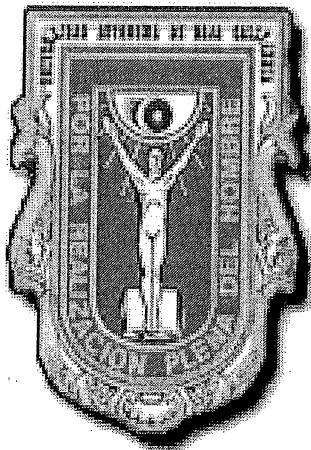


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA**

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
OCEANOLÓGICAS



Distribución vertical y temporal del níquel y cadmio en el Golfo de  
California

TESIS

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

**MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA**

PRESENTA

**ALEJANDRA DOMINGUEZ ROSAS**

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. SEPTIEMBRE 2008.

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

Distribución vertical y temporal del níquel y cadmio en el Golfo de  
California

TESIS

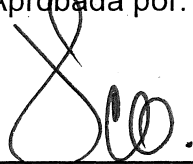
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS  
PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

PRESENTA

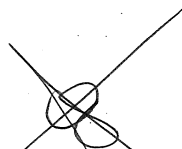
Alejandra Domínguez Rosas.

Aprobada por:



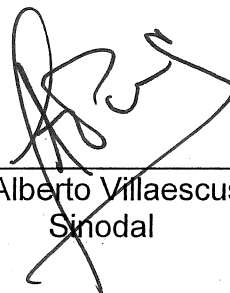
---

Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa  
Director de tesis



---

M. C. José Antonio Segovia Zavala  
Sinodal



---

Dr. Julio Alberto Villaescusa Celaya  
Sinodal

## RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue estudiar la distribución vertical y variación temporal de níquel (Ni) y cadmio (Cd) en la región de las grandes islas (RGI) del Golfo de California (GC), con la intención de identificar los procesos que afectan su concentración en esta zona. Se realizaron tres campañas oceanográficas: invierno del 2002, primavera del 2003 y verano del 2004. La cuantificación de Cd se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito y de Ni con un espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado. En general, dentro de la RGI se encontraron aguas superficiales enriquecidas con Cd comparadas con lo reportado anteriormente en el resto del GC. En invierno, las concentraciones superficiales variaron entre 0.45 y 0.82 nM, en primavera se encontraron entre 0.25 - 0.77 nM, mientras que en verano disminuyeron entre 0.13 y 0.27 nM. La concentración de Cd en aguas superficiales presentó una variación espacial bien definida, ya que las concentraciones superficiales más altas y los perfiles más homogéneos se registraron en las estaciones más cercanas al umbral San Esteban (estación 24 y 28). La concentración de Cd entre 500 y 1000 m, no varió espacial y temporalmente, teniendo una concentración promedio de  $1.05 \pm 0.02$  nM, lo cual fue consistente con lo previamente reportado para el GC. La razón  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$  presentó valores entre los 0.30 y 0.35  $\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ , los cuales fueron ligeramente menores que los reportados anteriormente para el resto del GC, sin embargo son consistentes con los reportados para el Océano Pacífico adyacente. De acuerdo al modelo de mezcla de las fracciones de las masas de agua el 92% de la variación de la concentración de Cd en el Umbral San Esteban puede ser explicada por mezcla o advección.

La distribución vertical de Ni, al igual que el Cd, presentó concentraciones bajas en la superficie y fueron incrementándose hacia el fondo. Las concentraciones superficiales en primavera estuvieron entre 2.0 y 3.8 nM, mientras que en verano se registraron entre 2.4 y 3.3 nM. En primavera, las concentraciones más elevadas se registraron en el umbral San Esteban, mientras que en verano se presentaron en la estación más norteña de la RGI. Estas concentraciones superficiales fueron ligeramente mayores que las reportadas para el Océano Pacífico nororiental. El contenido de Ni en aguas profundas no varió en ambos períodos del año, registrándose una concentración promedio entre los 500 y 1000 m de  $5.5 \pm 0.10$  nM. La razón  $\text{Ni}/\text{PO}_4^{-3}$ , en primavera fue de 1.10  $\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$  y en verano de 1.02  $\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ . Por otro lado, la razón  $\text{Ni}/\text{Si}(\text{OH})_4$  en primavera fue de 0.03  $\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$  y en verano fue 0.04  $\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ . Los valores de las razones  $\text{Ni}/\text{PO}_4^{-3}$  y  $\text{Ni}/\text{Si}(\text{OH})_4$  son similares a los reportados para el OP Occidental y el Océano Índico. En conclusión, existe evidencia de la entrada de agua subsuperficial (ASsSt) rica en Cd y Ni a la capa superficial de la RGI lo que genera un enriquecimiento superficial con estos elementos en esta zona del Golfo de California.

## AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa quien acepto que formara parte de su grupo de trabajo y se tomó el tiempo necesario para dirigir esta tesis, además por compartirme su conocimiento y experiencia, pero sobre todo por las bastas sugerencias, comentarios y criticas que enriquecieron este trabajo.

A los miembros del comité de tesis, Dr. Julio A. Villaescusa Celaya y M.C. José A. Segovia Zavala, quienes se tomaron el tiempo para revisar este trabajo y enriquecerlo con sus correcciones, criticas y sugerencias.

A mis profesores de la maestría en Oceanografía Costera por haber sido parte importante en poder lograr este objetivo, ya que sin su conocimiento no lo hubiera logrado.

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 la beca otorgada para la realización de la maestría y apoyar mi formación académica.

## DEDICATORIAS

Este trabajo lo dedico especialmente a lo que mas amo en la vida...

A MAXIMILIANO por que eres lo más hermoso y bello que me ha regalado la vida, y por que llegaste a iluminarla y enriquecerla.

A GERARDO por que como hombre me inspiras fortaleza y valentía, como amigo confianza, como compañero lealtad y como pareja amor. Y sobre todo por que eres el único hombre en la tierra en el cual puedo verme en sus ojos.

A mi MADRE por darme la vida y haberme heredado el espíritu de fortaleza y lucha que la caracteriza, por su gran apoyo en momento difíciles y por creer en mi.

A mis HERMANAS por ser mis mejores amigas y confidentes, y por estar ahí cuando las necesito.

A mi PADRE por haberme dado el ejemplo ser mejor persona todos los días.

## CONTENIDO

Portada .....	I
Resumen .....	III
Agradecimientos y dedicatorias .....	IV
Contenido.....	VI
Lista de figuras.....	VIII
Lista de tablas.....	XII
<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>2. Objetivo</b> .....	11
<b>3. Hipótesis</b> .....	11
<b>4. Área de estudio</b> .....	12
4.1. Circulación del Golfo de California y masas de agua.....	14
4.2. Mezcla vertical generada por las mareas.....	17
<b>5. Materiales y Métodos</b> .....	18
5.1. Colecta de muestras.....	18
5.2. Determinación de Cd.....	20
5.3. Determinación de Ni.....	22
5.4. Análisis de datos.....	23
<b>6. Resultados</b> .....	25
6.1. Hidrografía.....	25
6.2. Mezcla vertical.....	30
6.2.1. Invierno.....	30
6.2.2. Primavera.....	32
6.2.3. Verano.....	35
6.3. Distribución vertical de Cd.....	38
6.4. Distribución vertical de Ni.....	46
6.5. Distribución de fosfatos ( $\text{PO}_4^{-3}$ ).....	52
6.6. Distribución de silicatos ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) .....	55
<b>7. Discusión</b> .....	57
7.1. Análisis hidrográfico.....	57
7.2. Enriquecimiento superficial de Cd.....	58
7.3. Contenido de Cd en las aguas profundas.....	63
7.4. Razón $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$ .....	64
7.5. Concentración de Cd debida a mezcla y advección.....	69
7.6. Remoción y remineralización de Cd.....	72

7.7. Enriquecimiento superficial de Ni.....	76
7.8. Contenido de Ni en las aguas profundas.....	79
7.9. Razón Ni/PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> .....	80
7.10. Razón Ni/Si(OH) <sub>4</sub> .....	82
7.11. Razón Ni/Cd.....	84
<b>8. Conclusiones.....</b>	<b>87</b>
<b>9. Referencias.....</b>	<b>90</b>

### Índice de Figuras.

Figura 1. Perfiles verticales de Cd en el sur de las grandes islas del GC del verano de 1996 (□; 25°02' N, 109°43' W; Delgadillo-Hinojosa et al., 2001) y del Pacífico Noroccidental de julio de 1998 (●; 44°00' N, 155°00' E; Abe, 2002).

Figura 2. Perfiles verticales de Ni de un transecto desde Hawai hasta Monterrey, California en el Pacífico Norte (●; 32°41' N, 144°59' W; Bruland, 1980) y del Pacífico ecuatorial (□; 00°01' N, 178°59' E; Noriki et al., 1998).

Figura 3. Ubicación geográfica del GC y la Región de las Grandes Islas.

Figura 4. Ubicación de las estaciones donde se colectaron muestras de agua para el análisis de metales en la región de las Grandes Islas.

Figura 5. Diagramas T-S del transecto central de la RGI. Los números indican las estaciones y su ubicación se muestra en la figura 4. 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). a) invierno del 2002, b) primavera del 2003 y c) verano del 2004.

Figura 6. Distribución vertical de la salinidad en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. Se muestran las masas de agua presentes durante este crucero. a) invierno del 2002, b) primavera del 2003 y c) verano del 2004.

Figura 7. Parámetro de estratificación ( $\sigma$ ) a lo largo del eje central de la RGI durante el período de invierno. Los números que se encuentran dentro de la figura representan las estaciones de la figura 4.

Figura 8. Perfiles verticales de temperatura a lo largo del transecto central para el período de invierno del 2002, de 4 estaciones seleccionadas.

Figura 9. Distribución vertical de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en la RGI durante el período de invierno del 2004. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4.

Figura 10. Parámetro de estratificación ( $\sigma$ ) a lo largo del eje central de la RGI durante el período de primavera. Los números que se encuentran dentro de la figura representan las estaciones de la figura 4.

Figura 11. Perfiles verticales de temperatura a lo largo del transecto central para el período de primavera del 2003, de 4 estaciones seleccionadas.

Figura 12. Distribución vertical de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en la RGI durante el período de primavera del 2003. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4.

Figura 13. Parámetro de estratificación ( $\theta$ ) a lo largo del eje central de la RGI durante el período de verano. Los números que se encuentran dentro de la figura representan las estaciones de la figura 4.

Figura 14. Perfiles verticales de temperatura a lo largo del transecto central para el período de verano 2004, de 4 estaciones seleccionadas.

Figura 15. Distribución vertical de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en la RGI durante el período de verano del 2004. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4.

Figura 16. Perfiles verticales de Cd en la RGI para el período de invierno del 2002. Las líneas horizontales en E-3, E-14 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones. Note la profundidad de la E-38.

Figura 17. Perfiles verticales de Cd en la RGI para el período de primavera del 2003. Las líneas horizontales en E-3, E-14 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones.

Figura 18. Perfiles verticales de Cd en la RGI para el período de verano del 2004. Las líneas horizontales en E-3, E-14, E-11 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones.

Figura 19. Distribución horizontal de a) Cd superficial (10m) y b) Cd integrado a los 100 m, ( $\bullet$ ) invierno; ( $\blacksquare$ ) primavera; ( $\blacktriangle$ ) verano. Los números dentro de la grafica indican las estaciones de la figura 4.

Figura 20. Distribución vertical y horizontal de Cd (nM) en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. a) Invierno del 2002, b) Primavera del 2003 y c) Verano del 2004.

Figura 21. Perfiles promedio de Cd de invierno ( $\bullet$ ), primavera ( $\blacksquare$ ) y verano ( $\blacktriangle$ ). El cuadro punteado delimita la capa profunda de agua donde la variabilidad de Cd es mínima. Nota: para el promedio abajo de los 600 m solo se consideraron la E-28, E-34 y E-38.

Figura 22. Perfiles verticales de Ni en la RGI para el período de primavera del

2003. Las líneas horizontales en E-3, E-14 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones.

Figura 23. Perfiles verticales de Ni en la RGI para el período de verano del 2004. Las líneas horizontales en E-3, E-14, E-11 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones.

Figura 24. Perfiles promedio de Ni de primavera (■) y verano (▲). El cuadro punteado delimita la capa profunda de agua donde la variabilidad de Ni es mínima. Nota: para el promedio abajo de los 600 m solo se consideraron la E-28, E-34 y E-38.

Figura 25. Distribución horizontal de Ni integrado a los 100 m de profundidad en el transecto central de la RGI. (■) primavera; (▲) verano. Los números dentro de la grafica indican las estaciones de la figura 4.

Figura 26. Distribución vertical y horizontal de Ni (nM) en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. a) primavera del 2003 y b) verano del 2004.

Figura 27. Perfiles promedio de  $\text{PO}_4^{-3}$  de invierno (●), primavera (■) y verano (▲) considerando las 7 estaciones mostradas en la Figura 4.

Figura 28. Distribución vertical y horizontal de  $\text{PO}_4^{-3}$  ( $\mu\text{M}$ ) en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. a) invierno del 2002, b) primavera del 2003 y c) verano del 2004 (Tomado de Torres-Delgado, 2008).

Figura 29. Perfiles promedio de silicatos primavera (■) y verano (▲) considerando las 7 estaciones mostradas en la Figura 4.

Figura 30. Distribución vertical y horizontal de  $\text{Si(OH)}_4$  ( $\mu\text{M}$ ) en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. a) primavera del 2003 y b) verano del 2004 (Tomado de Torres-Delgado, 2008).

Figura 31. Relación entre Cd integrado a los 100 m de profundidad y el parámetro de estratificación ( $\emptyset$ ) en el transecto central de la RGI del GC (●) invierno; (■) primavera; (▲) verano.

Figura 32. Relación  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$  de a) invierno del 2002; b) primavera 2003; c) verano 2004. Las líneas representan la ecuación de regresión.

Figura 33. Relación  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$ , considerando todos los datos de los tres períodos

del año. La línea representa la ecuación de regresión.

Figura 34. Relación entre la concentración de  $Cd_{medido}$  y  $Cd_{predicho}$  por el modelo de las fracciones de mezcla para la E-24, en los primeros 50 m y a los 400 m.

Figura 35. Relación  $Ni/PO_4^{-3}$  en a) primavera 2003 y b) verano 2004. Las líneas representan la ecuación de regresión.

Figura 36. Relación  $Ni/Si(OH_4)$  de a) primavera 2003 y b) verano 2004. Las líneas representan la ecuación de regresión.

Figura 37. Relación  $Ni/Cd$  en la RGI. La línea continua representa la ecuación de regresión de ambos períodos del año obtenida en este estudio ( $Ni = 2.41 * Cd + 2.27$ ;  $r = 0.75$ ;  $n = 77$ ). La línea punteada representa la ecuación de regresión ( $Ni = 5.06 * Cd + 3.38$ ;  $r = 0.94$ ;  $n = 21$ ) de los datos obtenidos para el OP norte (Bruland, 1980)

### Índice de Tablas.

- Tabla 1. Caracterización de las masas de agua del GC para el período comprendido entre 1939 y 1986 (Torres-Orozco, 1993).
- Tabla 2. Análisis del control de calidad de Cd y Ni. El material de referencia de agua de mar de origen costero fue la CASS-4 (Coastal Atlantic Standard of Seawater), y el material de origen oceánico fue la NASS-3 (North Atlantic Standard of Seawater).  $n$  es el número de alícuotas que fueron analizadas. Las unidades están en  $\mu\text{g/l}$ .
- Tabla 3. Factor de Enriquecimiento (FE) de las aguas superficiales (10 m) de la RGI.  $FE = ([\text{Cd}]_{\text{sup}} / [\text{Cd}]_{\text{ASST}}) \times 100$ . Donde  $[\text{Cd}]_{\text{ASST}} = 0.83 \pm 0.1 \text{ nM}$ , es la concentración promedio de Cd medida en el núcleo del ASsSt, entre los 250 y 300 m de profundidad en el GC (Delgadillo-Hinojosa 2000).  $[\text{Cd}]_{\text{sup}}$  = concentración superficial (10 m) medida en cada una de las estaciones del transecto central de la RGI. El FE es una medida referente a la concentración de Cd en el ASsSt, ya que un número cercano a 100, sugiere una mayor similitud con ella.
- Tabla 4. Contenido de Cd en agua profunda. Los promedios fueron obtenidos integrando la concentración entre los 500 y 1000 m.
- Tabla 5. Relación  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$  ( $\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ ) en los océanos mundiales (tomado de Abe, 2004).
- Tabla 6. Proporciones promedio de las fracciones de las masas de agua reportadas por Delgadillo-Hinojosa (2000) y Delgadillo-Hinojosa et al. (2008), para la estación representativa de la zona de las islas.
- Tabla 7. Contenido de Cd en cada una de las masas de agua utilizadas en el modelo de mezcla.
- Tabla 8. Comparación entre la concentración predicha por el modelo de las fracciones de mezcla y la concentración medida en el umbral San Esteban en dos diferentes profundidades.
- Tabla 9. Concentración de Cd debida a procesos de tipo biológico y porcentajes de remoción y remineralización. Un signo negativo de la concentración de Cd significa remoción y uno positivo remineralización.
- Tabla 10. Factor de Enriquecimiento (FE) de las aguas superficiales (10 m) de la RGI.  $FE = ([\text{Ni}]_{\text{sup}} / [\text{Ni}]_{\text{ASsSt}}) \times 100$ . Donde  $[\text{Ni}]_{\text{ASsSt}} = 4.61 \pm 0.6 \text{ nM}$ , es la concentración promedio de Ni medida a los 200 m de profundidad en

la región sur del transecto central de la RGI.  $[\text{Ni}]_{\text{sup}}$  = concentración superficial (10 m) medida en cada una de las estaciones muestreadas. El FE es una medida referente a la concentración de Cd en el ASsSt, ya que un número cercano a 100, sugiere una mayor similitud con ella.

Tabla 11. Contenido de Ni en agua profunda. Los promedios fueron obtenidos integrando la concentración entre los 500 y 800 m.

Tabla 12. Relación entre Ni y  $\text{PO}_4^{-3}$  en el océano Pacífico.

Tabla 13. Relación entre Ni y  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en el océano Índico y Pacífico.

Tabla 14. Relación entre Ni y Cd en el océano.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los márgenes continentales han sido reconocidos como regiones donde los procesos físicos y químicos se intensifican, lo que influye en el intercambio de material entre los continentes y los océanos. En muchos de los casos, los márgenes continentales son áreas altamente productivas y funcionan como depósitos importantes de varios elementos como materia orgánica y metales traza (Martín y Thomas, 1994). La distribución geográfica de metales traza ha sido sistemáticamente estudiada por diversos grupos de investigadores en casi todas las regiones de los principales océanos y los resultados han proporcionado un mejor entendimiento de los ciclos biogeoquímicos de estos metales (Boyle *et al.*, 1976, 1981; Bruland *et al.*, 1978; Bruland, 1980; Danielsson, 1980; Knauer y Martin, 1981; Bruland y Franks, 1983; Hunter y Ho, 1991; Frew y Hunter, 1992). La distribución de los metales traza puede ser afectada por los mecanismos de entrada y salida al océano. Algunos aportes de metales al océano son, las descargas de los ríos, los vientos, las ventilas hidrotermales, la difusión desde los sedimentos y las actividades antropogénicas. Dentro de los mecanismos de remoción tenemos la adsorción sobre partículas, la precipitación como óxidos, carbonatos, y la incorporación en las partículas de origen biogénico (Libes, 1992). Así mismo, de acuerdo a su clasificación son dos grandes grupos: aquellos metales que son reciclados vía captación y regeneración biológica (tipo nutriente) o los metales que son removidos o reciclados vía adsorción o precipitación (tipo remoción; Whitfield y Turner, 1987; Bruland *et al.*, 1994). Además, es imprescindible destacar la

importancia del estudio de la distribución de los metales traza en el océano, ya que estos pueden actuar algunas veces como micronutrientes esenciales (Morel, 1994), o pueden llegar a ser elementos potencialmente tóxicos para la biota marina (Long et al., 1995; Geffard et al., 2002; Mountouris et al., 2002).

El Golfo de California (GC) es el único mar marginal del Océano Pacífico (OP) oriental subtropical (Castro et al., 2000) y se considera un sistema biogeoquímicamente importante debido a que es altamente productivo (Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991). Además, el GC constituye la cuenca de evaporación más grande del OP (Badan-Dangon et al., 1985) debido al proceso de ganancia de calor, lo cual produce una salida de agua menos densa y caliente por la superficie hacia el océano y un flujo de entrada de agua más densa y fría por el fondo (Lavín y Organista, 1998; Berón-Vera y Ripa, 2000).

En el GC se presenta una serie de características geográficas, topográficas y batimétricas, así como diferentes procesos físicos (vientos, mareas, calentamiento solar) los cuales van a determinar regiones con diferentes condiciones tróficas (Cervantes-Duarte et al., 1993). Por ejemplo, entre la región norte y sur del GC, se localiza el archipiélago, también llamado región de las Grandes Islas (RGI), el cual está formado por una serie de umbrales, canales, cuencas e islas de diferentes tamaños (Marinone y Lavín, 2003; Martínez-Díaz-de-León et al., 2006). Esta región restringe la circulación de las masas de agua, entre las cuencas profundas del sur y las regiones someras del norte del GC, debido a que los umbrales en esta zona son muy pronunciados (Hidalgo-González et al., 1997). Por otro lado, en la RGI, el

cambio abrupto del piso oceánico produce una intensificación de la mezcla vertical generada por las fuertes corrientes de marea (Argote et al., 1995; Marinone y Lavín, 2003). Paden et al. (1991) mencionan que los amplios intervalos de marea (>4m) causan la fuerte mezcla vertical en la RGI, en especial entre las islas Ángel de la Guarda y Tiburón. En particular, la mezcla por mareas sobre el umbral, entre las islas San Lorenzo y San Esteban, incluye un componente del agua intermedia del Pacífico (AIP), fría y de relativa baja salinidad, cuyo núcleo está por debajo de los 500 m (Simpson et al., 1994). Este mecanismo de intensa mezcla vertical junto con la entrada de agua profunda desde la boca del GC originan, en la RGI, temperaturas frías durante todo el año (Soto-Mardones et al., 1999; Torres-Valdés, 2000), un enriquecimiento de las aguas superficiales con nutrientes inorgánicos (Torres-Valdez, 2000; Torres-Delgado, 2004, 2008), carbono inorgánico disuelto (Hidalgo-González, 1997; Zirino et al., 1997; Hernández-Ayón et al., 2007) y metales traza, como el cadmio (Delgadillo-Hinojosa, 2000), lo cual favorece a la elevada productividad que persiste en esta zona (Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991; Gaxiola-Castro et al., 1995; Zirino et al., 1997).

De acuerdo a su distribución vertical, previamente descrita, de los metales tipo nutriente y tipo remoción (Whitfield y Turner, 1987; Bruland et al., 1994), la RGI dentro del GC se convierte en un sistema importante para el estudio de los procesos que controlan las distribuciones de metales traza, en especial aquellos con una distribución asociada al ciclo de la materia orgánica y la producción de partículas de origen biogénico.

El cadmio (Cd) y el níquel (Ni) son elementos traza que tienen esta característica y están involucrados en ciclos biogeoquímicos internos en sistemas marinos (Libes, 1992). Además, su distribución es afectada por procesos físicos como la mezcla vertical, la cual proporciona un transporte de estos elementos a las aguas superficiales (Delgadillo-Hinojosa, 2000) y; en contraste, el flujo de material orgánico particulado es el principal mecanismo de remoción (Bruland, 1980). Por lo tanto, en este trabajo queremos enfatizar que la intensa mezcla vertical por mareas y la elevada productividad, características relevantes de la RGI, juegan un papel determinante en el estudio de estos metales traza.

Se ha reportado que la distribución de Cd disuelto en el océano es influenciada significativamente por algunos procesos biogeoquímicos y su perfil vertical, tipo nutriente, se debe a que este metal está siendo removido en la zona eufótica por la captación de fitoplancton; y posteriormente, incrementa sus concentraciones con la profundidad, alcanzando un máximo entre los 1000-1500 m, debido a la descomposición y remineralización de las partículas biogénicas en la columna de agua (Boyle et al., 1976; Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; Knauer y Martin, 1981). De esta manera, el Cd presenta concentraciones bajas en la superficie y elevadas en aguas profundas (Fig. 1; Libes, 1992).

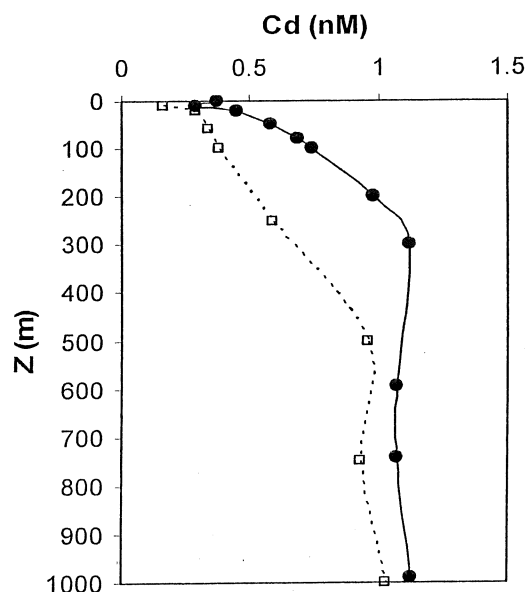


Figura 1. Perfiles verticales de Cd en el sur de las grandes islas del GC del verano de 1996 (□; 25°02' N, 109°43' W; Delgadillo-Hinojosa et al., 2001) y del Pacífico Noroccidental de julio de 1998 (●; 44°00' N, 155°00' E; Abe, 2002).

En general, las concentraciones de Cd en el OP son mayores que las del Océano Atlántico. Las concentraciones máximas en aguas profundas son alrededor de 1.0 nM en el OP (Bruland, 1980) y de 0.30-0.40 nM en el Océano Atlántico (Bruland y Franks, 1983; Yeats y Campbell, 1983; Danielsson et al., 1985; Yeats et al., 1998), este enriquecimiento en el OP puede ser una consecuencia de la circulación termohalina global del agua profunda (de Baar et al., 1994).

Dentro del GC se han reportado concentraciones superficiales (10 m) de Cd de  $0.26 \pm 0.12$  nM y  $0.46 \pm 0.20$  nM en verano e invierno, respectivamente, sugiriendo un enriquecimiento de la capa superficial en invierno debido al incremento de la mezcla por enfriamiento invernal en combinación con la intensificación de los vientos y el retraimiento del agua superficial ecuatorial

(ASE; Delgadillo-Hinojosa, 2000). También se ha sugerido que la distribución del Cd disuelto en GC esta siendo controlada por una combinación de reciclamiento biológico, circulación termohalina y procesos de mezcla en la RGI (Delgadillo – Hinojosa et al., 2001).

Diversos estudios han demostrado que el comportamiento del Cd en el océano esta estrechamente relacionado con los fosfatos ( $\text{PO}_4^{-3}$ ; Boyle et al., 1976; Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; Saager y de Baar, 1992; Abe, 2001, 2004, 2005; Chen et al., 2005) sugiriendo que la distribución en el océano, tanto del Cd como de los  $\text{PO}_4^{-3}$ , son regulados por procesos biogeoquímicos similares (Bruland, 1980; Chen et al., 2005). El estudio de la relación  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$  ha sido investigada en todos los océanos, y se ha sugerido que varía de un océano a otro (Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; Yeats y Campbell, 1983; Danielsson et al., 1985; Sakamoto-Arnold et al., 1987; Kremling y Pohl, 1989; Yeats et al., 1998; Abe, 2001, 2005; Chen et al., 2005), y además, que existe un incremento de esta razón de acuerdo a la edad del agua profunda (Morley et al., 1997; Chen et al., 2005). En general, se ha reportado que la relación de  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$  en agua de mar presenta una muy buena linealidad (Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; Boyle et al., 1976; Yeats et al., 1998; Abe, 2001), sin embargo, la pendiente de las líneas de regresión entre el Cd y  $\text{PO}_4^{-3}$ , también varía de un océano a otro.

La variabilidad de esta razón en los océanos son ocasionadas por numerosos factores, como la variación en la composición de la biomasa fitoplanctónica, las concentraciones preformadas, la depositación atmosférica,

la entrada béntica o las condiciones hidrográficas (Abe, 2004). Dentro del GC, la correlación disminuyó durante el invierno (verano:  $m = 0.39$ ,  $b = -0.02$ ,  $r = 0.96$ ; invierno:  $m = 0.31$ ,  $b = 0.14$ ,  $r = 0.69$ ) reflejando un desacople entre ambos elementos y probablemente se deba a las diferentes tasas a las cuales el Cd y el  $\text{PO}_4^{-3}$  se captan y regeneran (Delgadillo-Hinojosa, 2000).

El Ni, al igual que el Cd, presenta un perfil tipo nutriente (Fig. 2), ya que este elemento es captado por el fitoplancton en aguas superficiales y se regenera en aguas profundas, lo cual es característico de todas las especies químicas que son incorporadas en organismos marinos (Sclater et al., 1976). La concentración de Ni en los océanos se encuentra en el intervalo de 2 a 12 nM (Bruland, 1983). El Ni se requiere en la nutrición de muchos organismos eucariontes y procariontes, además de ser un componente de la metalo-enzima ureasa, la cual es necesaria para que las plantas marinas puedan metabolizar la urea (Thomson, 1982). La urea es una fuente importante de nitrógeno para el fitoplancton (Oliveira y Antia, 1986; Price y Morel, 1990) y además, es un producto de desecho común del zooplancton. Mackey et al. (2002) han sugerido que la biota capta el Ni, particularmente de aguas superficiales pobres en nitratos, donde la producción primaria depende principalmente del nitrógeno regenerado, como el amonio y la urea. En este sentido, Boyle et al. (1981) han reportado que las concentraciones superficiales de Ni se encuentran generalmente alrededor de 2 nM en el Pacífico norte y los giros centrales del Atlántico norte. Sin embargo, Mackey et al. (2002) han reportado valores más bajos de 1.8 nM en aguas pobres en nitratos.

Al igual que el Cd, las concentraciones de Ni se encuentran más elevadas en las aguas profundas del OP, en comparación con las del Océano Atlántico, debido a la entrada de Ni regenerado, a lo largo del recorrido de la circulación termohalina global (Chester, 2000).

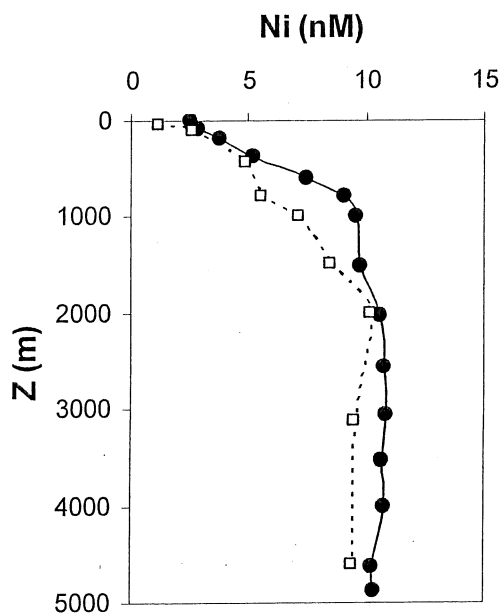


Figura 2. Perfiles verticales de Ni de un transecto desde Hawai hasta Monterrey, California en el Pacífico Norte (●; 32°41' N, 144°59' W; Bruland, 1980) y del Pacífico ecuatorial (□; 00°01' N, 178°59' E; Noriki et al., 1998).

Por otro lado, el Ni es un metal traza biointermedio y, a diferencia del Cd, su perfil presenta un enriquecimiento menos marcado en aguas profundas por lo que su correlación con los nutrientes es menor (Libes, 1992). Esto se debe a que se han identificado dos procesos biológicos que transportan al Ni dentro de la columna de agua. El primero es la incorporación de este metal en tejido orgánico, el cual se regenera en aguas subsuperficiales; mientras que el segundo es donde el Ni se incorpora en las partes duras del fitoplancton, como

los exoesqueletos de carbonato de calcio, las conchas de ópalo y el sulfato de estroncio (*acantharea*), los cuales se disuelven y liberan el Ni en las aguas más profundas (Sclater et al., 1976).

Diversos estudios han demostrado una buena correlación entre el Ni y los nutrientes, principalmente  $\text{PO}_4^{-3}$  y silicatos ( $\text{Si(OH)}_4$ ); Sclater et al., 1976; Bruland, 1980; Bruland and Franks, 1983; Yeats and Campbell, 1983; Danielsson, et al., 1985; Yeats, 1988; Saager et al., 1992; Mackey, et al., 2002; Norisuye, et al., 2007). Sclater et al. (1976) indicaron que en el OP, el Ni está siendo regenerado en aguas someras al igual que el  $\text{PO}_4^{-3}$  y en aguas profundas como los  $\text{Si(OH)}_4$ . De la misma forma, Bruland (1980) indicó que en el OP nororiental las concentraciones de Ni están correlacionadas con la combinación de  $\text{PO}_4^{-3}$  y  $\text{Si(OH)}_4$ . Este autor también menciona que los  $\text{PO}_4^{-3}$  alcanzan su concentración máxima en aguas poco profundas y disminuyen con la profundidad. En cuanto al Ni, este continúa incrementándose hasta alcanzar el máximo a una mayor profundidad y después disminuye ligeramente en aguas profundas (Bruland, 1980). Además, en el Océano Índico noroccidental, Danielsson (1980) y Saager et al. (1992) encontraron una buena relación del Ni solamente con los  $\text{Si(OH)}_4$ . Por lo tanto, la variabilidad de la razón  $\text{Ni/PO}_4^{-3}$  o  $\text{Ni/Si(OH)}_4$  se debe principalmente a las condiciones locales como son: la composición de la biomasa fitoplanctónica, flujo béticos (Saager, 1992), la concentración de nitratos (Mackey et al., 2002) y a la mezcla vertical en la columna de agua (Norisuye et al., 2007).

Dentro de la RGI en el GC no se han reportado concentraciones de Ni en

la columna de agua, mientras que para el Cd los estudios que se han realizado son escasos (Delgadillo-Hinojosa, 2000) y solo se tiene un par de perfiles representativos de la RGI (Delgadillo-Hinojosa, 2000; Delgadillo-Hinojosa et al., 2001). Por lo tanto, este trabajo es relevante debido a que proveerá resultados que ampliarán el conocimiento de la conducta biogeoquímica de estos metales bioactivos y; de esta manera, conocer como su distribución esta influenciada por procesos físicos y biológicos, como la intensa mezcla vertical y la elevada productividad primaria de la región.

## **2. OBJETIVO**

El objetivo de este trabajo fue estudiar la distribución vertical y la variación temporal de las concentraciones disueltas de Ni y Cd en la RGI del GC, con la intención de identificar los procesos que afectan su concentración en esta zona, la cual se caracteriza por un intenso forzamiento físico y alta productividad primaria.

## **3. HIPOTESIS**

Estudios anteriores realizados a nivel de todo el GC han mostrado que los procesos físicos, tales como la mezcla vertical y la circulación termohalina, generan un enriquecimiento en aguas superficiales de nutrientes y metales traza, como el Cd y posiblemente de Ni. Dado que en la RGI imperan condiciones de intensa mezcla vertical generada por las mareas, esperamos un enriquecimiento superficial de Cd y Ni debido a la mezcla de agua profunda rica en metales traza con el agua superficial. Además, esperamos que el proceso de mezcla vertical genere que los perfiles del Cd y Ni presenten una estructura uniforme, encontrándose las concentraciones más elevadas en las estaciones que se localizan sobre el umbral San Esteban y zonas adyacentes.

#### 4. AREA DE ESTUDIO

El GC es el único mar marginal del OP oriental subtropical, que está localizado al noroeste de México entre los 23° y 32° latitud Norte y los 107° y 117° longitud Oeste (Figura 3). Tiene una longitud de 1400 km, 150 a 200 km de ancho y una superficie aproximadamente de 210 000 km<sup>2</sup>. Localizado en un ambiente árido, entre la Península de Baja California y los estados de Sonora y Sinaloa, se comunica directamente con el OP (Castro et al., 2000). El clima árido de esta región se debe a dos factores: al carácter general de la circulación atmosférica alrededor de un centro de baja presión sobre el lado continental de México; y a la sierra alta de la península de Baja California, la cual evita que el OP ejerza influencia sobre la región (Molina-Cruz, 1979). Este clima en el GC está fuertemente influenciado por las tierras áridas que lo rodean, debido a que la evaporación excede al efecto conjunto de la precipitación y del aporte de los ríos, lo cual la convierte en la cuenca evaporativa más grande del Pacífico (Badán-Dangón et al., 1985). Por lo tanto, se puede decir que la mayor parte del GC es controlada por un clima tipo continental.

Los vientos son estacionales, durante el invierno vienen del noroeste, con velocidades de 8–12 m s<sup>-1</sup>, y durante el verano vienen del sureste, con velocidades de ~5 m s<sup>-1</sup> (Douglas et al., 1993). Al parecer, este patrón estacional de vientos provoca surgencias en las costas de Baja California durante verano y en las costas de Sonora y Sinaloa durante el invierno (Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991; Arreola, 1999).

La batimetría es muy variable, caracterizada por una serie de cuencas

separadas por umbrales de distintas profundidades, y en la boca del GC se pueden localizar cuencas con una profundidad hasta de 3 500 m. La parte norte es más somera y esta separada del sur por varios umbrales e islas. Diversos autores han dividido el GC en cuatro regiones principales: Norte, Grandes Islas, Centro y Sur (e.g. Hidalgo-González y Álvarez Borrego, 2001). En cada una de estas regiones se observan diferencias en los procesos físicos que controlan la circulación y la estructura termohalina (Castro et al., 2000).

La RGI se extiende desde el norte de la Isla Ángel de la Guarda (29°34') hasta la Isla San Pedro Mártir (28°23') (Figura 3). Del norte hacia el sur, esta región esta formada por cinco cuencas: la Cuenca Delfín, Cuenca Salsipuedes, Cuenca San Esteban, Cuenca Tiburón y Cuenca San Pedro Mártir (Semarnap, 2000). También se encuentra una serie de umbrales como el umbral San Esteban y el umbral San Lorenzo, los cuales restringen la entrada de las masas de agua hacia el Canal de Ballenas (Badan-Dangon et al., 1991). En las cercanías de las islas Ángel de la Guarda y Tiburón, los umbrales son muy pronunciados y separan las cuencas profundas del sur de las regiones someras del norte del GC. Aquí se forman corrientes de marea muy fuertes, con amplios intervalos de marea (>4 m; Paden et al., 1991), principalmente en los canales (Hidalgo-González, 1997). Simpson et al. (1994) estudiaron la mezcla por mareas en la zona del umbral entre las islas San Esteban y San Lorenzo y concluyeron que incluye un componente del agua intermedia del Pacífico (AIP), la cual es fría y de relativa baja salinidad, y cuyo núcleo esta por debajo de los 500 m. La intensa mezcla vertical por mareas en conjunto con la entrada de

agua profunda en la boca del GC origina una fuente rica de nutrientes y carbono hacia la superficie que favorece la alta productividad (Gaxiola-Castro et al., 1995; Zirino et al., 1997).

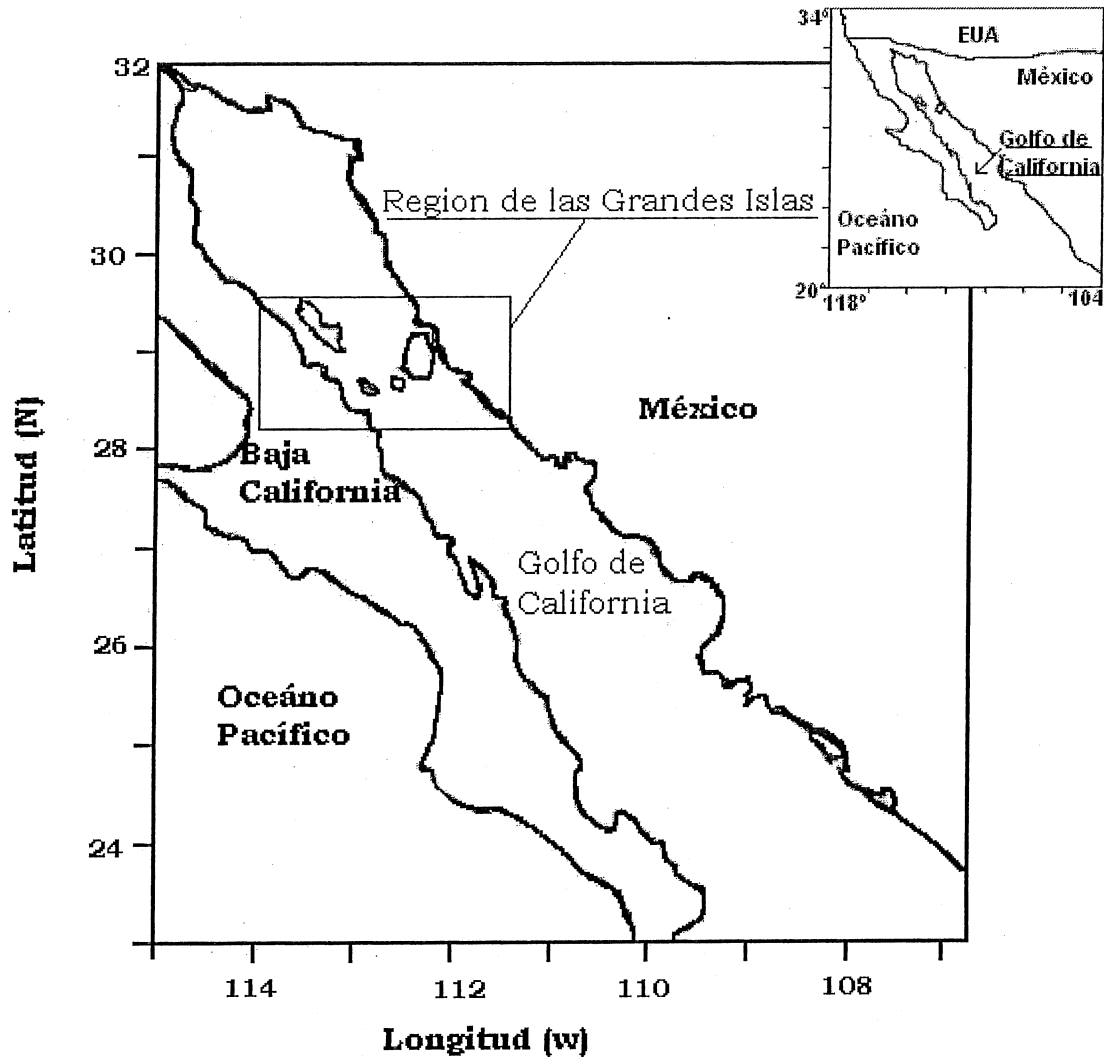


Figura 3. Ubicación geográfica del GC y la Región de las Grandes Islas.

#### 4.1 Circulación del Golfo de California y masas de agua.

Como consecuencia de la alta tasa de evaporación, la escasa precipitación y poca o casi nula contribución por ríos dentro del GC, hay una gran pérdida de agua hacia la atmósfera. Esta pérdida hace que se incremente la salinidad del

GC y produce una salida por la superficie de agua menos densa y caliente hacia el océano, y una entrada por el fondo de agua más densa y fría del océano adyacente (Badan-Dangon et al., 1985; Lavín y Organista, 1988; Berón-Vera y Ripa, 2000). Este funcionamiento es diferente a lo que ocurre en otras cuencas evaporativas (formación de agua más densa que se hunde, ej. Mar Mediterráneo) produciendo una circulación termal estuarina dentro del GC (Bray, 1988a; Bray and Robles, 1991). Como consecuencia, el GC exporta sal y calor al Pacífico por la superficie y recibe por el fondo agua fría y rica en nutrientes (Torres-Valdés, 2000).

En el GC existe también un patrón de circulación superficial debido al campo eólico, el cual ha sido evidenciado por mediciones directas y cálculos hidrodinámicos. Roden (1964) por ejemplo, estudió una sección entre Cabo San Lucas y Bahía Banderas, y descubrió un flujo superficial hacia el sureste con velocidades entre 10 y 15  $\text{cm s}^{-1}$ , de febrero a mayo; y hacia el noroeste, con velocidades máximas de 10  $\text{cm s}^{-1}$ , entre junio y septiembre. El mismo autor, haciendo un cálculo hidrodinámico, estimó una corriente superficial neta de 10  $\text{cm s}^{-1}$  saliendo del golfo en febrero; y una de 21  $\text{cm s}^{-1}$  entrando al golfo en agosto. Bray (1988a) propuso un modelo de circulación de tres capas: una capa superficial hasta los 50 m la cual fluye estacionalmente hacia dentro o fuera del golfo de acuerdo al patrón de vientos predominante, otra capa intermedia (50-250 m) que fluye fuera del golfo y por último una capa profunda (250-500 m) que fluye al interior del golfo.

Gutiérrez et al. (2002) encontraron una circulación anticiclónica en la

región norte de octubre a mayo y, en la región central y sur en mayo, octubre y noviembre; en los meses de julio y agosto todo el golfo presentó circulación ciclónica. Esta circulación concuerda cualitativamente con lo observado con boyas de deriva por Lavín et al., (1997) y Palacios et al., (2002) en la región norte y por Emilsson y Alatorre (1997) en la región sur.

Por otro lado, la distribución geográfica de la temperatura dentro del GC, no sólo ayuda a delimitar masas de agua, sino que también refleja el patrón de circulación. En este sentido, se han definido seis diferentes masas de agua que convergen en el GC (Tabla 1; Torres Orozco, 1993). La distribución espacial de las masas de agua más profundas están fuertemente restringidas por la batimetría del GC y los umbrales de la RGI, lo cual impide el paso de estas masas a la zona de estudio y al alto golfo.

Tabla 1. Caracterización de las masas de agua del GC para el período comprendido entre 1939 y 1986 (Torres-Orozco, 1993).

<b>Nombre</b>	<b>Propiedades S, T(°C)</b>	<b>Volumen km<sup>3</sup></b>	<b>% Anual</b>	<b>Prof. Media (m)</b>
Agua del Golfo de California (AGC)	S>35; T>12	7140	6	0-230
Agua Superficial Ecuatorial (ASE)	S<35; T>18	800	1	0-70
Agua de la Corriente de California (ACC)	S <34.5; T (12-18)	-	-	-
Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt)	S (34.5-35); T (9-18)	21380	19	60-450
Agua Intermedia del Pacífico (AIP)	S (34.5-34.8); T (4-9)	36330	33	400-1160
Agua Profunda del Pacífico (APP)	S >34.5; T <4	45700	41	1160-fondo

#### **4.2 Mezcla vertical generada por las mareas.**

El GC es muy dinámico debido a los procesos físicos como los vientos, las surgencias y las corrientes por marea (Álvarez-Borrego, 2001), las cuales provocan una fuerte mezcla vertical en la RGI. En el norte del GC, se presenta un fenómeno de mareas, con una amplitud superior a 7 m durante las mareas vivas, mientras que en la región de las islas alcanza los 4 m (Argote et al., 1995; Paden et al., 1991). En la RGI y específicamente sobre el umbral, entre la isla San Lorenzo y San Esteban, la mezcla vertical produce una agitación de la columna de agua desde la superficie hasta abajo de los 500 m (Simpson et al., 1994), y en consecuencia, provoca durante todo el año un transporte neto de aguas frías ricas en nutrientes a la superficie (Álvarez-Borrego, 2000). Hidalgo-González et al. (1997) estudiaron en la RGI el efecto de las mareas post-vivas y post-muertas sobre la presión parcial del bióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ ) y sugirieron que los fenómenos asociados a la marea son los responsables del transporte vertical del carbono inorgánico total de las aguas profundas a las superficiales.

## 5. MATERIALES Y METODOS

La medición de metales traza en agua de mar es una tarea compleja, ya que la mayoría de las veces, sus concentraciones son pequeñas, por lo que es necesario realizar el trabajo lo más limpio posible, y de esta forma evitar al máximo algún tipo de contaminación que pueda afectar los resultados (Bruland et al., 1979; Kremling, 1983a). En este trabajo, todo el material utilizado fue sometido a un riguroso proceso de limpieza. Los reactivos utilizados en cada una de las técnicas fueron de alta calidad, así como el agua utilizada fue desionizada ultrapura ( $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). Cuando no se contó con reactivos de grado Ultrex o Suprapur, los ácidos, bases y amortiguadores se purificaron en el laboratorio utilizando técnicas ya establecidas en la literatura para este tipo de tarea (Bruland y Franks, 1983; Kremling, 1983).

### 5.1 Colecta de Muestras

Las muestras de agua de mar se obtuvieron durante tres cruceros oceanográficos que se realizaron a bordo del B/O Francisco de Ulloa en la RGI del GC. El primer crucero (UMBRAL I) se llevó a cabo del 17 al 22 de marzo del 2002, el segundo (UMBRAL II) se realizó del 12 al 17 de mayo del 2003, y el tercero (UMBRAL III) se realizó del 30 de agosto al 5 de septiembre del 2004, bajo condiciones representativas de invierno, primavera y verano, respectivamente. En las tres campañas, se colectaron muestras de agua en 38 estaciones hidrográficas con el fin de identificar las masas de agua presentes y estudiar la intensidad de la mezcla vertical en la RGI. Durante los cruceros, los

perfiles de salinidad y temperatura se generaron utilizando un CTD marca Seabird. Además y en particular para los metales, se tomaron muestras de agua en siete localidades correspondiendo a las estaciones 3, 11, 14, 24, 28, 34 y 38 de la figura 4. Para procesar las muestras de agua para el análisis de los metales disueltos, a bordo del B/O se aisló un “cuarto limpio” de aproximadamente 4 m<sup>2</sup> con plástico y se acondicionó con una campana de flujo laminar portátil (Environment class 100) para generar una atmósfera positiva y un ambiente libre de polvo (Segovia-Zavala et al., 1998).

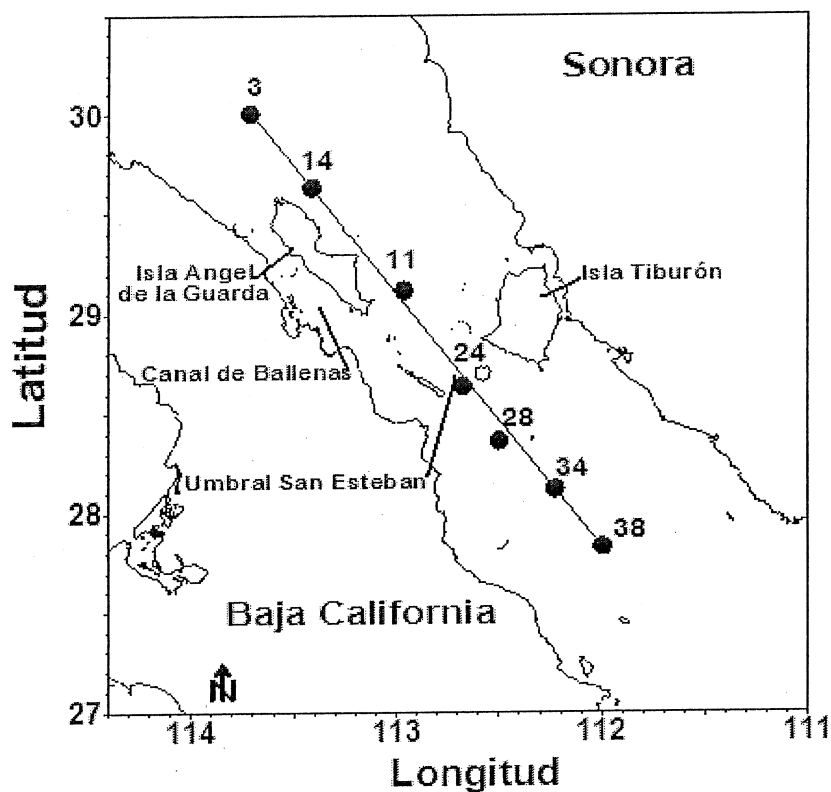


Figura 4. Ubicación de las estaciones donde se colectaron muestras de agua para el análisis de metales en la región de las Grandes Islas.

Las muestras para el análisis de metales traza fueron colectadas con botellas GoFlo (de 5L de capacidad) con una recubierta interna de teflón, las cuales se montaron en una roseta con espacio para 6 botellas. Las botellas tuvieron un tratamiento previo de lavado especial (HCl al 10%) y enjuagadas con agua desionizada, secadas y almacenadas en bolsas de plástico limpias. Las muestras se colectaron a diferentes profundidades (10-800 m), según lo permitiera la profundidad de la estación. Dentro del “cuarto limpio” las muestras fueron filtradas a través de membranas de policarbonato (0.45  $\mu\text{m}$ , 47 mm), con un sistema de filtración “en línea”, que incluía tubería de teflón y una bomba peristáltica. Los filtros fueron previamente lavados con ácido, secados y pesados de acuerdo a Landing y Lewis (1991). El filtrado de las muestras se realizó con el fin de separar los metales que se encuentran en la fase particulada de los de la fase disuelta (Libes, 1992). Las muestras de la fase disuelta fueron colectadas en botellas de polietileno de 1 L (LDPE) y fueron acidificadas agregando 1 ml de  $\text{HNO}_3$  Ultrex hasta un pH aproximadamente <2. Las botellas fueron almacenadas dentro de bolsas de plástico individuales en el interior de una cubeta que contenía una bolsa de plástico en su interior, la cual se mantuvo cerrada hasta el análisis en el laboratorio.

## **5.2 Determinación Cd.**

Las muestras filtradas fueron analizadas en un laboratorio limpio y en el interior de una campana de flujo laminar (environment 100) con el fin de tener una atmósfera limpia siguiendo el procedimiento descrito por Delgadillo-Hinojosa

(2000). Se utilizaron 250 mL de cada una de las muestras y se ajustó a un pH de  $6.0 \pm 0.5$  con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  Suprapur. Posteriormente las muestras se preconcentraron utilizando una resina quelante Chelex-100 (Kingston et al., 1978; Bruland et al., 1978; Pai et al., 1990), bombeando a través de una columna de plástico que contenía 3 ml de la resina Chelex-100 a un flujo de  $\sim 0.8 - 1$  ml/min. La resina se lavó con 4 ml de Acetato de amonio ( $\text{CH}_3\text{COO-NH}_4$ ) y se eluyó con 5 ml de  $\text{HNO}_3$  2 M. Por último, la cuantificación de los metales se llevó a cabo por medio del espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito VARIAN 880Z, el cual está equipado con un sistema de corrección de fondo Zeeman.

Las mediciones de las concentraciones de Cd se llevaron a cabo usando el método de adición de estándares con el fin de corregir las interferencias debidas a la matriz. La exactitud y precisión del método fue verificado usando dos materiales de referencias certificados para agua de mar de origen costero y oceánico (CASS-4 y NASS-3; Tabla 2). También fueron analizados blancos de procedimiento los cuales indicaron que la metodología utilizada fue realizada satisfactoriamente.

Tabla 2. Análisis del control de calidad de Cd y Ni. El material de referencia de agua de mar de origen costero fue la CASS-4 (Coastal Atlantic Standard of Seawater), y el material de origen oceánico fue la NASS-3 (North Atlantic Standard of Seawater). n es el número de alícuotas que fueron analizadas. Las unidades están en  $\mu\text{g/l}$ .

	<b>Cass - 4</b>	Este estudio	n	<b>Nass-3</b>	Este estudio	n
Cd	$0.026 \pm 0.003$	$0.030 \pm 0.0004$	10	$0.029 \pm 0.004$	$0.030 \pm 0.0005$	5
Ni	$0.314 \pm 0.03$	0.244	1	-	-	-

### 5.3 Determinación de Ni.

La técnica utilizada para la extracción de Ni fue la reportada por Bruland et al. (1979). Este método consiste en la quelación del metal presente en la muestra de agua de mar, luego se realiza una doble extracción con un solvente orgánico y finalmente se extrae y concentra en un medio ácido. Todo el análisis se realizó bajo una campana de extracción de presión positiva ultralimpia.

Para la determinación de Ni, solo se analizaron las muestras de las campañas Umbral II y Umbral III (primavera y verano, respectivamente). Se tomaron 250 ml de muestra acidificada y se depositaron en un embudo de separación de teflón de 500 ml, se ajustó el pH entre 4.0 y 4.5 con acetato de amonio suprapur (~2 mL). Después se le agregó 1 mL de APDC, seguido de 8 ml de cloroformo, se agitó vigorosamente durante 2 minutos y se dejó en reposo 5 minutos, al separarse las fases el cloroformo se eluyó. Este último procedimiento se repitió agregando 6 ml de cloroformo en un vaso de polietileno ultralimpio. Posteriormente, a la fase orgánica recuperada se le agregó 100  $\mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$  de ultra alta pureza y se evaporó en una placa de calentamiento

durante 12 horas. El residuo se diluyó nuevamente con 100  $\mu$ l de  $\text{HNO}_3$  y se volvió a evaporar. Este último paso se repitió hasta obtener un color ligeramente ámbar en el extracto.

Por último, la muestra concentrada se disolvió con 1 ml de  $\text{HNO}_3$  1 M ultra alta pureza y se transfirió a un vial de polipropileno. La cuantificación de Ni se realizó con un espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado Finnigan Element II. La precisión y exactitud del método se determinó utilizando un estándar de referencia de agua de mar de origen costero CASS-4 (Tabla 2).

#### **5.4 Análisis de datos.**

Se realizó un análisis hidrográfico utilizando diagramas temperatura-salinidad (T-S) con el fin de diferenciar cada una de las masas de agua presentes en la RGI (Torres Orozco, 1993). Se realizaron y analizaron los gráficos de los gradientes verticales y horizontales de Cd y Ni, lo cual permitió observar las variaciones espaciales y temporales de su distribución dentro del área de estudio.

Se calculó la intensidad de la mezcla vertical en la RGI, utilizando el parámetro de estratificación de la columna de agua ( $\sigma$ ), de acuerdo a Simpson y Bowers (1981):

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

$$\rho^* = \frac{1}{h} \int_0^h \rho(z) dz; \quad (2)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del agua,  $\rho^*$  es la densidad media de la columna de agua ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $g$  es la gravedad ( $\text{m s}^{-2}$ ),  $h$  es el grosor de la capa de integración (m) y  $z$  es la profundidad de la columna de agua (m). En este trabajo, la integración se realizó hasta los 100 m de profundidad en cada estación ya que en esta capa se incluye la zona eufótica. De esta manera el parámetro de estratificación nos permitió cuantificar la intensidad de la mezcla vertical así como, diferenciar la estructura de la columna de agua entre la RGI y el resto del GC.

Se realizaron correlaciones metal-nutriente con el fin de identificar si el metal esta siendo asociado en la columna de agua a procesos biológicos como la fotosíntesis, la remineralización de la materia orgánica o la disolución de las tecas silicatadas. En este sentido, se calculó la razón  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{Ni}/\text{PO}_4^{-3}$  y  $\text{Ni}/\text{Si}(\text{OH})_4$  para cada uno de los períodos.

Por último se correlacionó la distribución del Cd con Ni, con la finalidad de identificar si ambos metales están siendo afectados por procesos biogeoquímicos similares dentro de la RGI.

## 6. RESULTADOS

### 6.1.- Hidrografía.

Las características de las masas de agua de la RGI con los cruces Umbrales I (Invierno), Umbrales II (Primavera) y Umbrales III (Verano) se muestran en los diagramas de Temperatura-Salinidad (T-S; Figuras 5a, b y c). Los intervalos de temperatura y salinidad para las masas de agua de las figuras 5a, b y c fueron definidos de acuerdo a Torres-Orozco (1993), y delimitan las tres masas de agua que fueron observadas en la RGI durante los tres períodos del año: el Agua del Golfo de California (AGC), el Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt) y el Agua Intermedia del Pacífico (AIP).

En invierno, el AGC ocupó la capa superficial del transecto central de la RGI. En la estación 3 (E-3), el AGC presentó un grosor de ~280 m encontrándose en casi toda la columna de agua, mientras que en las estaciones más sureñas este grosor disminuyó a ~100 m en la estación 38 (E-38). La capa más delgada del AGC se detectó por arriba de los 70 m en las estaciones 24 y 28 (E-24 y E-28; Figura 6a). En este período, el AGC, registró una temperatura promedio de  $14.50 \pm 0.50$  °C y una salinidad promedio de  $35.10 \pm 0.05$ . En primavera, el AGC se detectó en toda la capa superficial de la RGI, la capa más gruesa se presentó en la estación 14 (E-14) con un grosor de ~270 m y fue disminuyendo hasta ~120 m en la estación más sureña (E-38; Figura 6b), el AGC en este período tuvo características de temperatura y salinidad promedio de  $15.48 \pm 1.10$  °C y  $35.15 \pm 0.06$ , respectivamente. En verano, la capa más gruesa del AGC se presentó en las estaciones más norteñas (E-3 y E-14),

encontrándose casi en toda la columna de agua, y disminuyó hasta un grosor de ~90 m en la E-38 (Figura 6c). Las características de temperatura y salinidad promedio para esta masa de agua, en el período de verano, fueron de  $20.44 \pm 2.60$  °C y  $35.17 \pm 0.03$ , respectivamente.

Por abajo del AGC, en los tres períodos del año, se detectó el ASsSt. En invierno, en la E-3, solo se presentó una capa delgada de ~15 m, mientras que para la E-24 y E-28, el grosor de la capa aumentó hasta ~350 m (Figura 6a). El límite inferior de esta masa de agua varió a lo largo de todo el transecto, en la porción norte de la RGI, este límite lo determinó el piso oceánico, y en las estaciones más sureñas se detectó hasta ~450 m (Figura 6a). En este período, el ASsSt, registró una temperatura promedio de  $11.55 \pm 0.30$  °C y una salinidad promedio de  $34.83 \pm 0.05$ . En primavera, esta masa de agua también se encontró a lo largo de toda la RGI presentando un espesor de ~40 m en la E-3 y fue aumentando hasta un grosor de ~320 m en la E-38, la profundidad del límite inferior, al igual que en invierno, varió a lo largo del transecto, en la región norte (E3, E14 y E11) lo determinó el piso oceánico, mientras que para la porción sur (E28, E34 y E38) se encontró entre los 400 y 500 m (Figura 6b). En este período, el ASsSt presentó características de temperatura promedio de  $11.66 \pm 1.00$  °C y salinidad promedio de  $34.85 \pm 0.10$ . En Verano, el ASsSt presentó una capa muy delgada, de ~20 m, en la porción norte de la RGI (E-3 y E-14), el grosor de esta masa de agua fue aumentando hacia la porción sur, hasta ~340 m en la E-38. El límite inferior de esta masa de agua se detectó entre los 400 y 450 m en la región sur (E-28, E-34 y E-38), mientras que para la E-3, E-14 y E-

11 el límite lo determinó el piso marino (Figura 6c). Las características de temperatura y salinidad promedio del ASsSt, en verano, fueron de  $12.19 \pm 0.71$  °C y  $34.82 \pm 0.05$ , respectivamente.

El AIP se detectó solo en la zona sur de la RGI (E-28, E-34 y E-38), en los tres períodos del año, quedando su paso restringido por el Umbral San Esteban hacia la porción norte. En invierno, el AIP se detectó por abajo de los 500 m, en las estaciones 28, 34 y 38 (Figura 6a). La temperatura promedio de esta masa de agua fue de  $6.77 \pm 0.81$  °C, mientras que la salinidad promedio fue de  $34.55 \pm 0.01$ . En primavera, esta masa de agua se detectó abajo de los 550 m en la E-28, mientras que en la E-34 y E-38 se localizó por debajo de los 450 m (Figura 6b), las características de temperatura y salinidad promedio fueron de  $6.72 \pm 0.96$  °C y  $34.57 \pm 0.02$ , respectivamente. En verano, el AIP se detectó en la estación más sureña (E-38) abajo de los 400 m, y alrededor de los 500 m en la E-28 (Figura 6c). La temperatura promedio de esta masa de agua, para este período, fue de  $7.68 \pm 0.52$  °C y la salinidad promedio fue de  $34.54 \pm 0.01$ .

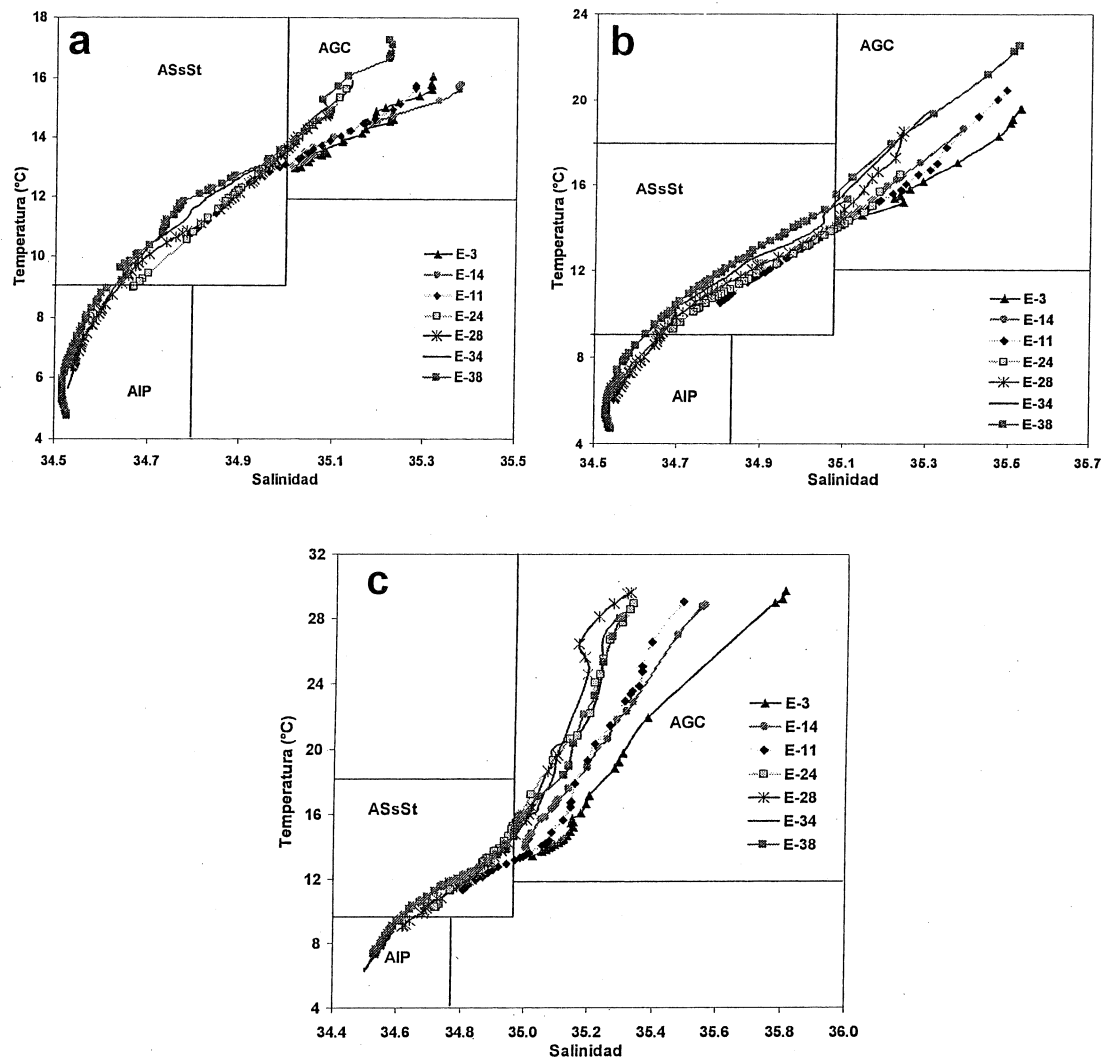


Figura 5. Diagramas T-S del transecto central de la RGI. Los números indican las estaciones y su ubicación se muestra en la figura 4. Las líneas continuas indican la clasificación de Torres-Orozco (1993). Los acrónimos de las masas de agua son: Agua del Golfo de California (AGC), Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt), Agua Intermedia del Pacífico (AIP). a) invierno del 2002, b) primavera del 2003 y c) verano del 2004.

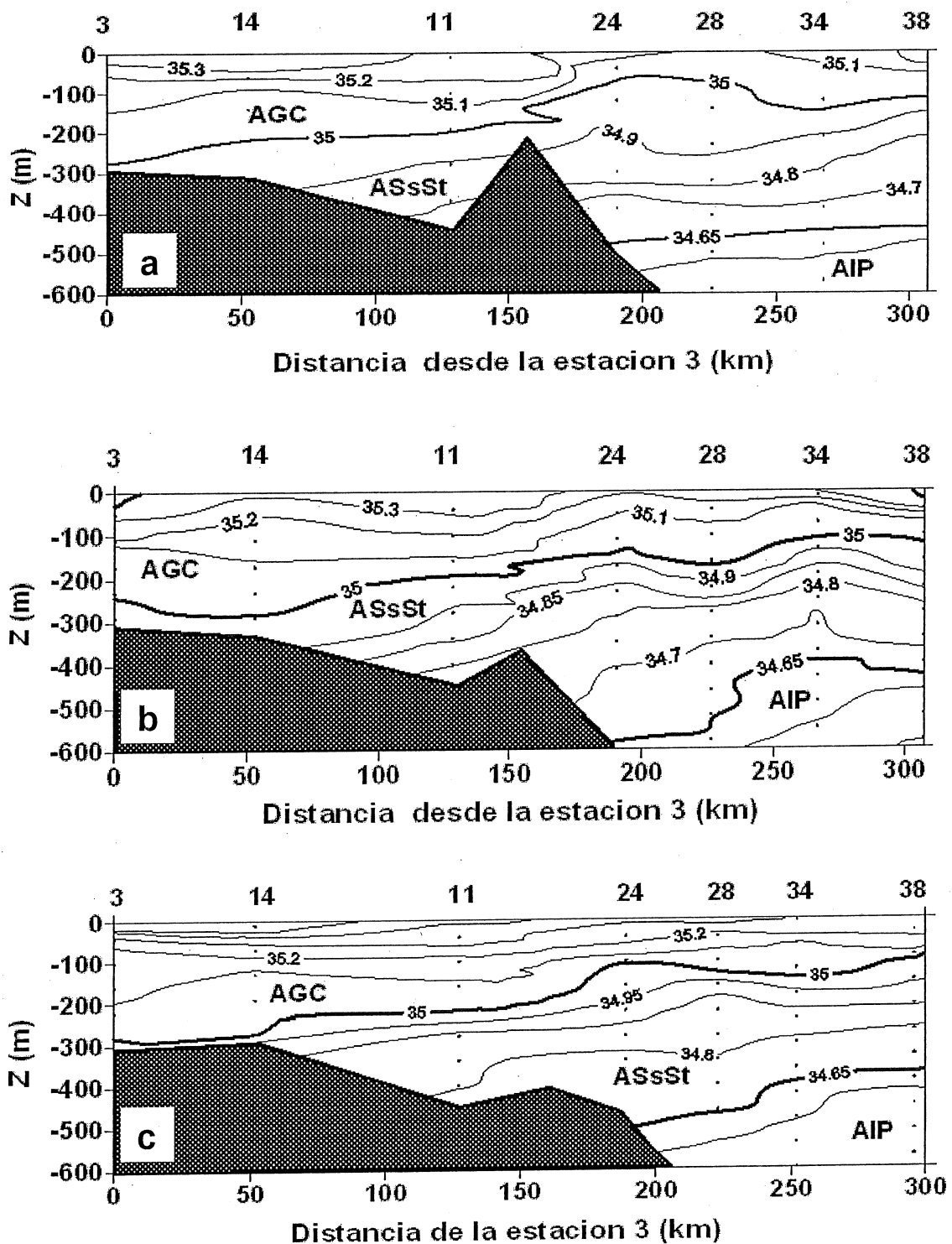


Figura 6. Distribución vertical de la salinidad en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. Se muestran las masas de agua presentes durante este crucero. a) invierno del 2002, b) primavera del 2003 y c) verano del 2004.

## 6.2.- Mezcla Vertical.

### 6.2.1.- Invierno

En la figura 7 se muestra el parámetro de estratificación ( $\emptyset$ ) a lo largo del transecto para el período de invierno, el cual nos indica el grado de estratificación de la columna de agua al norte y sur de la RGI. En general, los valores se encontraron por debajo de los  $45 \text{ Jm}^{-3}$ , lo cual nos sugiere que los primeros 100 m de la columna de agua se encontraron mezclados. El valor más elevado se presentó en la E-38 ( $\emptyset = 45 \text{ Jm}^{-3}$ ), indicando una relativa ligera estratificación, mientras que los valores más bajos fueron detectados en la E-11 y E-28 ( $\emptyset = 17.36 \text{ Jm}^{-3}$  y  $18.97 \text{ Jm}^{-3}$ , respectivamente), sugiriendo durante el período de invierno una mezcla vertical intensa en la porción central de la RGI.

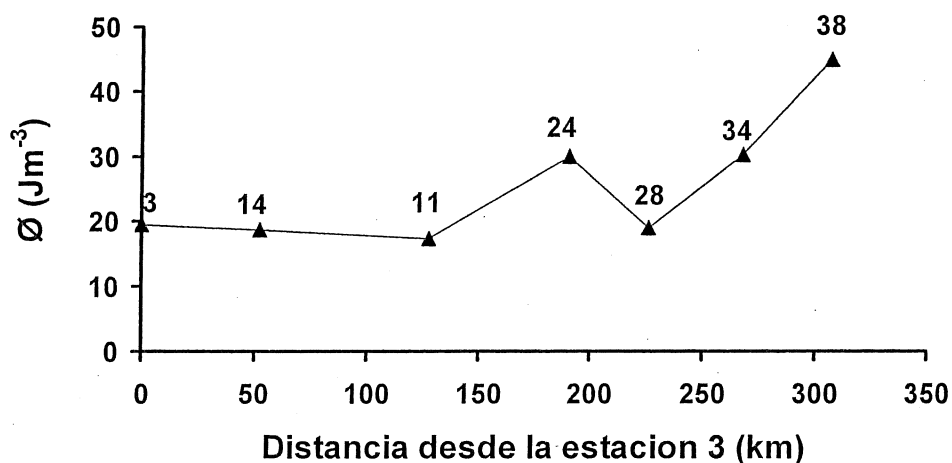


Figura 7. Parámetro de estratificación ( $\emptyset$ ) a lo largo del eje central de la RGI durante el período de invierno. Los números que se encuentran dentro de la figura representan las estaciones de la figura 4.

En general, no se observó un gradiente de temperatura muy marcado, ya que los perfiles se presentaron muy homogéneos en todas las estaciones

(Figura 8). En la E-11 y E-28, se presentó un gradiente entre la superficie y el fondo (400 m) de 5.0 °C, mientras que para la E-38 fue ligeramente mayor (7.6 °C).

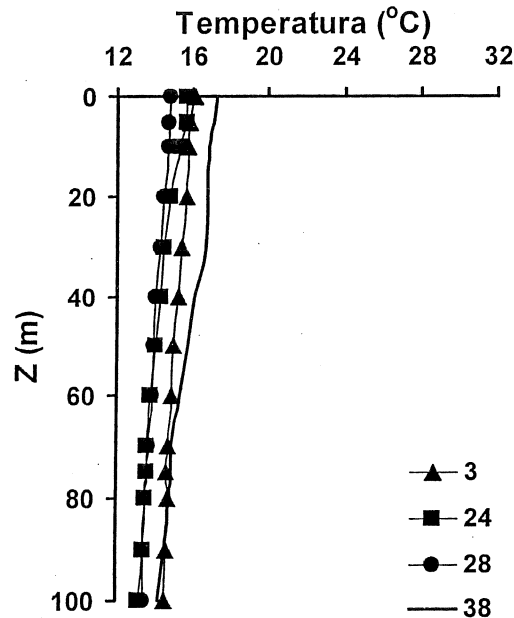


Figura 8. Perfiles verticales de temperatura a lo largo del transecto central para el período de invierno del 2002, de 4 estaciones seleccionadas.

La distribución superficial de la temperatura, a lo largo del transecto central de la RGI, fue muy homogénea. La temperatura superficial más fría se presentó en la E-28 (14.8 °C), mientras que la más cálida se registró en la E-38 (17.2 °C), observándose un gradiente entre ambas estaciones de solo 2.4 °C. Esto es consistente con la figura 9, en donde se puede observar la formación de un domo con el levantamiento de la isoterma de los 14 °C en la E-28, indicando la entrada de agua relativamente más fría hacia la superficie. También se puede observar sobre el umbral San Esteban (E-24) un levantamiento de la isoterma de los 13 °C, sin embargo no se forma el domo tan pronunciado, como es el

caso de la E-28. Estos resultados sugieren que sobre el umbral San Esteban la mezcla vertical se presenta con mayor intensidad en comparación con las estaciones sureñas del área de estudio.

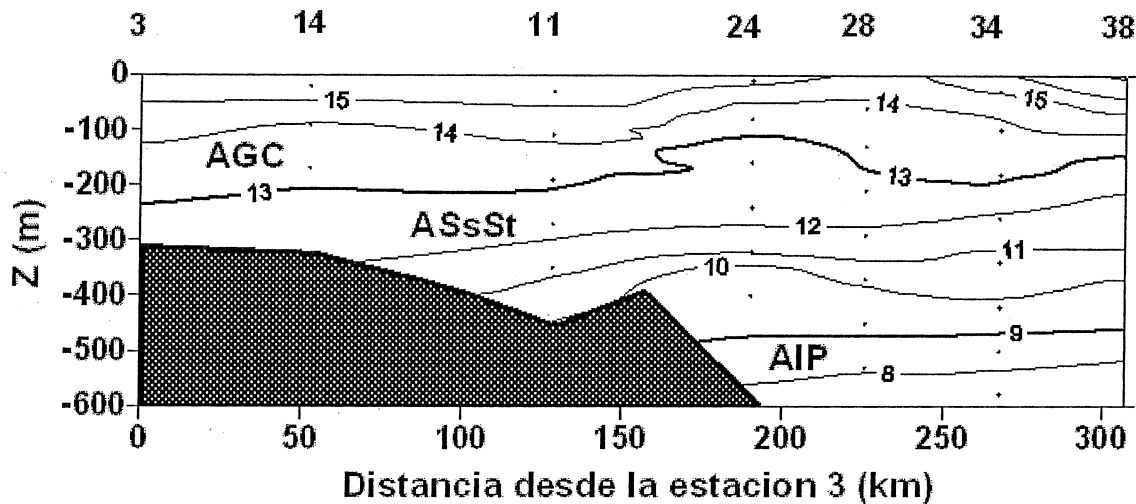


Figura 9. Distribución vertical de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en la RGI durante el período de invierno del 2004. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4.

#### 6.2.2.- Primavera

En la figura 10 se muestra el parámetro de estratificación, para el período de primavera. El valor más elevado, al igual que en invierno, se estimó en la E-38 ( $\Theta = 172.6 \text{ Jm}^{-3}$ ) indicando una mayor estratificación de la columna de agua en la porción sur del transecto central de la RGI. Los valores más bajos del parámetro de estratificación se localizaron en las estaciones 14 y 24 ( $\Theta = 35.4 \text{ Jm}^{-3}$  y  $\Theta = 33.7 \text{ Jm}^{-3}$ , respectivamente), esto nos sugiere que la columna de agua presentó una mayor mezcla vertical en la zona central, principalmente sobre el umbral San Esteban (E-24).

En general, en primavera, los valores del parámetro de estratificación se

encontraron ligeramente más elevados que en invierno, indicando un incremento en la estratificación de la columna de agua.

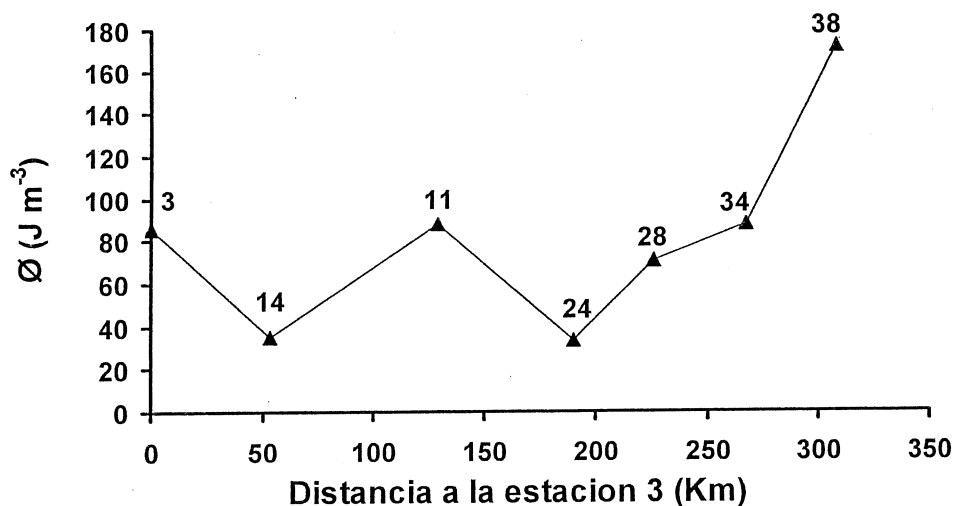


Figura 10. Parámetro de estratificación ( $\emptyset$ ) a lo largo del eje central de la RGI durante el período de primavera. Los números que se encuentran dentro de la figura representan las estaciones de la figura 4.

En general, los perfiles presentaron temperaturas altas en la superficie y fueron disminuyendo con la profundidad. Sin embargo, sobre el umbral San Esteban (E-24), esta característica no es tan marcada (Figura 11), ya que el perfil presentó una mayor homogeneidad, siendo el gradiente de temperatura entre la superficie y el fondo (400 m) de 6.9 °C, mientras que para la E-38 este gradiente de temperatura aumentó, aproximadamente al doble siendo de 12.6 °C.

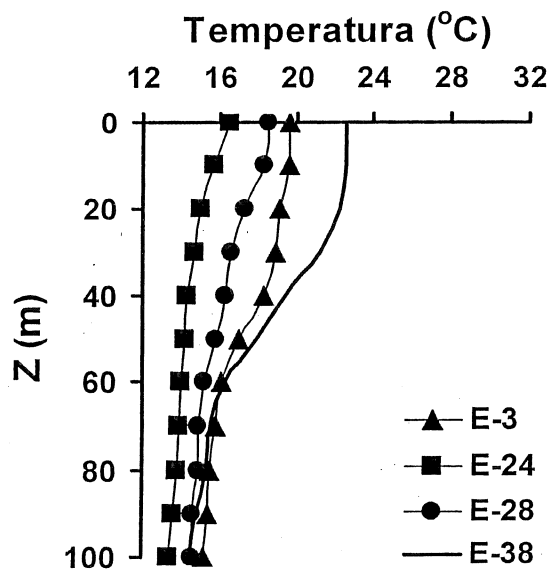


Figura 11. Perfiles verticales de temperatura a lo largo del transecto central para el período de primavera del 2003, de 4 estaciones seleccionadas.

La temperatura superficial presentó una marcada variación a lo largo de todo el transecto central de la RGI, detectándose las temperaturas más elevadas en la E-38 (22.5 °C), E-3 (19.6 °C) y E-34 (19.5 °C), mientras que para la E-24, la temperatura superficial disminuye a 16.5 °C (Figura 11). La diferencia de temperatura superficial entre la porción centro (E-24) y sur (E-38) de la RGI, fue de 6 °C, mientras que para la E-24 y la porción norte (E-3) fue de 3 °C. En la figura 12, se observa la formación de un domo sobre el umbral San Esteban, sugiriendo que hay un flujo de agua relativamente más fría hacia la superficie. En la E-34, la formación del domo, arriba de los 100 m, es menos pronunciado, sin embargo, presenta una curvatura de la isoterma de los 12 °C, la cual se detecta ~180 m, tanto en la E-34 como en la E-24, mientras que para la E-38 esta misma isoterma aparece ~300 m de profundidad (Figura 12). Esto nos

indica que la mezcla vertical empieza desde la E-34 y se extiende hasta la E-24, en donde se acentúa, siendo la E-28 una zona de transición.

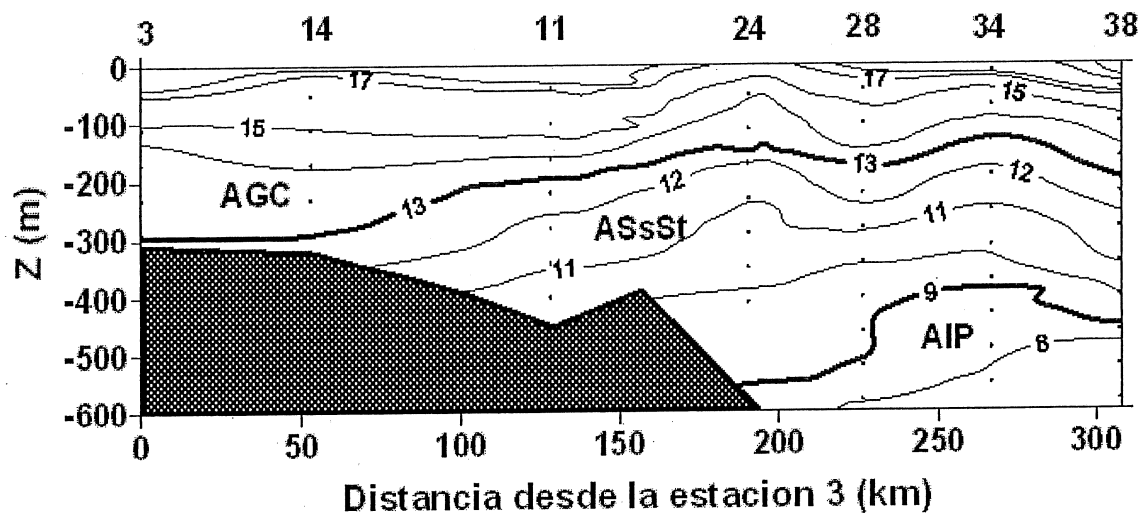


Figura 12. Distribución vertical de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en la RGI durante el período de primavera del 2003. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4.

### 6.2.3.- Verano

En verano, el parámetro de estratificación mostró valores relativamente más elevados (Figura 13), que los encontrados en invierno y primavera. Para este período la E-11 (cuenca Tiburón), presentó el valor más bajo ( $175.5 \text{ Jm}^{-3}$ ) sugiriendo que en esta estación la columna de agua tuvo una mayor agitación. Sin embargo, los valores altos en casi todo el transecto de la RGI, nos indican que hay una mayor estratificación de la columna de agua en verano. Los valores se encontraron entre los  $338.3 \text{ Jm}^{-3}$  en la E-28, y  $249.9 \text{ Jm}^{-3}$  en la E-24.

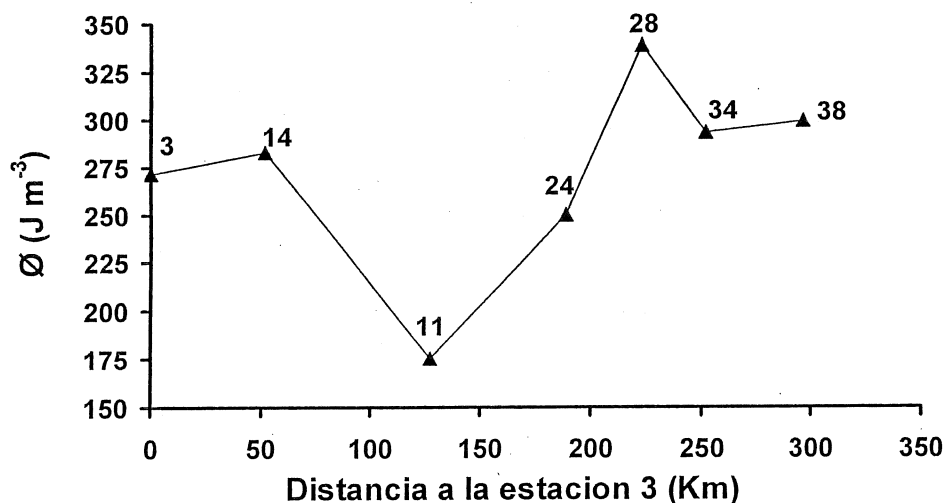


Figura 13. Parámetro de estratificación ( $\emptyset$ ) a lo largo del eje central de la RGI durante el período de verano. Los números que se encuentran dentro de la figura representan las estaciones de la figura 4.

Los perfiles verticales de temperatura también muestran que durante el verano la columna de agua se encontró más estratificada (Figura 14). El gradiente de temperatura fue de  $12.2 \pm 1.0$  °C en los primeros 100 m. En cuanto a la temperatura superficial, esta no tuvo diferencias significativas a lo largo del transecto central de la RGI (Figuras 14 y 15).

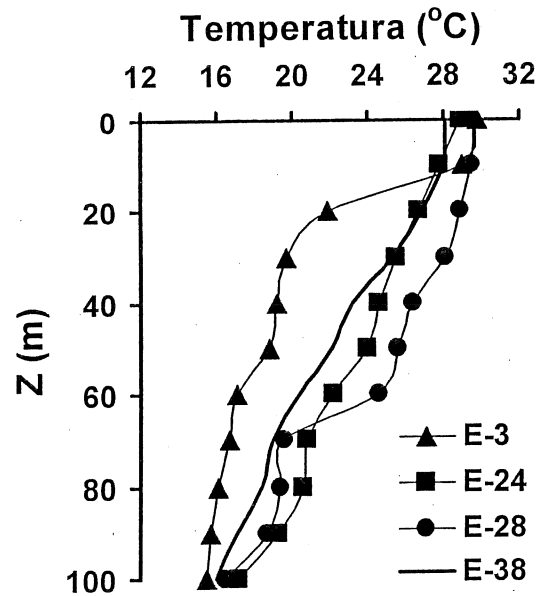


Figura 14. Perfiles verticales de temperatura a lo largo del transecto central para el período de verano del 2004, de 4 estaciones seleccionadas.

La figura 15, muestra que a diferencia de invierno y primavera, en verano no se observó la estructura de domo sobre la porción centro de la RGI (E-24, E-28 y E-34), ya que se observa que la isoterma de los 12°C no presentó un levantamiento tan marcado. Además, esta isoterma se encontró a una mayor profundidad (~330 m). Por otro lado, no se detectó la entrada de un flujo de agua más fría hacia la superficie, sugiriendo que la intensidad de la mezcla vertical en la porción centro de la RGI fue menor que en primavera y verano.

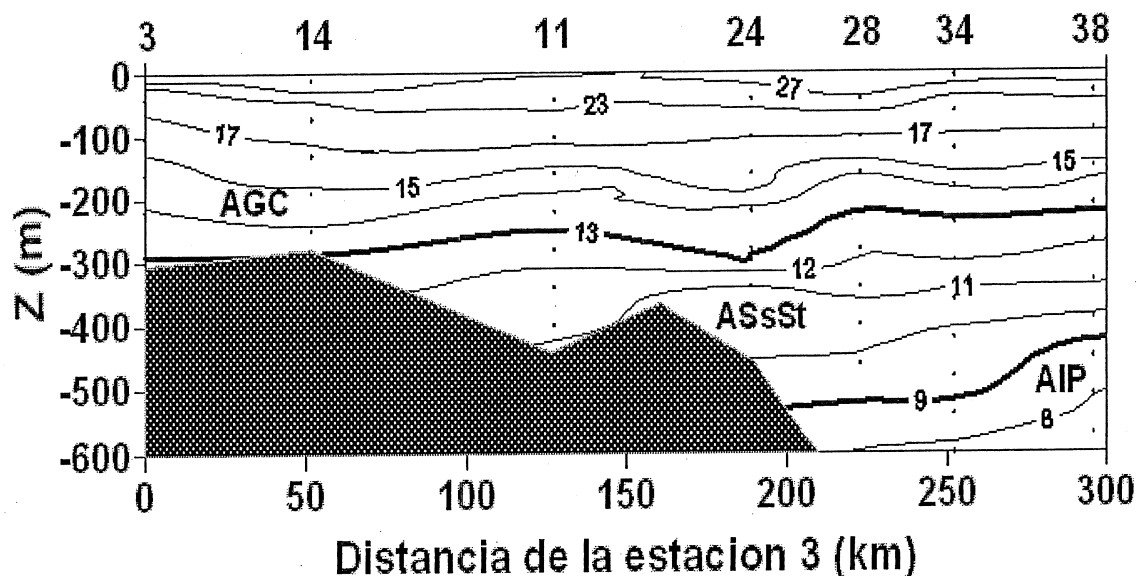


Figura 15. Distribución vertical de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en la RGI durante el período de verano del 2004. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4.

### 6.3.- Distribución vertical de Cd.

Los perfiles verticales de Cd de invierno, primavera y verano se presentan en las figuras 16, 17 y 18. En general, durante los tres períodos del año se presentaron concentraciones de Cd bajas en la superficie y se incrementaron hacia el fondo, principalmente entre los primeros 200 m, lo cual indica un comportamiento vertical tipo nutriente. Esta característica fue más marcada en la porción norte y sur del transecto central de la RGI. Sin embargo, en invierno, los perfiles de Cd se presentaron más homogéneos en la mayoría de las estaciones, acentuándose esta característica en la región más sureña (E-28, E-34 y E38; Figura 16). En primavera, el perfil vertical más homogéneo se observó sobre el umbral San Esteban (E-24; Figura 17) y en verano, solo se presentó sobre la cuenca tiburón (E-11; Figura 18).

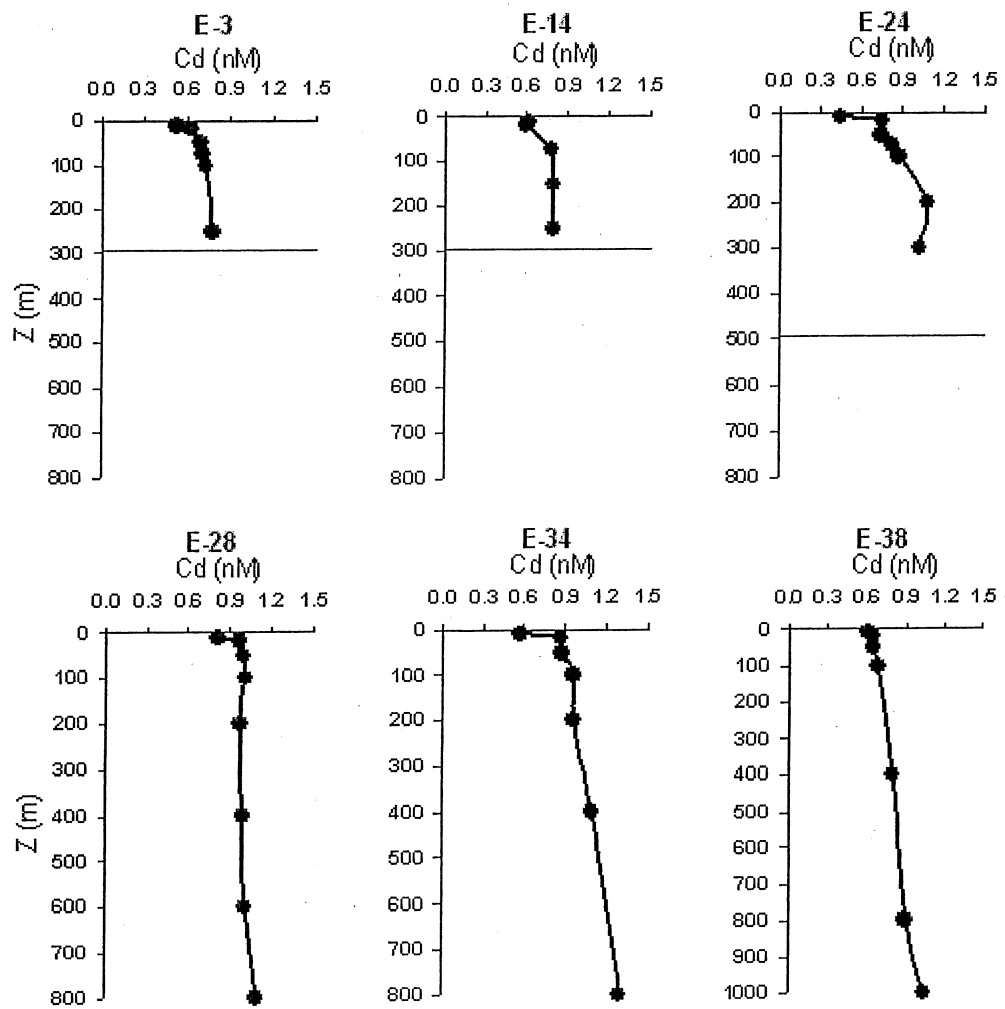


Figura 16. Perfiles verticales de Cd en la RGI para el período de invierno del 2002. Las líneas horizontales en E-3, E-14 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones. Note la profundidad de la E-38.

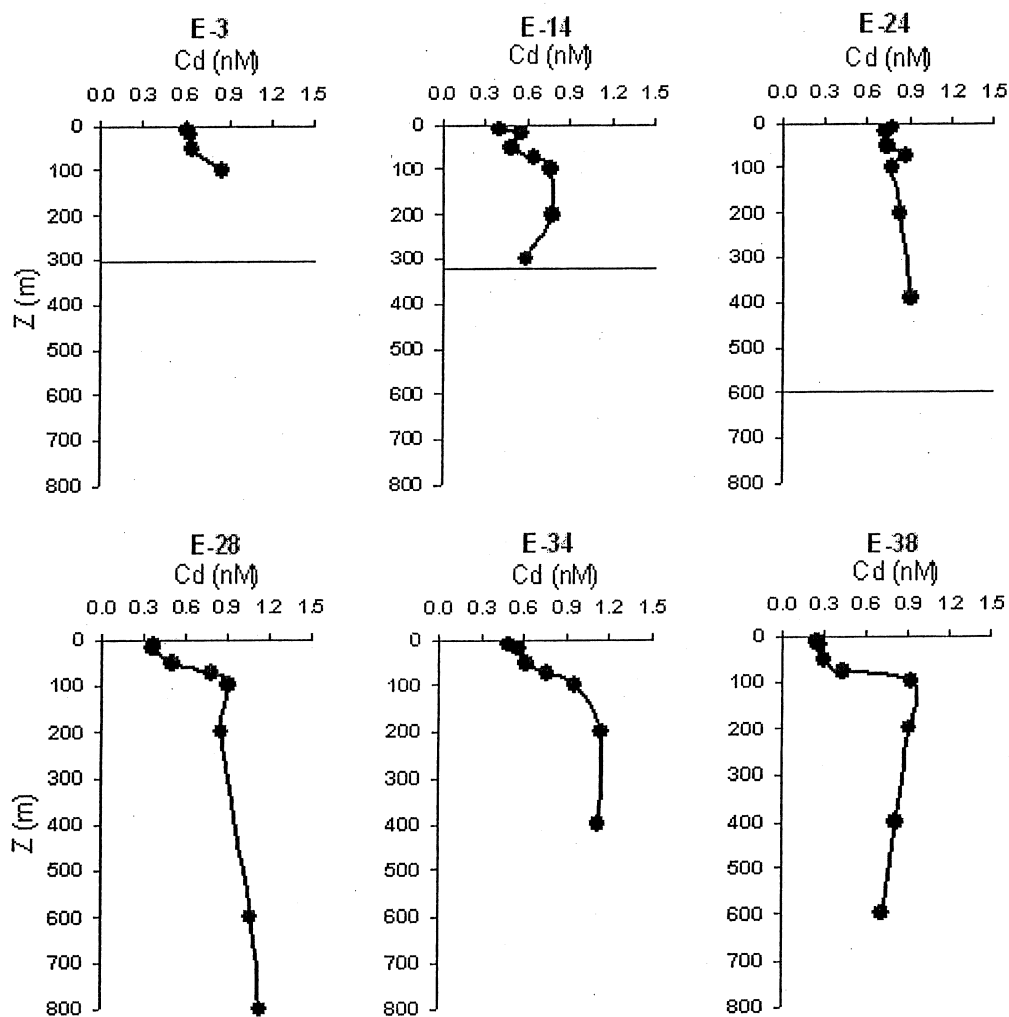


Figura 17. Perfiles verticales de Cd en la RGI para el período de primavera del 2003. Las líneas horizontales en E-3, E-14 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones.

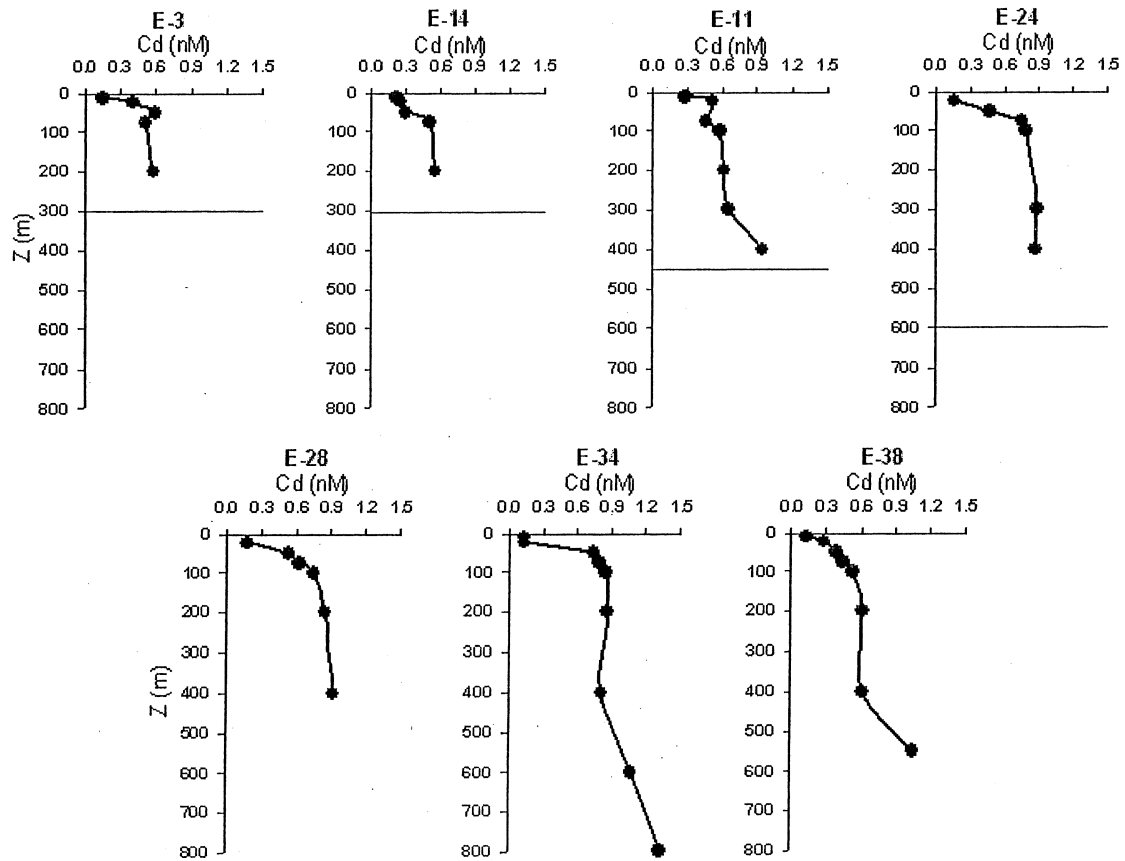


Figura 18. Perfiles verticales de Cd en la RGI para el período de verano del 2004. Las líneas horizontales en E-3, E-14, E-11 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones.

Las concentraciones superficiales de Cd en este estudio fueron ligeramente mayores entre las estaciones 11 y 28 localizadas en la porción centro de la RGI. En invierno se midió 0.82 nM (E-28), en primavera 0.77 nM (E-24) y en verano 0.27 nM (E-11; Figura 19a). Por el contrario, las concentraciones menores se detectaron en la porción sur, excepto en invierno, en donde la menor concentración fue en la E-24 (0.45 nM), mientras que en primavera y verano se observó en la E-38 (0.25 nM y 0.13 nM, respectivamente; Figura 19a). Por lo tanto, las concentraciones de Cd en la superficie, fueron más elevadas en el período de invierno y disminuyeron para el verano. La primavera fue un período de transición, debido a que las concentraciones de Cd se mantuvieron más bajas que en invierno pero más elevadas que en verano (Figura 19b).

En las figuras 20a, b y c se presenta la distribución horizontal y vertical de Cd en el transecto central de la RGI para las tres estaciones del año. De manera general, las altas concentraciones se detectaron en la zona del umbral San Esteban y disminuyeron hacia la porción norte y sur de la RGI. En invierno y primavera, podemos observar la formación de un domo en la E-28 y E-24 (Figuras 20a y b), lo cual coincide con la entrada de agua más fría y menos salada a la superficie (Figuras 6a, 6b, 9 y 12). Lo anterior nos sugiere la entrada de una masa de agua de mayor profundidad con alto contenido de Cd hacia la capa superficial (Figura 20a y b).

Las concentraciones superficiales de Cd detectadas en este estudio fueron más elevadas que las reportadas previamente para el resto del GC

(Delgadillo-Hinojosa, 2000), lo cual nos sugiere que la RGI es una importante fuente de Cd a las aguas superficiales del GC.

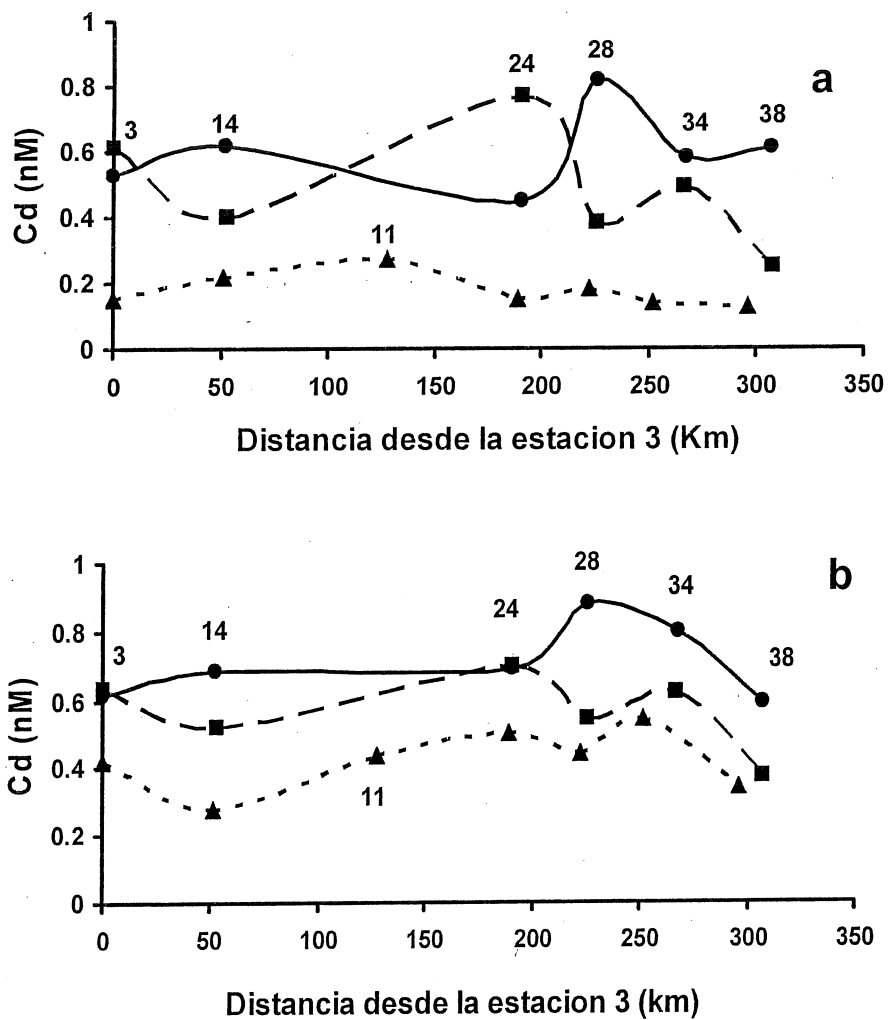


Figura 19. Distribución horizontal de a) Cd superficial (10 m) y b) Cd integrado a los 100 m, (●) invierno; (■) primavera; (▲) verano. Los números dentro de la grafica indican las estaciones de la figura 4.

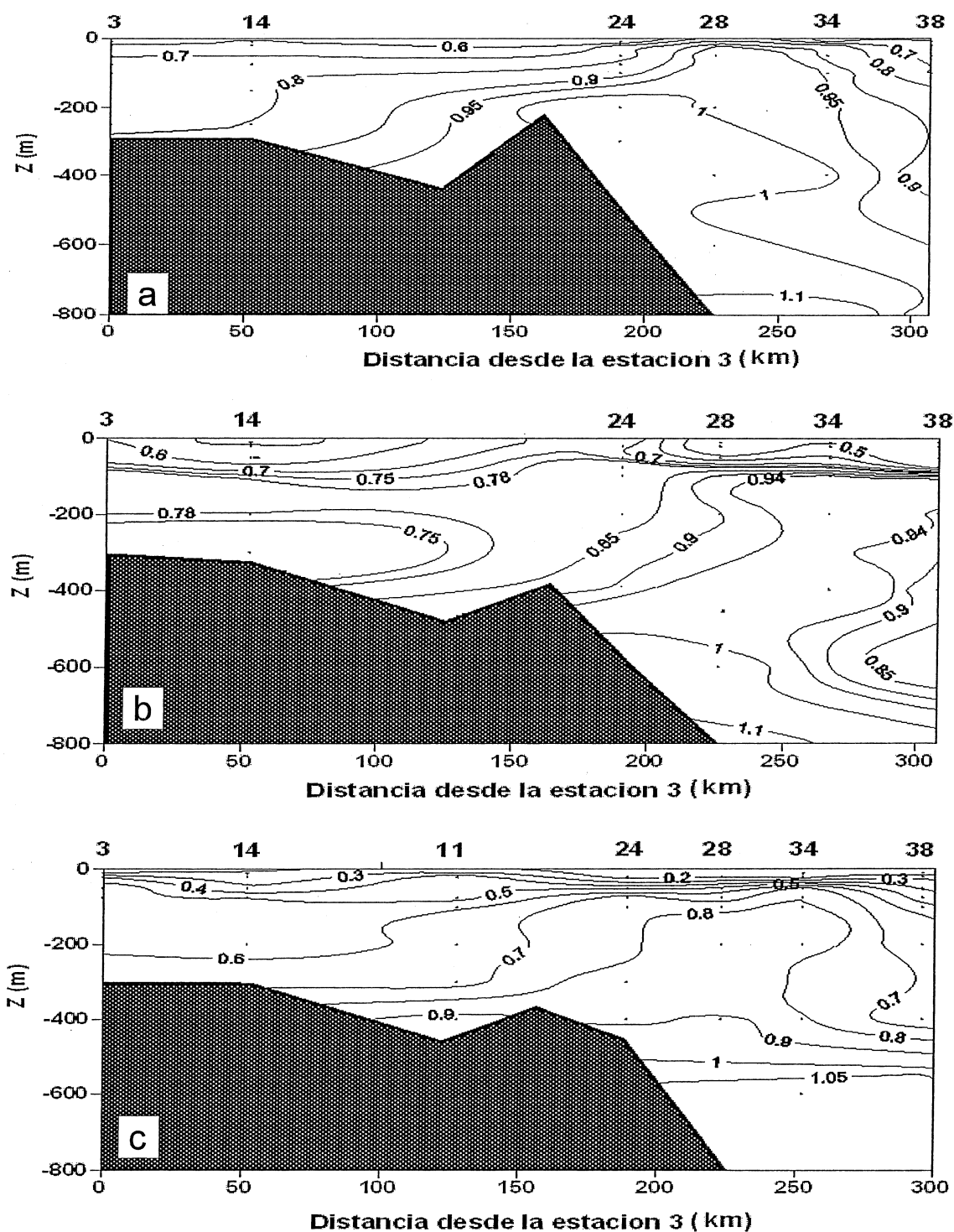


Figura 20. Distribución vertical y horizontal de Cd (nM) en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. a) invierno del 2002, b) primavera del 2003 y c) verano del 2004.

Por otro lado, la mayor variabilidad del Cd, en los tres períodos del año, se presentó en los primeros 100 m (Figuras 16, 17 y 18), disminuyendo la variación con la profundidad. En este sentido, se observó que abajo de los 400 m de profundidad, en las porciones centro y sur, la variación fue mínima ( $1.05 \pm 0.02$ ; Figura 21), lo cual nos sugiere que la masa de agua profunda (AIP), no varía en el tiempo su concentración de Cd. Lo anterior es consistente con lo reportado anteriormente para el agua profunda del resto del GC ( $1.04 \pm 0.08$ ; Delgadillo-Hinojosa, 2000).

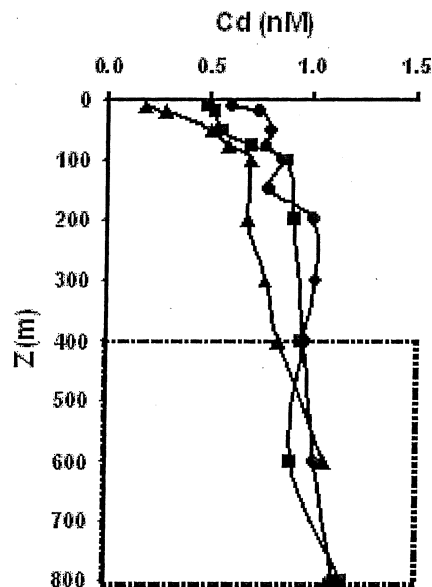


Figura 21. Perfiles promedio de Cd de invierno (●), primavera (■) y verano (▲). El cuadro punteado delimita la capa profunda de agua donde la variabilidad de Cd es mínima. Nota: para el promedio abajo de los 600 m solo se consideraron la E-28, E-34 y E-38.

#### 6.4.- Distribución vertical de Níquel (Ni)

Las distribuciones verticales de Ni en la RGI de primavera y verano, presentaron una estructura tipo nutriente, encontrándose las concentraciones menores en la superficie y las mayores en el fondo (Figuras 22 y 23). En primavera, las concentraciones superficiales de Ni oscilaron entre 2.0 y 3.8 nM (Figura 22), mientras que en verano se mantuvieron entre los 2.4 y 3.3 nM (Figura 23). También durante primavera el Ni presentó una estructura verticalmente más homogénea en las estaciones 14 y 24 (Figura 22), y las concentraciones superficiales más elevadas se detectaron en la E-14 (3.8 nM). Por otro lado, los perfiles de Ni de verano al igual que los de Cd, fueron más pronunciados, acentuándose esta característica en las estaciones más sureñas (Figura 23). Sin embargo, los perfiles promedio de ambos períodos, no presentan una diferencia tan marcada, como en el caso de Cd (Figuras 21 y 24). Es interesante resaltar que en verano las concentraciones superficiales de Ni fueron ligeramente menores que las de primavera.

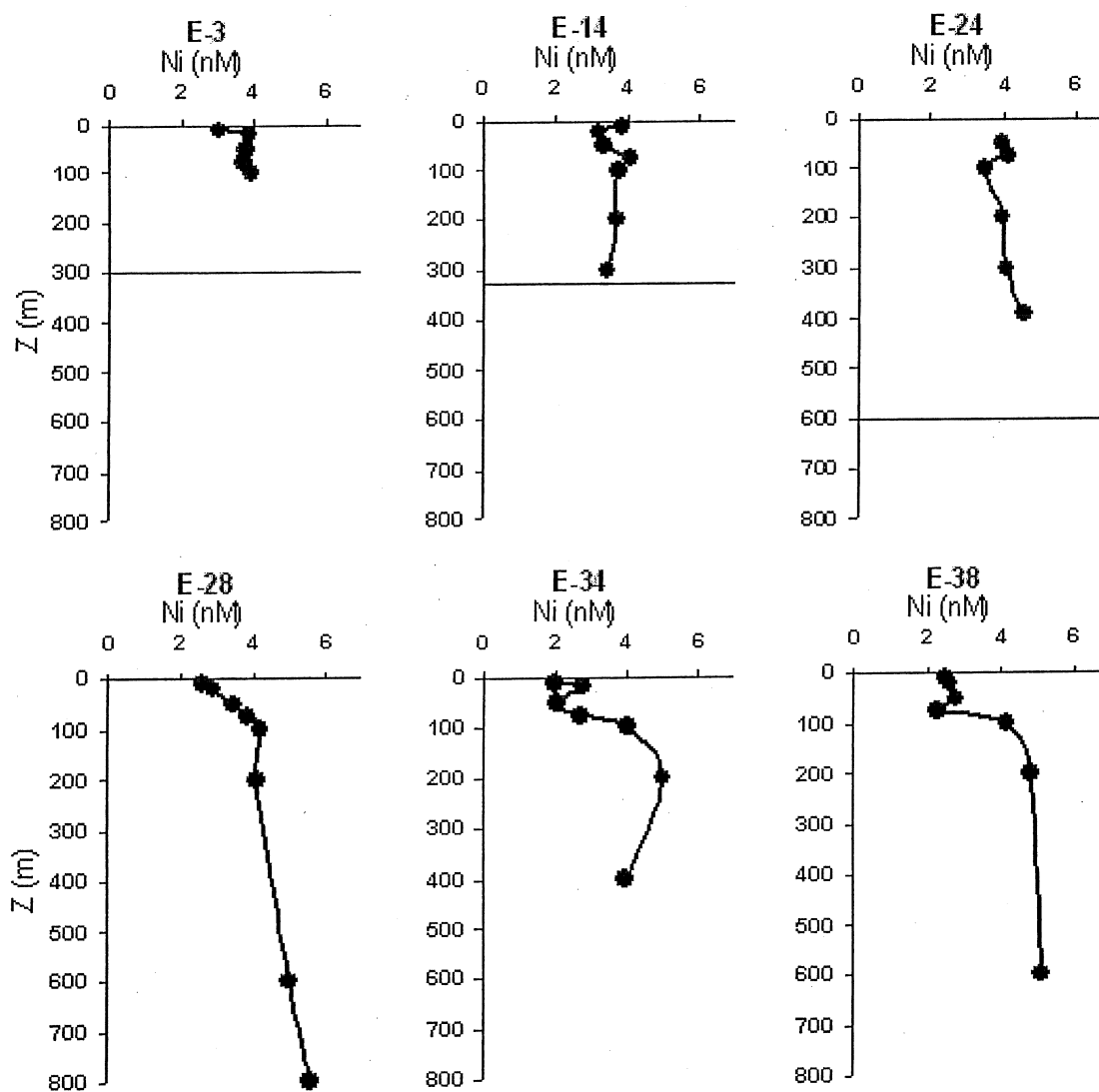


Figura 22. Perfiles verticales de Ni en la RGI para el período de primavera del 2003. Las líneas horizontales en E-3, E-14 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones.

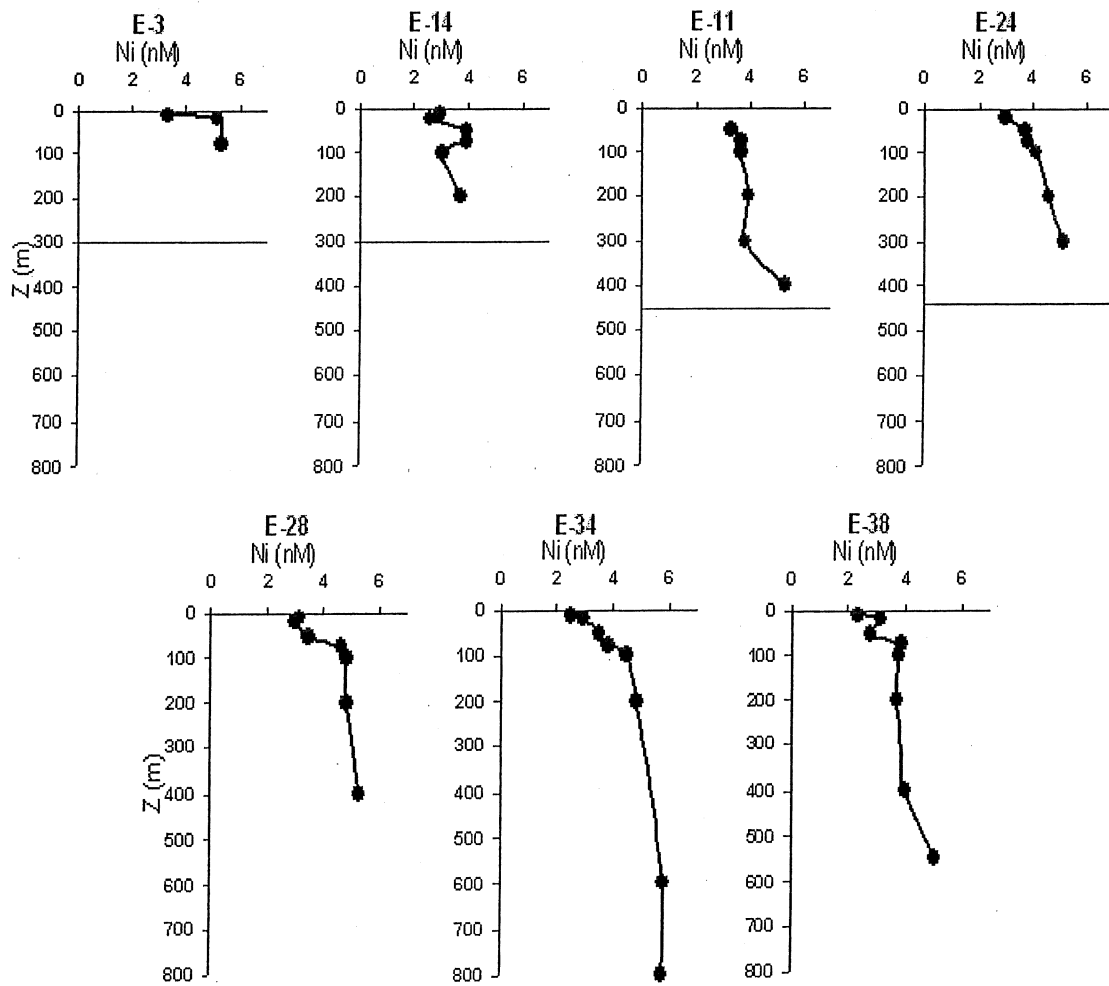


Figura 23. Perfiles verticales de Ni en la RGI para el período de verano del 2004. Las líneas horizontales en E-3, E-14, E-11 y E-24 representan el piso oceánico en esas estaciones.

La mayor variabilidad de Ni, tanto en primavera como en verano, se presentó arriba de los 100 m (Figuras 22, 23 y 24). Por debajo de esta profundidad, las concentraciones de Ni, se mantuvieron más o menos homogéneas.

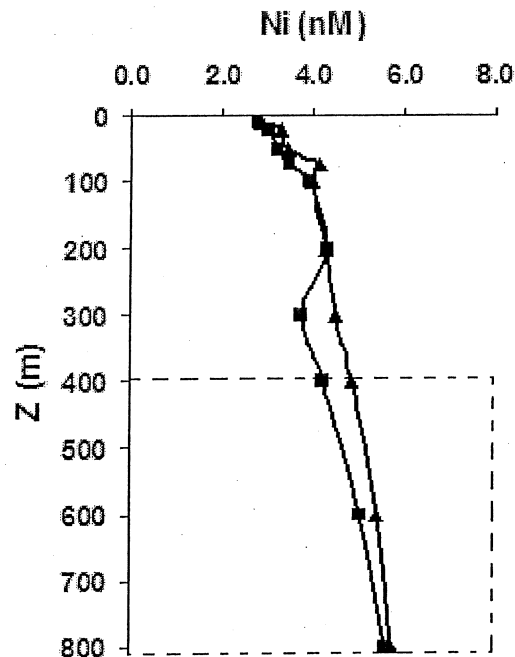


Figura 24. Perfiles promedio de Ni de primavera (■) y verano (▲). El cuadro punteado delimita la capa profunda de agua donde la variabilidad de Ni es mínima. Nota: para el promedio abajo de los 600 m solo se consideraron la E-28, E-34 y E-38.

También es importante destacar, que a diferencia del Cd, el Ni en la E-3 de verano, presentó un enriquecimiento entre los 50 y 100 m presentando concentraciones integradas de ~5.0 nM entre los 50 y 75 m (Figura 25).

En la figuras 26 a y b se muestra la distribución horizontal y vertical de Ni en la RGI. En general, en primavera y verano, las concentraciones superficiales más elevadas se registraron en la E-24 de la RGI, mientras que en el norte y

sur se presentaron las más bajas, con excepción de la E-3 en verano (Figuras 25, 26a y b). Las concentraciones superficiales de la porción norte y centro de la RGI fueron ligeramente más altas que las reportadas en el OP norte, mientras que las concentraciones de Ni detectadas en la porción sur de la RGI fueron más similares a las del OP norte (~2.1; Bruland, 1980).

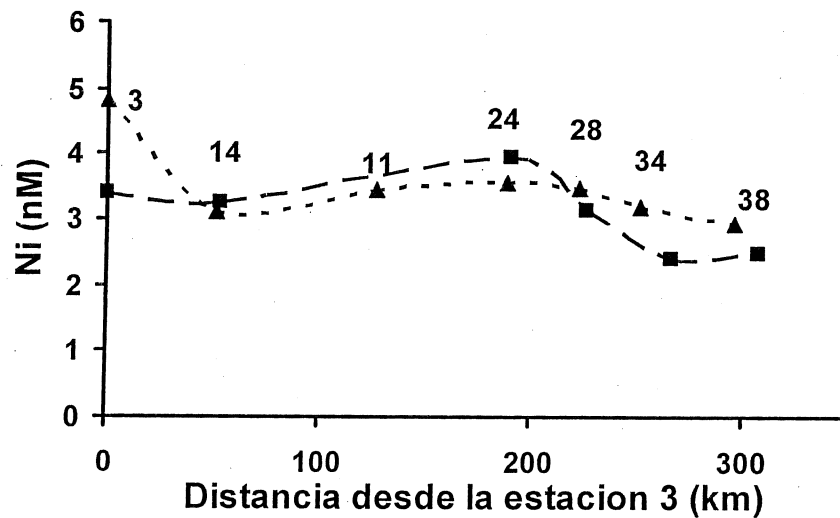


Figura 25. Distribución horizontal de Ni integrado a los 100 m de profundidad en el transecto central de la RGI. (■) primavera; (▲) verano. Los números dentro de la grafica indican las estaciones de la figura 4.

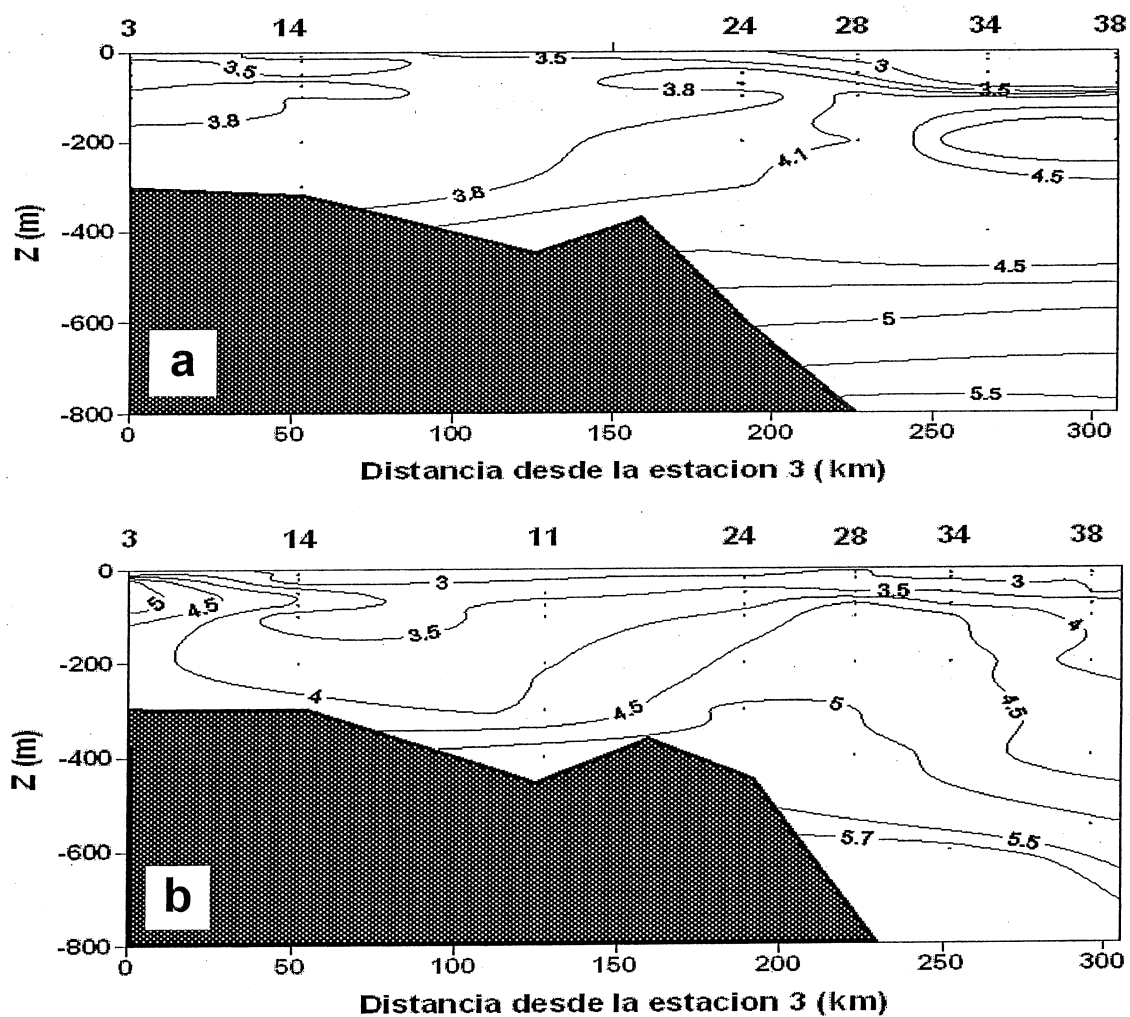


Figura 26. Distribución vertical y horizontal de Ni (nM) en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. a) primavera del 2003 y b) verano del 2004.

### 6.5.- Distribución de $\text{PO}_4^{-3}$ .

En general, los perfiles verticales promedio de  $\text{PO}_4^{-3}$  a lo largo del transecto central presentaron la estructura típica tipo nutriente (Figura 27). En invierno, al igual que el Cd, se registraron las concentraciones superficiales de  $\text{PO}_4^{-3}$  relativamente más elevadas ( $2.41 \mu\text{M}$ ), y la estructura del perfil se presentó verticalmente más homogénea (Torres-Delgado, 2004). En contraste, las concentraciones superficiales más bajas se registraron en el período de verano ( $0.68 \mu\text{M}$ ).

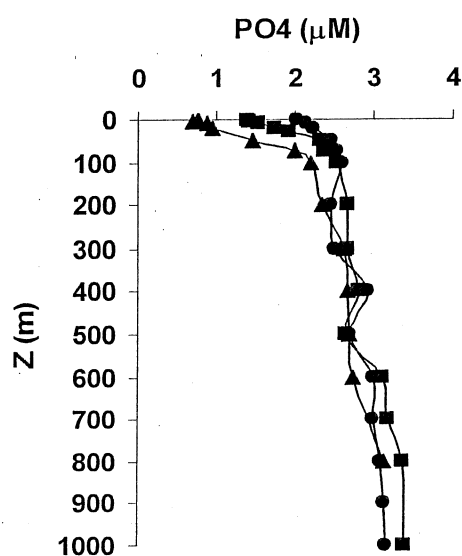


Figura 27. Perfiles promedio de  $\text{PO}_4^{-3}$  de invierno (●), primavera (■) y verano (▲) considerando las 7 estaciones mostradas en la Figura 4.

En la figura 28 se muestra la distribución vertical y horizontal del  $\text{PO}_4^{-3}$  en el transecto central de la RGI para los tres períodos del año. En invierno, al igual que la temperatura y salinidad, los  $\text{PO}_4^{-3}$  presentaron la formación de un

domo sobre la E-28 (Figuras 6a, 9 y 28a). Sin embargo, la estructura del domo en primavera es menos evidente y se detectó en las estaciones 14 y 24 (Figura 28b), mientras que para el período de verano la distribución fue más homogénea a lo largo del eje central de la RGI. Además, en los tres períodos se presentó una elevación de las isoclinas de los 2.5, 2.6 y 2.7  $\mu\text{M}$  desde ~400 m hasta ~100 m. Esta distribución parece sugerir que existe un bombeo hacia la superficie de ASsSt, enriquecida con  $\text{PO}_4^{-3}$ . Un análisis más detallado de la distribución de este elemento en la RGI se presenta en el trabajo de Torres-Delgado (2008).

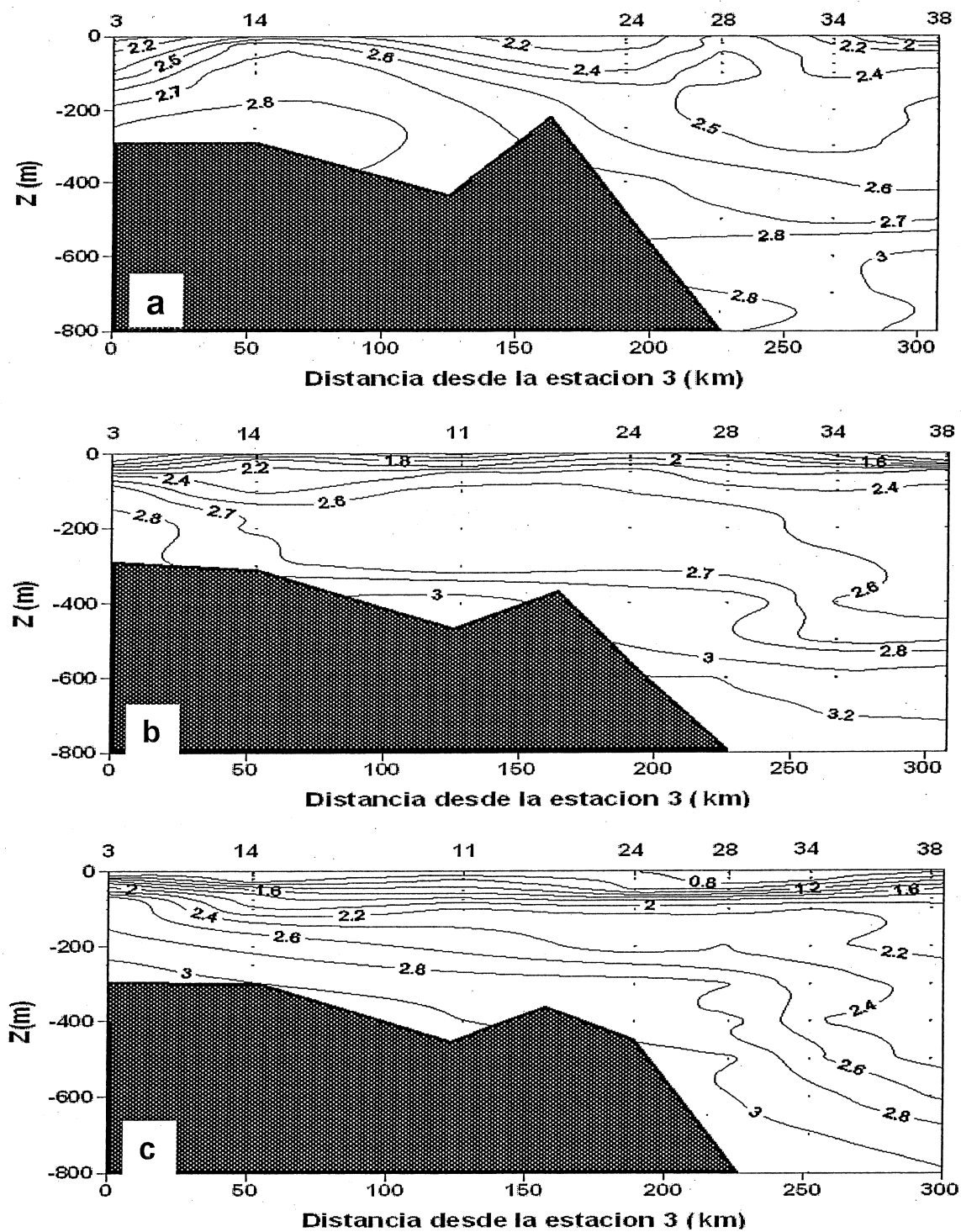


Figura 28. Distribución vertical y horizontal de  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\mu\text{M}$ ) en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. a) invierno del 2002, b) primavera del 2003 y c) verano del 2004 (Tomado de Torres-Delgado, 2008).

### 6.6.- Distribución de $\text{Si(OH)}_4$

En la figura 29 se muestran los perfiles promedio de la distribución vertical de los  $\text{Si(OH)}_4$ , los cuales presentaron una estructura tipo nutriente, tanto en primavera como en verano. En general, las mayores concentraciones superficiales se detectaron en primavera, alcanzando valores hasta de  $24.2 \mu\text{M}$  sobre el umbral San Esteban, mientras que en verano, las concentraciones se mantuvieron entre los  $3.4$  y  $6.7 \mu\text{M}$ .

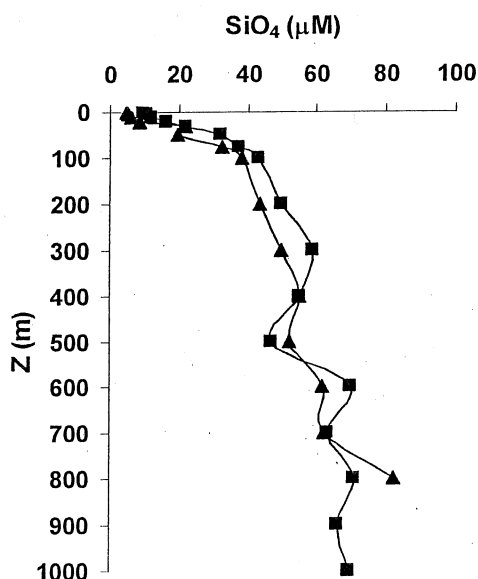


Figura 29. Perfiles promedio de silicatos primavera (■) y verano (▲) considerando las 7 estaciones mostradas en la Figura 4.

En el período de primavera, al igual que los  $\text{PO}_4^{-3}$ , se observa la formación de un domo sobre la E-14 y el umbral San Esteban (Figura 30a), mientras que para el período de verano la estructura vertical fue más estratificada en la superficie, y la distribución horizontal a lo largo de la RGI fue más homogénea (Figura 30b), ya que no se observa la presencia de un domo en las estaciones con

mayor mezcla en la columna de agua. Sin embargo, al igual que los  $\text{PO}_4^{-3}$ , hay una elevación de las isolíneas de los 45, 50, 55 y 60  $\mu\text{M}$ , de los ~400 m a los ~100 m, indicando un aporte de este nutriente a las capas superficiales del transecto central de la RGI, un análisis más detallado de este nutriente se presenta en el trabajo de Torres-Delgado (2008).

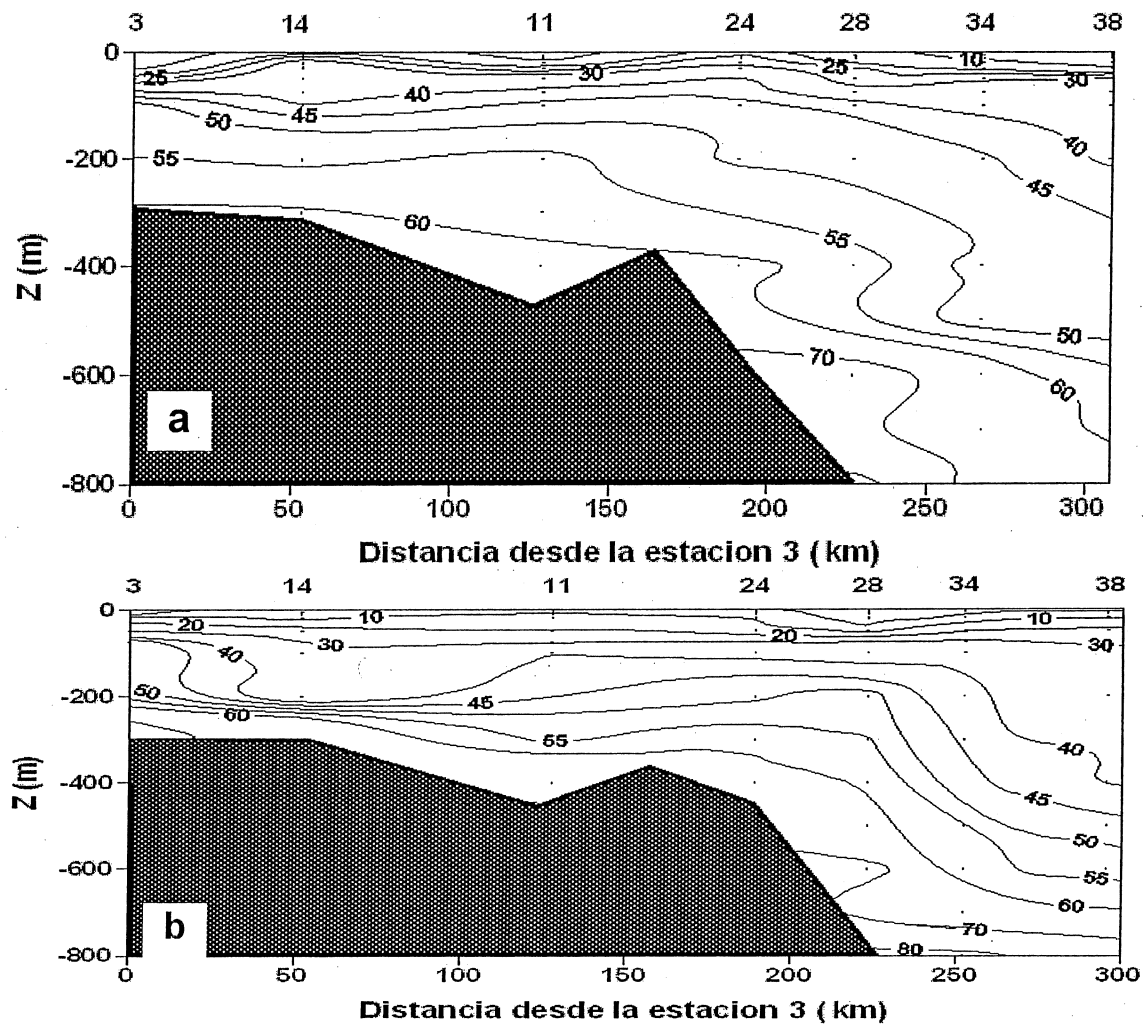


Figura 30. Distribución vertical y horizontal de  $\text{Si(OH)}_4$  ( $\mu\text{M}$ ) en la RGI. Los números de la parte superior pertenecen a las estaciones de la figura 4. a) primavera del 2003 y b) verano del 2004. (Tomado de Torres-Delgado, 2008)

## 7. DISCUSIÓN

### 7.1.- Análisis hidrográfico.

De acuerdo al análisis hidrográfico, en las tres campañas oceanográficas realizadas en este estudio, se detectó la presencia solo de tres masas de agua de las seis reportadas por Torres-Orozco (1993) (Figura 5a, b y c; Tabla 1). Las masas de agua detectadas fueron AGC, ASsSt y AIP, estos resultados son consistentes con los reportados anteriormente por otros investigadores (Álvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979; Bray y Robles, 1991; Torres-Orozco, 1993). En los tres períodos del año, el AGC se presentó en toda la capa superficial de la RGI, variando su espesor entre la porción norte y sur. En el norte del área de estudio presentó ~300 m de profundidad mientras que en sur hasta los 100 m de profundidad (Figuras 6a, b y c). Lo anterior se debe en parte a la penetración del ASsSt en la porción sur de la RGI, además en la región norte del GC, el volumen del AGC es mayor debido a que aquí se lleva a cabo el proceso de generación de dicha masa de agua (Lavín et al., 1995; López, 1997). En verano, el análisis de temperatura y salinidad, mostró agua más caliente y más salada, en comparación con lo registrado en invierno, en donde las temperaturas y salinidades de cada una de las masas de agua fueron más bajas.

Por otro lado, durante las tres estaciones del año el ASsSt se encontró en todo el transecto central de la RGI penetrando hasta la isla Ángel de la Guarda. Resultados similares han sido reportados por López y García (2003). En invierno, esta masa de agua se encontró ~100 m de profundidad en la E-24,

lo cual probablemente se deba a que esta masa de agua se transporta hacia la superficie por efecto de la mezcla vertical. De esta manera, en la figura 9 se observan bajas temperaturas sobre el umbral San Esteban en este período. Los valores bajos del parámetro de estratificación estimados para invierno ( $\sim 19 \text{ Jm}^{-3}$  Figura 7), muestra que la columna de agua estuvo más mezclada. En contraste, el espesor del ASsSt fue menor en primavera y verano (Figuras 6b y c). Estos resultados son consistentes con Torres-Orozco (1993) quien menciona que, con respecto a las otras tres épocas del año, en invierno la proporción del agua subsuperficial es mayor. De esta manera, la influencia del ASsSt dentro de la RGI, es mayor en invierno.

Por último, el AIP, solo se presentó a partir de los 450 m de profundidad en la porción sur de la RGI (E-28, 34 y 38; Figura 6a, b y c). Esto se debe a que el paso de esta masa de agua hacia el norte del GC está restringido por los umbrales tan pronunciados que se presentan en esta región, como lo son el Umbral San Lorenzo y el Umbral San Esteban (Hidalgo-González et al., 1997).

## **7.2.- Enriquecimiento superficial de Cd.**

El Cd en la RGI presentó una distribución vertical tipo nutriente, con concentraciones más bajas en superficie con respecto a las encontradas en el fondo, lo cual es consistente con lo reportado anteriormente para el resto del GC (Delgadillo-Hinojosa, 2000) y para el OP (Boyle et al., 1976; Bruland, 1980, Knauer y Martin, 1981; Matsunga y Abe, 1985). Así, el promedio de Cd integrado a los 100 m, presentó diferencias estadísticas significativas ( $t_{\text{student}} p <$

0.05) entre los tres períodos del año ( $Cd_{\text{invierno}} = 0.71 \pm 0.11$ ,  $Cd_{\text{primavera}} = 0.56 \pm 0.11$  y  $Cd_{\text{verano}} = 0.42 \pm 0.09$ ), sugiriendo que durante el invierno, los primeros 100 m superficiales del transecto central de la RGI, se encontraron más enriquecidos con Cd (Figura 19a, b) debido a que en este período la mezcla vertical fue más intensa (Figura 7).

Es interesante resaltar que las concentraciones superficiales detectadas en invierno y verano en este estudio fueron consistentes con las reportadas en verano de 1996 (0.35 nM) e invierno de 1997 (0.78 nM) por Delgadillo-Hinojosa (2000) para la estación representativa de la RGI, sugiriendo que la distribución temporal de Cd es diferente entre las estaciones del año. Sin embargo, la consistencia de los valores de verano del 1996 y el verano del 2004, así como de invierno de 1997 e invierno del 2002, nos sugiere que los procesos que controlan la distribución de Cd dentro de la RGI se llevan a cabo en una escala de tiempo estacional.

Por otro lado, las concentraciones superficiales de Cd encontradas en este estudio, son mayores que las reportadas para el resto del GC (Delgadillo-Hinojosa; 2000) y para el OP (Bruland, 1980; Bruland et al., 1994), esto nos sugiere que dentro de la RGI, hay un mecanismo de enriquecimiento que diferencia a esta zona del resto del GC y del OP. Además, se observó que este enriquecimiento se intensifica durante el período de invierno (Figura 19a, b). La figura 31 muestra que las más altas concentraciones promedio de Cd integrado en los 100 m superficiales se detectaron cuando la columna de agua presentaba mayor mezcla vertical, y por el contrario, las concentraciones

promedio de Cd integrado disminuyeron al presentarse una columna de agua más estratificada (Figura 31). De acuerdo a Delgadillo-Hinojosa (2000), quien realizó un análisis de la mezcla de las fracciones de las masas de agua del GC, demostró que el aporte de agua subsuperficial en la zona de las islas es significativa y la proporción aumenta durante invierno en todo el GC. Asimismo, sugiere que el incremento de esta proporción de agua subsuperficial se debe a la intensificación de la mezcla vertical y a la circulación termohalina del GC.

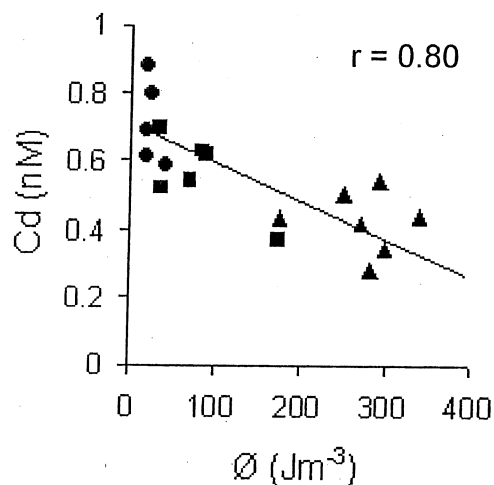


Figura 31. Relación entre Cd integrado a los 100 m de profundidad y el parámetro de estratificación ( $\emptyset$ ) en el transecto central de la RGI del GC (●) invierno; (■) primavera; (▲) verano.

Con la finalidad de conocer el grado de enriquecimiento de Cd en la capa superficial se obtuvo el "Factor de Enriquecimiento" (FE) utilizando como referencia la concentración de Cd del ASsSt (Delgadillo-Hinojosa et al., 2008), (Tabla 3). Este análisis mostró que las aguas superficiales de la RGI se encontraron más enriquecidas con Cd tanto en invierno y primavera, presentando los mayores FE en la E-28 y E24 con valores de 99 y 93,

respectivamente. Estos datos son consistentes con los reportados para el período de invierno (FE = 93; Delgadillo-Hinojosa et al., 2008). Estos resultados del FE, junto con la formación del domo en las estaciones 28 y 24, en invierno y primavera (Figura 20a y b), nos sugieren que existe una entrada de agua subsuperficial (ASsSt) hacia la superficie de la RGI, generando un enriquecimiento de Cd en esta capa.

Tabla 3. Factor de Enriquecimiento (FE) de las aguas superficiales (10 m) de la RGI.  $FE = ([Cd]_{sup} / [Cd]_{ASST}) \times 100$ . Donde  $[Cd]_{ASST} = 0.83 \pm 0.1$  nM, es la concentración promedio de Cd medida en el núcleo del ASsSt, entre los 250 y 300 m de profundidad en el GC (Delgadillo-Hinojosa et al., 2000).  $[Cd]_{sup}$  = concentración superficial (10 m) medida en cada una de las estaciones del transecto central de la RGI. El FE es una medida referente a la concentración de Cd en el ASsSt, ya que un número cercano a 100, sugiere una mayor similitud con ella.

	Estación							
		<b>3</b>	<b>14</b>	<b>11</b>	<b>24</b>	<b>28</b>	<b>34</b>	<b>38</b>
<b>Invierno</b>		64	75	-	54	99	70	75
<b>Primavera</b>		75	48	-	93	46	59	30
<b>Verano</b>		18	26	32	18	-	17	16
<b>*Invierno (1997)</b>	93							
<b>*Verano (1996)</b>	43							

A pesar de que las concentraciones superficiales de Cd medidas durante el verano en la RGI fueron menores a las de los otros muestreos, estas son semejantes a las encontradas en el sistema de surgencias de California (~0.16 nM; Bruland, 1980; Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991; Segovia-Zavala et al., 1998). Lo cual no sugiere que dentro de la región de las grandes islas las tasas de reciclamiento de Cd son elevadas en el periodo de verano (Tabla 9). En

este sentido, diversos estudios han demostrado que las elevadas concentraciones de Cd en superficie, en ambientes costeros, se deben a procesos físicos, tales como surgencias y advección (Bruland, 1980; Knauer y Martin, 1981; Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991; Segovia-Zavala et al., 1998).

En la RGI, el enriquecimiento de Cd en la superficie, se identificó durante los tres períodos del año, sin embargo, se incrementa durante el invierno, sugiriendo una intensificación de la mezcla vertical en este período. Este aumento de la mezcla vertical, que se acentúa en el Umbral San Esteban, puede ser el producto de dos componentes principales: i) mezcla por mareas (Paden et al., 1991; Simpson et al., 1994; Argote et al., 1995; Marinone y Lavín, 2003) y ii) mezcla invernal (Delgadillo-Hinojosa, 2000; Delgadillo-Hinojosa et al., 2008). En el caso de la mezcla por mareas, Marinone y Lavín (2003), mencionan que la mezcla en esta área se debe principalmente a las fuertes corrientes de marea y que existen dos principales mecanismos de transferencia de energía en esta zona: fricción contra el piso marino y mezcla interna por el rompimiento de ondas internas. Para el caso de la mezcla invernal, este mecanismo se genera principalmente por el enfriamiento de la capa superficial (enfriamiento invernal; Delgadillo-Hinojosa, 2000) y la intensificación de los vientos en este período (Bray y Robles, 1991). Sin embargo, dentro de la RGI, el mecanismo de mezcla invernal, no ha sido completamente estudiado

### 7.3.- Contenido de Cd en las aguas profundas.

El contenido de Cd entre los 500 y 1000 m correspondiente a la AIP en las estaciones 24, 28, 34 y 38, no varió sustancialmente en tiempo y espacio. En este estudio se encontró que la concentración promedio calculada fue de  $1.05 \pm 0.02$  nM ( $n = 13$ ; tabla 4; Figura 21) y que es prácticamente igual al promedio de Cd medido para la AIP ( $1.04 \pm 0.05$  nM) reportado previamente por Delgadillo-Hinojosa et al. (2001), sugiriendo que esta masa de agua permanece estable dentro de la porción sur de la RGI. Lo anterior es consistente con lo reportado para el GC, por Torres-Orozco (1993) quien encontró que el AIP no varía estacionalmente en su contenido de sal y temperatura. Por otro lado, con datos tomados de Bruland (1980), en dos estaciones ubicadas fuera de la costa de California (CC), en el OP Norte, se obtuvo una concentración promedio de  $1.06 \pm 0.01$  nM ( $n = 10$ ) entre los 500 y 1200 m. De manera similar, en estudios realizados en el sistema de surgencias de California, se ha reportado una concentración de Cd de  $1.05 \pm 0.05$  nM, a  $\sim 1000$  m (Bruland et al., 1978; Knauer y Martín, 1981; Bruland et al., 1983).

Tabla 4. Contenido de Cd en agua profunda. Los promedios fueron obtenidos integrando la concentración entre los 500 y 1000 m.

	Concentración promedio (500-1000 m; nM)	n	Concentración Promedio general para cada estudio (nM)
Invierno 2002 (RGI)	1.05 ± 0.04	8	1.05 ± 0.02
Primavera 2003 (RGI)	1.03 ± 0.10	3	
Verano 2004 (RGI)	1.06 ± 0.01	2	
Verano 1996 <sup>+</sup> (GC)	1.04 ± 0.08	12	1.04 ± 0.08
Invierno 1997 <sup>+</sup> (GC)	1.03 ± 0.07	9	
Primavera* 1978 (CC)	1.06 ± 0.10	5	1.06 ± 0.01
Verano 1978* (CC)	1.04 ± 0.11	5	

<sup>+</sup> Datos tomados de Delgadillo-Hinojosa (2000)

\* Datos tomados de Bruland (1980) integrando entre los 500 y 1200 m.

En la porción sur de la RGI, el contenido de Cd en el AIP no presentó diferencias significativas, tanto en espacio como en tiempo, indicando que el contenido de Cd en esta masa de agua profunda no es diferente del resto del GC y del OP adyacente. En contraste, la mayor variabilidad de la concentración de Cd en la RGI ocurre a nivel superficial y subsuperficial debido a un balance entre los procesos físicos y biológicos.

#### 7.4.- Razón Cd/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>.

La similitud en la distribución vertical de Cd y PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> con concentraciones bajas en superficie y altas hacia el fondo, sugiere una estrecha relación entre ambos elementos. En la figura 32a, b y c se presenta la relación entre la concentración de Cd y los PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> de invierno, primavera y verano en la RGI. La relación Cd/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> ha sido ampliamente estudiada en todos los océanos (Tabla 5; Boyle

et al., 1976; Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; Saager y de Baar, 1992; Abe, 2001, 2004, 2005; Chen et al., 2005). En este estudio el valor más bajo se presentó en el período de primavera ( $0.30 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ ;  $r = 0.65$ ), mientras que el más elevado se registró en invierno ( $0.35 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ ;  $r = 0.60$ ), sin embargo no hay diferencias significativas (95% de nivel de confianza) entre los tres periodos. Estos valores se comparan favorablemente con la razón  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$  de  $0.37 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$  reportada por Delgadillo-Hinojosa (2000) para el GC. La baja razón  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$  de primavera, probablemente se deba a dos principales razones: i) captación preferencial de Cd en aguas superficiales o ii) remineralización preferencial del  $\text{PO}_4^{-3}$  en aguas subsuperficiales, lo cual ya ha sido reportado para el Océano Antártico (Nolting y de Baar, 1994; Löscher et al., 1998).

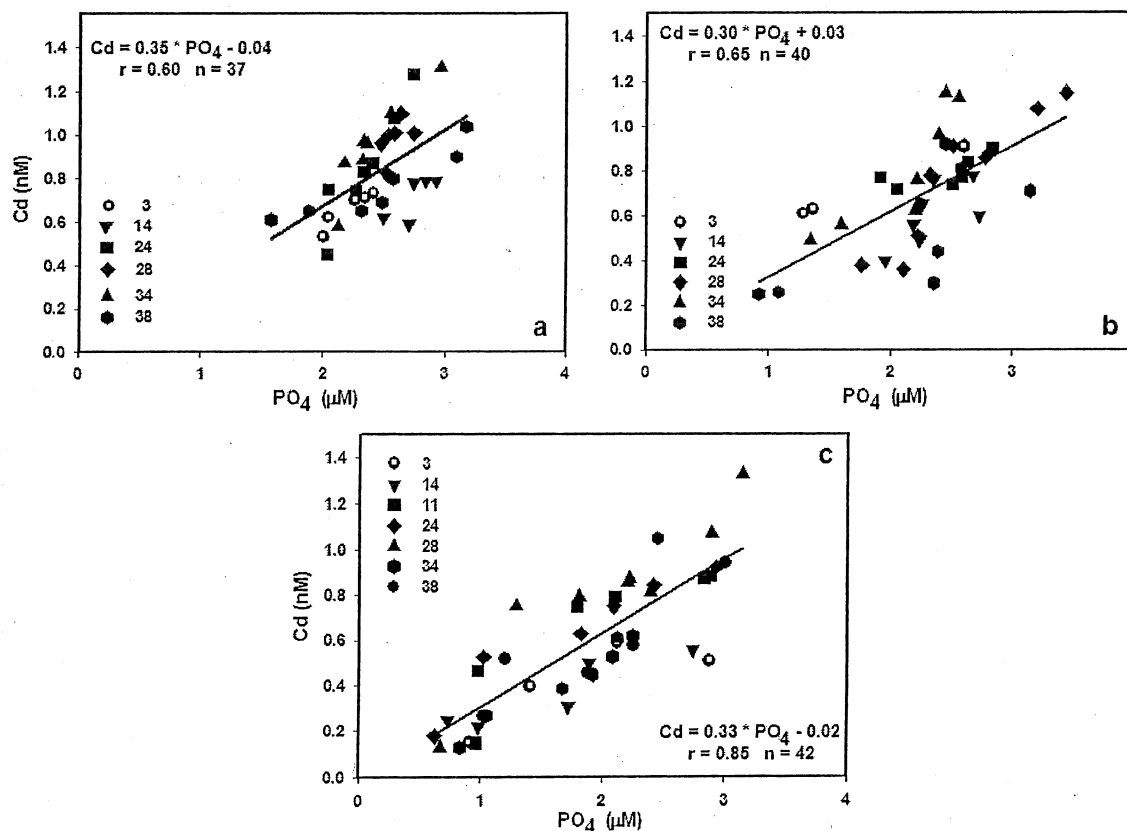


Figura 32. Relación Cd/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> de a) invierno del 2002; b) primavera 2003; c) verano 2004. Las líneas representan la ecuación de regresión.

Considerando los tres períodos de muestreo, la razón Cd/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> de la RGI (Figura 33), fue ligeramente menor a la reportada previamente para el resto del GC (Delgadillo-Hinojosa 2000). Sin embargo, fue consistente con los resultados reportados para el OP nororiental (0.27 – 0.36 nmol μmol<sup>-1</sup>; de Baar et al., 1994; Tabla 5). Por lo que se sugiere que dentro de la RGI, ambos elementos presentan una conducta biogeoquímica similar a la que tienen en el OP. Por una parte, en la superficie ocurre la captación de ambos elementos por el fitoplancton a través del proceso de la fotosíntesis y, en las agua profundas se libera Cd y PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> por la remineralización de la materia orgánica que viaja hacia

el fondo en el GC. Abe (2001) menciona que la tasa de captación-rem mineralización de estos elementos esta balanceada en escalas de tiempo y espacio, por lo que sugiere que los procesos de regeneración podrían ser el principal factor que regula la correlación de Cd y  $\text{PO}_4^{-3}$  en OP ecuatorial occidental.

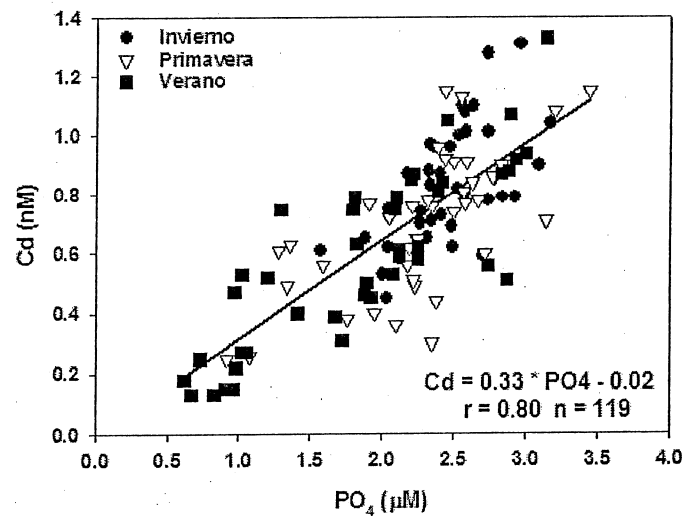


Figura 33. Relación Cd/ $\text{PO}_4^{-3}$ , considerando todos los datos de los tres períodos del año. La línea representa la ecuación de regresión.

Tabla 5. Relación  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{-3}$  ( $\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ ) en los océanos mundiales (tomado de Abe, 2004).

Región	Latitud	Longitud	a*	b*	r	Profundidad	Referencia
Océano Pacífico (NE)	35°N	130°W	0.35	-0.068	0.992	0-4875 m	Bruland (1980)
Océano Pacífico (NE)			0.36	-0.037	-	0.5-1940 m	Knauer and Martin (1981)
Océano Pacífico (NW)	33°56'N	143°23'E	0.33	0.023	0.961	0-1500 m	Matsunaga and Abe (1985)
Trinchera Puseger	48°05'S	164°30'E	0.35	-0.24	0.98	25-4450 m	Frew and Hunter (1992)
Mar Tasman	35°50'S	162°40'E	0.29	-0.05	0.95	0-1793 m	Hunter and Ho (1991)
Océano Atlántico (NE)	48°30'N	20°00'W	0.20	-0.004	0.98	0-2500 m	Danielsson et al. (1985)
Océano Atlántico (NW)	34°06'N	66°07'W	0.25	-0.019	0.995	0-2962 m	Bruland and Franks (1983)
Atlántico-Antártico	57°00'S	49°00'W	0.63	-0.76	0.91	0-4000 m	Nolting et al. (1991)
Pasaje Drake	60°46'S	63°26'W	0.65	-0.85	0.986	0-1850 m	Martin et al. (1990)
Océano Pacífico (SW)	52°50'S	178°05'E	0.58	-0.41	0.879	0-5271 m	Boyle et al. (1976)
Océano Indico (SE)	10°70'S	112°00'E	0.19	0.047	0.954	0-3500 m	Nolting et al. (1989)
Golfo de California**	28°N	111°W	0.37	0.023	0.87	0-1000 m	Delgadillo-Hinojosa et al., (2001)
RGI; Golfo de California	29°N	113°50'W	0.33	-0.02	0.80	0-800 m	Este estudio.

\* a, b;  $\text{Cd} [\text{nM}] = a \cdot \text{PO}_4^{-3} [\mu\text{M}] + b$  (de Baar et al., 1994).

\*\* Único dato no mostrado en la tabla original de Abe (2004).

### 7.5.- Concentración de Cd debida a mezcla y advección.

La distribución vertical de Cd esta fuertemente influenciada por el intenso forzamiento físico que se genera dentro de la RGI, ya que se encontró una fuerte correlación entre la concentración de Cd y  $\emptyset$  ( $r = 0.80$ ; figura 31). Sin embargo, este análisis no nos permite identificar el origen del efecto generado por la intensa mezcla vertical sobre la distribución de Cd dentro de la RGI. Por lo tanto se realizó un ejercicio para identificar el efecto de la mezcla vertical sobre las concentraciones de Cd en la RGI utilizando el modelo de mezcla de las fracciones de las masas de agua, propuesto por Delgadillo-Hinojosa (2000). En este ejercicio se predice la concentración de Cd que se atribuye a la mezcla de las diferentes masas de agua presentes en la RGI. El modelo de mezcla es el siguiente:

$$M(S,T) = x_1 * M_1 + x_2 * M_2 + x_3 * M_3 + x_4 * M_4$$

Donde  $M(S,T)$  = Contenido de Cd producido solo por mezcla y advección.

$M_i$  = contenido de Cd en cada una de las masa de agua.

Donde:  $M_1$  = Contenido de Cd en el AGC

$M_2$  = Contenido de Cd en ASsSt

$M_3$  = Contenido de Cd en ASE

$M_4$  = Contenido de Cd en AIP

$x_i$  = fracción de la masa de agua.

Las proporciones de las masas de agua fueron previamente estimadas para las estaciones ubicadas sobre el Umbral San Esteban por Delgadillo-Hinojosa (2000) y Delgadillo-Hinojosa et al. (2008; Tabla 6). En este análisis solo se considera E-24 debido a que en esta zona fue donde se detectaron las condiciones de mezcla vertical más intensas.

Los resultados de este ejercicio son solo una aproximación, ya que se esta suponiendo que las fracciones de las masas de agua son las mismas en el tiempo. Para el muestreo de marzo se tomaron las proporciones de las masas de agua de invierno y para el muestreo de agosto se consideraron las proporciones de las masas de agua del verano de Delgadillo-Hinojosa (2000).

Tabla 6. Proporciones promedio de las fracciones de las masas de agua reportadas por Delgadillo-Hinojosa (2000) y Delgadillo-Hinojosa et al. (2008), para la estación representativa de la zona de las islas.

Período	Profundidad (m)	AGC (%)	AsSsT (%)	ASE (%)	AIP (%)
Invierno	50	41 ± 1	59 ± 1	-	-
	400	10	60	-	30
Primavera	50	41 ± 1	59 ± 1	-	-
	400	10	60	-	30
Verano	50	52 ± 1	33 ± 10	15 ± 9	-
	400	10	60	-	30

La concentración de Cd en cada una de las masas de agua se muestra en la tabla 7. El Contenido de Cd en el AGC se determinó integrando la capa superficial (100 m) de la E-3, debido a que en la región norte del GC se forma esta masa de agua y viaja hacia el sur (Lavín, et al. 1995; López, 1997; Lavín, et al. 1997), por lo que la señal en la E-3 corresponde únicamente al AGC. La concentración de Cd en el ASsSt, este se tomó de Delgadillo-Hinojosa et al. (2008), quienes calcularon un promedio integrado entre los 250 y 300 m de profundidad en el GC, profundidad donde se encuentra el núcleo de esta masa de agua. La concentración de Cd en el ASE, fue tomada de lo reportado por Delgadillo-Hinojosa (2000), solo fue considerada para el período de verano, ya

que solamente se ha reportado la concentración de Cd en esta masa de agua durante este periodo. En este estudio, el contenido de Cd en el AIP se obtuvo haciendo un promedio integrado entre los 500 y 1000 m, entre las estaciones E24 - E38.

Tabla 7. Contenido de Cd en cada una de las masas de agua utilizadas en el modelo de mezcla.

Período	AGC	ASsSt	ASE	AIP
Invierno	$0.61 \pm 0.06$	$0.83 \pm 0.10^*$	-	$1.05 \pm 0.02$
Primavera	$0.63 \pm 0.07$	$0.83 \pm 0.10^*$	-	$1.05 \pm 0.02$
Verano	$0.42 \pm 0.14$	$0.83 \pm 0.10^*$	$0.21^*$	$1.05 \pm 0.02$

\* Datos obtenidos de Delgadillo-Hinojosa (2000) y Delgadillo-Hinojosa et al. (2008)

La concentración predicha de Cd a los 50 y 400 m se muestran en la tabla 8. Estos valores fueron ligeramente más altos en los primeros 50 m, mientras que a los 400 m se presentaron ligeramente más bajos. Al igual que los valores medidos, los predichos presentaron la tendencia de disminuir en el verano. De esta manera, al realizar una regresión lineal entre las concentraciones predichas y las medidas (Figura 34), se obtuvo que el 92% de la variación de la concentración de Cd en la E-24 puede ser explicada por un mecanismo físico, como lo es la mezcla y advección. Lo anterior es consistente con lo mencionado por Delgadillo-Hinojosa (2000), quien reportó que el 87% de la variabilidad de la distribución espacial de Cd en el GC se puede deber a procesos de mezcla y advección.

Tabla 8. Comparación entre la concentración predicha por el modelo de las fracciones de mezcla y la concentración medida en el umbral San Esteban en dos diferentes profundidades.

	Concentración predicha por el modelo de mezcla (nM)			Concentración medida en este estudio (nM)		
	Invierno	Primavera	Verano	Invierno	Primavera	Verano
50 m	0.74	0.75	0.52	0.71	0.73	0.47
400 m	0.87	0.88	0.85	1.02	0.90	0.86

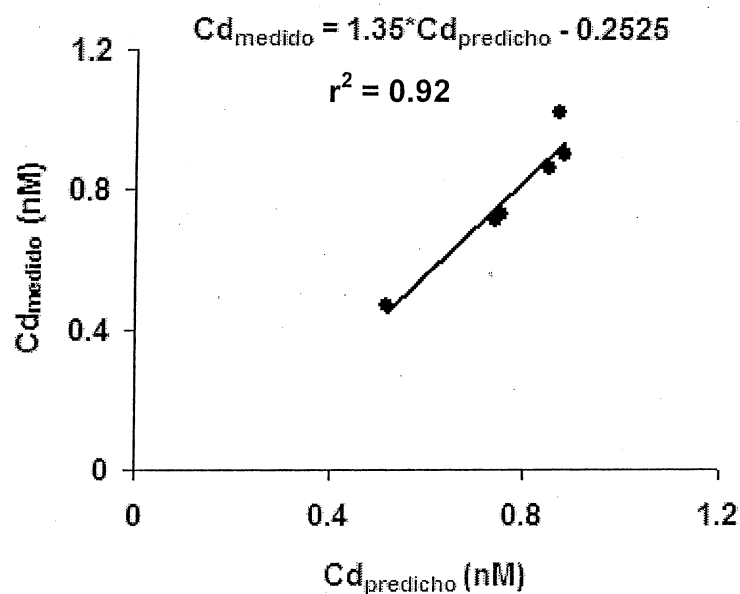


Figura 34. Relación entre la concentración de  $Cd_{medido}$  y  $Cd_{predicho}$  por el modelo de las fracciones de mezcla para la E-24, en los primeros 50 m y a los 400 m.

### 7.6.- Remoción y remineralización de Cd.

Aunque existe una estrecha relación entre el Cd y el  $PO_4^{-3}$  en todos los océanos del mundo (Boyle et al., 1976; Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; Knauer y Martin, 1981, Libes, 1992); la correlación entre Cd y  $PO_4^{-3}$  en la RGI durante invierno y primavera fue ligeramente menor a lo reportado para el OP (Tabla 5;

Figuras 32a y b), pero es consistente con lo reportado en el GC, en invierno de 1997 (Delgadillo-Hinojosa, 2000). Es posible que esta baja correlación se deba a la elevada variabilidad dentro de la capa superficial del transecto central de la RGI, lo que genera un desacople de las tasas de captación-rem mineralización de ambos elementos. Aunque se ha visto que los procesos físicos, como mezcla y advección, dentro de la RGI, controlan en gran medida la distribución de Cd, las altas tasas de productividad primaria, (Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991; Gaxiola-Castro et al., 1995; Zirino et al., 1997) y las altas concentraciones de clorofilas (Cervantes-Duarte, et al. 1993; Macias-Carranza, 1999), sugieren que la captación biológica de Cd puede jugar un papel importante en el control de Cd disuelto en la columna de agua.

De acuerdo a Delgadillo-Hinojosa (2000), a partir de la concentración de Cd obtenida por el modelo de mezcla de las fracciones de las masas de agua, se puede calcular la concentración debida a los procesos biológicos, utilizando la siguiente ecuación:

$$Cd_{\text{biológico}} = Cd_{\text{medido}} - Cd_{(S,T)}$$

Donde:

$Cd_{\text{biológico}}$  = Concentración de Cd debida a procesos biológicos.

$Cd_{\text{medido}}$  = Concentración de Cd medido en este estudio.

$Cd_{(S,T)}$  = Concentración de Cd debida a mezcla y advección.

En este estudio, al igual que en el análisis de las fracciones de mezcla, solo se realizó para el área del umbral San Esteban (E-24) y los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Concentración de Cd debida a procesos de tipo biológico y porcentajes de remoción y remineralización. Un signo negativo de la concentración de Cd significa remoción y uno positivo remineralización.

	Invierno	Primavera	Verano
50 m	- 0.031 nM	-0.014 nM	- 0.21 nM
Porcentaje de remoción*	4%	2%	39%
400 m	0.15 nM	0.02 nM	0.01 nM
Porcentaje de remineralización**	14%	2%	1%

\*Se calculo a partir de  $((Cd_{(S,T)} - Cd_{medido}) / Cd_{(S,T)}) * 100$ ;

\*\* Se calculo a partir de  $(Cd_{biológico} / Cd_{medido}) * 100$ ; Delgadillo-Hinojosa, 2000.

Los resultados de la tabla 9, muestran que las concentraciones de Cd debidas a los procesos de remoción y/o remineralización son muy bajas, en comparación con las obtenidas con el modelo de mezcla. Sin embargo, se observo que dentro de los primeros 50 m, durante los tres períodos del año se observa una remoción biológica de Cd, en la capa donde ocurre la producción primaria (fotosíntesis), proceso por el cual el Cd es removido de las aguas superficiales (Boyle et al., 1976; Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; Knauer y Martin, 1981). En verano, el porcentaje de remoción (39%) fue mayor, sin embargo, se ha reportado que la productividad primaria para este período es menor ( $525 \pm 52 \text{ mg C m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ; Valdéz-Holguín, et al. 1995) en comparación con el invierno ( $3650 \pm 750 \text{ mg C m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ; Gaxiola-Castro et al. 1995). La elevada remoción de Cd en verano, puede deberse a la mayor estratificación de la columna de agua, por lo que el aporte de Cd, por efecto de la mezcla vertical fue menor, generando un agotamiento de este metal por consumo del fitoplancton en aguas superficiales. Además, estos resultados sugieren un elevado reciclamiento de este elemento en la capa superficial. Debido a que se

encontró un valor bajo de  $Cd_{\text{biológico}}$  a los 400 m (1% de remineralización), sugiriendo que el flujo de material particulado de origen biológico hacia el fondo es menor en verano, debido a la estratificación de la columna de agua y a la baja productividad primaria, por lo que es posible que la materia orgánica particulada y el Cd están siendo remineralizados en aguas superficiales. En este sentido, Delgadillo-Hinojosa (2000) calculó que entre el 98 – 99.5 % del carbono fijado se remineraliza en las aguas superficiales del Golfo central y solo alrededor del 0.05 – 2% llega a los sedimentos.

Por otro lado, en invierno y primavera los porcentajes de remoción fueron menores (4% y 2%, respectivamente), estos resultados son consistentes con los reportados para esta zona (< 5%; Delgadillo-Hinojosa, 2000). Sin embargo, en este período se esperarían mayores porcentajes de remoción que en el verano, ya que en este período se ha detectado la mayor productividad primaria (Gaxiola-Castro et al., 1995; Gaxiola-Castro y Alvarez-Borrego, 1986; Lara-Lara y Valdéz-Holguín, 1988). En invierno, el porcentaje de remineralización fue mayor (14%) que en los otros dos períodos. Lo anterior nos sugiere que en invierno, el Cd está siendo añadido a las aguas superficiales como consecuencia de la intensificación de la mezcla vertical y posteriormente captado por el fitoplancton, además al tener una columna de agua bien mezclada (~ 500 m), el flujo de partículas de origen biogénico y su reciclamiento aumenta hacia las aguas profundas, lo anterior podría aumentar el tiempo de residencia del Cd en la columna de agua.

De esta manera es importante destacar que en el área circundante al

Umbral San Esteban, dentro de la RGI, a pesar de ser una zona con elevada actividad biológica (Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991; Gaxiola-Castro et al., 1995; Zirino et al., 1997), esta fuertemente afectada por los procesos físicos (mezcla y advección), los cuales influyen en mayor medida en la concentración y distribución de Cd en la columna de agua. Por lo tanto, es necesario incrementar nuestra base de datos para poder determinar la influencia de los mecanismos físicos sobre la distribución del Cd en toda la RGI.

#### **7.7.- Enriquecimiento superficial de Ni.**

En la RGI el Ni mostró una distribución vertical tipo nutriente, detectándose las concentraciones más bajas en superficie y más altas en el fondo. Esta distribución típica ha sido reportada en la mayoría de los estudios realizados en diversos mares y océanos (Sclater et al., 1976; Bruland, 1980; Bruland and Franks, 1983; Danielsson, et al., 1985; Yeats, 1988; Saager et al., 1992; Mackey, et al., 2002; Norisuye, et al., 2007).

De manera general, las concentraciones superficiales (10 m) de Ni, detectadas en este estudio ( $2.8 \pm 0.6$  en primavera;  $2.9 \pm 0.4$  en verano), fueron ligeramente mayores que las reportadas en el OP nororiental ( $\sim 2.1$  nM; Bruland, 1980). Además, no se presentaron concentraciones superficiales menores a 2.0 nM, lo cual es consistente con lo reportado en otros estudios (Sclater et al., 1976; Bruland et al., 1980; Boyle et al., 1981). En algunas estaciones se presentaron concentraciones similares (3.3 - 3.8 nM) a las reportadas fuera de las costas de California Central ( $\sim 3.8$  nM), zona

caracterizada por eventos de intensas surgencias (Bruland, 1980; Fitzwater et al., 2003). Estos resultados sugieren un enriquecimiento con Ni de las aguas superficiales de la RGI.

En primavera, los perfiles verticales de Ni se presentaron más homogéneos (Figura 22, E-14 y E-24), lo cual es consistente con lo observado en el Cd. Sin embargo, los perfiles promedio de primavera y verano no mostraron diferencias significativas (Figura 24). En la figura 25 podemos observar que en la capa superficial (100 m), tampoco se observaron diferencias estadísticas, entre ambos períodos ( $Ni_{\text{primavera}} = 3.0 \pm 0.5$  y  $Ni_{\text{verano}} = 3.5 \pm 0.6$ ;  $t_{\text{student}} \alpha = 0.05$ ), sugiriendo que la distribución de Ni en la RGI es similar en ambas estaciones del año.

Por otro lado, en la figura 26a y b se observa que las mayores concentraciones superficiales de Ni se presentaron en el norte y centro de la RGI, sugiriendo que existe un mecanismo de enriquecimiento de las aguas superficiales. Por ejemplo, en la E-3 las concentraciones promedio integradas a 100 m de Ni se mantuvieron enriquecidas en ambos períodos del año, incrementándose en verano ( $3.4 \pm 0.4$ , en primavera;  $4.8 \pm 1.4$ , en verano; integrado a los 100 m; Figura 25). Las concentraciones más elevadas en esta estación fueron hasta  $\sim 5.0$  nM, entre los 20 y 75 m. En la E-3 también fueron reportadas concentraciones máximas de Mn y Co disueltos (Díaz-Rodríguez, 2008). En un estudio realizado en el norte del GC, Daesslé et al. (2002) reportaron la concentración de Fe y Mn en los sedimentos y sugirieron que la principal fuente de estos metales hacia la porción centro del GC se debe a la re-

suspensión y re-depositación de los sedimentos estuarinos derivados del Delta del Río Colorado. En este sentido, los resultados de este trabajo sugieren que existe un aporte de Ni (Fig. 26b) proveniente probablemente de la porción norte del GC (Figura 6 a, b, c).

El enriquecimiento con Ni de las aguas superficiales en la porción norte de la RGI puede deberse a la entrada del AGC con alto contenido de Ni, ya que esta masa de agua viaja del norte del GC hacia el sur (Daesslé et al. 2002; Lavín et al. 1995). En la porción centro de la RGI, el enriquecimiento de las aguas superficiales parece estar asociado al aporte de Ni proveniente del ASsSt. En la figura 26a y b, en primavera se observa un levantamiento de las isoclinas de 3.0 y 3.5 nM, en la E-24 y E-28. Mientras que para verano se observa el domo en la E-28, con un levantamiento pronunciado de la isoclinea de 4.5 nM. Esto nos sugiere que el enriquecimiento en estas estaciones posiblemente sea efecto de la mezcla vertical, ya que la formación de los domos en ambos períodos del año son similares con lo reportado para Cd en este estudio (figuras 20b y c). Este resultado fortalece la hipótesis de este trabajo, que sugiere la entrada de ASsSt con alto contenido de Cd y Ni a las aguas superficiales, generando un enriquecimiento superficial en la RGI.

Por otro lado, al igual que con el Cd, se obtuvo el FE del Ni con el propósito de conocer el grado de enriquecimiento en la capa superficial, utilizando también como referencia la concentración de Ni en el ASsSt. Los resultados de la tabla 10 sugieren un mayor enriquecimiento en la E-24 y E-14 de primavera (FE = 87 y 83, respectivamente), lo cual es consistente con el

valor más alto del FE de Cd (93), para este período del año. En verano, a diferencia del Cd (E-11; FE = 32; Tabla 3) la E-3 y la E-11, estuvieron ligeramente más enriquecidas con Ni (FE = 72, en ambas estaciones). Esto indica que en primavera, en la zona del umbral San Esteban, hay un enriquecimiento de Ni en las aguas superficiales, provocado por la mezcla vertical de esta área.

Tabla 10. Factor de Enriquecimiento (FE) de las aguas superficiales (10 m) de la RGI.  $FE = ([Ni]_{sup} / [Ni]_{ASsSt}) \times 100$ . Donde  $[Ni]_{ASsSt} = 4.61 \pm 0.6$  nM, es la concentración promedio de Ni medida a los 200 m de profundidad en la región sur del transecto central de la RGI.  $[Ni]_{sup}$  = concentración superficial (10 m) medida en cada una de las estaciones muestreadas. El FE es una medida referente a la concentración de Cd en el ASsSt, ya que un número cercano a 100, sugiere una mayor similitud con ella.

	Estación							
	3	14	11	24	28	34	38	
<b>Primavera</b>	66	83	-	87	56	43	54	
<b>Verano</b>	72	64	72	66	68	54	51	

#### 7.8.- Contenido de Ni en las aguas profundas.

El contenido de Ni, entre los 500 y 1000 m, en la porción centro y sur de la RGI (E-24 – E38), varió ligeramente en las escalas de tiempo y espacio. La concentración promedio medida a estas profundidades fue de  $5.5 \pm 0.1$  nM (n = 6; Tabla 11). Estos datos indican que el AIP dentro de la RGI no varía su contenido de Ni, lo cual es consistente con lo encontrado también para el Cd. Saager et al. (1992) reportaron concentraciones similares en el Océano Indico (~4.0 – 5.0 nM) a los 500 m de profundidad.

Tabla 11. Contenido de Ni en agua profunda. Los promedios fueron obtenidos integrando la concentración entre los 500 y 800 m.

	Concentración promedio (500-1000 m; nM)	n	Concentración Promedio general para cada estudio (nM)
Primavera 2003	$5.3 \pm 0.4$	3	$5.5 \pm 0.1$
Verano 2004	$5.6 \pm 0.2$	3	

### 7.9.- Razón Ni/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>.

La concentración de Ni en agua de mar esta fuertemente correlacionada con los nutrientes, principalmente PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> y Si(OH)<sub>4</sub> (Sclater et al., 1976; Bruland, 1980; Saager et al., 1992; Mackey, et al., 2002; Norisuye, et al., 2007). En las figuras 35a y b se muestra la relación Ni/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> calculado para la RGI. En primavera, la razón Ni/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> fue de  $1.10 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$  ( $r = 0.70$ ), mientras que en verano fue de  $1.02 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$  ( $r = 0.80$ ). Estos valores son ligeramente menores que los reportados previamente en OP (Tabla 12).

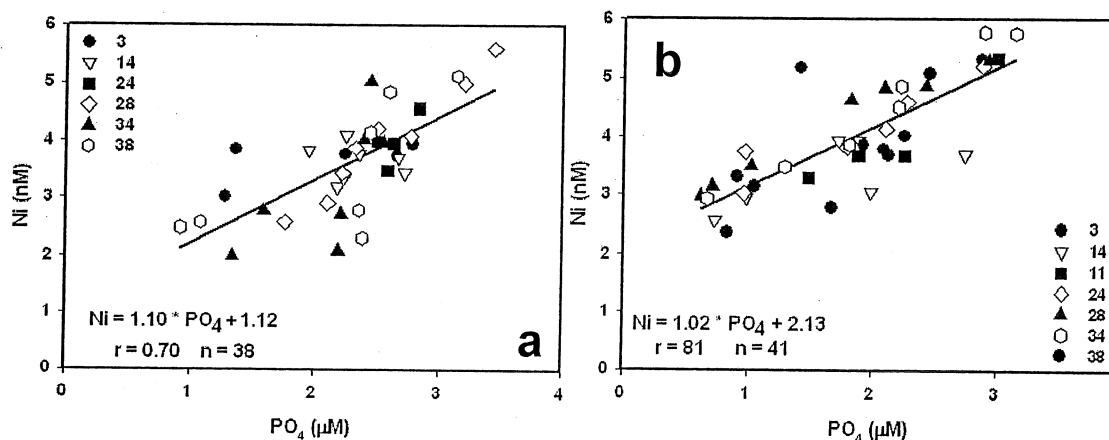


Figura 35. Relación Ni/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> en a) primavera 2003 y b) verano 2004. Las líneas representan la ecuación de regresión.

Tabla 12. Relación entre Ni y  $\text{PO}_4^{-3}$  en el océano Pacífico.

Región	a*	b*	r	Profundidad (m)	Referencia
OP Occidental-Ecuatorial	1.5-2.1	-	0.85-0.95	0-3000	Mackey et al. (2002)
Mar Sulu (Océano Pacífico NW)	2.8-3.5	-	-	1000-4000	Norisuye et al. (2007)
OP Norte	2.2-2.6	2.2-2.8	0.87-0.89	-	Bruland (1980)
Océano Pacífico (NW)	1.08	3.3	0.94	0-4187	Sclater et al. (1976)
Este estudio	1.02-1.10	1.12-2.13	0.70-0.81	0-800	Domínguez-Rosas (2008)

$$* a, b; \text{Ni [nM]} = a \cdot \text{PO}_4^{-3} [\mu\text{M}] + b$$

Varios autores han sugerido que el Ni puede presentar una correlación combinada con los  $\text{PO}_4^{-3}$  y  $\text{Si(OH)}_4$ , presentando una mayor correlación entre el Ni y el  $\text{PO}_4^{-3}$  en aguas superficiales y una buena correlación del Ni con los  $\text{Si(OH)}_4$  en aguas profundas (Sclater et al., 1976; Bruland, 1980; Danielsson, 1980; Saager et al., 1992). Bruland (1980), indicó que los  $\text{PO}_4^{-3}$  alcanzan su máxima concentración en aguas poco profundas y disminuyen con la profundidad, y el Ni continua incrementándose hasta alcanzar el máximo a mayor profundidad.

Otro factor que puede estar afectando la razón  $\text{Ni/PO}_4^{-3}$ , dentro de la RGI, es la mezcla vertical, en especial en el período de primavera, en donde se presentó una mayor intensidad de la mezcla vertical y una baja correlación (0.70). En este sentido, Norisuye et al. (2007) han dicho que la razón de  $\text{Ni/PO}_4^{-3}$  baja se debe a una combinación de mezcla vertical y aislamiento del agua profunda del mar de Sulu del agua de Pacífico nor-occidental.

### 7.10.- Razón Ni/Si(OH)<sub>4</sub>.

Diversos autores han mostrado una fuerte correlación de Ni con los Si(OH)<sub>4</sub>, sugiriendo que este metal está siendo incorporado, además de en el tejido orgánico, en exoestructuras constituidas de carbonato de calcio y conchas de ópalo del fitoplancton (Sclater et al., 1976; Bruland, 1980; Danielsson, et al., 1985; Jickells and Burton, 1988; Norisuye, et al., 2007). En este estudio, la razón Ni/Si(OH)<sub>4</sub> de primavera fue de 0.03 nmol μmol<sup>-1</sup> (r = 0.70; Figura 36a), mientras que en verano fue de 0.04 nmol μmol<sup>-1</sup> (r = 0.81; Figura 36b). Estos valores de la razón Ni/Si(OH)<sub>4</sub> de la RGI son consistentes con los reportados para el OP (Sclater, et al. 1976; Bruland, 1980; Tabla 13), indicando que estos elementos se comportan de manera similar tanto en el OP como en la RGI.

El Ni en la RGI, puede estar fuertemente asociado a tejido biogénico refractario, es decir, a las tecas de sílice de las diatomeas. Gaxiola-Castro et al. (2002) reportaron que las diatomeas fueron el grupo más abundante de fitoplancton en la RGI, con una contribución del 60% al 90%. Aquí podemos especular que el Ni llega a las aguas profundas y a los sedimentos de la RGI incorporado en las tecas de las diatomeas, por lo que su tasa de reciclamiento en las capas superficiales tendería a disminuir en esta región.

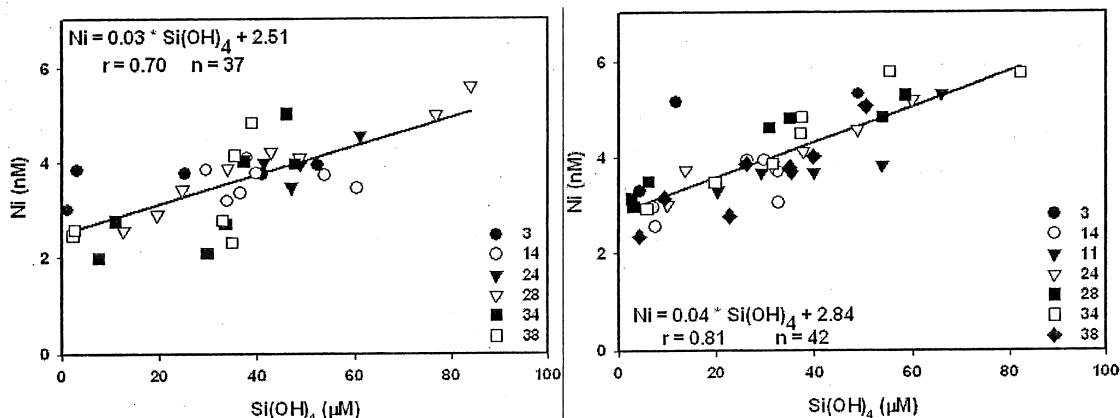


Figura 36. Relación Ni/Si(OH)<sub>4</sub> de a) primavera 2003 y b) verano 2004. Las líneas representan la ecuación de regresión.

Tabla 13. Relación entre Ni y Si(OH)<sub>4</sub> en el océano Índico y Pacífico.

Región	a*	b*	r	Profundidad (m)	Referencia
Océano Índico	0.05	2.47	0.92	0-4000	Saager, et al. (1992)
Océano Pacífico (NW)	0.03	3.30	0.94	0-4187	Sclater et al. (1976)
Océano Pacífico (NW)	0.03	2.74	0.99	0-4875	Bruland (1980)
Este estudio	0.03-0.04	2.51-2.84	0.70-0.81	0-800	Domínguez-Rosas (2008)

\* a, b; Ni [nM] = a\*Si(OH)<sub>4</sub> [µM] + b

El análisis de las razones Ni/PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> y Ni/SiO<sub>4</sub>, muestra que el 70% y el 80% (primavera y verano, respectivamente) de la variabilidad de Ni puede ser explicada por el involucramiento de este elemento en los procesos de captación y regeneración de los nutrientes PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> y Si(OH)<sub>4</sub>.

### 7.11.- Razón Ni/Cd.

Para tener un mejor entendimiento de la biogeoquímica de Cd y Ni en la región de las Grandes Islas se estimó la razón Ni/Cd. Esta relación ha sido poco estudiada en los océanos (Mackey et al. 2002); sin embargo, es un buen argumento para explicar como se movilizan ambos elementos dentro de la columna de agua.

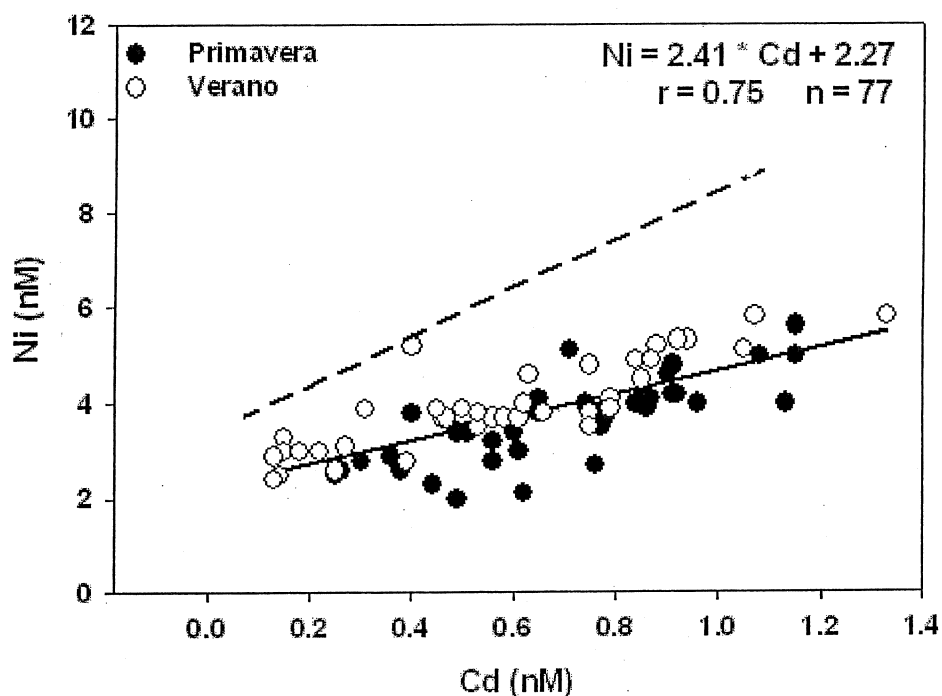


Figura 37. Relación Ni/Cd en la RGI. La línea continua representa la ecuación de regresión de ambos períodos del año obtenida en este estudio ( $Ni = 2.41 * Cd + 2.27$ ;  $r = 0.75$ ;  $n = 77$ ). La línea punteada representa la ecuación de regresión ( $Ni = 5.06 * Cd + 3.38$ ;  $r = 0.94$ ;  $n = 21$ ) de los datos obtenidos para el OP norte (Bruland, 1980).

En este estudio la razón Ni/Cd para ambos períodos del año fue de 2.41 nM/nM (Figura 37) y este valor es más bajo que los obtenidos con datos del Océano Pacífico (Tabla 14; Bruland, 1980; Mackey et al. 2002). Lo anterior nos

indica que ambos elementos están siendo movilizados de forma diferente dentro de la columna de agua de la RGI. La baja razón Ni/Cd, nos sugiere que hay un mayor enriquecimiento con Cd en aguas superficiales con respecto a las concentraciones de Ni en la RGI. Esto puede deberse principalmente por dos razones i) el Cd al estar incorporado al tejido blando de la materia orgánica es remineralizado en aguas subsuperficiales y por efecto de la mezcla vertical es llevado nuevamente a la superficie aumentando de esta manera su tasa de reciclamiento y probablemente su tiempo de residencia. ii) el Ni al ser un metal fuertemente asociado al sílice es incorporado en las tecas de las diatomeas y esta siendo llevado a los sedimentos y/o remineralizado a mayor profundidad limitando, de esta manera, su concentración en la superficie. Ya que se ha reportado que las máximas concentraciones de Ni en OP se encuentran entre los 2400 y 3000 m coincidiendo con el máximo de sílice (Sclater et al., 1976; Bruland 1980). Así mismo, Álvarez-Borrego et al. (1978), mencionan que en el GC se pierden grandes cantidades de silicato de la columna de agua a los sedimentos, debido a la depositación de exoesqueletos de diatomeas y radiolarios. Además la acumulación de silicato biogénico en los sedimentos de la parte central del GC se lleva a cabo a una velocidad de  $\sim 10^{13}$  g / año. Por lo que el Ni, al ser un elemento con una conducta biogeoquímica similar a la del sílice puede estar siendo depositado en los sedimentos de igual manera que los silicatos.

Tabla 14. Relación entre Ni y Cd en el océano.

Región	a*	b*	r	Profundidad (m)	Referencia
Mar Sulu	6.25	2.63	0.70	100-4000	Norisuye et al. (2007)
Océano Indico (NW)	4.90	2.65	0.65	0-4000	Saager et al. (1992)
Océano Pacífico (NW)	5.06	3.38	0.94	0~1000	Bruland (1980)
Océano Pacífico (SW)	6.81	2.28	0.94	----	Mackey et al. (2002)
Este estudio	2.41	2.27	0.75	0-800	Domínguez-Rosas (2008)

\* a, b; Ni [nM] = aCd [nM] + b

Finalmente, a pesar de que existen diferencias biológicas entre el Cd y Ni en el proceso de captación y remineralización, ambos elementos están siendo afectados por procesos físicos, como la mezcla vertical y la advección.

## 8. CONCLUSIONES.

La distribución vertical de Cd en la RGI presentó una variación temporal con concentraciones altas en invierno y bajas en verano. Los perfiles verticales de Cd de invierno fueron más homogéneos que los de verano. En primavera las concentraciones superficiales de Cd fueron ligeramente menores que las de invierno y mayores que las de verano, por lo que este periodo se considera un periodo de transición.

En general, las concentraciones superficiales de Cd en la RGI fueron mayores que las reportadas para el resto del Golfo de California y para el Océano Pacífico. Esto indica la existencia de un enriquecimiento que diferencia a la Región de las Grandes Islas del resto del Golfo de California y del Océano Pacífico. La zona del umbral San Esteban presentó el mayor enriquecimiento superficial de Cd.

El contenido de Cd en la masa de agua correspondiente al AIP fue de  $1.05 \pm 0.04$  nM y no varió temporal y espacialmente, sugiriendo que el contenido de Cd en esta masa de agua profunda es similar al contenido de Cd de esta masa de agua en el resto del Golfo de California y del Océano Pacífico adyacente.

La razón  $\text{Cd}/\text{PO}_4^{3-}$ , se encuentra dentro del intervalo reportado para el Pacífico Nororiental ( $0.27 - 0.36$  nM/ $\mu\text{M}$ ), indicando que en la RGI, ambos elementos se

comportan de manera similar que en el Océano Pacífico Nororiental.

La distribución vertical de Cd presentó una fuerte correlación con el parámetro de estratificación ( $r = 0.80$ ), lo que sugiere que la distribución vertical de Cd esta fuertemente influenciada por procesos físicos como la mezcla y la advección.

La aplicación del modelo de las fracciones de mezcla de las masas de agua indico que el 92% de la variación de la concentración de Cd en el umbral San Esteban pudo ser explicada por procesos físicos, como la mezcla y advección.

En ambos períodos del año, en el norte y centro de la RGI se presentó un enriquecimiento de Ni en aguas superficiales siendo mayor en el umbral San Esteban.

La distribución vertical de Ni no presentó una variación temporal importante, sin embargo, las concentraciones superficiales fueron ligeramente más elevadas que las reportadas para el OP.

Al igual que el Cd, el contenido de Ni de la masa de agua profunda (AIP), no varió temporal y espacialmente, sugiriendo que la concentración de Ni en la masa de agua profunda se mantiene relativamente constante en el tiempo.

La distribución vertical de Ni no se correlacionó con el parámetro de

estratificación, sugiriendo que la mezcla vertical no es suficiente para explicar la variabilidad del Ni en la región de las Grandes Islas.

Las razones  $\text{Ni}/\text{PO}_4^{-3}$  y  $\text{Ni}/\text{Si}(\text{OH})_4$  muestran que del 70 al 80% de la variabilidad de la concentración de Ni en la RGI puede ser explicada por el involucramiento de este elemento en los procesos de captación y regeneración de los nutrientes  $\text{PO}_4^{-3}$  y  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

Finalmente se concluye, que la distribución de ambos elementos en la RGI provee evidencia de la entrada de agua subsuperficial subtropical rica en Cd y Ni a la capa superficial provocado por la mezcla vertical, lo cual genera un enriquecimiento en la superficie en esta región.

## 9.- Referencias.

- Abe, K., 2001. Cd in the western equatorial Pacific. *Marine Chemistry*. 74: 97–211.
- Abe, K., 2004. Cadmium distribution in the Western Pacific. *EN Global Environmental Change in the Ocean and on Land*. M. Shiyomi et al. Editores. pp. 189-203.
- Abe, K., 2005. Apparent biological fractionation between Cd and PO<sub>4</sub> in the surface waters of the equatorial Pacific Ocean. *Marine Chemistry*. 96:347-358.
- Álvarez Borrego, S. e Hidalgo González, R.M., 2001. Chlorophyll profiles and the water column physical structure in the Gulf of California. *Oceanologica Acta*, 24(1):19-28.
- Álvarez-Borrego, S., 2000. Physical Oceanography. In: Case, T.J., Cody, M.L., Ezcurra, E. (Eds.), *Island Biogeography in the Sea of Cortez*. Oxford University Press, New York.
- 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, S., Rivera-Alberto J., Gaxiola-Castro G., Acosta-Ruiz M., Schwartzlose R. A. 1978. Nutrientes en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*. 5 (2): 53-71.
- Argote, M.L., Amador, A., Lavin, M.F., Hunter, J.R., 1995. Tidal dissipation and stratification in the Gulf of California. *Journal Geophysical Research*. 100: 16103–16118.
- Arreola Anabel C., 1999. Biodisponibilidad de materiales y su relación con la talla del mejillón *Modiolus* sp., en las costas de Baja California. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Marinas. Ensenada.
- Badan-Dangon, A., Koblinsky, C. J. and Baumgartner, T., 1985. Spring and summer in the Gulf of California: observations of surface thermal patterns. *Oceanologica Acta*. 8: 13–22.
- Badan-Dnagón, A., M. C. Hendershott y M. F. Lavin, 1991. Underway Doppler

- current profiles in the Gulf of California. *Transactions of the American Geophysical Union* 72: 209-218
- Berón-Vera, J and Ripa, P., 2000. Three-dimensional aspects of the seasonal heat balance in the Gulf of California. *Journal Geophysical Research*. 105: 11441-11457
- Boyle, E. A., Sclater, F.R., Edmond, J.M., 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature* 263: 42-44.
- Boyle, E. A., S.S. Husted y S. P. Jones, 1981. On the distribution of copper, nickel and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific oceans. *Journal of Geophysical Research*. 86: 8048-8066
- Bray, N., 1988a. Thermohaline circulation in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research* 93(C5): 4993-5020.
- Bray, N., Robles J. M., 1991. Physical oceanography of the Gulf of California. In: Dauphin, J.P., Simoneit, B.R. Eds. , *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. AAPG Memoir, 47: 511-553.
- Bruland, K.W., 1980. Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary. Science. Letters*. 47: 176-198.
- Bruland, K.W., 1983. Trace elements in seawater. In: Riley, J.P., Z. Chester, R. Eds., *Chemical Oceanography*, Academic Press, New York. 8:157-220.
- Bruland, K.W., Knauer, G.A., Martin, J.H., 1978. Cadmium in northeast Pacific waters. *Limnology Oceanography*. 23:618-625.
- 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. *Analytica Chimica Acta*. 105: 233-245.
- Bruland, K. W. and R. P. Franks, 1983. Manganese, nickel, copper, zinc and cadmium in the western north Atlantic. p. 395-414. In *Trace Metals in Sea Water*, eds. by C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg, Plenum, New York, NY.
- Bruland, K. W., K. J. Orians y J. P. Cowen, 1994. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58(15): 3171-3182
- Castro, R., Mascarenhas A., Durazo, R., Collins, C., 2000. Seasonal variation of

- the temperature and salinity at the entrance to the Gulf of California, México. *Ciencias Marinas* 26 (4): 561-583.
- Cervantes-Duarte R, Garcia S, Hernandez Trujillo S., 1993. Upwelling conditions associated to the distribution of zooplankton in San Hipolito, BCS. *Ciencias Marinas*. 19(1): 117-35.
- Chen Hung-Yu, Fang Tien-His, Wen Liang-Saw. 2005. A preliminary study of the distributions of Cd in the South China Sea. *Continental Shelf Research*. 25: 297-310.
- Daesslé L. W., Ramos S. E., Carriquiry J. D., Camacho-Ibar V. F. 2002. Clay dispersal and the geochemistry of manganese in the Northern Gulf of California. *Continental Shelf Research*. 22: 1311-1323.
- Danielsson, L., 1980. Cadmium, cobalt, copper, iron, lead, nickel and zinc in the Indian Ocean. *Marine Chemistry*. 8: 199-215.
- Danielsson, L.G., Magnusson, B., Westerlund, S., 1985. Cadmium, copper, iron, nickel and zinc in the northeast Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*. 17: 23-41.
- De Baar, H.J.W., Saager, P.M., Nolting, R.F., van der Meer, J., 1994. Cadmium vs. phosphate in the world ocean. *Marine Chemistry* 46: 261-281.
- Delgadillo-Hinojosa, F., 2000. Biogeoquímica del cadmio y manganeso en el Golfo de California. PhD Thesis. Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, México. 181 pp.
- 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: 109-122
- Delgadillo-Hinojosa F., J. A. Segovia-Zavala, J. M. Hernández-Ayón, M. A. Huerta-Díaz. 2008. Enriquecimiento invernal de Cd del agua superficial del Golfo de California. Número especial del XIV Congreso Nacional de Oceanografía. L. Silva (Ed.) Universidad de Colima. México. (En prensa).
- Douglas, M.W., Maddox, R.A., Howard, K. And Reyes, S., 1993. The Mexican monsoon. *J. Climate*, 6:1665-1677.
- Emilsson, I., and M. A. Alatorre. 1997. Evidencias de un remolino ciclónico de mesoescala en la parte sur del Golfo de California. In M. F. Lavín (Editor) *Contribuciones a la Oceanografía Física en México*. Monografía No. 3, Unión Geofísica Mexicana, 173-182.

- Frew, R., and K. A. Hunter. 1992. Influence of Southern Ocean waters on the cadmium-phosphate properties of the global ocean. *Nature* 360: 144–146.
- Gaxiola-Castro, G. y S. Álvarez-Borrego. 1986. Productividad Primaria del Pacífico Mexicano. *Ciencias Marinas*. 12:26-33.
- Gaxiola-Castro, G. J. Garcia-Cordova, J. E. Valdez-Holguin, 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
- Geffard A., Geffard O., Edouard H., Jean-Claude A. (2002). Relationships between metal bioaccumulation and metallothionein levels in larvae of *Mytilus galloprovincialis* exposed to contaminated estuarine sediment elutriate. *Marine Ecology Progress Series*. 233:131-142.
- Hernandez-Ayón, J. M., Zirino-Weiss A., Delgadillo-Hinojosa F. y Galindo-Bect S. 2007. Carbono inorgánico disuelto en el Golfo de California en condiciones de verano. En: Benigno Hernández de la Torre y Gilberto Gaxiola Castro (compiladores). *Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México*. SEMARNAT. INE. CICESE. México. 45-57
- 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 pCO<sub>2</sub> superficial. *Ciencias Marinas*. 23(3): 317-327.
- Hidalgo-Gonzalez, R. M., Alvarez-Borrego, S. 200. Chlorophyll profiles and the water column structure in the Gulf of California. *Oceanologica Acta*, 24: 19-28.
- Hunter, K. and F. Ho. 1991. Phosphorus-cadmium cycling in the northeast Tasman Sea, 35-40°S. *Marine Chemistry* 33:279-298.
- Knauer, G. A. y J. H. Martin, 1981. Phosphorus-cadmium cycling in northeast Pacific waters. *Journal of Marine Research*. 39: 65-76
- Kremling, K. 1983a. Determination of trace metals. In: Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K. Eds., *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Weinheim, 419pp.
- Kremling, K., Pohl, C. 1989. Studies on the spatial and seasonal variability of dissolved cadmium, copper and nickel in northeast Atlantic surface waters. *Marine Chemistry* 27: 43–60.

- Landing, W. M. & 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
- Lara-Lara J. R. y E. Valdéz-Olguin, 1988. Biomasa y productividad primaria del Golfo de California por fracción de tamaños durante primavera de 1984. *Ciencias Marinas*. 14(1): 1-14.
- Lavín, M. F. and Organista. 1988. Surface heat flux in the northern Gulf of California *Journal Geophysical Research*. 93(C11): 14033-14038.
- 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.
- Libes, S.M. 1992. *An Introduction To Marine Biogeochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. New York: 734pp
- Long, A.D., Mullaney, S.L., Reid, L.A., Fry, J.D., Langley, C.H., Mackay, T.F.C. (1995). High resolution mapping of genetic factors affecting abdominal bristle number in *Drosophila melanogaster*. *Genetics*. 139(3): 1273-1291.
- López, M., 1997. A numerical simulation of water mass formation in the northern Gulf of California during winter. *Continental Shelf Research*. 17(13): 1581-1607.
- Loscher, B.M., de Jong, J.T.M., de Baar, H.J.W. 1998. The distribution and preferential biological uptake of cadmium at 68W in the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 62: 259-286.
- Macías-Carranza, V. A., 1999. Pigmentos fitoplanctonicos por HPLC en el Golfo de California: período verano-invierno 1996-1997. Tesis de Maestría en Ciencias en Oceanografía Costera. Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, México. 75 pp.
- Mackey, D. J., O'Sullivan, J. E., Watson, R. J. 2002. Iron in the western Pacific: a riverine or hydrothermal source for iron in the Equatorial Undercurrent. *Deep-Sea Research I*. 49: 877-893.
- Marinone S. G., and Lavín M. F. (2003). Residual flow and mixing in the large islands region of central Gulf of California. En: O. U. Velasco Fuentes et al. (editores), *Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics*. 213-

236.

- Martin, J. M. and A. J. Thomas. 1994. The global insignificance of telluric input of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni and Zn) to ocean Margins. *Marine Chemistry*. 46: 165-178.
- Martínez-Díaz-de-León A., I. Pacheco-Ruíz, F. Delgadillo-Hinojosa, J. A. Zertuche- González, A. Chee-Barregán, R. Blanco-Betancourt, J. M. Guzmán-Calderón, y A. Gálvez-Telles. 2006. Spatial and temporal variability of the sea surface temperature in the Ballenas-Salsipuedes Channel (central Gulf of California). *Journal of Geophysical Research*. 111: 1-7.
- Molina-Cruz, A. 1979. Memorias de Symposium "El Golfo de California": Origen, evolución, aguas, vida marina y recursos. Registro micropaleontológico de las masas de agua en la región central del Golfo de California. Mazatlán, Sinaloa. México. Noviembre 1979.
- Mountouris, A. E. Voutsas and D. Tassios. 2002. Bioconcentration of heavy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability. *Marine Pollution Bulletin*. 44(10): 1136-1141.
- Morel, F. M. M. 1994. Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton. *Nature* 369: 740-742.
- Morley, N. H., J. D. Burton, S. P. C. Tankere y J. M. Martin. 1997. Distribution and behavior of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research II*. 44 (3-4): 675-691
- Nolting, R. F. y H. J. W. de Baar, 1994. Behavior of nickel, copper, zinc and cadmium in the upper 300 m of a transect in the Southern Ocean (57° – 62°S, 49°W). *Marine Chemistry*. 45: 225-242.
- Noriki S., Arashitani Y., Minakawa M., Harada K., Tsunogai S. 1998. Vertical cycling of Cu and Ni in the western North and Equatorial Pacific. *Marine Chemistry*. 29: 211- 218.
- Norisuye, K., M. Ezoë, S. Nakatsuka, S. Umetani, Y. Shorin. 2007. Distribution of bioactive trace metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Cd) in the Sulu Sea and its adjacent seas. *Deep-Sea Research Part II*. 54: 14-37
- Oliveira, L., Antia, N. J., 1986. Nickel ion requirements for autotrophic growth of several marine microalgae with urea serving as nitrogen source. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 43: 2427-2433.

- Paden, C. A., Abbott, M. R. and Winant, C. D. 1991. Tidal and atmospheric forcing of the upper ocean in the Gulf of California. I. Sea Surface temperature variability. *Journal of Geophysical Research*. 96: 18337-18359.
- Pai, S.-C., Fang, T. H., Chen, C.-TA., Jeng, K. L. 1990. A low contamination Chelex-100 technique for shipboard preconcentration of heavy metals in seawater. *Marine Chemistry*. 29: 295–306.
- Palacios-Hernández, E., E. Beier, M. F. Lavín and P. Ripa. 2002. The Effect of the Seasonal Variation of Stratification on the Circulation on the Northern Gulf of California. *Journal Physical Oceanography*. 32: 705–728.
- Price, N. M., and F. M. M. Morel. 1991. Colimitacion of phytoplankton growth by nickel and nitrogen. *Limnology and Oceanography*. 36: 1071-1077.
- 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. *Marine Geology of the Gulf of California: A Symposium of American Association Petroleum Geologists*. 3: 30–58.
- Saager, P. M., de Baar, H. J. W., Howland, R. J. 1992. Cd, Zn, Ni and Cu in the Indian Ocean. *Deep-Sea Research Part A*. 39: 9-35.
- Sakamoto-Arnold, C.M., Hanson Jr., A.K., Huizenga, D., Kester, D.R. 1987. Spatial and temporal variability of cadmium in Gulf Stream warm-core rings and associated waters. *Journal Marine Research*. 45: 201– 230
- Sañudo-Wilhelmy, S. A. y A. R. Flegal, 1991. Trace element distribution in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contribution of natural processes vs. anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*. 33: 371-392.
- Sclater, F.R., Boyle, E.A., and Edmond, J.M. 1976. On the marine geochemistry of nickel. *Earth and Planetary Science Letters*. 31: 119-128.
- Segovia-Zavala, J. A., Delgadillo-Hinojosa, F., Álvarez-Borrego, S., 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuarine, Coastal, and Shelf Sciences* 46: 475–481.
- Simpson, J. and Bowers, D. 1981. Models of stratification and frontal movement on shelf seas. *Deep-Sea Research*. 28: 727-738.

- Simpson, J.H., Souza, A.J., Lavin, M.F. 1994. Tidal mixing in the Gulf of California. In: Beven, K.J., Chatwin, P.C., Millbank, J.H. (Eds.), *Mixing and transport in the environment*. John Wiley and Sons Ltd, London. 169–182.
- Soto-Mardones, L., S. G. Marinone y A. Parés-Sierra. 1999. Time and spatial variability of the sea surface temperature in the Gulf of California. *Ciencias Marinas*. 25(1): 1-30.
- Thomson, A. J., 1982 Proteins containing nickel. *Nature* 298: 602-603.
- Torres-Orozco, E. 1993. Análisis volumétrico de las masas de agua en el Golfo de California. Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, México. 80 pp.
- 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-Delgado, V. 2008. Efecto de la mezcla vertical sobre la distribución de nutrientes inorgánicos en la región de las Grandes Islas del Golfo de California. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Marinas-UABC, Ensenada, México (En prensa).
- Torres-Valdez, S. 2000. Distribución espacial y variabilidad temporal de nutrientes en el Golfo de California. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Marinas-UABC, Ensenada, México. 62 pp.
- Whitfield, M. and D.R. Turner, 1987. *Aquatic Surface Chemistry*. In. Stumm, W. (Ed.). Wiley-Interscience, New York.
- Yeats, P. A., 1998. An isopycnal analysis of cadmium distributions in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*. : 15-23.
- Yeats, P. A. and J. A. Campbell. 1983. Nickel, copper, cadmium and zinc in the northwest Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*. 43–58.
- 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 pCO<sub>2</sub> en el Golfo de California a partir de mediciones continuas de pH e imágenes de satélite. *Ciencias Marinas*. 23: 1-22.