter and K. W. Bruland, 1997. The response of trace elements redox couples to suboxic conditions in the water column. *Deep-Sea Research*. 44(1):113-134.
- Saager, P. M., H. J.W. de Baar and P. H. Burkil, 1989. Manganese and iron in Indian Ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica acta*. 53: 2259-2267.
- Saito, A. M., Rocap, G. and Moffet W. J. 2005. Production of cobalt binding ligands in a *Synechococcus* feature at the Costa Rica upwelling dome. *Limnology and Oceanography*. 50(1): 279-290.
- Saito, A. M., and Moffett, W. J., 2004. Cobalt and nickel in the peru upwelling region: A major flux of labile cobalt utilized as a micronutrient. *Global biogeochemical cycles*. 18:GB4030.
- Saito, A., and Moffett, W., 2002. Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 66 (11):1943-1953.
- Saito, A., and Moffett, W., 2001, Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work, *Mar. Chem.*, 75, 49-68.
- Salomón, W. and Förstner U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin. 349 pp.
- Santamaría-Del-Angel, E., Alvarez-Borrego, S., Millán-Núñez, R., Muller-Karger, F.E., 1999. Sobre el efecto de las surgencias de verano en la biomasa fitoplanctónica del Golfo de California (in Spanish). *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural*. 49: 207–212.
- Segovia-Zavala, J. A, F. Delgadillo-Hinojosa, and S. Alvarez-Borrego. 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuarine Coastal Shelf Science*. 46: 475-481

- Simpson, J. H., A. J. Souza and M. F. Lavín. 1994. Tidal mixing in the Gulf of California. En: *Mixing and transport in the environment*. John Wiley and Sons Ltd, London. 169-182 pp.
- Simpson, J. and Bowers, D., 1981. Models of stratification and frontal movement on shelf seas. *Deep-Sea Research*. 28: 727-738.
- Statham P. J., Yeats A. P. and Landing W.M., 1998. Manganese in the eastern Atlantic Ocean: Processes influencing deep and surface water distributions. *Marine Chemistry*. 61:55 – 68.
- Sunda, W. G., and Huntsman, S. A., 1995. Cobalt and zinc interreplacement in marine phytoplankton: Biological and geochemical implications. *Limnology and Oceanography*. 40: 1404-1417.
- Sunda, W. G. and Huntsman, S. A. 1988. Effect of sunlight on redox cycles of manganese in the southwestern Sargasso Sea. *Deep-Sea Research, Part A*. 35(8), 1297-1317.
- Sunda W. G., Huntsman S. A., and Harvey G. R., 1983. Photoreduction of manganese oxides in seawater and its biological implications. *Nature*: 301, 234-236.
- Sundby, B., L. G. Anderson, P. O. J. Hall, A. Iverfeldt, M. M. R. Van der Loeff, and S. F. G. Westerlund, 1986, The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, Manganese, iron and phosphate at the sediment – water interface, *Geochimica Cosmochimica Acta*. 50: 1281 – 1288.
- Stumm W. and Morgan J. J. 1981. *Aquatic Chemistry*. J. Wiley and Sons. 780pp.
- Tebo B., 1998. Mn(II) oxidation in marine environments is likely bacterial: Comment on Comment on oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway: by J. W. Moffett and J. Ho. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 62: 357-358.
- Tebo B., Nealson K. Emerson S., and Jacobs L. 1984. Microbial mediation of Mn(II) and Co(II) precipitation at the O₂/ H₂ interfaces in two anoxic fjords. *Limnology and Oceanography*. 19: 1247-1258.
- Taylor, S.R. and McLennen, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Geoscience Texts. Blackwell Scientific Publications, Boston.

- Thamdrup, B., Glud, R. N., Hansen, J. W. 1994. Manganese oxidation and in situ manganese fluxes from a coastal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58 (11): 2563-2570.
- Torres-Delgado, V. 2004. Distribución espacial de nutrientes inorgánicos en la región de las grandes islas del Golfo de California bajo condiciones de invierno. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas-UABC, Ensenada, México.
- Torres-Valdés S, 2000. Distribución especial y variabilidad temporal de nutrientes en el Golfo de California. Tesis de Maestría. UABC. Ensenada, México. 62 Pp.
- Torres-Orozco, E., 1993: Análisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California, Tesis de maestría, 80 pp., Cent. de Invest. Cient. y de Educ. Superior de Ensenada, Ensenada, Baja California. México.
- Vega, M., and C. M. G. van den Berg, 1997, Determination of cobalt in seawater by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*. 69: 874-881.
- Wong G., Pai S., and Chung S. 1995 Cobalt in the western Philippine sea. *Oceanology Acta*. 18: 631 – 638.
- Yee D. and Morel F. M. M. 1996. In vivo substitution of zinc by cobalt in carbonic anhydrase of a marine diatom. *Limnology and Oceanography*. 41(3): 573-577.
- Zirino, A., Hernandez-Ayón, J. M., Fuhrman, R. A., Alvarez-Borrego, S., Gaxiola-Castro, G., Lara-Lara, R., Bernstein R. L. 1997. Estimaciones superficiales de $p\text{CO}_2$ en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH e imágenes de satélite. *Ciencias Marinas*. 23: 1-22.