



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

"METANO DISUELTO EN EL SUR DE LA CUENCA DE LAS CALIFORNIAS, FRONTERA MÉXICO-E.U.A. A BAHÍA DE TODOS SANTOS, B. C."

Tesis
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta

KAREL CASTRO MORALES

Ensenada, Baja California, México
Junio de 2005.

“METANO DISUELTO EN EL SUR DE LA CUENCA DE LAS CALIFORNIAS, FRONTERA MEXICO-E.U.A. A BAHÍA DE TODOS SANTOS, B. C.”

Resumen

Los escurrimientos de agua de lluvia, así como de aguas residuales tratadas y no tratadas, aportan grandes cantidades de materia orgánica particulada hacia el océano, la cual, puede ser una fuente importante de producción de gases invernadero en el medio marino, entre ellos metano (CH_4), en aguas costeras. Las aguas costeras se consideran reservorios o fuentes de gases invernadero hacia la atmósfera, principalmente en zonas de surgencia como ocurre en la parte mexicana de la Cuenca de las Californias. En esta zona, el crecimiento poblacional en la costa ha incrementado notablemente en las últimas décadas. Como consecuencia, la descarga de aguas residuales. Además, los escurrimientos de agua de lluvia en esta zona acarrearán hacia el mar, grandes cantidades de material particulado que ha permanecido en las zonas de drenaje natural durante la mayor parte del año.

Se realizaron dos campañas de muestreo, durante un evento de lluvia (Febrero, 2004) y después (Marzo, 2004) de para evaluar la distribución y porcentaje de saturación de CH_4 , así como el flujo de este gas desde la superficie del océano hacia la atmósfera. Se midieron variables hidrográficas (temperatura, salinidad, pH y oxígeno disuelto) para evaluar su relación con la distribución de CH_4 . La cuantificación de metano se realizó empleando el método de equilibrio de fases entre la muestra de agua de mar con un gas inerte (He). El rango de concentración de metano en la zona de estudio se ubicó entre 0.065 y 61.8 nM, en una columna de agua bien oxigenada (7.8 mg/L promedio). La posible fuente del metano presente es biológica *in situ* en microambientes anóxicos o de metano preformado en los efluentes de aguas residuales. El flujo superficial de CH_4 hacia la atmósfera, estimado en la zona fronteriza, es de 474.8 y $78 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 \text{ d}^{-1}$ para el primer y segundo muestreo respectivamente, demostrándose que ocurre un mayor transporte de gas desde el océano superficial hacia la atmósfera durante el periodo de lluvia con una mayor velocidad del viento (9 m/s) y turbulencia sobre la superficie del océano, que en el periodo sin lluvia (7 m/s). Por su parte, en la costa central de la Bahía de Todos Santos se obtuvo un flujo hacia la atmósfera de $35.3 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 \text{ d}^{-1}$. Para la zona de estudio, el CH_4 resultó un buen indicador de sitios puntuales de descarga de aguas residuales (tratadas y no tratadas) y efluentes de aguas pluviales, así como del flujo de esta agua a lo largo de la costa. Lo anterior se observó con mayor detalle en la parte norte y central del área de estudio, donde se identificaron 3 flujos de agua que corresponden al sentido de las corrientes costeras superficiales de la zona de estudio.

"METANO DISUELTO EN EL SUR DE LA CUENCA DE LAS CALIFORNIAS, FRONTERA MEXICO-E.U.A. A BAHÍA DE TODOS SANTOS, B. C."

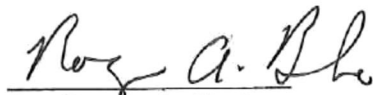
Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Oceanografía Costera

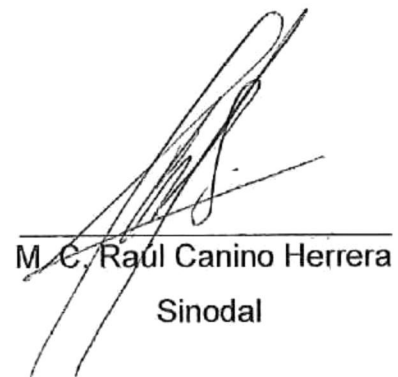
Presenta

Karel Castro Morales

Aprobada por:


Dr. J. Vinicio Macías Zamora
Director de tesis


Dr. Roger A. Burke
Sinodal


M. C. Raul Canino Herrera
Sinodal

Ensenada, Baja California, México

Junio, 2005.

DEDICATORIA

Para el angelito que me cuida siempre desde el cielo, y que me enseñó a ser lo que soy.....gracias mami, siempre estás conmigo.

A Jaime, por ser la luz de mi camino, por tu cariño incondicional y por hacer cada día mejor que el anterior y llenarlos de alegría. Gracias por estar a mi lado.

A mi Tía Eva, por tu incondicional apoyo, consejos y por creer en mi.

A mi nenita Gigi, porque eres la otra parte de mí, sin ti no hubiera llegado hasta donde estoy, muchas gracias por existir y por darle color a mi vida desde el día que nací.

A mis abuelitos, por escucharme y apoyarme siempre a pesar de la distancia.

A mi segunda familia, los Camalich Carpizo, Suegra Anita, Suegro Jaime, Abueli Cuca, cuñadotes Rodrigar y Toñar, tías y tíos, gracias por toda la energía, amor y por aceptarme como un miembro mas de su linda familia.

A mi ratita Tigger.....porque aunque no leerás estas líneas eres parte de esto, por ser fiel, hacerme reír y siempre y por sobre todas las cosas escucharme, darme amor y hacerme compañía, te adoro muñequito de peluche.

A todos mis amigos, por darme siempre unos minutos para escucharme, por estar siempre ahí para hacerme sonreír e inyectarme energías y hacer mas ligero el camino: Anita, Yunuén, Alejandro, Leslie y Beto, Lore, Jose Luis, Vero R., Colega, Vero y Julio, Lizz, Dennise, Norma, Rafa y Mariela, Laura Huerta, Perelló y Laurita, Frías, Jushiro, Nirari, Chava, George, Raciél, J. Villaescusa y Roxana, Arturo, Martha (namaste!), Edgar, Ángel, y los que se me olvidaron por mi mala memoria, también gracias!

A Emma, Camila y Camilita por compartir su alegría y hacerme pasar momentos tan divertidos con su compañía. Mil gracias por todo!

Y a todos los que fueron parte de este proyecto, a las personas clave que siempre son necesarias y sin ellas no se lograrían muchas cosas: Alonso, la oficina de UPS en San Diego por el envío de las "sospechosas botellas", a las secretarias del IIO (Rosita, Maggy, Suemi) y las de la FCM (Angélica, Lore), a los directores y subdirectores de la FCM e IIO por su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Vinicio Macías Zamora, por la dirección realizada a este trabajo, por su amistad y consejos, nunca dejé de preocuparme.....

To Dr. Roger A. Burke, because you were present at anytime and from any part of the World to help me. Thank you for your advices. I do not have enough words to thank your support, to believe in me and to give me the honor of work with you. Thank you very much for being in my road.

Al M. en C. Raúl Canino Herrera, por creer en mi y por el apoyo proporcionado en campo para realizar este trabajo.

A CONACyT por proporcionarme la beca para estudiar el posgrado.

A la 8va. Convocatoria interna de apoyo a proyectos de investigación de la UABC, por proporcionar los fondos para la realización de este proyecto.

A los proyectos "Evaluación de la contaminación fronteriza durante un evento de tormenta", apoyado por la agencia SCCRWP y el proyecto "Contaminación y subproductos de desinfección provenientes de aguas residuales en la zona costera, Tijuana-Ensenada, B.C. Distribución, comportamiento anual y evaluación del estado de salud en algunos organismos bentónicos", apoyado por CONACyT-SEMARNAT, a cargo del M. en C. Raúl Canino H., y a todos los participantes de estos proyectos por la toma de muestras.

A toda la gente de la EPA región 8 en Athens, GA por recibirme calurosamente y dejarme trabajar en sus laboratorios, en especial a la Dra. Russo, fue un honor.

A Heber Castillo y Jason Ellis de Agilent Technologies México y EUA por su apoyo en todo momento en la lucha constante con el aparato.

A Anita por mil y un cosas compartidas, aprendidas, enseñadas, etc. Sobra decirte cuanto te agradezco que hayas estado ahí.....nunca agradezcas...solo en casos necesarios.

A Toño Martínez, por darme parte de su tiempo, por los consejos y por compartir el "sabor" que le pone a la física, sin hacerla complicada.

Al Dr. Camacho por su tiempo e importantes recomendaciones para este trabajo.

A Adán Mejía por su ayuda e interés en mi trabajo. A Eduardo Gil por proporcionarme los datos de viento.

A Eugenio y Marcela por darme su cariño y apoyo incondicional, gracias familia!

A Paula P. Brunius por su ayuda en la complicada oceanografía física

Al Dr. Hirata del CCMC – UNAM por la confianza prestada al proporcionar el estándar de CH₄.

Y por sobre todas las cosas a Jaime C. porque me has enseñado que la actitud y la paciencia son las claves para lograr las metas propuestas. Por ser mi mejor amigo y confiar siempre en mi, este trabajo también es tuyo.

INDICE

	Pag.
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Antecedentes teóricos.....	2
I.1.1 Solubilidad de metano en aguas naturales.....	3
I.1.2 Factores que afectan la solubilidad de gases en aguas naturales.....	4
I.1.3 Origen del metano en la naturaleza.....	6
I.1.4 Fuentes de metano en la naturaleza.....	8
I.1.5 Los escurrimientos después de un período de lluvia como fuentes de CH ₄ hacia el océano.....	10
I.1.6 Presencia de CH ₄ en aguas oxigenadas.....	11
I.1.7 Procesos microbianos de consumo de CH ₄ en la naturaleza.....	13
I.1.8 Antecedentes de la distribución de metano en la naturaleza.....	14
I.2 Cálculo de la concentración de CH ₄ en aguas naturales.....	19
I.3 Equilibrio gaseoso y cálculos del porcentaje de saturación.....	21
I.4 Estimación del flujo de gases a través de la interfase aire-mar.....	22
II. OBJETIVOS	25
II.1 Objetivo general.....	25
II.2 Objetivos particulares.....	25
III. HIPÓTESIS	25
IV. ÁREA DE ESTUDIO	26
IV.1 Características oceanográficas.....	30
V. MÉTODOS	33
V.1 Cruceros oceanográficos.....	33
V.2 Colecta de muestras.....	34
V.3 Extracción de gases disueltos en aguas naturales mediante equilibración de fases.....	34
V.3.1 Extracción de CH ₄ disuelto en agua de mar.....	35
V.4 Preparación de la curva de calibración.....	39
VI. RESULTADOS	40
VI.1 Curva de calibración.....	40
VI.2 Análisis de CH ₄ disuelto en agua de mar.....	42
VI.2.1 Primer crucero, 24 a 29 Febrero, 2004.....	42

	VI.2.2 Segundo cruceo, 2 a 6 Marzo, 2004.....	52
	VI.2.3 Comparación entre primer y segundo cruceos, zona fronteriza.....	84
	VI.2.4 Comparación con resultados bibliográficos.....	87
	VI.3 Propiedades físicas del área de estudio.....	91
VII.	DISCUSIÓN.....	97
VIII.	CONCLUSIÓN.....	111
IX.	LITERATURA CITADA.....	113
X.	ANEXOS.....	119

LISTA DE TABLAS

Tabla	Pag.
I.- Concentraciones empleadas en la curva de calibración y cantidades de cada gas en la mezcla.....	40
II.- Estaciones y profundidades que presentaron un porcentaje de saturación mayor a 100% para el segundo crucero (ANEXO).....	119
III.- Coeficiente de determinación (R^2) obtenido de la correlación lineal de metano vs. Temperatura, oxígeno y salinidad a las profundidades de interés.....	54
IV.- Comparación de resultados bibliográficos previamente reportados de CH_4 disuelto ($\text{nmol CH}_4/\text{L}$ de agua) en zonas cercanas al área de estudio, con los obtenidos en el presente estudio.....	89
V.- Comparación de resultados bibliográficos previamente reportados de flujo superficial de CH_4 ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) hacia la atmósfera, con los obtenidos en el presente estudio.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura	Pag.
1.- Red de muestreo del primer crucero, realizado del 24 al 29 de Febrero del 2004. Del punto a al punto b se indica la ubicación del emisor submarino de la planta de tratamiento binacional (South Bay Ocean Outfall), PB es el sitio de descarga de la planta de tratamiento de Punta Bandera.....	27
2.- Red de muestreo del segundo crucero, 2-5 de Marzo, 2004. Se muestran las zonas norte y sur delimitadas; a y b indican la posición del emisor submarino de la planta de tratamiento Binacional (South Bay Ocean Outfall), (▶) indica el sitio de la boya para monitorear el efluente de este emisor, (◆) sitios donde se localizan las descargas importantes: PB, Planta Punta Bandera; R, Planta Rosarito; S, Planta El Sauzal y GN, descargas de Plantas El Gallo y El Naranja, y (♣) indica la localización de la estación meteorológica de Islas Todos Santos.....	28
3.- Configuración de la instalación de la válvula valco de 10 puertos para análisis de gases. Posición de carga de la muestra.....	39
4.- Curva de calibración para la determinación de metano disuelto en agua de mar.....	41
5.- Distribución superficial de metano disuelto (nM) para el primer crucero (24-29 Febrero, 2004).....	43
6.- Distribución superficial de salinidad para el primer crucero (24-29 Febrero, 2004).....	44
7.- Distribución superficial de temperatura (°C) para el primer crucero (24-29 Febrero, 2004).....	45
8.- Distribución superficial de Oxígeno (mg/L) para el primer crucero (24-29 Febrero, 2004).....	45
9.- Contornos superficiales representando la tasa de saturación (%) de CH ₄ disuelto, con respecto a la concentración en equilibrio atmosférico (2.425 nM), se muestra el emisor submarino (SBOO) de la planta de tratamiento binacional.....	47
10.- Tasa de saturación (%) y flujo de metano (μmol m ⁻² d ⁻¹) en la superficie para las estaciones del primer muestreo. La línea horizontal oscura representa el 100% de saturación, o el equilibrio con la atmósfera.....	47
11.- Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, densidad potencial, metano disuelto y tasa de saturación para la estación a) 5, b) 8 y c) 7, para el primer crucero (Febrero, 2004).....	50

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

12.-	Contornos superficiales para la zona norte del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C), c) Oxígeno (mg/L) y d) Salinidad.....	55
13.-	Contornos superficiales para la zona sur del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C), c) Oxígeno (mg/L) y d) Salinidad.....	56
14.-	Distribución superficial del porcentaje de saturación de CH ₄ con respecto a la concentración en equilibrio con la atmósfera para a) zona norte, se muestra la ubicación del emisor submarino (SBOO) de la planta binacional, planta Punta Banderas y Rosarito y b) zona sur, mostrando planta de El Sauzal, descarga de API y de planta de El Gallo y El Naranja.....	57
15.-	Tasa de saturación (%) y Flujo de CH ₄ hacia la atmósfera (μmol/m ² d) en la superficie para las estaciones del segundo crucero. La línea horizontal oscura representa el 100% de saturación, o el equilibrio con la atmósfera.	58
16.-	Contornos a 5 m de profundidad para la zona norte del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L)...	62
17.-	Contornos a 5 m de profundidad para la zona sur del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L)...	63
18.-	Contornos a 10 m de profundidad para la zona norte del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), el círculo rojo indica la concentración máxima (61 nM) en la estación 4, fuera de la escala para el resto de estaciones y profundidades, b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L).....	65
19.-	Contornos a 10 m de profundidad para la zona sur del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L)...	66
20.-	Contornos a 20 m de profundidad para la zona norte del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L).....	68
21.-	Contornos a 20 m de profundidad para la zona sur del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Oxígeno (mg/L).....	69
22.-	Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y tasa de saturación de CH ₄ para la estación a) 1, b) 3 y c) 4, características del área fronteriza en la zona norte, segundo crucero (Marzo, 2004).....	71

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

23.-	Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y tasa de saturación de CH ₄ para la estación a) 8 características del área fronteriza en la zona norte, b) 10 y c) 11, segundo crucero (Marzo, 2004).....	72
24.-	Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y tasa de saturación de CH ₄ para la estación a) 14, caracterizando la descarga de Punta Banderas, b) 16 y c) 25, segundo crucero (Marzo, 2004).....	74
25.-	Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y tasa de saturación de CH ₄ para la estación a) 32, b) 40 y c) 48, segundo crucero (Marzo, 2004).....	76
26.-	Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y tasa de saturación de CH ₄ para la estación a) 63, b) 65 y c) 71, segundo crucero (Marzo, 2004).....	79
27.-	Localización de seis sitios puntuales con elevada concentración de CH ₄ disuelto en la Parte Mexicana de la Cuenca de las Californias. CL indica la ubicación de la cuenca lechera.....	81
28.-	Distribución de flujos de agua identificados entre 0 y 20 m de profundidad conforme la distribución metano disuelto (para los flujos A, B y C), flujos esperados según el comportamiento de las corrientes superficiales (D y E) y flujo identificado mediante la distribución de Temperatura y Oxígeno disuelto (F) en la Parte Mexicana de la Cuenca de las Californias.....	84
29.-	Comparación de la ubicación geográfica de las estaciones a)1 a 12 que comprenden el primer crucero y b) 1 a 11 para la zona fronteriza del segundo crucero.....	85
30.-	Distribución vertical de temperatura para la línea formada por las estaciones 1 a 5 para a) el primer y b) segundo muestreos. El eje vertical derecho corresponde a la distancia mas corta desde la costa.....	87
31.-	Diagrama TS con spiciness para todas las estaciones del primer crucero (Febrero, 2004), ubicadas dentro de la masa de Agua Subártica (ASA) de la Corriente de California.....	91
32.-	Diagrama TS con spiciness para todas las estaciones del segundo crucero (Marzo, 2004), ubicadas dentro de la masa de Agua Subártica (ASA) de la Corriente de California.....	92

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

- 33.- Análisis de la distribución de estaciones para la zona fronteriza en ambos cruceros, dentro de un diagrama TS, a) primer crucero, estaciones 1 a 12, b) segundo crucero, estaciones 1 a 11..... 93
- 34.- Análisis de las propiedades de la masa de agua muestreada a) sigma- t vs. Spiciness y b) sigma-t vs. CH₄ nM); la línea roja vertical indica el límite de la concentración de CH₄ en equilibrio atmosférico y c) spiciness vs. CH₄(nM), para estaciones y profundidades del segundo crucero. Las líneas punteadas horizontales indican los límites máximo y mínimo de sigma-t correspondientes a la CC..... 94

I.- INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo tiene como principal objetivo cuantificar el metano disuelto en aguas costeras del Pacífico occidental, en la zona conocida como Cuenca de las Californias, parte mexicana, que se ubica en las costas de la frontera México-Estados Unidos hasta Bahía de Todos Santos, B.C., durante e inmediatamente después de un período de lluvia.

El sur de la Cuenca de las Californias es una zona que ha sido objeto de estudio por considerarse una de las áreas del mundo que han sufrido un rápido crecimiento poblacional; en particular en los asentamientos ubicados en la zona costera. Como consecuencia, han incrementado también las actividades industriales, en especial en la zona fronteriza entre las ciudades de Tijuana y San Diego. Lo anterior ha ocasionado, a su vez, un incremento en el volumen de agua residual tratada y no tratada descargada hacia las costas del Océano Pacífico adyacente, aunado a los escurrimientos naturales después de los períodos de lluvia.

En el sur de la Cuenca de las Californias se encuentran tres principales manchas urbanas que son: al norte la ciudad de San Diego, Ca. en EUA con 1.7 millones de habitantes; en la parte mexicana se ubican la ciudad de Tijuana con aproximadamente 1.2 millones de habitantes y la ciudad de Ensenada con 370,730 habitantes (INEGI, 2000).

La cuantificación de metano en aguas naturales es de considerable importancia debido a que, aunque es un constituyente menor en la atmósfera, es un gas invernadero y por lo tanto importante en los ciclos químicos atmosféricos. La concentración de este gas ha incrementado considerablemente en los últimos 250 años, de aproximadamente 700 ppb a más de 1,750 ppb desde 1998 hasta la actualidad (IPCC,2001), esto se debe principalmente al efecto antropogénico como resultado de la agricultura, uso de gas natural, rellenos sanitarios, quema de combustibles fósiles y biomasa vegetal y el crecimiento industrial no controlado.

Además, estudios en las descargas de agua de lluvia son necesarios para la identificación de contaminantes y sus efectos biológicos.

Este estudio, es el primer esfuerzo a nivel nacional para cuantificar el CH₄ disuelto en aguas de la zona costera del norte de Baja California con el efecto de los escurrimientos por lluvia. Esta área puede formar parte de las zonas costeras

mundiales cuya relevancia como fuentes hacia la atmósfera o reservorios de metano ha sido objeto de estudio en los últimos años.

I.1. ANTECEDENTES TEORICOS.

El metano (CH_4) es un gas radiativo que se ubica en la troposfera; participa en el balance de la radiación terrestre y atmosférica. Es considerado como "gas traza", debido a que se presenta en relativamente bajas concentraciones en la atmósfera (2 ppm en promedio mundial) en comparación con los principales gases invernadero (vapor de agua y CO_2). Sin embargo, contribuye con un 15% al efecto invernadero, siendo su tiempo de residencia en la atmósfera aproximadamente de 10 años (Bange *et al.*, 1996; Amoroux *et al.*, 2002; Ludevid, 1998; Massol-Deyá y Fuentes, 2002). Este tiempo, relativamente largo, puede ser suficiente para completar la mezcla entre el metano de la atmósfera terrestre y la marina, considerando que las fuentes de este gas son diferentes para áreas oceánicas y continentales (Lamontagne *et al.*, 1973a). El metano tiene una capacidad de absorción de radiación infrarroja 20 veces mayor por molécula que el CO_2 (Silver y DeFries, 1999; tomado de Martínez y Fernández, 2004), por lo que es mas efectivo como gas invernadero que el bióxido de carbono, sin embargo, el factor de 20 probablemente no se justifica, debido a la rápida degradación de metano en la atmósfera comparada con el CO_2 (Mitsch y Gosselink, 2000).

Los océanos son una fuente modesta de metano hacia la atmósfera, aportando un 2 a 4% de las emisiones naturales (Bange *et al.*, 1996) y su contribución al balance global de este gas es relativamente pequeña en comparación con otras fuentes. Las principales áreas que aportan CH_4 de manera significativa hacia la atmósfera son las áreas costeras y mares marginales, debido a las emisiones de metano de sedimentos de fondo, sin embargo, estas zonas también pueden actuar como reservorios del metano atmosférico.

Por otro lado, cuando los valores de concentración de metano superficial se ajustan al área oceánica se muestra que el océano si proporciona un aporte significativo hacia la atmósfera. La mayoría de las aguas superficiales oceánicas del mundo están ligeramente sobresaturadas con respecto a la concentración de metano atmosférico comportándose como fuente neta de este gas hacia la atmósfera. En estas zonas aparentemente el principal mecanismo de producción de CH_4 está relacionado

con procesos biológicos (Lamontagne *et al.*, 1973a; Owens *et al.*, 1991; Sieburth, 1987; Bates *et al.*, 1996).

Estudios sobre la distribución de metano en aguas oceánicas (Bange *et al.*, 1998; Owens *et al.*, 1991; Lamontagne *et al.*, 1973a; Scranton y Brewer, 1977) han mostrado que en áreas superficiales oligotróficas se presenta una concentración de CH₄ disuelto cercano al equilibrio gaseoso con la atmósfera, y consecuentemente, contribuyen en forma mínima con las emisiones oceánicas totales. Por otro lado, las regiones biológicamente productivas como las zonas de surgencia de aguas ricas en nutrientes, aparentemente son responsables del 75% de las emisiones de metano oceánico hacia la atmósfera (Bange *et al.*, 1998). Este puede ser el caso de la región de la Cuenca de las Californias, ya que es una zona rica en diversidad de plantas y animales marinos. Por su estructura topográfica, dinámica de corrientes y masas de agua, y ubicación geográfica es una zona caracterizada por surgencias de aguas de fondo ricas en nutrientes que favorecen una elevada biomasa de organismos en aguas superficiales (Lynn y Simpson, 1987).

El entendimiento de las fuentes naturales y reservorios de metano es vital para determinar futuros cambios en las concentraciones de metano atmosférico (Sansone y Graham, 2004).

1.1.1 SOLUBILIDAD DE METANO (CH₄) EN AGUAS NATURALES.

En la atmósfera así como en los diferentes ecosistemas acuáticos (océano, ríos, lagos, etc.) se encuentran una gran cantidad de compuestos en solución o en forma particulada. Dentro de los componentes disueltos se encuentran los gases.

En condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés), 0°C y 1 atm, la cantidad de gas que se disuelve en un volumen de agua conocido es igual a la presión parcial que este gas ejerce en la atmósfera.

Los gases que permanecen en la atmósfera pueden disolverse en contacto con el agua, los mejores ejemplos son en los grandes cuerpos de agua (océanos, mares, ríos y lagos), esto es posible debido a que presentan importantes propiedades relativas a su solubilidad como son:

- 1) Los gases son mucho menos solubles a altas temperaturas que a bajas temperaturas. Este hecho es casi general para todos los gases,

- 2) Los gases son menos solubles en agua de mar que en agua dulce. El efecto de la sal es el de reducir la solubilidad de los gases en agua,
- 3) El gas extraído de una muestra de agua que ha sido equilibrada con el aire no tiene la misma composición en porcentaje que la del aire de la que proviene,
- 4) El cambio en la solubilidad debido al cambio en la temperatura es diferente para cada gas, es decir, que presentan diferentes coeficientes de solubilidad. Además de que los gases se caracterizan por presentar alta movilidad y se emplean como buenos trazadores geoquímicos así como indicadores de actividad sísmica y/o volcánica (Capasso e Inguaggiato, 1998; Pilson, 1998).

La mayoría de los gases son relativamente insolubles en el agua, menos de 60 cc por litro de agua a la presión del equilibrio de 1 atm. La solubilidad de los gases varía en el agua, de esta forma tenemos que, dentro del siguiente grupo de gases, el mas soluble es el CH₄ (30 cc/Lt) hasta el He (8.7 cc/Lt), siguiendo la secuencia: CH₄ > O₂ > CO > H₂ > N₂ > Ar > Ne > He (Capasso e Inguaggiato, 1998)

1.1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD DE GASES EN AGUA.

Presión parcial.

La influencia de este factor se puede observar a partir de la Ley de Henry, en donde la solubilidad del gas depende directamente de la presión parcial que este ejerce en el medio. Esta ley establece que: en el equilibrio químico, a temperatura constante, la cantidad de gas que absorbe un volumen conocido de líquido, es proporcional a la presión parcial en atmósferas que el gas ejerce en el medio líquido (Massol-Deyá y Fuentes, 2002; Capasso e Inguaggiato, 1998).

Ley de Henry en función de la fracción molar:

$$P_A = K_H X_A \quad (1)$$

O en función de la concentración del gas en equilibrio con la atmósfera (C_{es}):

$$C_{es} = P_A / K_H \quad (2)$$

K_H es la constante de la ley de Henry para cada gas que se expresa en mol / Lt, P_A es la presión parcial del gas A en la fase de vapor o en la atmósfera, X_A es la fracción molar del gas A en la fase gaseosa o en la fase líquida. K_H está en función de la temperatura y la salinidad de la solución (Stumm y Morgan, 1981; Pilson, 1998), ya que típicamente conforme la temperatura y la salinidad incrementa, la solubilidad del gas disminuye.

Los cambios en la presión parcial atmosférica pueden producir desviaciones aparentes de saturación. Si este cambio es rápido, las aguas superficiales no tendrán suficiente tiempo para equilibrarse con la nueva presión parcial atmosférica, por lo tanto la concentración del gas disuelto no estará en equilibrio con esta nueva presión parcial (Libes, 1992). En el caso de los gases traza, como el metano (CH_4), su presión parcial puede variar considerablemente geográficamente o estacionalmente y pueden ser afectados por la actividad antropogénica o por fuentes locales naturales (Scranton y De Angelis, 2001).

A nivel del mar la presión total de gas en la atmósfera es relativamente constante de aproximadamente 1 atm, esta presión puede variar por acción de fenómenos físicos, como tormentas que disminuyen la presión atmosférica, o por procesos químicos como variaciones estacionales en la actividad de plantas y animales que ocasionan pequeñas fluctuaciones en la presión parcial de bióxido de carbono y oxígeno (Libes, 1992).

Efecto de altitud.

Con un aumento de altitud, a una atmósfera más estratificada, disminuye el valor de la presión parcial del gas. Por consiguiente, la solubilidad expresada en términos de la cantidad de gas disuelto en equilibrio con el aire, disminuye. Cuando se miden las concentraciones de gases disueltos en ambientes acuáticos ubicados a diferentes altitudes es necesario corregir el valor de presión parcial y solubilidad del gas o en la constante de la ley de Henry.

Lamontagne *et al.*, 1975 en un estudio realizado en el Pacífico Ecuatorial, comprobó que la concentración de metano varía con la latitud y entre los cruces de corrientes donde varía la temperatura y la salinidad.

Efecto de temperatura.

Manteniendo la presión parcial de un gas constante, la solubilidad disminuye según la temperatura aumenta. Esta relación inversa nos permite generalizar que el agua fría contiene una mayor cantidad de gas en solución que aguas tibias o calientes. Sin embargo, este comportamiento no es lineal para gases de mayor peso molecular que tienden a ser más solubles que los de bajo peso molecular.

Efecto de salinidad.

La presencia de varios minerales en solución disminuye la solubilidad de un gas, a esto se le conoce como "salting-out effect". Este efecto se cuantifica con la ecuación de Setchenow.

$$\ln (K_S / K_H) = K_m * M \quad (3)$$

Donde K_H es la constante de Henry para agua pura, K_m el coeficiente del efecto de salinidad, M es la molaridad de la solución, el agua de mar tiene aproximadamente una concentración de sales de 0.6 M, y K_S es la constante de Henry para una solución salina de molaridad M .

Esta corrección por el efecto de salinidad ya es importante para soluciones con una salinidad por arriba de la del agua de mar (Capasso e Inguaggiato, 1998). Sin embargo, el efecto de las sales disueltas disminuye la presión de vapor, este efecto se ignora por muchos autores, sin embargo las diferencias en este caso entre salinidades de entre 2 a 35 ppm son significativas y deben considerarse para este parámetro (Wiesenburg y Guinasso, 1979).

I.1.3 ORIGEN DE CH₄ EN LA NATURALEZA.

El metano es predominantemente un producto de la conversión de materia orgánica en diferentes rangos de temperatura. Este gas puede tener diversos **orígenes**, sin embargo, de acuerdo a si se encuentra involucrada la materia orgánica del medio o no presenta dos principales orígenes: biogénico y abiogénico. Observaciones del contenido isotópico de Carbono 13 en distintas fuentes de gas metano, han permitido clasificar los distintos procesos de formación de este gas a en el medio ambiente debido a su amplia variación en señales isotópicas.

A) Origen biogénico se refiere la producción de metano a partir de la descomposición de materia orgánica. El principal proceso de generación natural de metano hacia la atmósfera se considera es la descomposición anaeróbica microbiana de materia orgánica, contribuyendo con cerca de la mitad del flujo global en ambientes anóxicos como los sitios inundados (pantanos, humedales, campos de cultivo de arroz), tractos gastrointestinales de mamíferos rumiantes que utilizan celulosa (como las vacas) e insectos como termitas a partir de la descomposición de madera muerta. Este tipo de proceso ocurre también en lagos, estuarios y cuencas anóxicas restringidas. Otra fuente importante de este gas hacia la atmósfera es la deforestación

(tala y posterior quema de biomasa), quema natural de bosques, y escurrimientos o derrames naturales de fuentes de petróleo (Libes, 1992; Seifert *et al.*, 1999; Clair *et al.*, 2002).

Este origen puede dar lugar a:

1) Metano microbiano o bacterial, debido a la descomposición bacteriana o catálisis bacterial de materia orgánica, que consiste en la descomposición anaerobia de materia orgánica mediante bacterias especializadas llamadas metanogénicas. Este proceso bacteriano se puede llevar a cabo *in situ* en la columna de agua o en la interfase sedimento-agua, en donde el metano es producido y consumido. A este proceso, se le conoce como “*metanogénesis*” y se puede llevar a cabo mediante dos principales *rutas metanogénicas*: la reducción de CO₂ empleando hidrógeno molecular o la fermentación de ácido acético o compuestos metilados (metanol, metilaminas, etc.) en ambientes exclusivamente anóxicos (como la capa superficial de sedimentos ricos en materia orgánica) produciendo principalmente metano (Atkinson *et al.*, 1967; Schoell, 1988).

Las interacciones entre los procesos físicos y las poblaciones microbianas juegan un rol crítico en el control de la producción y consumo de gases bacterianos en ambientes estuarinos y oceánicos, especialmente en cuerpos de agua pobremente ventilados (Johnson *et al.*, 1990).

El metano puede originarse también en el océano como un subproducto del metabolismo microalgal, al existir una relación entre ATP, clorofila a y metano en la columna de agua (Burke *et al.*, 1983; Seifert *et al.*, 1999).

2) Metano termogénico, producto de la degradación térmica de la materia orgánica. Se refiere a un rompimiento termocatalítico de materia orgánica en la columna de sedimentos (degradación térmica) (Burke *et al.*, 1981), dando lugar a un gran espectro de productos saturados o insaturados (Frank *et al.*, 1970). Los gases que se liberan de esta forma se transportan a la columna de agua. De aquí que una de las fuentes naturales de hidrocarburos ligeros son los derrames o escurrimientos de petróleo y reservorios mismos de petróleo, condensados y gas natural (Brooks *et al.*, 1973). Rice y Claypool en 1981 estimaron que cerca del 80% del gas natural comercial tiene un origen termogénico (Schoell, 1988).

La sobresaturación de metano en el océano profundo puede ocurrir como resultado de descargas hidrotermales, liberación de metano disuelto en aguas

intersticiales o filtración a partir de hidratos u otras reservas de gas (Sansone y Graham, 2004).

B) Origen abiogénico. Se refiere a la degradación de materia inorgánica. El CH₄ que emana de los sistemas hidrotermales en la cordillera centro oceánica (CCO) es un ejemplo de los pocos que hay en el ambiente, que presentan este tipo de formación de metano. Debido a esto, el metano abiogénico se considera una forma exótica de este gas y aparentemente es cuantitativamente insignificante en la Tierra.

I.1.4 FUENTES DE CH₄ EN LA NATURALEZA.

Las fuentes de metano hacia la atmósfera o el ambiente marino se pueden clasificar de forma general en natural y antropogénica, de estas se derivan las siguientes:

a) *Producción de metano en sedimentos y procesos físicos de advección y difusión.*

En aguas costeras la probable fuente de metano a la columna de agua es principalmente por transporte lateral o advección de agua rica en metano producido en sedimentos costeros, siendo también la principal fuente de este gas en la zona costera (Owens *et al.*, 1991; Bange *et al.*, 1998). Esto ocurre debido a la formación de burbujas de metano en agua intersticial anóxica, que pueden ser transportadas vertical o lateralmente en la columna de agua. También puede ocurrir la difusión vertical desde sedimentos de mayor profundidad, o bien, la difusión o advección desde ambientes anóxicos locales. De esta forma, los máximos subsuperficiales ubicados en zonas cerca de la costa se pueden deber a aportes de sedimento con baja concentración de oxígeno (Ward, 1992; Cynar y Yayanos, 1992; Sansone y Graham, 2004).

b) *Fuente antropogénica.*

Se sugiere que el incremento en la población humana, es la principal causa del del aumento del metano en la atmósfera (tasa anual de incremento de 1%). Sin embargo, los mecanismos de este incremento son difíciles de entender debido a la dificultad en la cuantificación de variables que participan en los procesos biogeoquímicos que controlan la fuente, características y transporte de metano en el ambiente (Barber *et al.*, 1988).

La principal fuente antropogénica de metano hacia la atmósfera es la quema de combustibles fósiles. En aguas costeras, proviene de la actividad de puertos, que también afecta a mar abierto, debido al tránsito de barcos y a la elevada actividad industrial, a la extracción o perforación en la exploración de petróleo fuera de la costa y a las respectivas operaciones de producción (Brooks *et al.*, 1973). En zonas en donde no se desarrolla actividad petrolera, la fuente antropogénica principal a cuerpos de agua es debido a los efluentes de aguas de desecho tratada y no tratada, siendo las bahías y ríos los cuerpos de agua que se ven mas afectados por esta fuente, en estas zonas el contenido de metano se ha reportado significativamente mas elevado que en zonas costeras (Lamontagne *et al.*, 1973a).

A partir de los resultados obtenidos en el estudio realizado en 1974 por Swinnerton y Lamontagne, se ha demostrado que los hidrocarburos saturados de bajo peso molecular pueden servir como indicadores sensitivos para detectar la presencia de fuentes antropogénicas o hidrocarburos contaminantes de origen natural.

c) *Filtración natural y derrames*

Los derrames o escurrimientos de petróleo y reservorios de gas natural es una fuente importante de hidrocarburos ligeros en mar abierto, transportando los gases liberados a través de la columna de agua (Brooks *et al.*, 1973). Debido a su elevada movilidad y relativamente fácil forma de medición en la naturaleza, los hidrocarburos ligeros se consideran los indicadores mas valiosos de filtraciones submarinas de petróleo (Frank *et al.*, 1970). Un estudio realizado por Kim y Horibe en 1983, mostraron que el metano puede emplearse como trazador en tiempo real de sistemas hidrotermales submarinos.

d) *Producción biológica en la columna de agua.*

En aguas oceánicas, la principal fuente de metano de origen biológico es la producción *in situ* (Lamontagne *et al.*, 1973a; Scranton y Brewer, 1977) por la descomposición anaeróbica de materia orgánica. El metano que se encuentra en la superficie de la columna de agua generalmente aparece sobresaturado y su concentración varía regional y diurnamente (Seifert *et al.*, 1999).

I.1.5 LOS ESCURRIMIENTOS DESPUÉS DE UN PERÍODO DE LLUVIA COMO FUENTES DE CH₄ DE METANO HACIA EL OCÉANO.

Después de un período de lluvia existen importantes aportes de agua hacia el océano. La zona de la Cuenca de las Californias se ubica en un área caracterizada por un clima semiárido, cuyos períodos de lluvia son cortos y no se consideran intensos (ocurren entre los meses de Diciembre a Febrero). Sin embargo, durante estos períodos de lluvia la mayor parte de los arroyos o zonas de escurrimientos acarrear grandes cantidades de contaminantes hacia el océano, partículas de sedimento y material orgánico que se habían almacenado en estas zonas. De esta forma se propicia una fuente importante de metano (ya sea por la degradación bacteriana de la gran cantidad de materia orgánica presente o por la presencia de microambientes anóxicos y la consecuente formación de metano vía bacterias) entrando hacia el océano.

Existen dos categorías generales para clasificar los derrames o escurrimientos hacia las costas:

- 1) Grandes pulsos de agua de lluvia después de un período de lluvia
- 2) Flujos de clima árido, que se refiere a las descargas diarias resultado de fuentes como: flujos de aguas residuales tratadas, escurrimientos desde las calles y varias descargas permitidas (agua del drenaje).

Los flujos de clima árido que entran hacia el océano pueden resultar en varios millones de galones por día en áreas como las costas de la Cuenca de las Californias. Muy poco de este flujo es tratado, debido a que el sistema de drenaje no tiene conexión hacia las plantas de tratamiento presentes. Únicamente la ciudad de San Diego y otras ciudades de California, cuentan con un programa para desviar el flujo de clima árido hacia las plantas de tratamiento de aguas residuales locales para darles un tratamiento.

Por su parte, el tratamiento del agua de lluvia no se lleva a cabo. Cuando llueve en las zonas urbanas de la Cuenca de las Californias el agua rápidamente drena desde las áreas pavimentadas hacia el sistema de control de inundaciones, a los arroyos naturales o vertientes formadas por los escurrimientos naturales de agua, fluyendo hasta el océano.

Sería prácticamente imposible dar tratamiento al agua de lluvia con la infraestructura de las plantas de tratamiento actuales en la Cuenca de las Californias.

La mejor alternativa para evitar un gran aporte de sedimentos y material orgánico a partir de los escurrimientos de lluvia es reducir los contaminantes que entran al drenaje de lluvia mediante la modificación de las actividades residenciales e industriales. Otra alternativa que se ha planteado mediante programas piloto en las costas de California, es el de reestablecer o permitir hábitats de vegetación riparia o de humedales en los sitios naturales del drenaje de lluvia. Las áreas de humedales disminuyen el flujo de agua de lluvia hacia el océano, además de que proveen una zona de depositación de contaminantes y/o filtración que permite reducir la entrada de contaminantes hacia el océano (SCCWRP, 2004).

I.1.6 PRESENCIA DE CH₄ EN AMBIENTES OXIGENADOS.

La presencia de metano no es exclusiva de zonas con bajos niveles de oxígeno. En 1977, Jorgensen (tomado de Burke *et al.*, 1983) demostró que la reducción bacterial de sulfato podía ocurrir en agua oxigenada aparentemente dentro de material particulado suspendido, estimando el diámetro mínimo necesario para desarrollarse las condiciones anóxicas. Su cálculo estableció que estas condiciones se presentaban en partículas esféricas con un diámetro del orden de milímetros. Estas partículas son muy raras en el océano y por su peso tienden a hundirse a través de la columna de agua rápidamente, considerándose entonces, como fuentes mínimas de metano para zonas superficiales. Sin embargo, si se considera que las partículas orgánicas son puntos intensos de fuentes de nutrientes y consecuentemente de actividad microbiana intensa, parece posible que las tasa de consumo de oxígeno en la superficie de dichas partículas pueda ser lo suficientemente alto para resultar en condiciones reductoras en el centro de partículas mas pequeñas pero mas abundantes. Por lo tanto, la producción de metano puede estar limitada por la presencia de cantidades insuficientes de nutrientes proporcionados desde la partícula (Marty, 1993)

Además se debe considerar que dichas partículas están sujetas al constante reciclamiento por el zooplancton lo cual permite que el tiempo de residencia de las partículas aumente en el océano superficial (Burke *et al.*, 1983).

Con estos análisis surgió la hipótesis de la presencia de microorganismos en los océanos superficiales habitando en estos agregados activos llamados "micronichos" o "microambientes anóxicos" suspendidos en la columna de agua (Bange *et al.*, 1998; Massol-Deyá y Fuentes, 2002; Seifert *et al.*, 1999; Sansone y Graham, 2004)

considerados como fuentes potenciales para la formación de metano en zonas oxigenadas. Se encontró que algunas de las bacterias que se pueden ubicar en estos agregados activos utilizan compuestos con 1 carbono en su estructura (ej. metano), y son estrictamente anaerobias.

Autores como Oremland (1979); Traganza *et al.*, (1979); Burke *et al.*, 1983; Sieburth (1987) y Seifert *et al.*, (1999), apoyan la hipótesis de elevadas concentraciones de metano en ambientes óxicos, especialmente en el océano superficial, aparentemente debido a procesos biológicos. En particular se refieren a la presencia de bacterias metanogénicas en micronichos con condiciones redox activas como: enriquecimientos anaeróbicos de plancton, pellets fecales en proceso de degasificación que provienen de tractos digestivos de zooplancton y de organismos de niveles altos en la cadena trófica como peces, en agallas de peces, en células muertas o en pequeños agregados orgánicos, en los que se emplea H_2 y CO_2 como sustrato para llevar a cabo la metanogénesis.

De todos los posibles micronichos mencionados en donde se produce metano, las partículas marinas suspendidas, los pellets fecales y el plancton se consideran las fuentes que aportan las mayores cantidades de este gas hacia la columna de agua debido a su amplia distribución y a su elevada concentración en los océanos superficiales del mundo (Oremland, 1979; Owens *et al.*, 1991).

Sieburth, en 1991 (tomado de Marty, 1993) menciona que los pellets fecales son consideradas como la principal fuente de CH_4 que propicia un flujo vertical en la columna de agua, ya que son generadas en aguas superficiales por el zooplancton y transportadas hacia aguas mas profundas. De tal manera que, el zooplancton de manera indirecta (Traganza *et al.*, 1979), y los procesos biológicos que ocurren en los microambientes en la columna de agua superficial de manera directa, pueden ser capaces de soportar la producción de metano en aguas oceánicas oxigenadas, además de la creación de hipoxias y anoxias en aguas costeras.

La producción de metano depende de las especies de zooplancton respectivas en lugar de las especies de fitoplancton que estos pastorean (Brooks *et al.*, 1973; Scranton y Brewer, 1977; Seifert *et al.*, 1999). En el Este Tropical del Océano Pacífico Norte (ETPN), la metanogénesis parece ocurrir en especies específicas de zooplancton (De Angelis y Lee, 1994), las cuales contribuyen a la falta de una correlación

consistente entre la concentración de CH_4 en el agua de mar y las mediciones rutinarias de parámetros biológicos (Burke *et al.*, 1983).

Oremland (1979), observó la evolución de metano a partir muestras concentradas subsuperficiales de plancton incubadas bajo condiciones anóxicas. Por otro lado, el realizado por Cynar y Yayanos en 1991, aislaron exitosamente metanógenos en agua oxigenada, a partir del cultivo de agua proveniente del sur de la Cuenca de las Californias, por lo que se puede evidenciar la ocurrencia de metanogénesis *in situ* en esta zona.

Una combinación de actividad microbiana reductora intensa asociados a partículas orgánicas y un tiempo de residencia mas grande de estas partículas (debido al reciclamiento por pastoreo) en el océano superficial pueden proveer una fuente viable de producción de metano, de tal manera que, pueden ser la fuente mas cercana del exceso de este gas en la columna de agua superficial (Burke *et al.*, 1983). También factores como la cantidad de materia orgánica muerta, las reacciones fotoquímicas de materia orgánica muy lábil excretada por organismos y la síntesis directa por la biomasa viviente pueden ser factores determinantes en la producción de hidrocarburos, en especial de CH_4 , en el medio (Lamontagne *et al.*, 1975).

Las micropartículas o micronichos ($<50 \mu\text{m}$) donde ocurre la producción de metano, viajan hacia el fondo muy lentamente y la mayoría se atrapan y acumulan en picnoclinas permanentes y estacionales, a estas zonas se les conoce como "ergoclinas". Generalmente la ergoclina se ubica entre la capa de mezcla superior y una o varias de las siguientes interfases: quimioclina, picnoclina, termoclina o haloclina. En este tipo de ambientes, la fuente principal de metano es la coexistencia del proceso de metanogénesis bacterial y de la oxidación de CH_4 en agua oxigenada (Sieburth, 1987).

I.1.7 PROCESOS MICROBIANOS DE CONSUMO DE METANO EN LA NATURALEZA.

Hay que tomar en cuenta que aunque ocurra una producción de metano en la columna de agua o sedimentos, existen procesos que pueden remover este gas, como lo son:

- 1) Reducción anaeróbica de sulfato, y

2) Procesos microaerófilos, que ocurren en lagos de agua dulce y en agua cerca de la costa. Estos procesos son inhibidos en zonas con elevadas concentraciones de oxígeno (mayores a 0.7 ml/Lt) o en condiciones totales de anoxia (Burke *et al.*, 1983).

Las aguas por arriba de la pycnoclina en la mayoría de los océanos mundiales probablemente no son favorables para la oxidación microaerófila de metano, debido a que presentan elevadas concentraciones de oxígeno (>4 ml/Lt) y bajos niveles de nitrógeno inorgánico disuelto (<3 μ M).

Por su parte en el océano profundo, Lamontagne *et al.*, 1973a mostraron que el metano es consumido tal vez por procesos químicos o biológicos. Owens *et al.*, 1991 concluyeron que las concentraciones de agua profunda son aproximadamente de 2 nmol / Lt siendo valores bajos típicos de estas aguas mostrando el probable uso de metano por parte de bacterias oxidantes.

I.1.8 ANTECEDENTES DE DISTRIBUCIÓN DE METANO EN NATURALEZA.

Uno de los primeros estudios en determinar los hidrocarburos de bajo peso molecular (C_1 a C_4) disueltos en aguas de mar abierto, es el publicado en 1967 por Swinnerton y Linnenbom, quienes analizaron aguas superficiales y de hasta 500 m de profundidad del Océano Atlántico y del Golfo de México. En ambas zonas, encontraron un máximo subsuperficial (30 m aproximadamente) de metano principalmente, seguido de etano, propano y butano. Esta determinación se realizó empleando el método de Purga y Trampa, desarrollado en el mismo año. La identificación y cuantificación se hizo mediante cromatografía de gases.

Otros estudios representativos de la cuantificación de hidrocarburos ligeros, en particular metano, es el realizado por Lamontagne *et al.*, en 1973a, donde se midió la concentración de ese gas disuelto en aguas de varios ambientes como el océano, bahías, ríos y cuencas anóxicas.

En el caso del Océano Pacífico, el primer estudio que se realizó para evaluar la concentración de metano en el Este Tropical del Pacífico Norte (ETPN), zona caracterizada por presentar un mínimo de oxígeno, es el de Atkinson *et al.*, (1967), en donde solamente se observó este gas en zonas con una entrada restringida de agua de mar y donde ocurre un flujo intenso de agua dulce, en esta zona se forma una fuerte haloclina que restringe la circulación vertical y permite que se desarrollen condiciones anóxicas en aguas profundas, sin embargo, el método desarrollado tuvo baja

sensibilidad ($22 \mu\text{l/Lt}$ ó $0.1 \mu\text{mol}$ de metano). Por otra parte, Bates *et al.* (1996), mencionó que, para la misma zona, la superficie se encuentra sobresaturada con respecto al CH_4 atmosférico. Además de que se caracteriza por presentar zonas de mínimo de oxígeno.

Burke *et al.*, 1983 reportó datos de concentración de metano en la zona del ETPN con las primeras mediciones simultáneas de parámetros particulados, indicadores biológicos, nutrientes, oxígeno disuelto y parámetros hidrográficos. Encontró una correlación significativa entre CH_4 y materia total suspendida en la Corriente de California, así como CH_4 y clorofila en aguas al sur del frente subtropical. Además de una consistente co-ocurrencia del máximo de metano con la piconclina asociado con la distribución vertical de partículas marinas en el que, algunas veces, se exhibe un pico de concentración en la piconclina, que aproximadamente se presentó a los 200 m de cada estación. La piconclina correspondió bien con la nutriclina. En esta zona el proceso respiratorio predominante fue la desnitrificación.

Lamontagne *et al.*, en 1973a realizaron un recuento del incremento en las concentraciones del metano atmosférico al paso del tiempo, de tal manera que antes de 1963 se estimaba una concentración de 1.2 y 1.5 ppm, para 1969 y 1963, 1.6 y 1.7 ppm respectivamente y para 1969, Swinnerton *et al.* reportaron una concentración de 1.24 ppm en la atmósfera marina del Océano Atlántico Norte. Mientras que en la atmósfera marina de la zona del Pacífico entre Washington a Hawaii se reportaron 1.40 ppm. Actualmente, para las costas del Océano Pacífico se reporta un valor de 1.75 ppm (Sansone y Graham, 2004).

El metano en aguas superficiales de mar abierto esta cerca del equilibrio con la atmósfera, mientras que en áreas cerca de la costa, la concentración de este gas puede encontrarse cerca de 100 veces mas elevada que la concentración en mar abierto. El promedio de concentración de metano en mar abierto en aguas superficiales es de aproximadamente 49.5 nl/lit (nl de metano a STP por litro de agua). Este promedio es cercano a valores típicos para masas de agua tropicales (Swinnerton y Lamontagne, 1974). En perfiles verticales obtenidos en el estudio de Swinnerton y Lamontagne, la distribución no homogénea sugiere la existencia de procesos que ocurren a tasas mas rápidas que la mezcla física. En la superficie la distribución del fitoplancton puede tener una correlación con la distribución de CH_4 y los procesos biológicos.

De igual manera las concentraciones de metano disuelto en el océano han sido un tanto variables dependiendo de las condiciones químicas, físicas y biológicas de la zona en cuestión. En las zonas que presentan anoxia, las concentraciones de metano tienden a ser del rango de los 10^{-1} ml/Lt mientras que en zonas donde no existe esta característica la concentración de metano disuelto superficial es del orden de 10^{-5} ml/Lt (Lamontagne *et al.*, 1973a).

Algunos estudios sobre la distribución de metano disuelto en aguas superficiales de los océanos (Swinnerton y Linnenbom, 1967; Lamontagne *et al.*, 1973b; Scanton y Brewer, 1977; Brooks *et al.*, 1981; Burke *et al.*, 1983; Ward, 1992) han demostrado la presencia de un máximo subsuperficial de este gas en zonas donde no existe una deficiencia de oxígeno disuelto en la columna de agua y por lo tanto, ausencia de bacterias metanogénicas de vida libre. Este comportamiento también se ha observado en zonas donde ocurren eventos de surgencia de aguas ricas en nutrientes, como el Océano Atlántico abierto, Golfo de México, el Mar Báltico, Mar Árabe y las costas del Pacífico Este. En estas zonas, dicho máximo se atribuye a la elevada biomasa fitoplanctónica que caracteriza a estos ambientes y, por lo tanto, a la alta disponibilidad de material orgánico en aguas superficiales y a la actividad biológica *in situ* realizada por las bacterias metanogénicas asociadas a microambientes. Lo anterior muestra una vez más, que la producción biológica *in situ* es más rápida que la mezcla física que pueda ocurrir (Lamontagne *et al.*, 1973a; Bates *et al.*, 1996).

Burke *et al.* (1983) asoció las elevadas concentraciones de metano en Pacífico Norte Tropical a la actividad microbiana asociada a partículas suspendidas que pueden generarse por el pastoreo repetido del zooplancton. Aunque este máximo también puede estar asociado a actividad antropogénica o advección de aguas costeras ricas en metano.

Scanton y Brewer en 1977 demostraron que la magnitud del máximo subsuperficial de metano generalmente disminuye conforme incrementa la distancia desde la costa.

Este máximo subsuperficial puede ser el resultado de varios procesos como: advección horizontal desde regiones ricas en metano, surgencia costera, o producción de metano *in situ* (Sansone y Graham, 2004). Ward en 1992, descarta la hipótesis de los micronichos anóxicos ya que no se ha demostrado una evidencia cuantitativa real sobre este tipo de partículas. Al menos para la cuenca de la Bahía de Santa Mónica en

el Sur de la Cuenca de las Californias, el proceso responsable del máximo subsuperficial de metano encontrado en aguas oxigenadas, sugiere es debido a los procesos físicos como la advección horizontal de aguas desde la costa con un contenido de CH_4 preformado suficiente para establecerse en la columna de agua, de tal manera que los movimientos del agua controlan la distribución relativa de metano a diferentes profundidades.

Se ha observado que el máximo subsuperficial de metano en zonas como el Océano Atlántico y el Océano Pacífico, aparece asociado con otras características de la columna de agua. En el caso de zonas en el este del Océano Pacífico el máximo subsuperficial de este gas se ha asociado con: la base de la zona eufótica, el máximo de nitritos, el máximo profundo de clorofila, el máximo de sulfuros, la termoclina estacional, la oxiclina, y en la parte superficial de la picnoclina (Atkinson *et al.*, 1967; Lamontagne *et al.*, 1973b; Burke *et al.*, 1983; Sieburth, 1987; Owens *et al.*, 1991; Ward, 1992; Bates *et al.*, 1996), alcanzando niveles de concentración 2 a 3 veces mas alta que la concentración superficial; y donde el CH_4 llega a ser entre 30 a 70% sobresaturado con respecto a la concentración atmosférica en equilibrio (Swinnerton *et al.* 1969; Brooks y Sackett, 1973; Brooks *et al.*, 1973; Sieburth, 1987).

De igual manera, se ha observado que a una menor concentración de sulfato en el ambiente se favorecen altas tasas de metanogénesis (Bange *et al.*, 1998). La metanogénesis y la reducción de sulfato en el ambiente marino, se han considerado mutuamente exclusivas, de manera que las bacterias reductoras de sulfato pueden competir exitosamente con los metanógenos por H_2 en presencia de sulfato, favoreciendo una producción limitada de CH_4 por sustratos "no-competitivos" la zona reductora de sulfato. Una vez que el sulfato se ha reducido en su totalidad, la posterior reducción del CO_2 y fermentación de acetato son las principales fuentes de metano (Sansone y Graham, 2004).

La contribución de los procesos físicos en la distribución de CH_4 resulta importante. Ward en 1992 en la zona de Santa Barbara, CA, demostró que las tasas de oxidación de metano son lo suficientemente rápidas como para afectar la concentración de metano *in situ* en escalas de tiempo relevantes, y por este motivo, el principal factor de distribución relativa de metano en esta zona son los factores físicos. Las tasas de oxidación de metano en aguas superficiales de los océanos no son suficientes para prevenir un flujo neto del gas desde una superficie sobresaturada,

hacia la atmósfera (Ward *et al.*, 1987). El máximo subsuperficial de metano no se correlaciona bien con los procesos biológicos o químicos que ocurren en la columna de agua, debido a que las escalas de tiempo de producción de metano mediante estos procesos *in situ* son más cortos comparados con la mezcla física (Swinnerton y Lamontagne, 1974; Lamontagne *et al.*, 1973a; Bates *et al.*, 1996; Burke *et al.*, 1983). El movimiento del agua controla la distribución relativa de metano a diferentes profundidades. Estos procesos también alteran la tasa de saturación en los océanos superficiales (Burke *et al.*, 1983).

Otro proceso físico relevante en la distribución superficial de metano en la costa este del Océano Pacífico son las surgencias (Cynar y Yayanos, 1992; Bates *et al.*, 1996; Sansone y Graham, 2004). En la zona del Pacífico ecuatorial se han encontrado valores elevados del porcentaje de saturación de CH₄ probablemente como resultado de las surgencias de agua fría con un elevado porcentaje de saturación en el fondo. Conforme estas aguas se alejan del ecuador, el porcentaje de saturación aumenta debido al calentamiento que sufren y el reducido intercambio entre la interfase aire-mar. De manera que, las surgencias son el factor dominante que controla la saturación de CH₄ en regiones tropicales, mientras que en regiones extratropicales el factor dominante son los cambios estacionales en la temperatura superficial del mar. Por lo anterior, el ecuador ha mostrado presentar un mayor flujo de metano hacia la atmósfera (Bates *et al.*, 1996).

En eventos de surgencia intensos, se observa una sobresaturación en la superficie del océano, al igual que para el metano, esto se pudo observar cerca de la frontera de la contracorriente ecuatorial (CCE) y de la corriente sur ecuatorial (CSE). (Butler *et al.*, 1989).

Cynar y Yayanos (1992), realizaron un estudio en las costas de la parte norteamericana de la Cuenca de las Californias (desde Punta Concepción a San Diego, CA.), ambiente influenciado por el Sistema de la Corriente de California. Concluyeron que la advección como resultado de los procesos físicos, es un factor determinante en la distribución de CH₄ en estas costas. Los gradientes horizontales observados de CH₄ asumen que la tasa de advección lateral y difusión es mucho más grande que la suma de difusión vertical y pérdida oxidativa del metano, de manera que el metano advechado o bien producido *in situ* es suficiente para mantener los máximos subsuperficiales encontrados en el área de estudio. Un proceso físico dominante en las

costas de la Cuenca de las Californias es la formación de giros o Eddys de mesoescala, acarreando elevadas concentraciones de CH_4 desde la costa hacia mar abierto, vía las masas de agua presentes.

I.2 CÁLCULO DE LA CONCENTRACION DE CH_4 EN AGUAS NATURALES.

La solubilidad de un gas se refiere a la cantidad de mililitros de gas que se disuelven en un litro de agua de mar cuando el agua de mar es equilibrada con 1 atm de gas, por lo tanto, la cantidad de gas es expresada como el volumen que podría ocupar si estuviera en condiciones estándar de temperatura y presión (0°C y 1 atm) (Libes, 1992). Considerando lo anterior, un mol de cualquier gas ocupa 22.414 Lt en condiciones STP, y en el caso particular del CH_4 corresponde a 22.356 L

La forma mas común de expresar la solubilidad de los gases en aguas naturales es mediante el "Coeficiente de Solubilidad de Bunsen" (β_A).

$$\beta_A = 22.356 \text{ Lt} * K_H \quad (4)$$

Que indica el volumen de gas A (ml) contenidos en una unidad de volumen de agua (Lt) si se alcanza el equilibrio a STP (ml / Lt atm) cuando la presión del gas en el agua es 1 atm. El valor del coeficiente de solubilidad de Bunsen para cada gas se obtiene generalmente de tablas, que han sido previamente generadas a partir de experimentos en laboratorio en varias condiciones de temperatura y salinidad. Weiss en 1970, desarrolló un polinomio para calcular de forma mas precisa el coeficiente de solubilidad de Bunsen para diferentes gases disueltos (oxígeno, argón y nitrógeno) en agua y agua de mar en diferentes condiciones de temperatura y salinidad.

Conforme la Ley de Henry, la concentración del gas A disuelto en la superficie del agua en equilibrio con el gas en la atmósfera, en unidades de ml gas / Lt de agua de mar está dada por:

$$C_A = [A_{(aq)}] = \beta_A * P_A \quad (5)$$

O bien, se puede calcular empleando el polinomio desarrollado por Weiss, 1970, únicamente empleando la temperatura (T), la salinidad (S).

$$\ln C_A = \ln(X_A) + A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln (T/100) + A_4 (T/100) + S [B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2] \quad (6)$$

Las constantes A_n y B_n son particulares para cada gas, y se encuentran en la literatura (Weiss, 1970). La ecuación anterior incluye el término dependiente de la temperatura para tomar en cuenta la presión de vapor del agua ($A_4 (T/100)$).

Para el cálculo de la concentración del gas disuelto *in situ*, se asume que la concentración inicial del gas en la fase gaseosa en la botella donde se hace el equilibrio gaseoso es cero. Para esto se emplea la relación dada por Vitenberg *et al.* (1974) para la condición en el equilibrio.

$$C_i^\circ V_l = C_l V_l + C_g V_g \quad (7)$$

Donde C_i° es la concentración del gas en la fase líquida antes de la equilibración, C_l es la concentración del gas en la fase líquida después de la equilibración, C_g es la concentración del gas en la fase gaseosa después del equilibrio, V_l es el volumen de la fase líquida, V_g es el volumen de la fase gaseosa y:

$$C_l = K_d C_g \quad (8)$$

K_d , es el coeficiente de distribución o de equilibrio para la ley de masas (Stumm y Morgan, 1981), de manera que:

$$C_i^\circ = C_g (K_d + V_g / V_l) \quad (9)$$

De la ecuación 4 y de K_d en función de β_A ($K_d = (\beta_A / 22.356) RT$) se obtiene la siguiente ecuación:

$$C_i^\circ = C_g ((\beta_A / 22.356) RT + V_g / V_l) \quad (10)$$

R es la constante de gases ideales (0.082053 Lt atm / °K mol) y T la temperatura absoluta en °K.

Si se considera que RT para una temperatura de 25°C es igual a 24.464 L atm / mol, la ecuación anterior se puede simplificar como:

$$C_i^\circ = C_g ((\beta_A / 22.356) 24.464 + V_g / V_l) = C_g ((\beta_A * 1.094) + V_g / V_l) \quad (11)$$

Para poder expresar esta concentración en mol/Lt se debe considerar la Ley de gases ideales de la forma $V/n = RT/P$, siendo las unidades lts/mol, donde P es la presión parcial del gas a 1 atm de presión total después del equilibrio como se midió con la técnica correspondiente. Por lo tanto, la ecuación 10 se puede reescribir como:

$$C_w = C_i^\circ = C_g ((\beta_A * 1.094) + V_g / V_l) / (RT) = [\text{mol/Lt}] \quad (12)$$

Con esta ecuación se puede calcular entonces la concentración de cualquier gas en mol/Lt en la fase líquida antes de lograr el equilibrio (C_w) (Johnson *et al.*, 1990).

I.3 EQUILIBRIO GASEOSO Y CÁLCULOS DEL PORCENTAJE DE SATURACIÓN.

Los gases atmosféricos mas abundantes son introducidos hacia el océano vía difusión molecular a través de la interfase aire-mar. Continuamente las moléculas de gas pasan a través de esta interfase. Cuando la tasa de intercambio es igual, se dice que el gas está en el equilibrio, y por lo tanto las concentraciones en la fase líquida y en la fase gaseosa son iguales (Libes, 1992). Este equilibrio indica también que la tasa de consumo del gas A es igual a la tasa de producción de dicho gas en el ambiente. El Porcentaje de Saturación (PS) es el nivel de saturación de un gas en un ambiente con respecto a otro, en este caso, la saturación del gas en el océano superficial con respecto al nivel en equilibrio con la atmósfera.

En el equilibrio con la atmósfera, el agua está 100% saturada, de manera que la tasa de difusión de gas hacia el océano es igual a la tasa de difusión hacia fuera del océano, sin existir un flujo neto hacia algún sentido, de esta forma, la concentración en el agua de mar alcanza la Concentración Normal Atmosférica en el Equilibrio (CNAE).

La concentración a la cual ocurre esto depende de la temperatura y la salinidad del agua de mar así como de la presión hidrostática (Libes, 1992).

Si las condiciones ambientales cambian muy rápido y el equilibrio no se alcanza, ocurren desviaciones en la CNAE. Para los gases en que $TS\% < 100\%$, el gas disuelto está subsaturado con respecto a la atmósfera y existirá un flujo neto del gas desde la atmósfera hacia el agua. Por otro lado, para gases con una $TS\% > 100\%$, ocurre un flujo neto del gas desde el agua hacia la atmósfera (Scranton y De Angelis, 2001).

El porcentaje de saturación del gas normalmente se expresa como:

$$\begin{aligned} PS \% = \% \text{ de saturación} &= ([A] \text{ in situ} / C_{NAE_A}) \times 100, && \text{o bien} \\ PS \% = \% \text{ de saturación} &= (C_W / C_A) \times 100 && (13) \end{aligned}$$

Donde C_W es la concentración del gas disuelto calculado previamente en el agua superficial o en la fase acuosa (ecuación 11) y C_A es la concentración teórica en equilibrio con la atmósfera o en la fase gaseosa calculada conforme la ecuación 5, ambas expresadas en mol/Lt (Amoroux *et al.*, 2002).

Algunas condiciones ambientales responsables de la alteración del equilibrio gaseoso son, por ejemplo, cambios rápidos en la temperatura o estrés del viento que

puede causar una sobresaturación incrementando la turbulencia al punto donde el gas es forzado hacia la superficie del mar por una inyección de una burbuja (Libes, 1992).

Otros factores que afectan la saturación de un gas en el océano, puede ser la tasa de producción en la columna de agua debido a la tasa de pastoreo del zooplancton (Bates *et al.*, 1996).

I.4 ESTIMACIÓN DEL FLUJO DE GASES A TRAVÉS DE LA INTERFASE AIRE-MAR.

Cuando un desequilibrio gaseoso existe, se pueden aplicar diferentes modelos para conocer el intercambio del gas entre la interfase aire/agua. Se han publicado algunos modelos para evaluar la tasa de intercambio entre ambas interfases, tratando de relacionar la transferencia del gas con la velocidad de viento (Broecker y Peng, 1974; Liss y Slater, 1974; Merlivat y Memery, 1983; Wanninkhof, 1992).

El modelo clásico que se emplea para el cálculo del flujo de gases en oceanografía es el conocido como "*Modelo de la capa inerte*", el cual provee de una adecuada aproximación de primer orden al proceso complejo que se da lugar entre el intercambio de gases a través de una interfase. Este modelo, asume que la difusión molecular limita la transferencia de gases entre el aire y el agua a través de una capa inerte de agua hipotética. Se asume que el aire por arriba y el agua por debajo de la capa están bien mezclados y que en la parte superficial de la capa la concentración del gas está en equilibrio con el aire inmediatamente superior (Broecker y Peng, 1974)

El cálculo del flujo difusivo neto de un gas mediante se basa en la "*Primera Ley de difusión de Fick*", que describe el flujo del gas desde el mar hacia la atmósfera, en función de la magnitud de la diferencia entre la concentración del gas disuelto y su concentración en el equilibrio:

$$F = K_L \Delta C = K_L (C_W - C_A) \quad (14)$$

Donde F es la densidad de flujo en unidades de masa/área/tiempo a través de la interfase aire/agua, K_L es la velocidad o coeficiente de transferencia o intercambio entre la capa líquida, se representa en m/s y se obtiene mediante modelos empíricos que dependen de la velocidad del viento, la temperatura y salinidad del agua superficial. K_L está en función del tipo de gas y de las condiciones de la superficie del agua como las interacciones entre un transporte molecular lento por difusión y un

trasporte turbulento rápido, de manera general, de la rugosidad de la superficie del agua (Amoroux *et al.*, 2002). Esta constante está dada por:

$$K_L = D/z \quad (15)$$

Donde D es la difusividad molecular (cm^2/seg), y z es el grosor de la capa laminar en la interfase aire/agua (Scranton y De Angelis, 2001). C_w es la concentración del gas disuelto en la superficie del agua que es fácilmente medida por análisis en cromatografía de gases y C_A es la concentración calculada del gas disuelto en equilibrio con el metano atmosférico, que se obtiene de la ecuación 5 si se conocen la temperatura, la salinidad del agua y la concentración del gas en la atmósfera. Esto se aplica para gases de baja a moderada solubilidad, donde la fase líquida ofrece la mayor resistencia a la transferencia de gases (Bange *et al.*, 1996; Barber *et al.*, 1988).

El coeficiente de transferencia (K_L) puede estimarse también usando la velocidad empírica del viento dada por Barber *et al.* (1988), corregida para la temperatura *in situ*. Para esto se realizó una ecuación para determinar una relación generalizada, basada en datos de campo y laboratorio de velocidad de viento y del coeficiente de intercambio del gas, los cuales pueden ser normalizados con respecto a la altura sobre el nivel del mar a la que se considera la velocidad del viento y a la temperatura, respectivamente. De esta forma, la dependencia de la altura con la velocidad del viento se puede eliminar mediante el cálculo de la velocidad de fricción U^* , la cuál puede ser calculada con mediciones de la velocidad del viento y cualquier altura asumiendo la siguiente relación logarítmica:

$$U^* = k U_z / (k / C_{DN}^{1/2} - \text{LN } 10/z) \quad (16)$$

Donde, k es la constante de von Karmen's considerada como 0.4, C_{DN} es el coeficiente neutral de arrastre, considerado como 1.3×10^{-3} a una altura z de 10 m sobre el nivel del mar en mar abierto. De manera que la relación entre el efecto de la velocidad del viento, a partir de la velocidad de fricción (U^*), con el coeficiente de transferencia (K_L) para superficies donde el efecto del oleaje es importante (zona costera principalmente) se relaciona de la siguiente forma: si, $15 < U^* < 65$ cm/s, entonces: $K_L = 1.0 U^* - 12.1$ cm/h (Barber *et al.*, 1988).

La temperatura del agua tendrá un efecto sobre la transferencia del gas a través de la interfase aire-agua mediante el cambio de la difusividad del gas y la viscosidad del agua.

En la superficie del mar, el transporte neto se piensa que ocurre por difusión molecular a través de una capa delgada o agua estancada localizada en la interfase aire-mar. Factores como el viento, hacen que esta capa se haga más delgada y por lo tanto actúan para aumentar el intercambio del flujo de gas. Un incremento en la velocidad del viento incrementará la cantidad de turbulencia en la superficie del agua, disminuyendo el espesor de la capa de frontera líquida, lo que ocasionará un incremento en la tasa de intercambio del gas (Barber *et al.*, 1988). En zonas donde los valores de saturación son casi uniformes en la superficie del océano, las densidades de flujo resultantes principalmente son controladas por la variación en las velocidades del viento. En el Océano Pacífico y en el Océano Atlántico se ha observado una buena correlación entre la velocidad del viento medida a bordo y la diferencia entre la presión parcial del metano, así como del porcentaje de saturación del metano contra la velocidad del viento (Bates *et al.*, 1996).

Las variaciones en las saturaciones y en los flujos de emisión pueden ser temporales y estacionales, y los factores que pueden influenciar estas variaciones en el agua de mar son: las variaciones en la hidrografía (temperatura del mar superficial, profundidad de la capa de mezcla), variaciones biológicas (metanogénesis, desnitrificación y nitrificación), los parámetros meteorológicos (velocidad del viento) y la variación espacial y temporal en la concentración del gas en la superficie de las áreas muestreadas (Butler *et al.*, 1989; Bange *et al.*, 1996).

La velocidad del viento sobre la superficie del océano es el factor, hasta la fecha más estudiado y por lo tanto, considerado como el que tiene más efecto sobre el intercambio de gases entre la interfase océano atmósfera. Sin embargo, factores como la turbulencia en la interfase, estabilidad de la capa de la interfase, presencia de surfactantes y burbujas son algunos de los factores que pueden tener influencia sobre la transferencia de gas (Wanninkhof, 1992). Los flujos de gas también incrementan por el aumento de temperatura, debido al efecto del calor en la tasa de difusión molecular. El flujo de un gas depende de su composición química, así la tasa a la cual un gas se difunde incrementa con la disminución del peso molecular (Barber *et al.*, 1988).

II. OBJETIVOS.

II.1 Objetivo General.

Cuantificar y evaluar la distribución de metano disuelto, así como estimar los el flujo de gas entre el océano y la atmósfera, en la Cuenca de las Californias parte mexicana: Frontera Tijuana-EUA hasta Bahía de Todos Santos, B.C. como resultado de pulsos originados por escurrimientos de lluvia y descargas de aguas residuales.

II.2 Objetivos particulares

- ✓ Cuantificar el CH₄ disuelto durante un período de lluvia en la frontera México – EUA y después del evento en la parte mexicana de la Cuenca de las Californias.
- ✓ Evaluar la distribución de CH₄ en la columna de agua superficial de la Cuenca de las Californias parte mexicana.
- ✓ Determinar la relación entre la distribución de CH₄ disuelto, los parámetros físicos generales de la zona de estudio y variables hidrográficas analizadas (temperatura, salinidad y oxígeno disuelto).
- ✓ Estimar el porcentaje de saturación y flujo de CH₄ entre el océano superficial y la atmósfera en la zona de estudio.

HIPOTESIS.

Los escurrimientos a partir de aguas de desecho de origen antropogénico y los escurrimientos después de eventos de lluvia son las principales fuentes locales para la producción de CH₄ en las costas de la parte mexicana de la Cuenca de las Californias. Los procesos físicos predominantes en el área juegan un papel importante en la distribución de metano dentro de la columna de agua (advección horizontal de aguas de la costa, surgencias).

Los períodos de lluvia aportan gran cantidad de materia orgánica, que cuando es degradada por bacterias, producen un incremento en la concentración de metano en la columna de agua, presentándose un posible periodo de sobresaturación del gas en la capa superficial del océano.

Se espera observar que el metano sea un buen trazador de los escurrimientos de aguas de origen antropogénico y de escurrimientos de agua de lluvia en la costa del área de estudio.

De acuerdo a la distribución general de metano en los océanos mundiales, se espera observar un máximo subsuperficial de este gas asociado a alguna variable hidrográfica medida.

IV.- AREA DE ESTUDIO.

La Cuenca de las Californias está limitada geográficamente por Punta Concepción, E.U.A y llega hasta Cabo Colonet, en Baja California, México. Comprende cerca de 600 Km de línea de costa, y por sus características geopolíticas puede dividirse en la parte norteamericana y la parte mexicana (Sur de la Cuenca de las Californias), siendo su línea de división la frontera entre ambos países.

La parte mexicana de la Cuenca de las Californias se localiza geográficamente entre los 32°32' y 31°40' de latitud norte y 117°20' y 116°50' de longitud oeste, entre la frontera México-Estados Unidos hasta Punta Colonet, Baja California. Para el presente estudio, se realizaron dos campañas de muestreo dentro de esta zona: la primera durante los días 24 a 29 de Febrero del 2004, únicamente en la zona fronteriza (figura 1) durante la cual ocurrieron lluvias esporádicas, durante este trabajo se nombrará "primer crucero". La segunda campaña de muestreo, se llevó a cabo durante los días 2 a 5 de Marzo del 2004, una semana después del evento de lluvias, cubriendo la zona mas representativa de la Cuenca de las Californias en la parte mexicana, desde la zona fronteriza hasta Bahía de Todos Santos, B.C. (figura 2), a este crucero se nombró "segundo crucero" para fines prácticos a lo largo del presente trabajo.

Los asentamientos antropogénicos en las costas son una fuente importante de efluentes de aguas de desecho tratadas y no tratadas, que ocasionan un colapso en las comunidades de organismos que habitan en el ambiente adyacente a la descarga, con elevadas concentraciones de material orgánico sujeto a la oxidación y por lo tanto, posible formación de zonas con bajos niveles de oxígeno disuelto que alteraran de forma significativa los ecosistemas. En la zona de la Cuenca de las Californias, parte mexicana, las principales fuentes de aguas residuales provienen de las plantas de tratamiento registradas, las descargas clandestinas de asentamientos urbanos, así como los escurrimientos naturales principalmente después de eventos de lluvias.

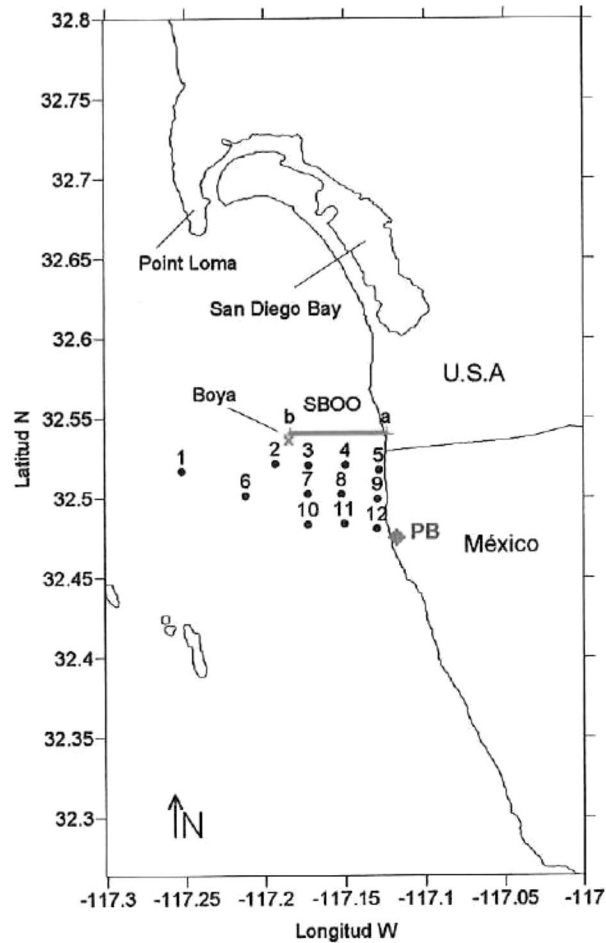


Figura 1.- Red de muestreo del primer crucero, realizado del 24 al 29 de Febrero del 2004. Del punto a al punto b se indica la posición del emisor submarino de la planta de tratamiento binacional (South Bay Ocean Outfall), PB es el sitio de descarga de la planta de tratamiento de Punta Bandera.

Al norte del área de interés se encuentra la planta de tratamiento de Punta Loma, en la ciudad de San Diego, E.U.A, que descarga a través de un emisor submarino a 4.0 Km de la costa y a 93 m de profundidad (Sandoval, 1999).

En la zona fronteriza entre ambos países se localiza la Planta de Tratamiento Binacional (Internacional Wastewater Treatment Plant), cuya descarga se realiza a través de un emisor submarino (South Bay Ocean Outfall) cuya posición inicial es en las costas de Imperial Beach en la ciudad de San Diego, CA aproximadamente a 200 m al norte de la línea fronteriza entre México y Estados Unidos, y se extiende 5.65 Km hacia el Océano Pacífico.

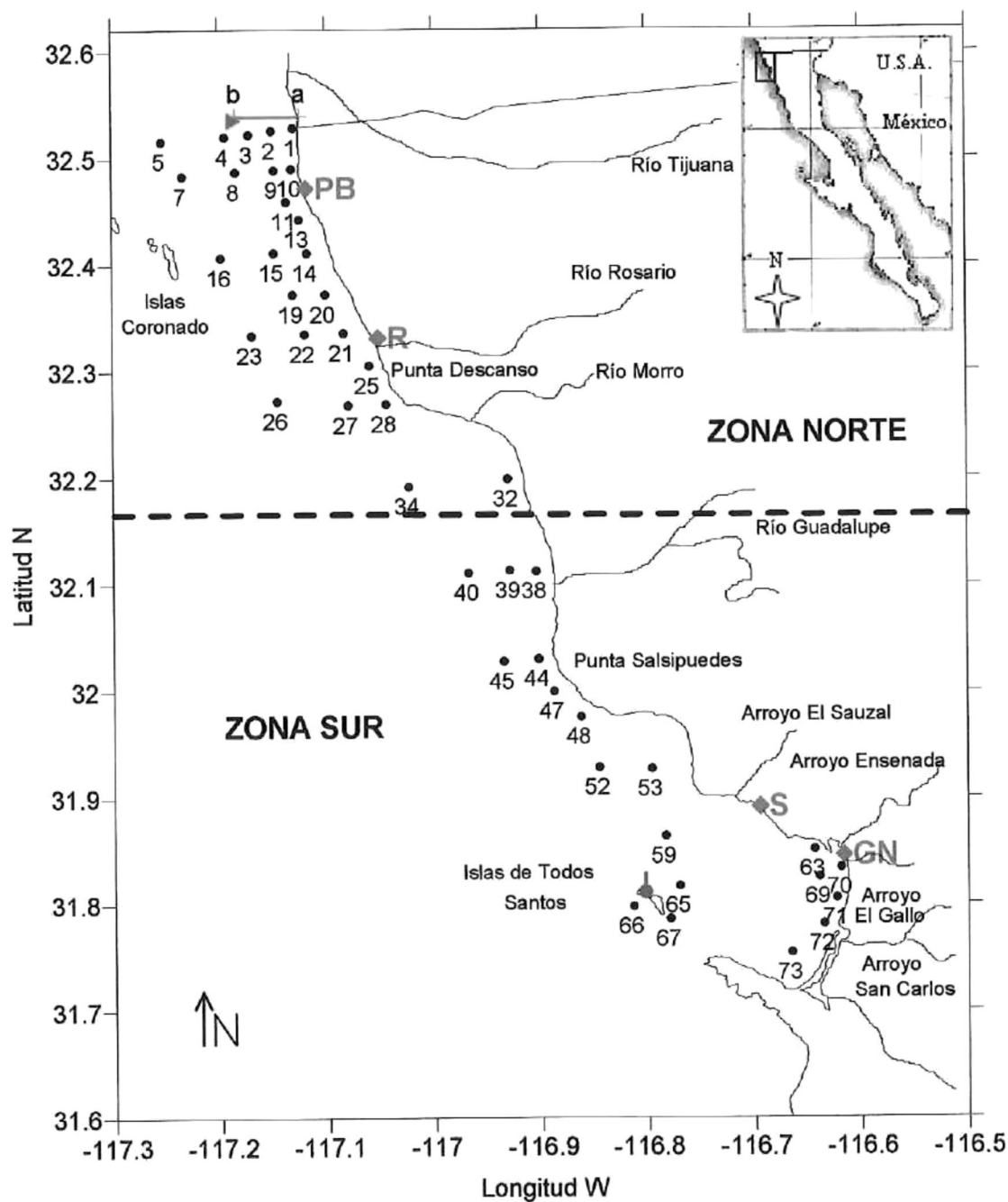


Figura 2.- Red de muestreo del segundo crucero, 2-5 de Marzo, 2004. Se muestran las zonas norte y sur delimitadas; a y b indican la posición del emisor submarino de la planta de tratamiento Binacional (South Bay Ocean Outfall), (▶) indica el sitio de la boya para monitorear el efluente de este emisor, (♦) sitios donde se localizan las descargas importantes: PB, Planta Punta Bandera; R, Planta Rosarito; S, Planta El Sauzal y GN, descargas de Plantas El Gallo y El Naranjo, y (•) indica la localización de la estación meteorológica de Islas Todos Santos.

El punto de descarga del SBOO se localiza en los 32.54° de latitud Norte y 117.184° de longitud Oeste, a 28 m de profundidad por debajo del nmm (U.S. EPA, 2003). El promedio de descarga a través de este emisor es de $4.7 \times 10^8 \text{ L d}^{-1}$, de los cuales el 80% corresponde a agua tratada de la ciudad de San Diego y el 20% restante de la ciudad de Tijuana, B.C.

Al sur de la línea fronteriza se encuentra la planta de tratamiento de la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana, B.C. (CESPT), localizada en Punta Bandera (Sandoval, 1999) y descarga un efluente de $1,095 \text{ L s}^{-1}$ (25 mgd) en la superficie del Océano Pacífico (en la zona de surf) en un punto localizado a 9 Km al sur de la línea fronteriza, y la planta de tratamiento de la ciudad de Rosarito.

Además de cerca de 6 descargas registradas producto de la zona habitacional de Playas de Tijuana y de la planta de tratamiento de la ciudad de Tijuana (Oc. Bernardo P. Flores, IIO, comunicación personal). En la parte central se encuentra una descarga que generalmente se realiza por las noches, proveniente de la zona conocida como Cuenca Lechera, cerca del Km. 59 de la Carretera Transpeninsular.

En la zona sur, en las costas de Bahía Todos Santos, las descargas de aguas residuales registradas provienen de las plantas de tratamiento de la ciudad de Ensenada, conocidas como El Gallo que trata un volumen promedio de aguas residuales de 98 L s^{-1} , El Naranja con un volumen de aguas residuales tratadas y descargadas de 310 L s^{-1} y la planta de tratamiento de El Sauzal cuya descarga es de 32 L s^{-1} . El efluente de las plantas de El Naranja y el Gallo desemboca en el lecho del Arroyo El Gallo (González, 2003).

Además de las anteriormente mencionadas, se han identificado 19 descargas de efluentes principalmente de origen doméstico dentro de la zona de interés (Oc. Bernardo P. Flores, IIO, comunicación personal), aunado a los efluentes clandestinos y aportes por escurrimientos naturales como arroyos y ríos, que aunque estos últimos permanecen secos la mayor parte del año, descargan en época de lluvias una elevada cantidad de sólidos suspendidos. Las descargas de las plantas de tratamiento autorizadas así como de los otros sitios identificados en la parte mexicana, se realizan en la superficie del océano en las zonas de playa.

El promedio de precipitación pluvial anual en el área de estudio corresponde a 300 mm presentándose principalmente Diciembre y Mayo (González, 2003).

IV.1 Características oceanográficas.

Las principales características oceanográficas que representa la Cuenca de las Californias son la presencia del Sistema de la Corriente de California (SCC), además de la presencia de regiones de surgencia ecuatorial, giros y convergencias subtropicales y subantárticas.

El Sistema de la Corriente de California (SCC) es complejo, está formado por la Corriente de California (CC), la Contracorriente Costera (CcC) y la Contracorriente Subsuperficial (CcSs). De forma general, presenta una velocidad promedio de 4 a 12 cm/s en los primeros 150 m de la columna de agua, y está caracterizado por aguas con baja temperatura, baja salinidad y elevadas concentraciones de oxígeno. En la superficie, el SCC está conformado por tres masas de agua: Agua Subártica del Pacífico (ASA), Agua del Pacífico Norte Central (APNC) y el Agua Costera de Surgencias (AS), definidas por temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y nutrientes (Lynn y Simpson, 1987).

El ASA se forma en altas latitudes donde hay exceso de precipitación y pérdida de calor. Esta agua entra al SCC desde los 48° de latitud norte y su núcleo presenta temperaturas superficiales menores a 18°C, salinidades menores a 33.8 y alto contenido de oxígeno disuelto al llegar a las costas de la península de Baja California. El ASA se localiza en el área de Baja California cerca de la costa entre la superficie y los 100 m de profundidad y durante primavera puede extenderse hasta el extremo de la península y retirarse de la costa durante verano y otoño (Hickey, 1979; tomado de De la Cruz, 2002).

El núcleo de la Corriente de California fuera de las costas de Baja California, se ubica dentro de los primeros 200 Km desde la costa.

Durante todo el otoño e invierno, la dirección de esta zona de flujo superficial costero es hacia el polo, conocido como Contracorriente Costera (CcC), que se caracteriza por presentar elevada temperatura, salinidad y concentración de nutrientes, así como una baja concentración de oxígeno disuelto, producto de las surgencias costeras, localizado dentro de los primeros 50 Km desde la costa (dentro de la plataforma continental). Esta corriente probablemente es la mas representativa para el presente estudio, ya que se ubica dentro de los primeros 150 Km desde la costa, y se produce al existir un cambio estacional en la dirección del flujo superficial, con una mejor organización durante el mes de Enero, sin embargo, fuera de las costas de Baja

California, este flujo puede ser muy angosto, de hecho, en la costa norte de Baja California aparentemente (en promedio) no se observa este flujo superficial hacia el polo (Lynn y Simpson, 1987).

Una característica importante de la Corriente de California cerca de la costa es la formación del giro del sur de California (GSC), que es mas claro durante el mes de Julio. Este giro ciclónico se localiza geográficamente en las costas de la Cuenca de las Californias. La CC presenta un intenso componente hacia la costa justo en la parte sur de la línea internacional entre México y E.U.A. Este flujo se divide, parte fluye hacia el norte, formando parte de la frontera del giro del sur de California o como la CcC, y parte del flujo se dirige hacia el sur a lo largo de la costa (Lynn y Simpson, 1987).

El régimen de vientos que prevalecen en esta región proviene del noroeste y en menor grado del oeste, originados por el centro de alta presión que persiste todo el año frente a las costas de Estados Unidos y al centro de baja presión presente en el noroeste de México. Al disminuir estos centros de alta y baja presión en invierno, la península presenta mayor diversificación del viento dominando los del oeste. Las corrientes superficiales en esta zona están caracterizadas por inversiones frecuentes con duraciones que van de días hasta semanas, el flujo superficial predominante corresponde a lo largo de la costa en dirección Sureste. (Álvarez *et al.*, 1990; De la Cruz, 2002).

Cuando predominan los vientos del noroeste y aunado a la orientación de la línea de costa contribuyen a que se originen surgencias costeras principalmente en Punta Colonet y Punta Canoas. Las surgencias costeras cesan en los meses de otoño e invierno por la disminución y el cambio de dirección de los vientos dominantes (De la Cruz, 2002).

Por su parte, la circulación superficial dentro de la Bahía de Todos Santos está dominada por los vientos. Los vientos dominantes en la BTS tienen una dirección noroeste con una velocidad promedio de 4 m s^{-1} , y con menor frecuencia del oeste y oeste noroeste, reportando una mayor variación en la dirección del viento en otoño e invierno (Álvarez-Sánchez, 1971).

La mayor parte del año el transporte neto de agua superficial es hacia el interior de este cuerpo de agua. Las corrientes superficiales se presentan en dirección al viento local, el cual la mayor parte del año es hacia el interior de la Bahía (Álvarez-Sánchez, 1971).

El patrón de circulación dentro de la Bahía de Todos Santos es complejo formando trayectorias no bien definidas que varían con la dirección del viento incidente; lo anterior promueve patrones de circulación variables entre niveles de profundidades. De manera general, el patrón de circulación superficial (entre 0 y 10 m) dentro de la BTS cuando el viento dominante proviene del noroeste u oeste está caracterizado por la entrada de agua del exterior tanto por la parte norte como por la parte sur de la bahía, limitadas ambas zonas por las Islas de Todos Santos.

En la parte norte, el agua del exterior entra entre la zona norte de las Islas Todos Santos y punta San Miguel, siguiendo la forma de la topografía del lugar. La forma de su giro está afectada por la dirección del viento, siendo las corrientes más intensas cerca de la costa. Hacia el sur se observa un flujo de entrada entre la zona de Punta Banda y la parte sur de las islas, que de igual manera sigue la topografía de la región y se dirige hacia el norte a lo largo de la costa (Argote-Espinoza *et al.*, 1975, tomado de Sosa, 2004).

En la parte central, a la altura de la descarga del Arroyo El Gallo, la corriente superficial está influenciada directamente por el viento, produciendo corrientes hacia el E, cerca del espigón, y una salida consecuente hacia el SW a través de la línea de costa. La corriente subsuperficial se asoció a la presencia de una zona de convergencia inducida por viento en la bahía y a la forma de la línea de costa, con vientos del NW de 3-4 m/s (Pérez-Morga, 2004).

Por su parte, en las costas de la zona conocida como "Playitas", localizada al norte del puerto de la ciudad de Ensenada, las corrientes superficiales se ven influenciadas por el forzamiento directo del viento, el transporte neto de agua superficial es hacia el NW cuando la dirección predominante del viento proviene del WNW, con un transporte fuertemente orientado por la forma de la línea de costa (Sosa, 2004).

Los flujos dominantes de entrada promueven una serie de giros al centro de la Bahía que distribuyen el agua superficial desde la costa hacia el este (en dirección hacia las Islas).

V.- MÉTODOS.

V.1 CRUCEROS OCEANOGRÁFICOS.

Se realizaron dos campañas de muestreo, en ambas el objetivo era analizar algunas variables químicas de la columna de agua costera recientemente influenciada por escurrimientos naturales y antropogénicos después de eventos de lluvias. Las variables hidrográficas consideradas para el presente trabajo son: Temperatura, Salinidad, Oxígeno y metano disueltos.

La primer campaña de muestreo formó parte del proyecto "Evaluación de la contaminación fronteriza durante un evento de tormenta" apoyado por la agencia SCCRWP. Mientras que la segunda campaña formó parte del primer crucero realizado para el proyecto "Contaminación y subproductos de desinfección provenientes de aguas residuales en la zona costera, Tijuana-Ensenada, B.C. Distribución, comportamiento anual y evaluación del estado de salud en algunos organismos bentónicos", apoyado por CONACyT-SEMARNAT. Ambos proyectos están a cargo del M. en C. Raúl Canino H., y se realizaron a bordo de la embarcación "*Alquita*", propiedad de la fundación Algalita de Long Beach, California.

El objetivo del primer crucero es analizar la química del agua en la zona fronteriza México-Estados Unidos a lo largo y ancho de 12 estaciones prácticamente durante un evento de lluvia. En la figura 1 se muestra la red de estaciones para el primer crucero.

Por otro lado, el segundo crucero cubrió una zona representativa de la Cuenca de las Californias en la parte mexicana, muestreando 44 estaciones cuya distribución se observa en la Figura 2. La distribución de las estaciones se estableció en base a un diseño estratificado de muestreo (Stevens, 1997), delimitado en profundidad con la isóbata de los 100 m.

Para poder apreciar con mayor detalle lo que ocurre en la zona de estudio, ésta se dividió en dos zonas, que comprenden: la zona norte desde la frontera México-Estados Unidos hasta la latitud 32.14° N comprendida por 25 estaciones (1 a 34); y la zona sur que cubre el resto del área de estudio, hasta Bahía de Todos Santos con 19 estaciones (38 a 73) (Fig. 2).

V.2 COLECTA DE MUESTRAS.

Se emplearon botellas Niskin colocadas en una roseta con un CTD, para la colecta de muestra a distintas profundidades por estación. La distribución de las profundidades muestreadas se encontraron dentro de los 0 a 48 m de profundidad para el primer crucero y los 0 a 90 m de profundidad para el segundo crucero. Las profundidades muestreadas para el análisis de metano disuelto fueron en promedio 0, 5, 10, 20, 30, 50 y 80 m. Mediante el CTD integrado se obtuvieron los datos para temperatura, salinidad y oxígeno disuelto. El CTD empleado fue IDRONAUT OCEAN SEVEN 316 PROBE.

A partir de las botellas Niskin se transfirió la muestra de agua de mar de distintas profundidades a botellas BOD de 60 ml en el caso del primer crucero, y en botellas ambar de cerveza de 348 ml, previamente lavadas y etiquetadas para el segundo crucero.

La muestra colectada para medición de CH_4 fue la primera en ser extraída de cada botella Niskin, teniendo cuidado de enjuagar la botella de dos a tres veces con la muestra de agua previo a la colecta final de la. Las botellas se llenaron casi al ras, e inmediatamente se adicionaron 0.2 ml de una solución saturada de HgCl_2 por cada 50 ml de muestra de agua con la finalidad de envenenar la muestra para evitar la producción biológica de metano dentro de la botella. Las botellas quedaron llenas hasta el ras y se cerraron, en el caso de las botellas de cerveza, con corcholatas nuevas empleando un cerrador especial (The Home Brew Store), teniendo cuidado de no atrapar aire entre la corcholata y la muestra de agua.

Las botellas se almacenaron en oscuridad a 5°C hasta su análisis en el laboratorio, el cuál se realizó 3 meses después de su colecta (Junio, 2004).

V.3 EXTRACCION DE GASES DISUELTOS EN AGUAS NATURALES MEDIANTE EQUILIBRACION DE FASES.

El método de reequilibrio de gases disueltos con una fase gaseosa se basa en la partición en el equilibrio de gases entre una fase líquida y una fase gaseosa inerte. Este es un análisis estático en el que un contenedor para la muestra sellado se llena completamente con solución (fase líquida), así que los gases disueltos en la fase líquida pueden partirse, mediante un equilibrio por agitación, entre el pequeño espacio de gas (fase gaseosa) hasta que la presión parcial de todos los gases que estén

presentes dentro de la fase gaseosa sea la misma que la de los gases disueltos en la fase líquida

La concentración del gas en el equilibrio en el espacio superior se puede incrementar reduciendo la presión en el espacio superior, calentando, añadiendo electrolitos o manteniendo pequeña la razón del volumen del espacio superior (fase gaseosa) con el volumen de la muestra (Capasso e Inguaggiato, 1998; Johnson *et al.*, 1990). Posteriormente se analiza la fase gaseosa con una alta sensibilidad, con una partición del gas de interés >96% dentro de un volumen de gas igual al volumen de la muestra. Esto es posible para la mayoría de las especies gaseosas disueltas en varios medios acuosos como agua dulce, agua de mar, cuencas saladas subsuperficiales, fluidos biológicos, por mencionar algunos (McAuliffe, 1966).

El proceso de equilibrio debe realizarse con un gas extractor inerte o menos soluble que los que se pretenden analizar (normalmente He o Ar). En el presente trabajo se empleó He como el gas extractor, ya que dentro del grupo de los gases nobles su solubilidad en agua a salinidad de 35 ppm permanece casi estable en un rango de temperatura entre 0 y 30 °C lo cual impide que tenga alguna intervención considerable con el gas de interés (CH₄) en la muestra de agua de mar a evaluar; además es el gas inerte mas ligero (menor peso molecular) lo que también ocasiona que presente la menor solubilidad (Pilson, 1998).

Es importante mantener siempre constante la razón entre el volumen de la fase gaseosa y la fase acuosa para un propósito determinado, de igual manera, debe mantenerse constante la temperatura durante sucesivas equilibraciones.

La forma de identificación y cuantificación mas apropiada para gases disueltos en agua es mediante cromatografía de gases, ya que tiene la principal ventaja, de que las impurezas no interfieren a menos de que estas tengan un tiempo de retención relativo a la columna, igual al del gas a identificar. En el caso de los cromatógrafos de gases con un detector de ionización de flama de hidrógeno (FID por sus siglas en inglés) este proporciona una alta sensibilidad para la detección de hidrocarburos en particular metano (de hasta 0.1 ppm en muestras con bajas impurezas) (McAuliffe, 1966).

V.3.1 EXTRACCIÓN DE CH₄ DISUELTO EN AGUA DE MAR.

El análisis de las muestras para la cuantificación de metano disuelto en agua de mar se realizó bajo la dirección del Dr. Roger A. Burke en la Agencia de Protección al

Ambiente (U.S. EPA), Región 4, National Exposure Research Laboratory, Ecosystems Research Division, en Athens, GA, E.U.A.

El uso de jeringas de vidrio y válvulas de tres vías para realizar el equilibrio de fases es un método desarrollado por el Dr. Roger A. Burke.

Botellas con burbuja de aire.

Algunas botellas de cerveza no se llenaron en su totalidad, por lo que quedó una burbuja de aire atrapada entre la muestra de agua y la corcholata. En estos casos se midió la altura de la burbuja, para calcular posteriormente el volumen que ocupa la burbuja dentro de la botella.

En los casos en que la burbuja era de un volumen >0.5 ml se tomó una muestra empleando un colector de gas (*Alltech no. parte 8017*), que consiste en un soporte con dos placas metálicas, las cuales se colocan en la parte inferior y superior de la botella respectivamente. La placa de la parte superior tiene en la parte central una septa y un cortador de la corcholata, de tal manera que por medio de una rosca se perfora a presión la corcholata. A través de la septa se extrajo la muestra de la burbuja de aire, empleando una jeringa de plástico de 1 ml que contenía previamente 1 ml de He, con la finalidad de no contaminar la burbuja con aire del ambiente. Se inyectó el He bombeando varias veces para lograr una mezcla homogénea entre la burbuja de aire de la botella y el nuevo gas inyectado.

Finalmente, se colectó 1 ml de la burbuja de aire, el cuál se inyectó en un Cromatógrafo de Gases marca Hewlett Packard 5890 equipado con un detector FID y una columna empacada Alltech 6' XI / 8" X.085" S.S. PW Propaq N 80/100. La temperatura del horno, inyector y detector fueron de 30°C, 100°C y 200°C respectivamente. Se empleó nitrógeno como gas acarreador a un flujo de 30 ml/min. La obtención de la señal fue mediante un integrador HP 3396 Series III. La integración se realizó mediante altura de picos en relación a un estándar de 1 ppm de metano (Scott Marrin Inc.) que se inyectó previo a cada set de 8 muestras inyectadas.

Botellas sin burbuja de aire.

Inmediatamente al destapar la botella de cerveza se tomó una alícuota de 30 ml de muestra empleando jeringas de vidrio de 50 cc (Popper & Sons) con válvulas luer de 3 vías. La jeringa se enjuagó con la muestra por lo menos dos veces antes de tomar

la alícuota final. En el caso de las botellas con burbuja de aire, una vez extraída la muestra de la burbuja se procedió a quitar la corcholata y tomar la alícuota correspondiente de agua.

La toma de la muestra de agua se realizó de la misma forma desde las botellas BOD de 60 ml obtenidas de la colecta del primer muestreo.

Las jeringas con la fase acuosa se colocaron en un baño de agua a temperatura constante de 25°C durante 15 min. Una vez transcurrido el tiempo se eliminaron 10 ml de cada jeringa reteniendo un volumen de 20 ml, siendo el volumen de muestra a la que se le realizó el equilibrio para extraer los gases disueltos contenidos en la misma, procedimiento que se describe a continuación.

Equilibrio de fases.

En otra jeringa de las mismas características se adicionó He grado 5 o UAP que se empleó como el gas extractor. Este gas se adicionó a la jeringa que contiene la muestra de agua, conectando las jeringas mediante las válvulas. Para evitar la introducción de aire del ambiente atrapado en las válvulas, se hizo pasar a través de estas 2 ml de He, manteniendo en posición "off" la válvula que contiene la muestra de agua de tal manera que el He escape hacia la atmósfera; inmediatamente después se pasó la válvula en posición "on" para permitir el paso de 30 cc de He hacia la jeringa que contiene la muestra de agua.

Para lograr el equilibrio entre las fases gaseosa y acuosa, se colocaron las jeringas en un agitador de acción de muñeca (*Barnstead Internacional, Lab Line*) durante 15 min a una velocidad de agitación de 8 rpm. Este tiempo es suficiente para lograr el equilibrio entre la fase gaseosa y la fase acuosa, de tal manera que cerca del 98% del metano disuelto en la muestra de agua se transfiere a la fase gaseosa. Esta fase gaseosa se transfirió a otra jeringa de vidrio de 50 cc que previamente se llenó con He y se fluyó antes de pasar la muestra gaseosa para evitar que el aire atrapado entre la válvula y el embolo de la jeringa se transfiera junto con la fase gaseosa.

Es importante tratar de evitar cualquier tipo de contaminación por aire del ambiente, ya que este podría introducirse con facilidad al quedar atrapado en las válvulas. En este caso, debido a que las cantidades de metano disuelto en las muestras analizadas se espera sea cercano a la concentración de este gas en el ambiente, puede resultar fácilmente detectable una contaminación con aire del

ambiente en la muestra. Para evitar esta contaminación se deben fluir las jeringas previamente con He. La fase gaseosa se inyectó directamente al cromatógrafo de gases.

Inyección de la fase gaseosa al CG.

La fase gaseosa se inyectó a través de una manguera Tygon (Sigma-Aldrich 3/16" diámetro interno, 1/16" pared, 5/16" diámetro externo) de aproximadamente 12 cm de longitud conteniendo drierita. Esta manguera está conectada directamente al puerto de entrada de un loop de 1 ml de volumen para evitar el paso de humedad hacia el loop y, posteriormente, hacia la columna cromatográfica. El loop se encuentra conectado a una válvula valco de 10 puertos para análisis de gases. La función del loop es de permitir que el volumen de inyección de cada muestra sea constante (1 ml) y acondicionada en su interior (temperatura constante de la válvula de 100°C) previo a su análisis en la columna. Antes de cada inyección de muestra, el loop deberá fluirse con aire grado cero ó He, en la posición de carga, para desalojar aire atrapado entre inyecciones y prevenir contaminación hacia la columna. Inmediatamente después se procedió a inyectar toda la muestra, al final de este procedimiento, se cambió la válvula a la posición de inyección (de forma manual), permitiendo el acarreo de la muestra con ayuda del gas acarreador hacia el interior de la columna cromatográfica.

El cromatógrafo de gases empleado para cuantificar el metano extraído de la muestra acuosa fue EG&G Chandler Engineering, Carle Series 100 AGC, con un detector de ionización de flama (FID). La temperatura del horno fue isotérmica a 70°C, empleando He como gas acarreador y makeup a un flujo de 30 ml/min, mientras que la temperatura del detector fue de 250°C. El equipo contaba con una válvula "valco" para análisis de gases de 10 puertos, con un loop para análisis de gases de un 1 ml y 3 columnas empacadas, de las cuales solamente se emplearon dos que se encontraban instaladas en serie (ver figura 3). La inyección de la muestra se realizó en el inyector izquierdo. La columna número uno del diagrama es del tipo Hayesep DIP empacada de 10' de longitud, 1/8" de diámetro interno, y una malla de 80/100, la segunda (señalada en el diagrama como columna 4) del tipo Molecular Sieve 5A de 3' de longitud, 1/8" de diámetro interno y malla 80/100. La primer columna asegura una separación del agua que pudiera contener la muestra de los gases de interés permitiendo una mejor identificación del metano en la muestra para lo cual se emplea con mayor detalle con la

segunda columna. La integración de los picos de la señal obtenida se realizó con el programa "The Peak Simple Chromatography Data System". El tiempo de retención del metano fue de 1.15 min en promedio.

Los valores de área obtenidos se emplearon para calcular la concentración (C_g) de metano en la fase gaseosa extraída, mediante curvas de calibración preparadas. No se realizaron correcciones debido a factores físicos como temperatura y salinidad, ya que la calibración y el análisis se realizaron bajo las mismas condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y 25°C).

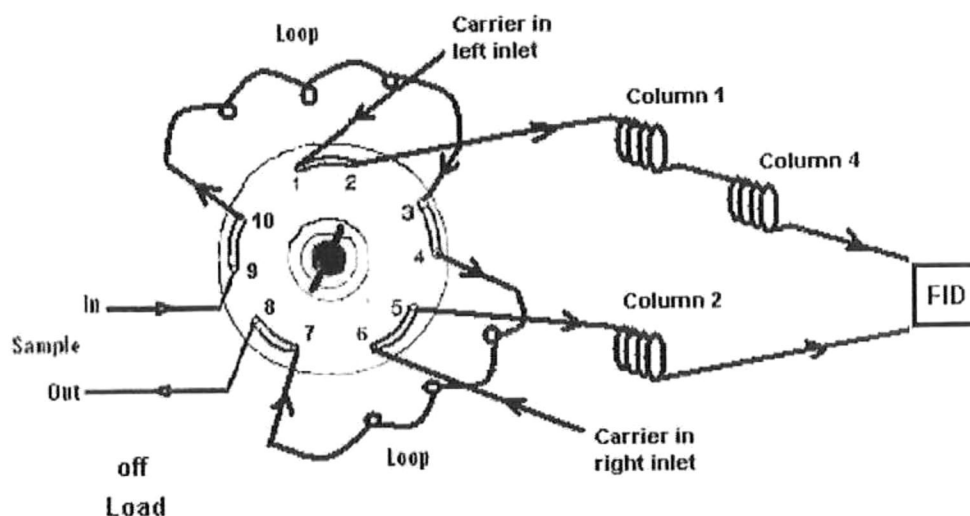


Figura 3.- Configuración de la instalación de la válvula valco de 10 puertos para análisis de gases. Posición de carga de la muestra.

V.4 PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.

Se emplearon bolsas especiales para colecta de gases (Cali-5-Bond 8x11" con capacidad de 2 L Alltech 4190). En cada una de estas bolsas se preparó un punto de la curva de calibración. Antes de la preparación de la curva las bolsas se llenaron en su totalidad y se evacuaron por lo menos tres veces con He, de tal manera que se extrajo todo este gas con ayuda de jeringas de tal manera que no se encuentre aire del ambiente atrapado en la misma. Debido a la falta de un tanque de estándar de gas metano con concentración específica para cada punto de la curva, se realizaron diluciones para obtener 1 L de estas concentraciones a partir de la mezcla de un estándar de metano certificado de 1 ppm en balance con aire (Scott Marrin Inc.) y He en diferentes razones. Para realizar la cuantificación del gas desde la extracción del

tanque hacia las bolsas se empleó una jeringa de teflón de un volumen total de 1 L, que se evacuó con el gas en cuestión por lo menos dos veces antes de tomar la alícuota que se transfirió a la bolsa.

VI. RESULTADOS

VI.1 CURVA DE CALIBRACIÓN.

Para el análisis de metano disuelto en las muestras de agua de mar, se elaboró una curva de calibración conforme se describe en la sección anterior. Las concentraciones empleadas para la curva de calibración y las cantidades empleadas para la mezcla de gases se muestran en la siguiente tabla.

Tabla I. Concentraciones empleadas en la curva de calibración y cantidades de cada gas en la mezcla.

<i>[CH₄] ppb</i>	<i>Vol. Std. CH₄ 1 ppm (ml)</i>	<i>Vol. He (ml)</i>
0	0	1000
50	50	950
100	100	900
200	200	800
500	500	500
1000**	1000	0

** Aunque la concentración mas alta corresponde a la concentración directa del tanque del estándar, se transfirió 1 L de este gas a una bolsa para realizar el procedimiento de la misma forma que las demás mezclas en la curva.

De cada punto de la curva se hicieron tres inyecciones en el cromatógrafo de gases con la finalidad de obtener un promedio de las mismas. La gráfica correspondiente a esta curva se muestra a continuación.

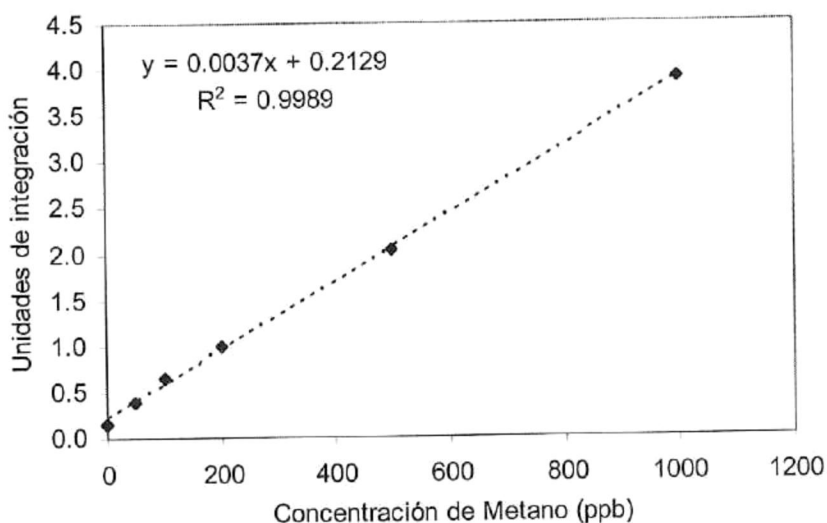


Figura 4.- Curva de calibración para la determinación de metano disuelto en agua de mar.

Como puede observarse, la respuesta del cromatógrafo de gases fue lineal para el rango de las concentraciones de metano analizadas. El coeficiente de variación para los triplicados en las concentraciones de 0, 50, 100 y 200 ppb correspondió a: 11.67, 3.5, 4.5 y 4.1%, mostrando que existió una mayor variación entre las mediciones para la menor concentración, es decir, empleando He como 0 ppb de metano. Esto probablemente se debió a la posible entrada de pequeñas cantidades de aire hacia la jeringa al momento de la inyección, lo que hizo variable la lectura sobre la cantidad de metano en la muestra estándar, además de que la respuesta a la medición de concentraciones muy pequeñas presenta mayor variabilidad.

La preparación y lectura de la curva completa empleada para conocer la concentración de metano disuelto en las muestras de agua, se realizó al final del análisis de las mismas, debido a que se comprobó que el almacenamiento de las bolsas con la mezcla de gases preparada a lo largo del día se iba alterando, además de la falta de tiempo entre mediciones para poder realizar la curva completa. Sin embargo, con la finalidad de conocer el comportamiento del equipo entre mediciones se inyectó directamente al cromatógrafo un volumen igual al de las muestras inyectadas de estándar de metano de 1 ppm (1000 ppb).

Para el análisis de las muestras para el primer crucero, se realizaron 8 inyecciones del estándar de 1000 ppb alternadas entre las muestras de agua de mar,

las cuales mostraron un valor de área integrada promedio de 3.97 ± 0.052 y un error estándar de 0.018. Mientras que para el caso del segundo crucero, se realizaron en total 28 inyecciones del mismo estándar entre las inyecciones de las muestras de gas extraído del agua de mar, mostrando un promedio de área integrada de 3.907 ± 0.058 y un error estándar de 0.011.

Para el segundo crucero se analizaron 158 muestras en total (de todas las estaciones y profundidades), de las cuales al 26% se analizaron pseudoréplicas, extrayendo de la misma botella dos submuestras. El error estándar promedio del resultado de las pseudoréplicas de estas muestras correspondió a 0.04%.

El cálculo del límite de detección se realizó en base al método propuesto por la ICH (International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use), basado en el uso de la desviación estándar de la respuesta (σ) y la pendiente de la curva de calibración (S) (Krull y Swartz, 1998).

La ecuación empleada para este cálculo es la siguiente:

$$LD = 3.3 (\sigma / S)$$

De tal manera que el límite de detección para la cuantificación de metano disuelto en este estudio corresponde a una mínima concentración detectable de 0.084 nM, para una mínima área de 0.2178 unidades de integración en la señal de metano.

VI.2 ANÁLISIS DE CH₄ DISUELTO EN AGUA DE MAR.

Se realizaron gráficas de contornos a diferentes profundidades para ambos cruceros y perfiles verticales. De esta forma se observó la distribución de la concentración de: Metano y Oxígeno disueltos, σ_t , temperatura y salinidad.

VI.2.1 PRIMER CRUCERO, 24-29 DE FEBRERO 2004.

Los días previos a las fechas del muestreo ocurrieron lluvias esporádicas; la red de muestreo considerada se muestra en la figura 1, con 12 estaciones distribuidas a lo largo y ancho de la costa en la zona fronteriza México-Estados Unidos. La profundidad máxima muestreada para metano fue de 48 m para la estación 1, la cual fue la estación más alejada de la costa a una distancia de 11.6 Km. Por otro lado, la estación más

cercana a la costa fue la número 5 ubicada a una distancia de 1.5 Km y una profundidad máxima de 10 m.

Los perfiles verticales de metano, para este crucero, no son muy completos, debido a que fueron muestreadas en solo 3 profundidades para cada estación, sin embargo, son suficientes para observar relaciones importantes con respecto a las variables hidrográficas analizadas.

La concentración máxima de CH_4 disuelto encontrada para este crucero fue de 11.74 nmol CH_4 / L a 30 m de profundidad en la estación 2, y de 11.68 nmol CH_4 / L para la estación 7 a 25 m de profundidad. El máximo de la estación 2 se encuentra asociado al máximo de sigma t y salinidad, ubicados ambos alrededor de 25 m de profundidad. Por otro lado, la mínima concentración de metano encontrada fue 2.54 nmol CH_4 / L a 0 m de profundidad en la estación 5.

La distribución de este gas en la superficie (Fig. 5) muestra un máximo en la estación 3 con una concentración máxima superficial de 7.68 nmol CH_4 / L que se extiende con una menor concentración hacia las estaciones 6,7 y 10 ubicadas al sur (5.39, 6.78 y 6.46 nmol CH_4 / L , respectivamente). Hacia la costa se aprecia un máximo en las estaciones 9 y 12 cuya concentración corresponde a 5.62 y 7.03 nmol CH_4 / L respectivamente.

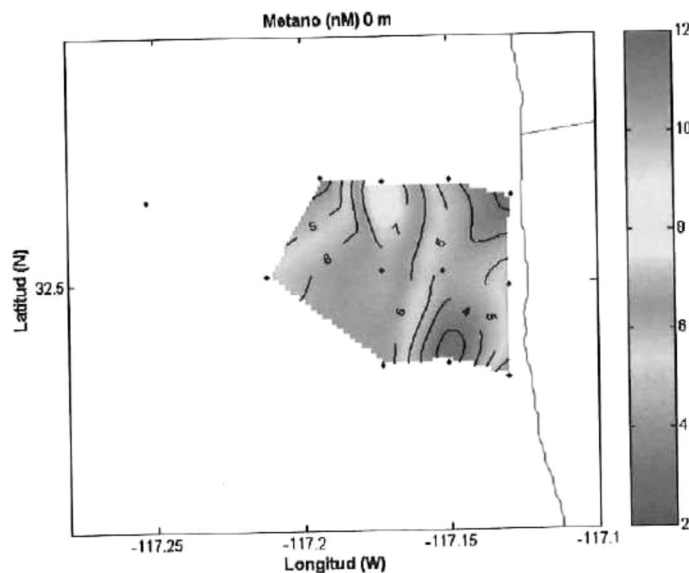


Figura 5.- Distribución superficial de metano disuelto (nM) para el primer crucero (24-29 Febrero, 2004).

En la gráfica de contornos superficiales de salinidad para este muestreo, que se observa a continuación (Fig. 6), se puede apreciar una disminución en salinidad hacia la costa cercana a la estación 5 (32.8) y se extiende hacia las estaciones 4, 8, 10 y 11, justo en la zona donde la concentración de metano es mínima. El coeficiente de determinación (R^2) obtenido de la correlación lineal entre CH_4 disuelto y salinidad superficiales fue de 0.26 con una pendiente positiva, considerando un nivel de confianza del 95%.

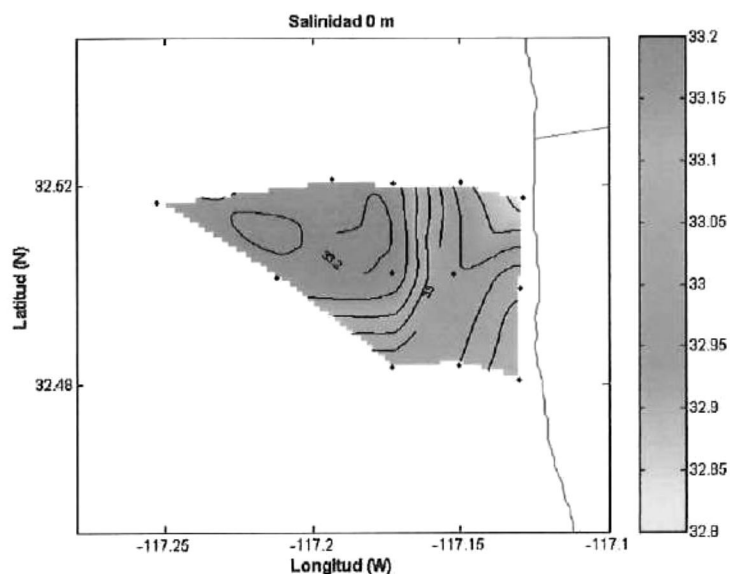


Figura 6.- Distribución superficial de salinidad para el primer crucero (24-29 Febrero, 2004).

Por su parte la distribución de la temperatura superficial (figura 7) mostró un incremento hacia las estaciones mas alejadas de la costa, sin embargo, el cambio en el gradiente de temperatura superficial desde la costa hacia las estaciones mas alejadas fue únicamente de 0.5° (de 14 a 14.5°C).

La distribución superficial de oxígeno (figura 8) muestra un máximo superficial hacia la estación 11 con una concentración de 9.68 mg/L (121.3% saturado con respecto a la concentración de oxígeno en equilibrio con la atmósfera), justo en parte de la zona donde se ubica el mínimo de metano superficial disuelto.

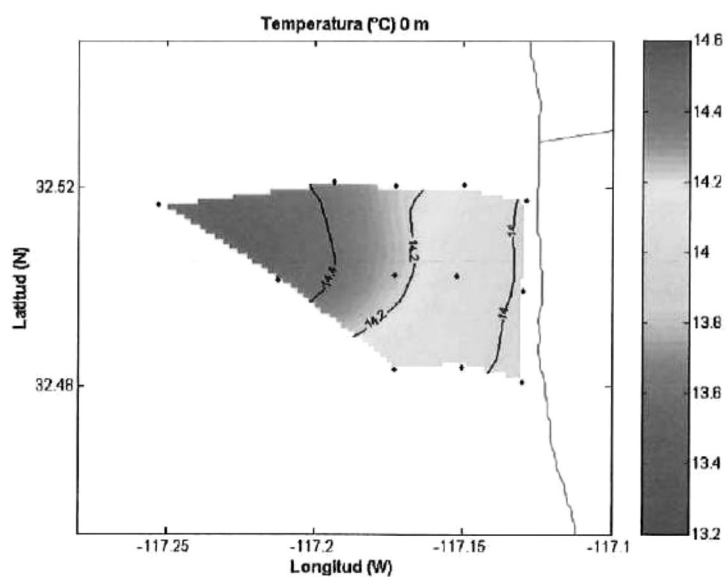


Figura 7.- Distribución superficial de temperatura (°C) para el primer crucero (24-29 Febrero, 2004).

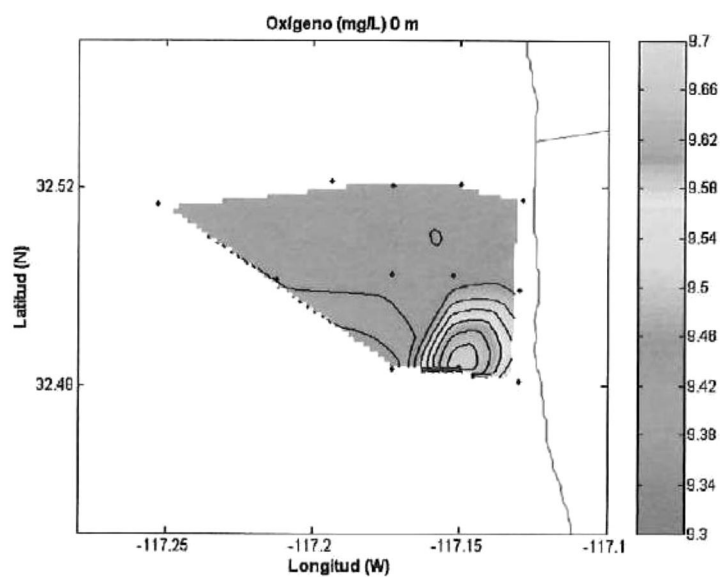


Figura 8.- Distribución superficial de Oxígeno (mg/L) para el primer crucero (24-29 Febrero, 2004).

Sin embargo, es importante notar, que la variación en la concentración del O_2 disuelto en la superficie no es significativa con una variación que va de un valor mínimo de 9.35 a un valor máximo de 9.68 mg/L.

Se estimó el porcentaje de saturación (%) del metano en la superficie de la zona de estudio, para evaluar de esta forma la relación entre la concentración de metano esperada en equilibrio con la atmósfera, y la concentración real medida. El 100% indica el equilibrio gaseoso entre el océano y la atmósfera. Este no fue el caso para ninguna de las estaciones ni profundidades de este muestreo, mostrando en todos los casos una sobresaturación de CH₄ disuelto (>100%). Lo anterior resulta importante en la superficie del agua, ya que una sobresaturación indica la posibilidad de una transferencia neta de metano desde la superficie del océano hacia la atmósfera.

El valor de la concentración del CH₄ disuelto en equilibrio con la atmósfera se calculó conforme Wiesenburg & Guinasso, 1979 (ecuación modificada de Weiss, 1970). El valor del metano en equilibrio con la atmósfera esperado corresponde a 2.42 nmol CH₄ / L (54.2 nL/L), calculado conforme las condiciones de temperatura y salinidad promedio presentes al momento del muestreo (15°C y una salinidad de 33). Para este cálculo se empleó una concentración de metano atmosférica de 1,775 ppbv considerado como el valor recientemente reportado (Sansone *et al.*, 2004) para la zona sur de la península de Baja California. Para todas las estaciones los valores de saturación van de 104.9 (estación 5, 0 m) a 484.3% (estación 2, 30 m) en la columna de agua costera por arriba de 50 m.

En el caso del oxígeno, la concentración en equilibrio con la atmósfera en el agua de mar al momento del muestreo, corresponde a 8 mg/L (249.5 μmol O₂ /L). Considerando lo anterior, la distribución superficial de oxígeno en la zona de estudio mostró una concentración promedio de 9.45 mg/L, representando un promedio del 118.34% de saturación, con respecto a la concentración en equilibrio con la atmósfera.

Para evaluar la distribución de la saturación de CH₄ en porcentaje para la superficie del área de estudio, se realizó la figura de contornos que se muestra a continuación (Fig. 9). Los valores de saturación para este caso se encuentran entre 104.9 y 316.5%, indicando que probablemente al momento del muestreo existía una transferencia neta de CH₄ desde la superficie del océano hacia la atmósfera. Es evidente, que las estaciones que presentaron una mayor concentración de metano disuelto en la superficie presentaron las mayores saturaciones (3, 6, 7, 9, 10 y 12).

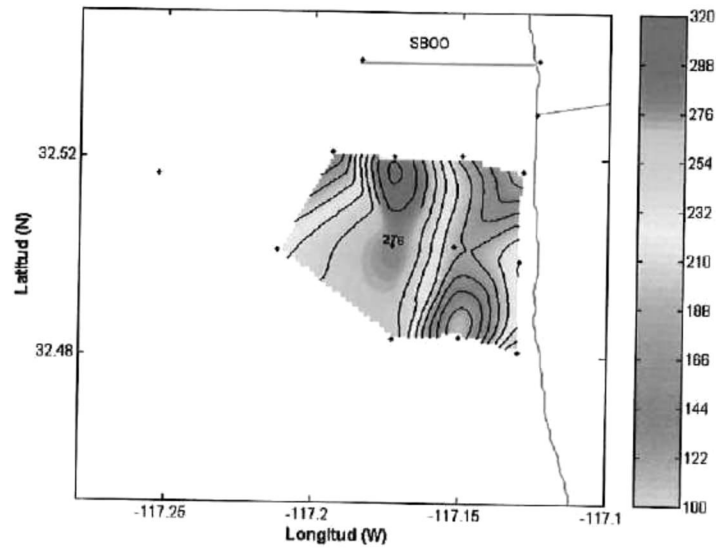


Figura 9.- Contornos superficiales representando el porcentaje de saturación (%) de CH_4 disuelto, con respecto a la concentración en equilibrio atmosférico (2.425 nM), se muestra el emisor submarino (SBOO) de la planta de tratamiento binacional.

Para poder apreciar de una mejor forma el comportamiento de la saturación en la superficie se muestra en la Fig. 10 que las estaciones que superan el 150% de sobresaturación (o bien 250% de saturación) son 3, 7, 10 y 12.

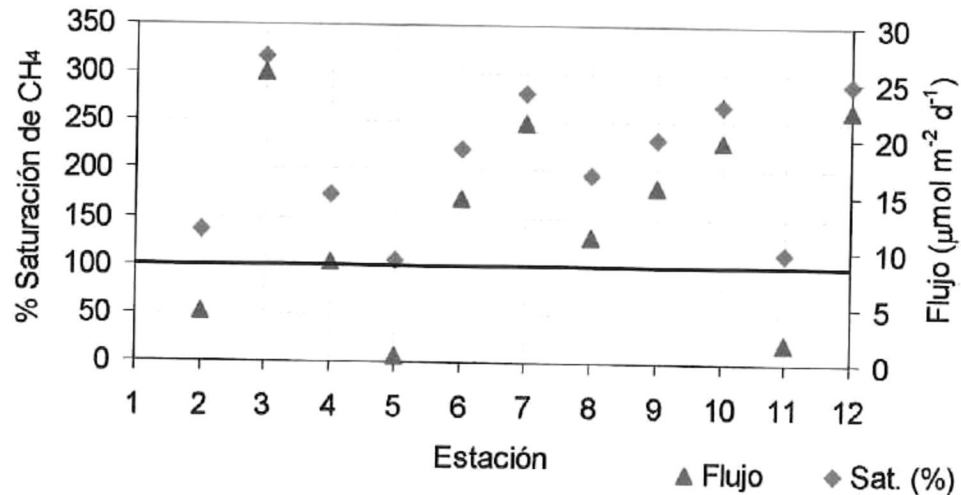


Figura 10.- Porcentaje de saturación y flujo de metano ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) en la superficie para las estaciones del primer muestreo. La línea horizontal oscura representa el 100% de saturación, o el equilibrio con la atmósfera.

Sin embargo, en la superficie no se ubicó la máxima saturación, ésta se presentó en las estaciones que anteriormente se observó contenían la mayor cantidad de metano disuelto en el momento del muestreo, estaciones 2 a 30 m de profundidad y 7 a los 25 m con valores de saturación de 384.3 y 381.5% respectivamente, coincidiendo con el máximo de sigma t (σ_t).

Para evaluar la transferencia aproximada de metano hacia la atmósfera en la superficie se cuantificó el flujo del gas conforme la ecuación desarrollada por Barber *et al.*, 1988. Para realizar éste cálculo se debe considerar una velocidad del viento a 10 m por arriba de la superficie del mar al momento del muestreo. Debido a que no se cuenta con el dato en tiempo real, se consideró la velocidad del viento reportada por el satélite norteamericano QuikSCAT a 10 m por arriba de la superficie del océano, (http://www.ifremer.fr/cersat/facilities/browse/mwf/qscat_day.htm) para la región de estudio y durante los días del muestreo.

La mayoría de las muestras, para el primer crucero, fueron colectadas el día 28 de febrero del 2004. La velocidad del viento reportada para este día es de 8 a 10 m/s. Para fines del cálculo del flujo de gas hacia la atmósfera se consideró un valor promedio de velocidad del viento de 9 m/s para todas las estaciones.

Este flujo de gas se debe realizar en la capa superficial de la columna de agua en donde se aprecia un porcentaje de saturación superior a 100, por lo que para el primer muestreo se cuantificó esta variable de las estaciones 2 a 12. La estación que presentó un flujo máximo de metano hacia la atmósfera con respecto a toda el área fue la estación 3 con un valor de $25.73 \mu\text{mol CH}_4 / \text{m}^2 \text{ d}$, seguido de las estaciones 12, 7 y 10 con valores de 22.6, 21.35 y $19.77 \mu\text{mol CH}_4 / \text{m}^2 \text{ d}$, mientras que la estación que representó el menor flujo superficial hacia la atmósfera fue la estación 5 con un valor de $0.58 \mu\text{mol CH}_4 / \text{m}^2 \text{ d}$.

El total de flujo superficial de metano hacia la atmósfera para el muestreo realizado se estima es de $146.57 \mu\text{mol CH}_4 / \text{m}^2 \text{ d}$. Si se considera que el total del área muestreada corresponde a 32.4 Km^2 , entonces al momento del muestreo ocurrió un flujo total de $474.8 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 / \text{d}$ desde la superficie del océano hacia la atmósfera.

ANÁLISIS DE PERFILES VERTICALES PRIMER CRUCERO.

Para la estructura de la columna de agua al momento del muestreo se obtuvieron datos de CTD para oxígeno, temperatura y salinidad. Con estos datos y la distribución vertical de metano, del porcentaje de saturación y sigma t, se realizaron perfiles verticales que muestran la posible relación entre las variables hidrográficas y el análisis de metano disuelto.

En la figura 11a se muestra la distribución vertical para la estación 5, representando la distribución de las estaciones más cercanas a la costa (estaciones 5, 9 y 12). Para estas estaciones se observa un perfil vertical mezclado hasta la máxima profundidad muestreada (8.5 m) para temperatura, y oxígeno. El perfil de salinidad es mezclado para las estaciones 9 y 12, mientras que para la estación 5 ocurre un incremento desde la superficie hasta 8 m; aunque, el cambio en salinidad no es significativo (32.8 a 33.08) esto podría indicar la presencia de escurrimientos de agua dulce a la altura de la estación 5. En el caso de la distribución vertical de metano, los perfiles verticales para las estaciones 5 y 9 son similares, de manera que el máximo subsuperficial de metano se ubica alrededor de los 5 m de profundidad con un valor promedio de 6.95 nmol CH₄/L, esta concentración es similar a la encontrada para el máximo de la estación 12 ubicado en la superficie (7 nmol CH₄/L).

Se puede apreciar un máximo subsuperficial de metano en el caso de los perfiles más completos muestreados, observándose que hacia la costa el máximo subsuperficial se ubica a menor profundidad. Para las estaciones 3, 7, 8 y 11 se ubica alrededor de 20 a 25 m de profundidad (22 m en promedio) con un valor promedio de 10.45 nM (fig. 11 b y c), y para las estaciones 4 y 10 se ubica alrededor de los 15 m de profundidad con un valor promedio de 9.88 nM. Solamente en el caso de la estación 12 el máximo se ubicó en la superficie a diferencia del resto de las estaciones.

Desafortunadamente los perfiles muestreados para metano en las estaciones más alejadas de la costa (1, 2 y 6) no fueron completos. Sin embargo para la estación 2, el máximo subsuperficial (con respecto a las 2 profundidades muestreadas) se ubica alrededor de 30 m de profundidad (11.74 nM). Además, la estación más profunda muestreada, que corresponde a 48 m para la estación 1, la concentración a la máxima profundidad es menor (9.68 nM) que el máximo subsuperficial referido para la estación 2. Lo anterior podría evidenciar la presencia del máximo subsuperficial ubicado a 30 m para las estaciones más alejadas de la costa.

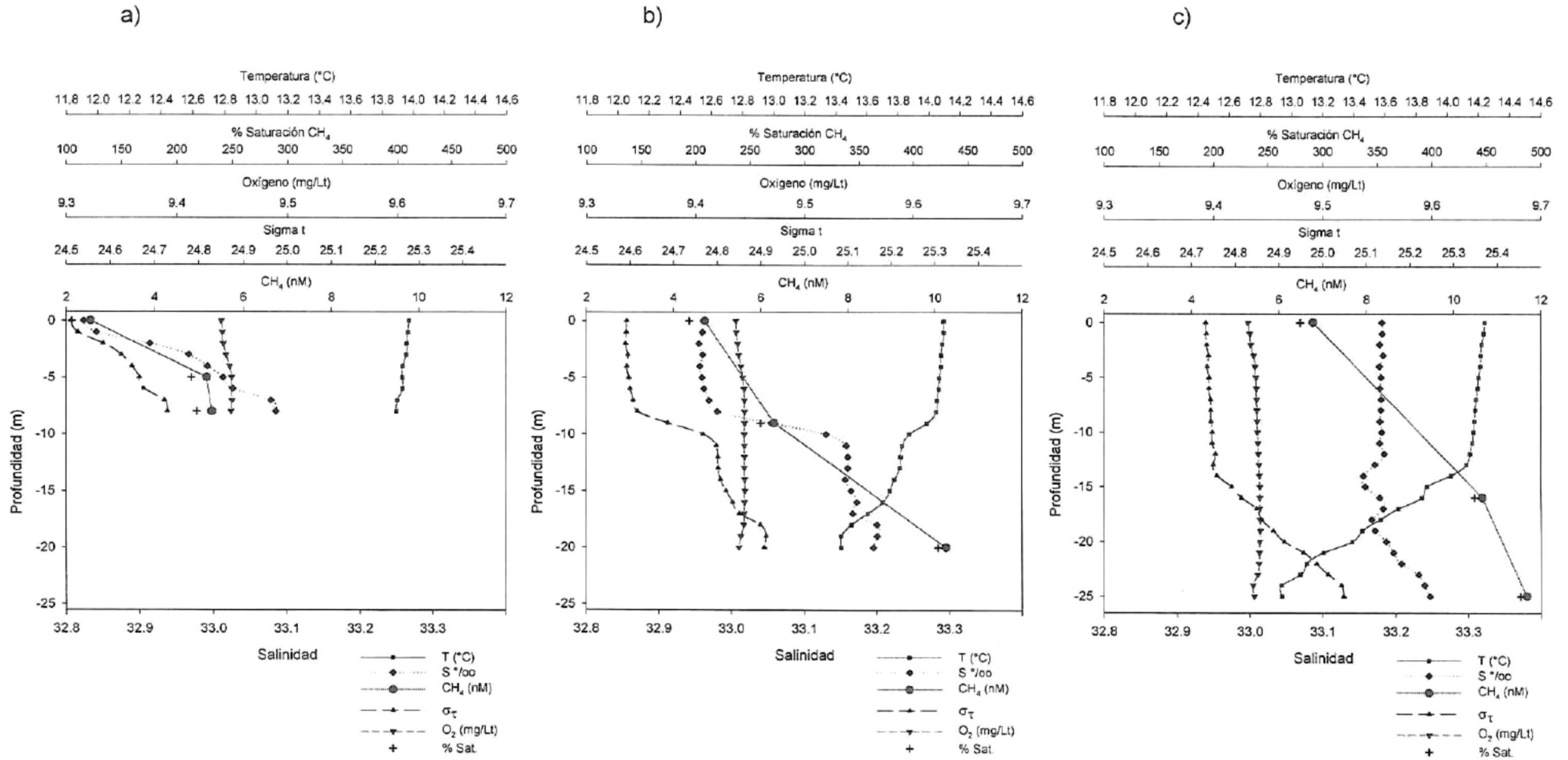


Figura 11.- Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y porcentaje de saturación para la estación a) 5, b) 8 y c) 7, para el primer crucero (Febrero, 2004).

Con respecto al porcentaje de saturación en la columna de agua, se aprecia que ésta corresponde a la distribución del metano disuelto.

De manera general, se puede apreciar que la distribución vertical de metano disuelto muestra un máximo subsuperficial que se hace mas somero conforme se ubica mas cercano a la costa. La advección de aguas provenientes de escurrimientos puede ser un factor importante en la distribución de metano en la zona de estudio, aportando grandes cantidades de material particulado en la superficie que al descender por la columna de agua y ubicarse en la picnoclina es propicio para la formación de metano.

Cabe mencionar que al momento del muestreo la concentración de oxígeno permaneció homogénea a lo largo de la columna de agua, con un valor promedio de 9.45 mg/L, lo que indica que no existían condiciones reductoras en el medio al momento del muestreo. Las condiciones de pH en la columna de agua permanecieron constantes con un valor promedio de 8.4, estos datos no se reportan en los perfiles verticales por considerarse sin variabilidad importante a lo largo de la columna de agua.

A pesar de las condiciones oxidantes del ambiente, si existe la presencia de metano disuelto en concentraciones por arriba de la concentración esperada en equilibrio con la atmósfera (2.42 nM), lo cual indica una probable producción *in situ* de metano en microambientes anóxicos, como partículas suspendidas, pellets fecales, zooplancton y agallas de peces, o bien, a partir de aguas ricas en metano advectadas a partir de los escurrimientos, o a partir del metano producido en sedimentos considerando que la zona de estudio es muy somera y cercana a la costa.

Éste máximo se ha observado en la parte norte de la Cuenca de las Californias, en estudios realizados por Cynar y Yayanos, y Ward, ambos trabajos publicados en 1992, así como Sansone *et al.*, (2004) para la región del sur del Golfo de California, quien ubicó el máximo subsuperficial de metano entre los 75 y 100 m de profundidad con concentraciones entre 4.6 a 10.1 nmol/L, y una saturación de 192 y 440% respectivamente con respecto a la atmósfera presente durante el muestreo.

El perfil vertical de sigma t muestra una picnoclina bien marcada ubicada entre los 8 y 10 m de profundidad para las estaciones 4, 8, 10 y 11, mientras que para las estaciones mas alejadas de la costa esta picnoclina se ubica entre los 15 y 20 m de profundidad (2, 3, 7 y 6) (fig. 11 b y c). El máximo subsuperficial de metano observado, no se ubica en la zona donde se presenta la picnoclina en ninguno de los casos. Sin

embargo, si se ubica en la máxima densidad presente en la columna de agua (a la mayor profundidad muestreada en la mayoría de las estaciones).

En el caso de la temperatura en la columna de agua en todas las estaciones, el mínimo se ubica en la superficie con un valor promedio de 14.7°C, existiendo la presencia de mezcla en los primeros 10 m para el caso de las estaciones 5, 9, 12, 4, 8, 11 y 10 y hasta los 15 m para las estaciones 3 y 7. A partir de estas profundidades se observa la presencia de una termoclina que desciende hasta los 12.5°C en promedio para la mayor profundidad muestreada. El resto de las estaciones (1,2 y 6) presentan una termoclina mas profunda (entre 20 y 30 m), coincidiendo con la mezcla homogénea en los primeros metros de la columna de agua. En todos los casos en los que se presentó el máximo subsuperficial de metano, éste se ubicó en la zona del mínimo de temperatura en la columna de agua.

VI.2.2 SEGUNDO CRUCERO, 2- 6 DE MARZO 2004.

Este muestreo se llevó a cabo durante una etapa en la que las lluvias habían ocurrido con una semana de anterioridad, por lo que, se espera observar lo que ocurrió en la zona de estudio después de haber recibido una carga intensa de escurrimientos costeros aunado con la presencia de gran cantidad de materia orgánica particulada.

Este crucero consistió en una red de muestreo mas completa, conformada por 44 estaciones para el análisis de metano disuelto, desde la frontera México-Estados Unidos hasta Bahía de Todos Santos, B.C., cubriendo gran parte de lo que corresponde a la Cuenca de las Californias parte mexicana.

Se realizaron, de igual manera, diagramas de contornos a distintas profundidades (0, 5, 10 y 20 m) para metano disuelto, oxígeno, temperatura y salinidad. Así como la realización de perfiles verticales con las distintas variables para evaluar lo que ocurría en la columna de agua.

Como se mencionó anteriormente, el área de estudio se dividió en dos zonas: norte y sur (Figura 2).

Para esta zona se encontraron 8 puntos importantes en los cuales la concentración de CH₄ disuelto es considerablemente mayor en comparación con el resto de las estaciones (con una sobresaturación >200%). El sitio con mayor saturación de CH₄ es la estación 4 a 10 m de profundidad con 61.8 nM (saturación de 2,548% con respecto a la concentración en equilibrio atmosférico).

Le sigue la estación 3 a las profundidades de 0, 10 y 20 m respectivamente con valores de concentración de 7.27, 11.13 y 16.47 nM (300, 459 y 679% de saturación), la estación 63 a 5 m de profundidad (10.95 nM y 360% de saturación), 8 a 10 m de profundidad (13.6 nM y una saturación de 560.8%), la estación 32 a 5 m 11.5 nM y un porcentaje de saturación de 474% y finalmente la estación 16 a 20 m de profundidad con una concentración de 8.37 nM y un porcentaje de saturación de 345%. Sin embargo, existen otras estaciones cuyo porcentaje de saturación sobrepasa el 100%, los resultados se muestran en la tabla II anexa a este documento.

En contraste la mínima concentración de metano disuelto comprendida dentro del área de estudio correspondió a la estación 59 a 20 m de profundidad con un valor de 0.066 nM.

De igual manera, se presentaron 7 puntos en los que la concentración de CH_4 disuelto se ubicó por debajo del límite de detección, estos fueron: estación 9 en la superficie, estación 48 a 20 y 50 m de profundidad, estación 67 a 0 y 10 m, estación 70 en la superficie y estación 73 a 20 m de profundidad. Sin embargo, quizás se debió a que la toma de las muestras en estos puntos no fue la adecuada, de manera que pudo haber escapado el metano disuelto hacia la atmósfera en el momento de la toma de la misma. Esto es probable en las estaciones 48 y 70 debido a que el resto de las profundidades para estas estaciones presentan concentraciones elevadas con una sobresaturación mayor al 100%. En el caso de las estaciones 9, 67 y 73 es evidente que en el resto de las profundidades muestreadas la concentración de metano disuelto cuantificada si es mínima, con valores por debajo del 100% de saturación para la estación 67 y ligeramente por arriba del nivel en equilibrio con la atmósfera para las estaciones 9 y 73.

Se compararon las distribuciones a 0, 5, 10 y 20 m de profundidad para metano vs. temperatura, oxígeno y salinidad. En la siguiente tabla se muestran los coeficientes de determinación obtenidos al hacer la correlación lineal entre las variables anteriores y metano para las distintas profundidades.

Tabla III.- Coeficiente de determinación (R^2) obtenido de la correlación lineal de metano vs. temperatura, oxígeno y salinidad a las profundidades de interés.

<i>Profundidad (m)</i>	<i>0 m</i>	<i>5 m</i>	<i>10 m*</i>	<i>20 m</i>
<i>Variable</i>				
<i>Temperatura (°C)</i>	0.018	0.036	0.18	0.223
<i>Salinidad</i>	0.076	0.12	0.078	0.129
<i>Oxígeno (mg/L)</i>	1×10^{-5}	0.05	0.035	0.1135

* no se consideró la estación 4 a 10 m de profundidad por presentar la concentración máxima de CH_4 ubicada fuera de escala.

DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL.

Como se puede observar, la máxima concentración de CH_4 disuelto no se ubicó en la superficie del área de estudio, sin embargo, la distribución superficial muestra zonas con máximos en la concentración. Para la zona norte se ubican dos áreas con máximos relevantes, la primera fuera de las costas de la frontera México-Estados Unidos, que comprende a las estaciones 1, 3 y 5, con concentraciones de CH_4 disuelto de 4.94, 7.27, y 4.66 nM respectivamente (representando un porcentaje de saturación de 204, 299.9 y 192.5% respectivamente); la segunda área es para la estación 15 con una concentración de 4.7 nM y una saturación de 193.3% (Figura 12a).

Por su parte en la zona sur, también se pueden apreciar dos áreas con máximos notables, la primera se ubica en la estación 48 con una concentración de 4.9 nM (202.7% de saturación). La segunda zona comprende el área en las costas de la Bahía de Todos Santos a la altura de la zona de descarga del puerto de Ensenada representada por la estación 63, con una concentración de metano superficial disuelto de 6.3 nM y una saturación con respecto al valor en equilibrio de 260% (Figura 13a).

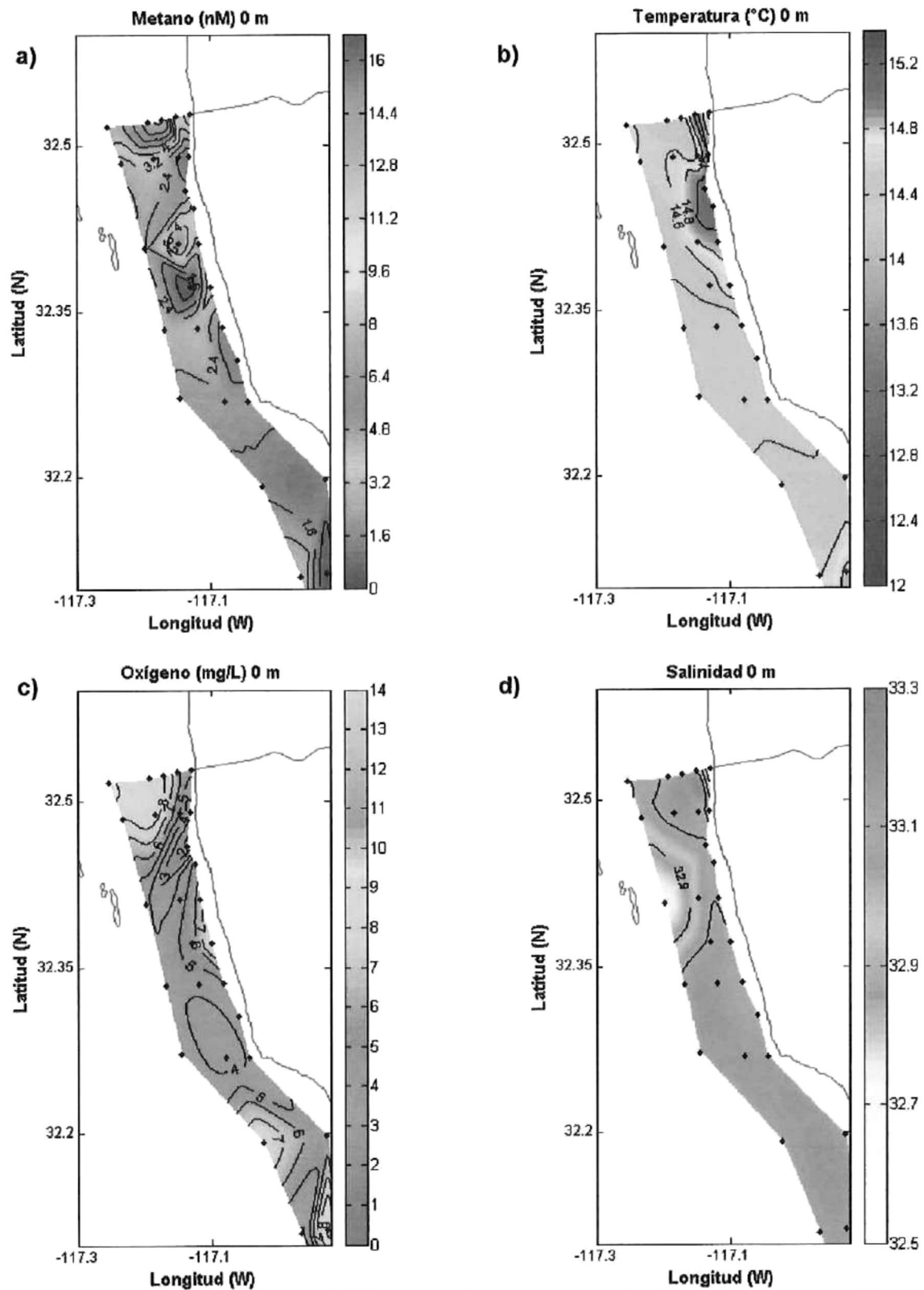


Figura 12.- Contornos superficiales para la zona norte del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C), c) Oxígeno (mg/L) y d) Salinidad.

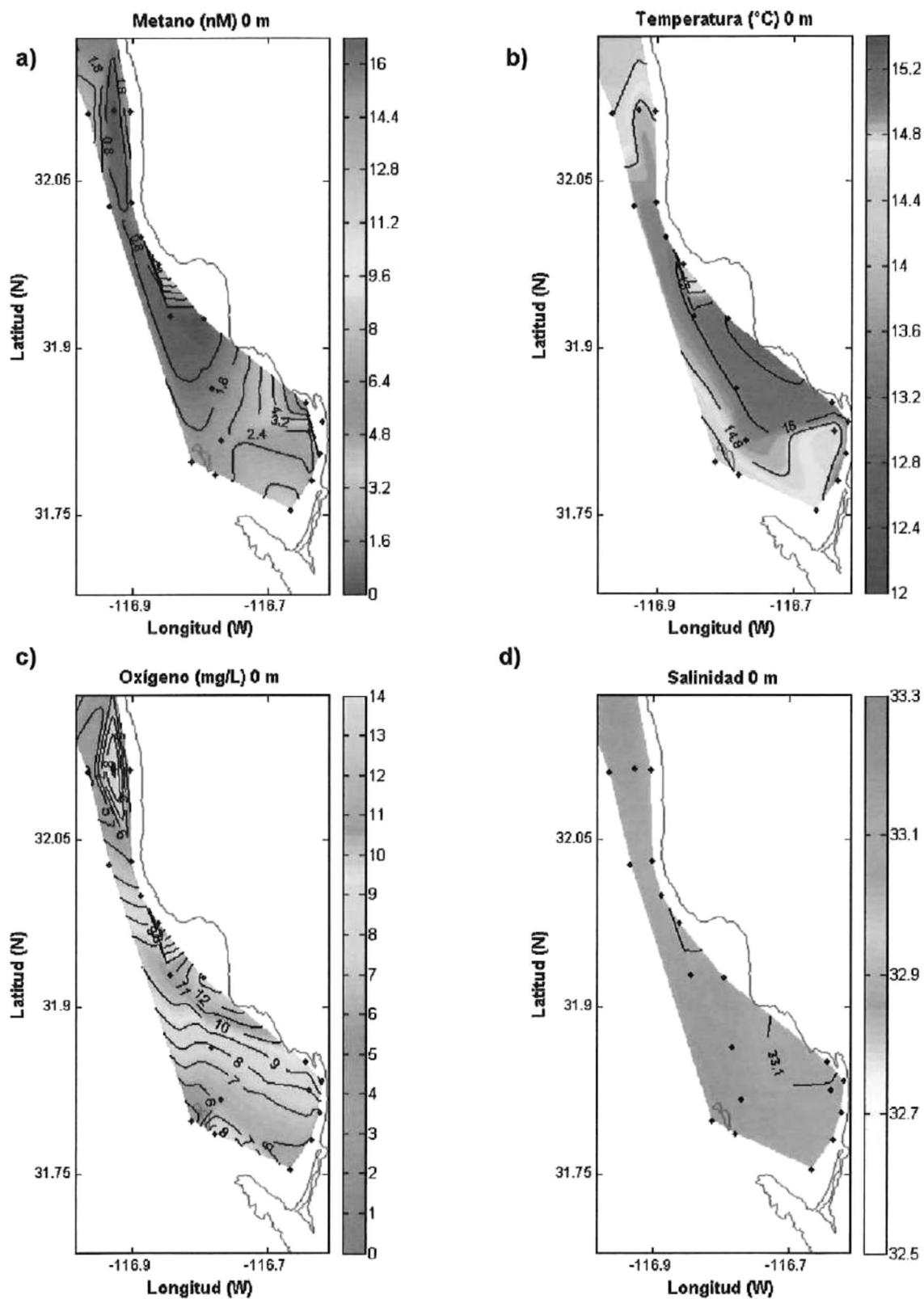


Figura 13- Contornos superficiales para la zona sur del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C), c) Oxígeno (mg/L) y d) Salinidad.

En las siguientes figuras se muestra la distribución superficial en contornos para la zona norte y sur del porcentaje de saturación de metano.

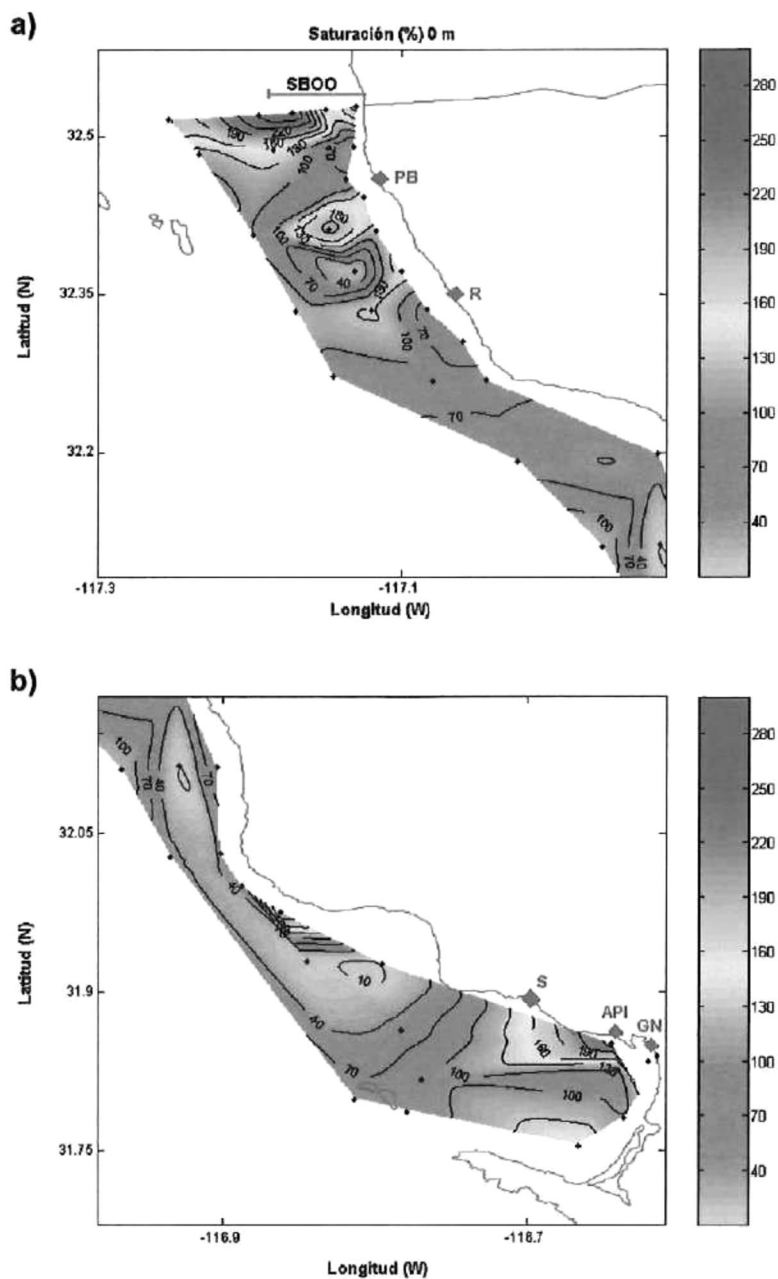


Figura 14.- Distribución superficial del porcentaje de saturación de CH_4 con respecto a la concentración en equilibrio con la atmósfera para a) zona norte, se muestra la ubicación del emisor submarino (SBOO) de la planta binacional, planta Punta Banderas y Rosarito y b) zona sur, mostrando planta de El Sauzal, descarga de API y de planta de El Gallo y El Naranjo.

Es evidente un flujo aparentemente hacia el norte de agua superficial con una baja concentración de metano que se extiende desde las costas de Punta San Miguel, hasta el límite de lo que en este estudio se estableció entre la zona norte y zona sur (32.14° de latitud Norte), en la región de las estaciones 39, 44, 45, 52 y 53, caracterizado por presentar una concentración promedio de 0.62 nM y una saturación del 25%. Como se observará mas adelante, en la zona donde se ubica este flujo de mínimo de metano hacia al norte se aprecia un flujo con máxima temperatura.

Se evaluó el flujo superficial de CH_4 hacia la atmósfera para las estaciones que presentaron porcentajes de sobresaturación con respecto a la concentración en equilibrio con la atmósfera. En este caso, el satélite QuikSCAT reportó un promedio de 7 m/s como velocidad del viento a 10 m por arriba de la superficie del océano para el área de estudio durante las fechas del muestreo.

Para tener una mejor apreciación de lo que ocurre en la superficie de ambas zonas con respecto a la saturación de metano, se muestra la siguiente gráfica, además de los flujos de metano hacia la atmósfera para las estaciones superficiales con saturación $>100\%$.

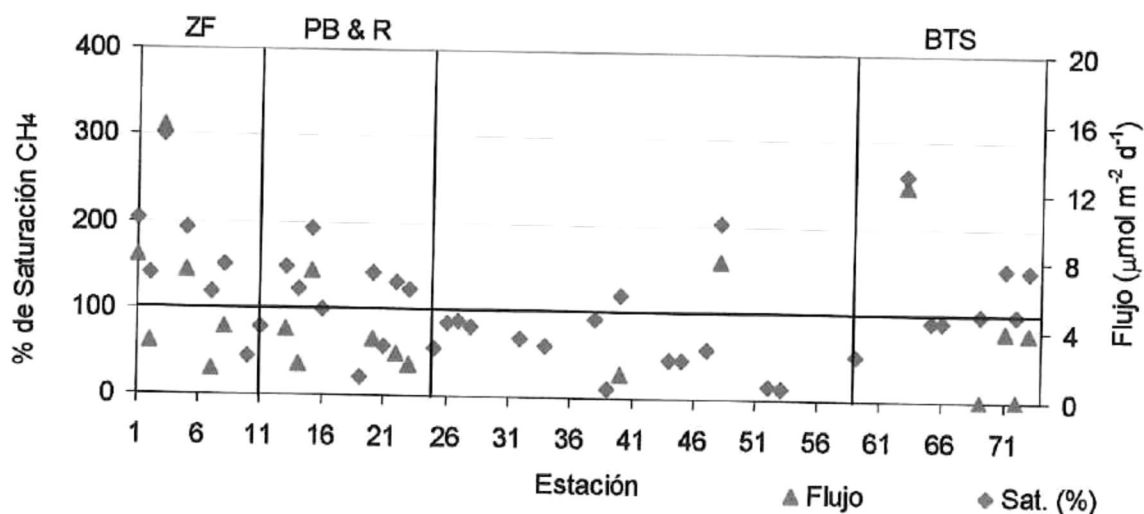


Figura 15.- Porcentaje de saturación y Flujo de CH_4 hacia la atmósfera ($\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ d}$) en la superficie para las estaciones del segundo crucero. La línea horizontal oscura representa el 100% de saturación, o el equilibrio con la atmósfera. Con líneas verticales se delimitan las zonas donde se ubican las estaciones: ZF, zona fronteriza; PB & R, Punta Bandera y Rosarito; BTS, Bahía de Todos Santos.

La estación que presentó un mayor flujo de metano hacia la atmósfera corresponde a la estación 3, seguida de la estación 63 con valores de flujo de metano de 15.5 y 12.4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ d}$ respectivamente.

El promedio del flujo superficial de metano hacia la atmósfera para la zona fronteriza para las estaciones 1 a 8 fue de 39 $\mu\text{mol CH}_4 / \text{m}^2 \text{ d}$. Considerando un área muestreada de 20 Km^2 , entonces al momento del muestreo es posible que ocurriera un flujo total de $78 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 / \text{d}$ desde la superficie del océano hacia la atmósfera. Mientras que para la zona de Bahía de Todos Santos, se consideró un área muestreada de 17.3 Km^2 que cubren las estaciones 63, 69, 71, 72 y 73, con un flujo total de metano a la atmósfera de $35.3 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 / \text{d}$.

Se comparó la distribución superficial de CH_4 disuelto con la distribución superficial de O_2 , temperatura y salinidad. La distribución superficial general de O_2 no fue homogénea, con una variación en su concentración que va desde 1.68 (estación 11) a 13.1 mg/L (estación 53).

Para la zona norte, en el área fronteriza donde se ubicó un máximo de CH_4 superficial se puede apreciar una zona con una concentración de O_2 disuelto dentro del rango de la concentración normal en el océano (8 a 9 mg/L en promedio) con una saturación de oxígeno con respecto a la concentración en equilibrio con la atmósfera presente (249.5 $\mu\text{mol}/\text{L}$) únicamente para las estaciones 3 (100.67%), 5 (124.3%) y 8 (104.2%). Sin embargo, hacia el sur de ésta área dentro de la zona del segundo máximo de metano encontrado, se ubica una zona en donde el oxígeno disminuye hasta los 3 y 6 mg/L (Figura 12c).

Por su parte, en la zona sur se aprecia una ligera disminución de oxígeno (5.1 mg/L) en la estación 48, con respecto a las estaciones que se ubican hacia el sur de la misma. Por ejemplo, la estación 52, cuya concentración incrementa hacia los 10.65 mg/L (133.4% de saturación). En esta estación (48) se encontró un máximo de metano (4.9 nM y 202.7% saturado).

En las costas de la Bahía de Todos Santos, donde se encontró otro máximo de CH_4 en la estación 63, se observa una concentración de O_2 de 9.34 mg/L y un valor de saturación del 117% (Figura 13c). Esto indica que no existe una buena correlación lineal entre la concentración de oxígeno y metano, ya que se obtuvo un coeficiente de determinación de 1×10^{-5} , esto probablemente debido a las posibles fuentes *in situ* que

ocurren en la zona de estudio aunado a la dinámica costera y la diferencia en solubilidades de ambos gases en agua de mar. (Para ambos gases considerando una $T^{\circ}\text{C}$ de 15°C y una salinidad de 33 la solubilidad del CH_4 es 0.0311 ml/ml, mientras que para el O_2 es de 0.028 ml/ml).

Por su parte, la distribución superficial de salinidad no presenta cambios notables a lo largo del área de estudio con un valor promedio de 33. Se observaron cambios únicamente en la zona norte para la estación 1 y 16 cuya salinidad disminuye hacia los valores de 32.5 y 32.7 respectivamente (Figura 12d).

En el caso de la distribución de la temperatura superficial también pueden identificarse máximos en ambas zonas. En el caso de la zona norte (Figura 12b), se observa un máximo costero para las estaciones 2, 10, 11 y 13 con un valor promedio de 15°C , en comparación con el resto de las estaciones que se ubican alrededor cuya temperatura promedio es de 14.5°C . Al igual que para el primer crucero en la misma zona, ocurrió una disminución de temperatura desde la costa hacia las estaciones más alejadas de la costa de 0.5°C .

La zona sur se encuentra altamente dominada por temperaturas que van desde los 14.8°C hacia los 15.2°C . Es evidente una disminución de temperatura hacia las costas para la estación 48 (14.4°C) justo en donde incrementa la concentración de metano superficial con respecto a las estaciones que se ubican alrededor. En la zona sur de Bahía Todos Santos, se aprecia un flujo de entrada en dirección noreste localizado entre las Islas de Todos Santos y Punta Banda (Figura 13b) a lo largo de la costa, siendo evidente desde la superficie hasta los 10 m de profundidad, máxima muestreada para esta zona. Este flujo se ha identificado con anterioridad (Álvarez-Sánchez, 1971; Argote-Espinoza *et al.*, tomado de Sosa, 2004; Pérez y Che, 1984; Aranda, 1983; Ahumada, 1993).

DISTRIBUCIÓN A 5 m DE PROFUNDIDAD.

La concentración de metano hacia aguas más profundas de la columna de agua se muestra más elevada; a los 5 m de profundidad para la zona norte (Figura 16) muestra el máximo de concentración de metano disuelto ubicado en la estación 32 (11.5 nM). En la zona fronteriza también se ubican estaciones con una concentración de metano disuelto, aunque no tan elevada como para la estación 32 (Figura 16a). Estas estaciones son 1, 2, 8, 10, 16 y 20, con concentraciones que van desde los 4.5 nM para la estación 2 hasta 7 nM para la estación 1, y un % de saturación de 186.6 a

289.8% respectivamente. La distribución de la concentración de metano disuelto en estas estaciones demuestra el flujo de agua subsuperficial hacia el sur que inicia en esta profundidad y que se observa hasta los 20 m. Desafortunadamente no se tomaron muestras a esta profundidad para las estaciones 3, 4, 5 y 7.

La distribución de la temperatura a 5 m de profundidad fue homogénea excepto en la zona sur del área de estudio (figura 16b). En el caso de la salinidad no hubo cambios en el valor de sales disueltas, por lo que no se consideró necesario mostrar esta gráfica.

El oxígeno disuelto a 5 m de profundidad, muestra valores entre el rango de 7 a 10 mg/L para la zona fronteriza en las estaciones mas alejadas de la costa, presentando su valor máximo para la estación 8 con un valor de 10 mg/L y 124.4% de saturación. En las estaciones cercanas (1, 9 y 10) se ubican valores alrededor de 5.7 mg/L, mientras que el resto de las estaciones hacia el sur presentan concentraciones entre los 4 a 6 mg/L de oxígeno disuelto, y hacia la estación 20 incrementa a un valor de 8.5 mg/L con una saturación de 106.3%. Es importante notar que en las estaciones donde se presentó una elevada concentración de metano disuelto, discutidas anteriormente, también se presentaron elevadas concentraciones de oxígeno disuelto (figura 16c). El coeficiente de determinación al realizar la correlación lineal entre el oxígeno y metano disueltos a 5 m de profundidad fue de 0.05, notablemente mas elevado que en la superficie.

La zona sur muestra puntos importantes para los 5 m de profundidad, principalmente dentro de la Bahía de Todos Santos, donde es evidente una elevada concentración de metano en las estaciones 63 y 69 (10.9 y 5.2 nM con valores de saturación de 451 y 216% respectivamente) (figura 17a). En esta zona es donde se observa un cambio de temperatura alrededor de los 15°C, mientras que en el resto de la bahía se aprecia un flujo de entrada de agua mas fría desde el suroeste (entre las islas y Punta Banda) (figura 17b). Este flujo se observa desde la superficie, sin embargo, es más evidente desde los 5 m de profundidad hasta los 10 m para la distribución de temperatura y oxígeno disuelto. La estación 70 representa la descarga de aguas pluviales y de las plantas de tratamiento El Naranjo y El Gallo en el cauce del Arroyo El Gallo, con una concentración de CH₄ de 5.3 nM (218% de saturación) (fig. 17a).

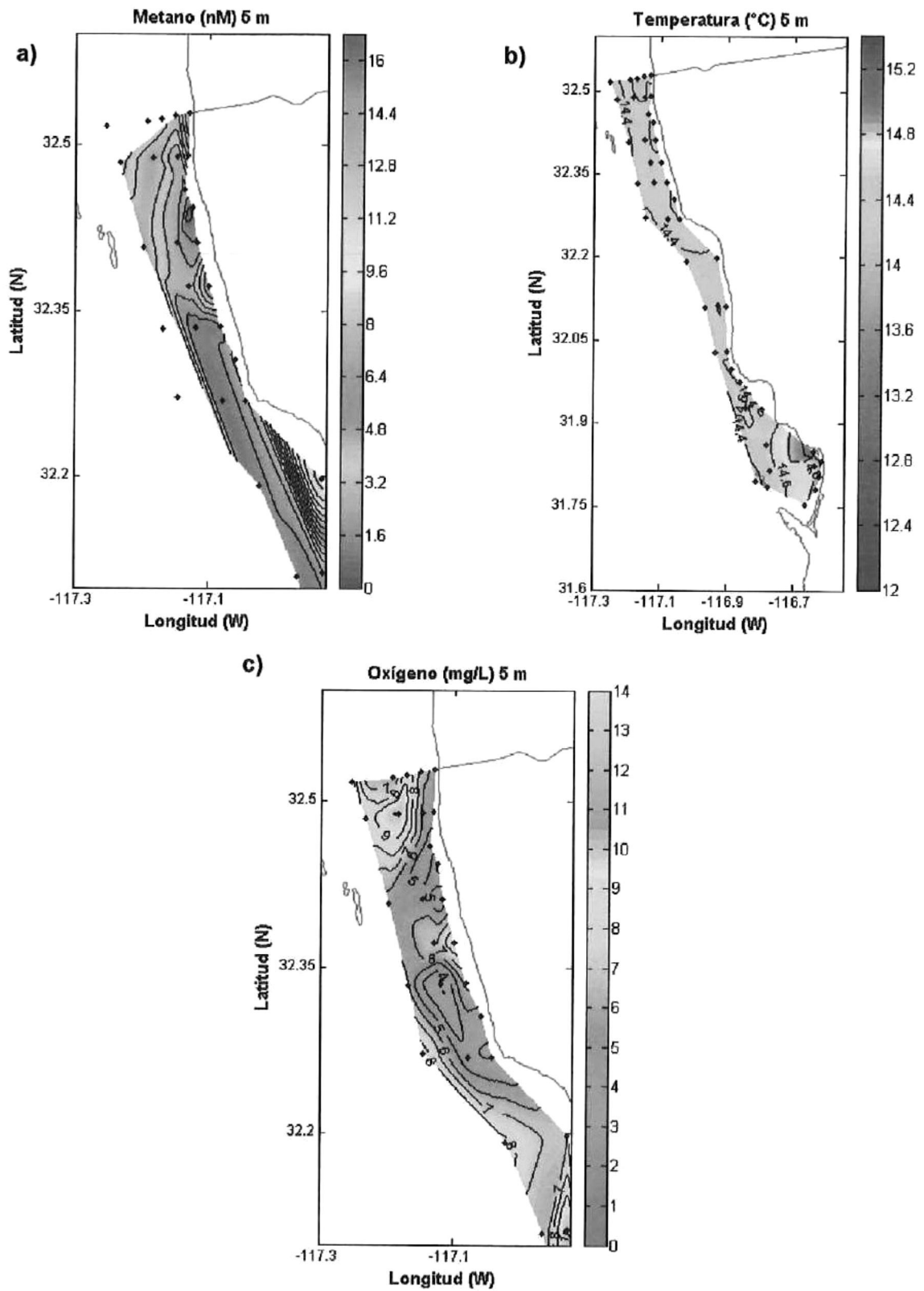


Figura 16.- Contornos a 5 m de profundidad para la zona norte del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L).

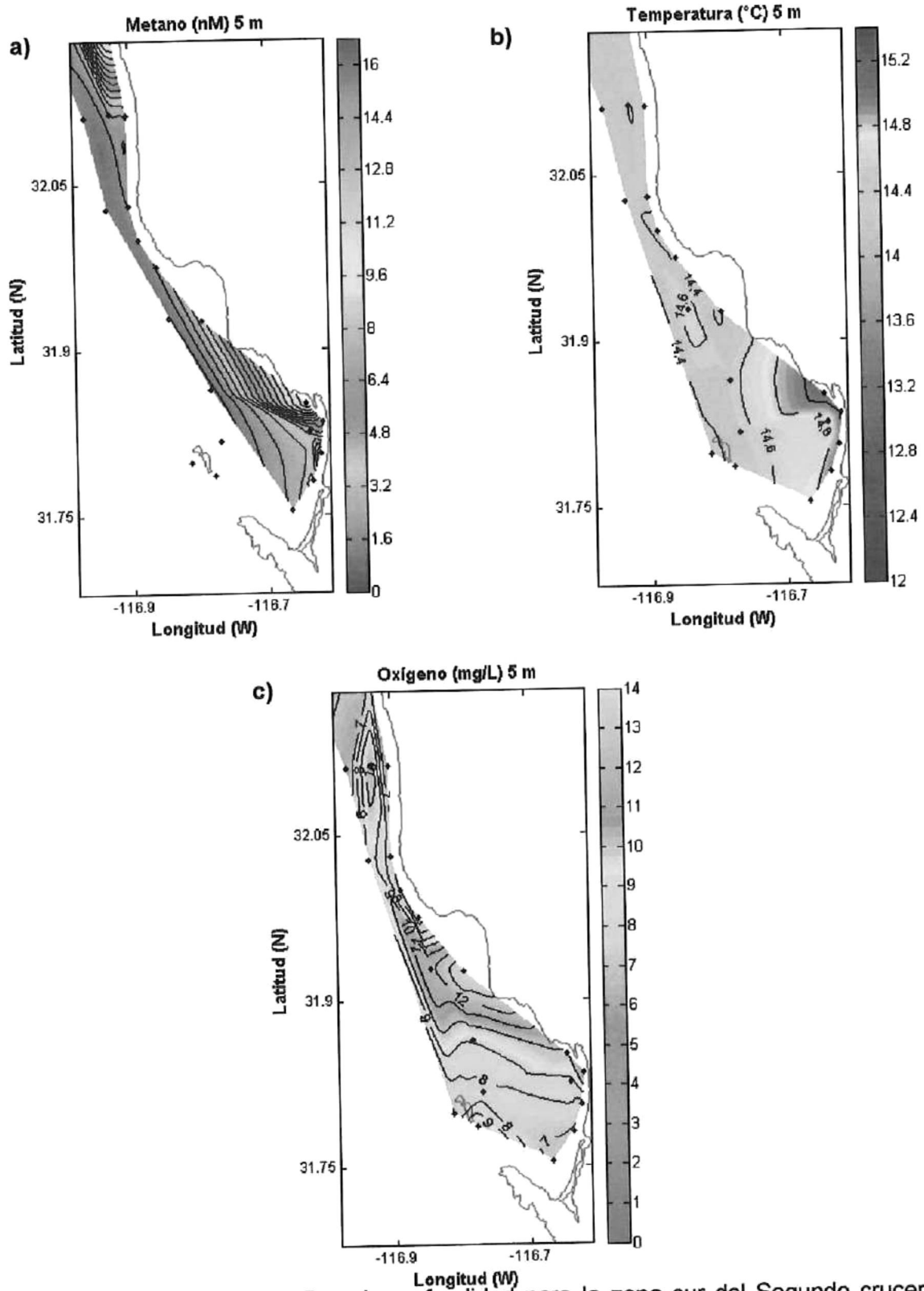


Figura 17.- Contornos a 5 m de profundidad para la zona sur del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L).

En la parte norte de la bahía se aprecia una zona con una concentración elevada de oxígeno (alrededor de los 12 mg/L) con respecto a la concentración en el flujo de entrada (alrededor de 8 mg/L) anteriormente mencionado, cuyas características de baja temperatura y baja concentración de oxígeno (6 a 7 mg/L) muestran una entrada de agua oceánica con características de la Corriente de California.

DISTRIBUCIÓN A 10 m DE PROFUNDIDAD.

En la figura 18, se muestra la distribución de contornos a 10 m para metano, oxígeno y temperatura para la zona norte. En la distribución de CH₄ disuelto (fig. 18a) no se consideró para la elaboración de los contornos la estación 4 a 10 m de profundidad, por presentar la concentración mas elevada que en el resto de las estaciones y profundidades (61.8 nM), este valor se encuentra muy fuera de la escala del valor mas alto inferior (16.47 nM para la estación 3 a 20 m de profundidad). Por esta razón, se indica la estación 4 con un círculo rojo. Por otro lado, la estación 8 presenta una concentración de 13.6 nM y una saturación de 560.8%.

Como se puede observar a esta profundidad es donde se encuentran los valores mas altos de metano medidos para todo el muestreo. La zona fronteriza al norte se identifica como el área donde se ubica un flujo de metano disuelto hacia el sur (observado desde la superficie) en las estaciones fuera de la costa. Mientras que en las estaciones cercanas a la costa se observa un ligero flujo de agua con baja concentración de metano con dirección hacia el norte.

A esta profundidad se ubican otros máximos importantes: para la estación 19 (5.9 nM y un porcentaje de saturación de 244%), así como para las estaciones 21 y 25 con valores de 5.8 y 5.4 nM y 238.6 y 224% de saturación respectivamente, estas últimas representando las descargas de la planta de tratamiento de Rosarito y la planta de PEMEX.

La distribución de la temperatura resulta mas homogénea para esta zona, con un valor promedio de 14°C, presentando una ligera disminución hacia 13.7°C en promedio para las estaciones con la mayor concentración de metano en esta área (3,4 y 8) (fig. 18b). El oxígeno (fig. 18c) cuenta con una distribución muy similar a la anteriormente discutida para 5 m de profundidad (fig. 16c), sin embargo a 10 m de profundidad el coeficiente de determinación (R^2) es ligeramente menor que para 5 m, con un valor de

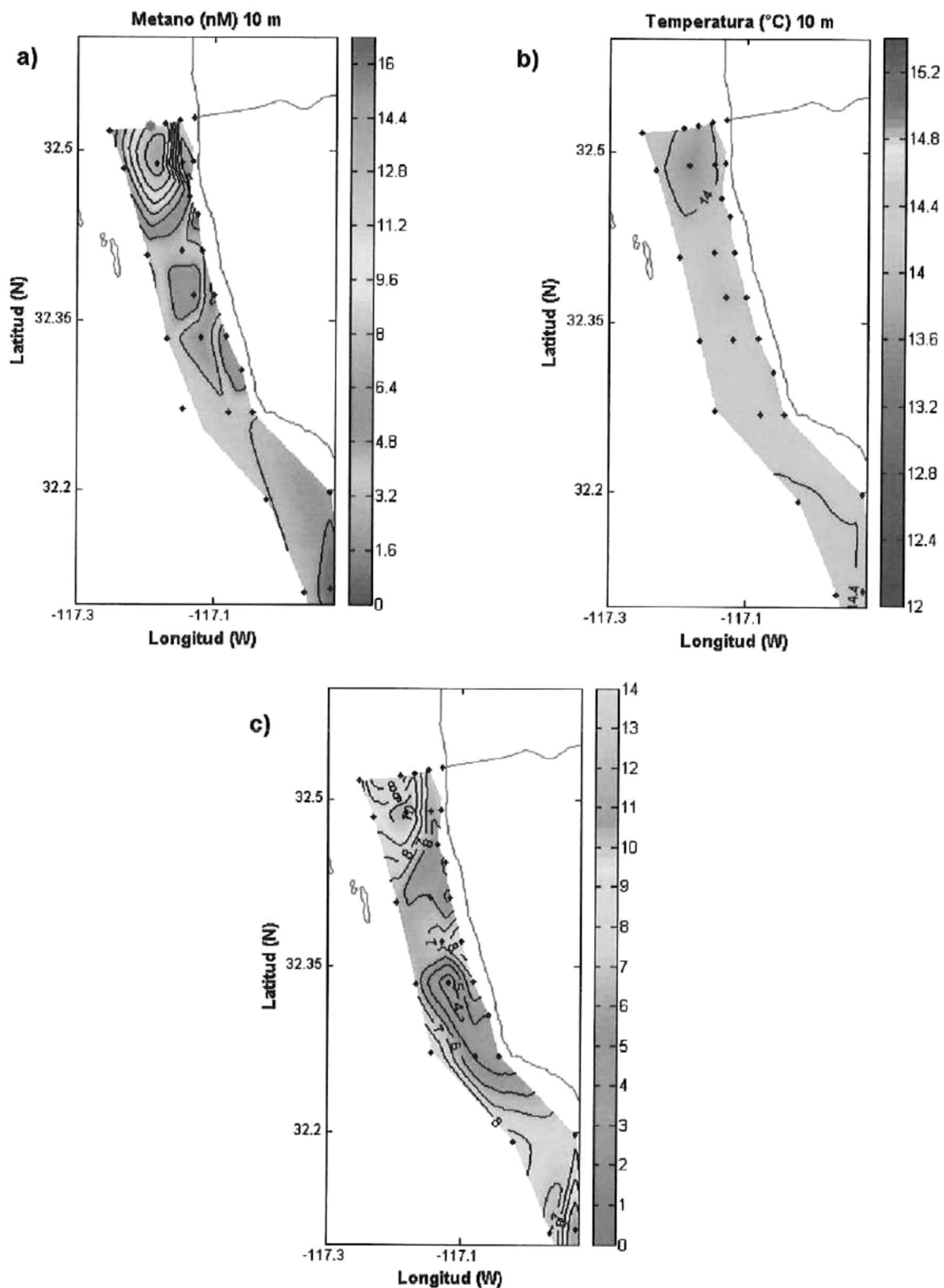


Figura 18.- Contornos a 10 m de profundidad para la zona norte del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), el círculo rojo indica la concentración máxima (61 nM) en la estación 4, fuera de la escala, b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L).

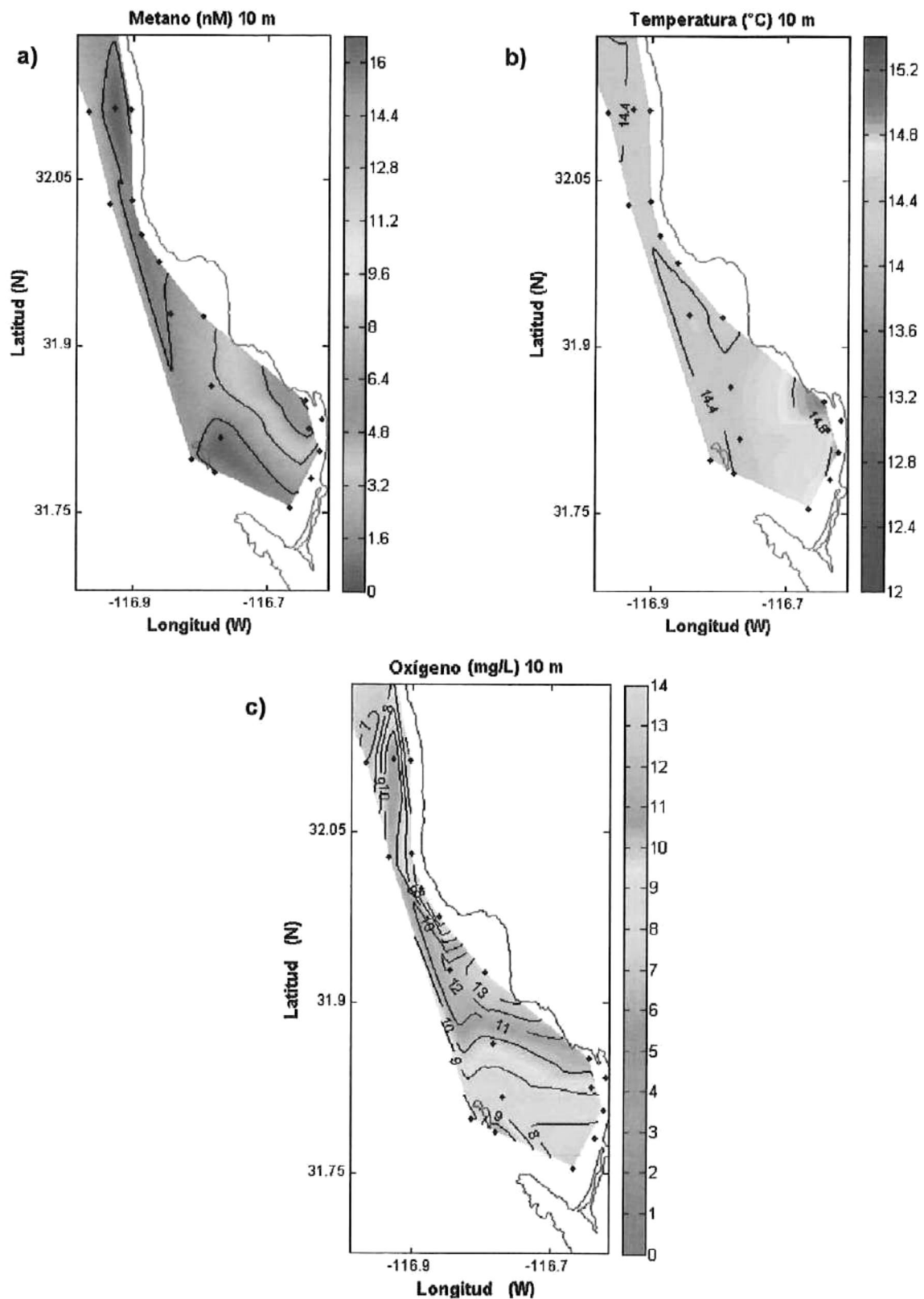


Figura 19.- Contornos a 10 m de profundidad para la zona sur del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L).

0.035, además la concentración de oxígeno disuelto es mayor a 10 m que a 5 m para la estación 8 con un valor de 10.3 mg/L y una saturación de oxígeno de 129%.

De igual manera, las estaciones que presentaron una mayor concentración de metano también presentaron la mayor concentración de oxígeno disuelto en comparación con el resto de las estaciones.

Por su parte, la zona sur, muestra valores máximos de CH₄ para las estaciones 63 (6.6 nM y 273% de saturación) y 69 (5.24 nM y 216% de saturación) (fig. 19a), justo en la zona donde aún se observan las mayores temperaturas en la costa (fig. 19b). A esta profundidad es evidente nuevamente el flujo de entrada de agua fría, con baja concentración de metano disuelto y valores de O₂ de 8 mg/L promedio, en la parte suroeste de la Bahía de Todos Santos (fig. 19c). La distribución de oxígeno disuelto en el norte de la bahía, aparentemente esta dominada por un flujo de agua con valores elevados que van de los 11 a 13 mg/L donde se observa el flujo de agua con valores mínimos de metano disuelto.

DISTRIBUCIÓN A 20 m DE PROFUNDIDAD.

En la zona norte, a los 20 m de profundidad, se observan los valores máximos de metano representados por la estación 3 con una concentración de 16.47nM y una saturación de 679.3%. El flujo observado anteriormente en la zona fronteriza además de continuar hacia el sur para las estaciones mas alejadas de la costa, lo hace de igual manera hacia la costa, mientras que el flujo costero en esta área anteriormente identificado con bajas concentraciones de metano, se extiende por el centro, haciéndose mas delgado. El flujo costero de metano con máximas concentraciones es mas evidente en esta profundidad, en donde se une con la siguiente área al sur, que caracteriza la descarga de aguas residuales en Rosarito, ubicada anteriormente como el segundo máximo de metano evidente (fig. 20a). La distribución de temperatura a esta profundidad (fig. 20b) muestra valores mínimos en comparación con los encontrados en profundidades menores, con un promedio de 12.9°C, hacia el sur de la zona norte los valores incrementan a los 13.8°C en promedio. La concentración de oxígeno disuelto aún permanece dentro del rango promedio de la concentración en el océano abierto, con valores para la zona fronteriza entre los 8 a 9 mg/L, al sur de esta zona los valores disminuyen hacia los 6 mg/L en promedio (fig. 20c).

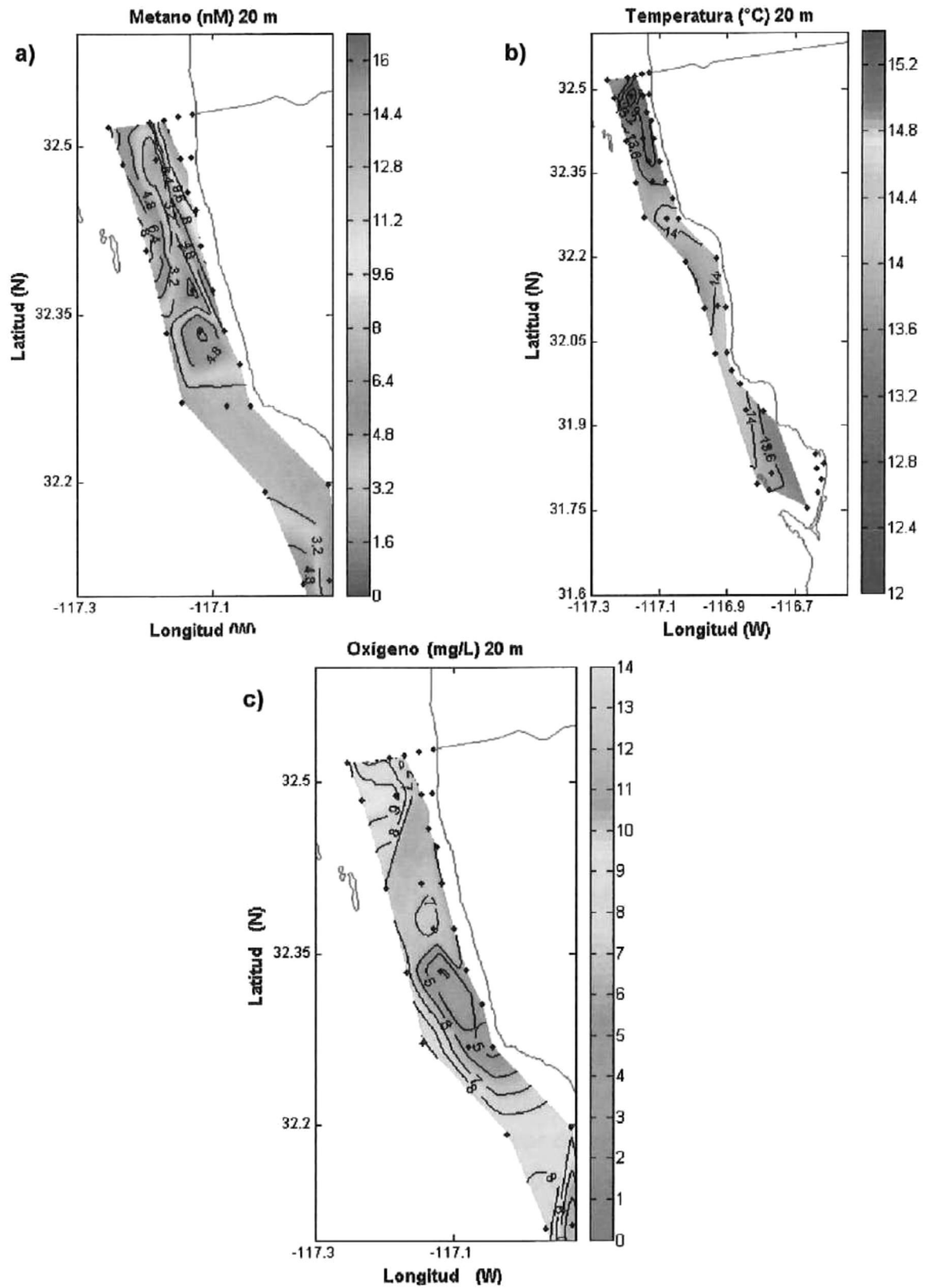


Figura 20.- Contornos a 20 m de profundidad para la zona norte del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Temperatura (°C) y c) Oxígeno (mg/L).

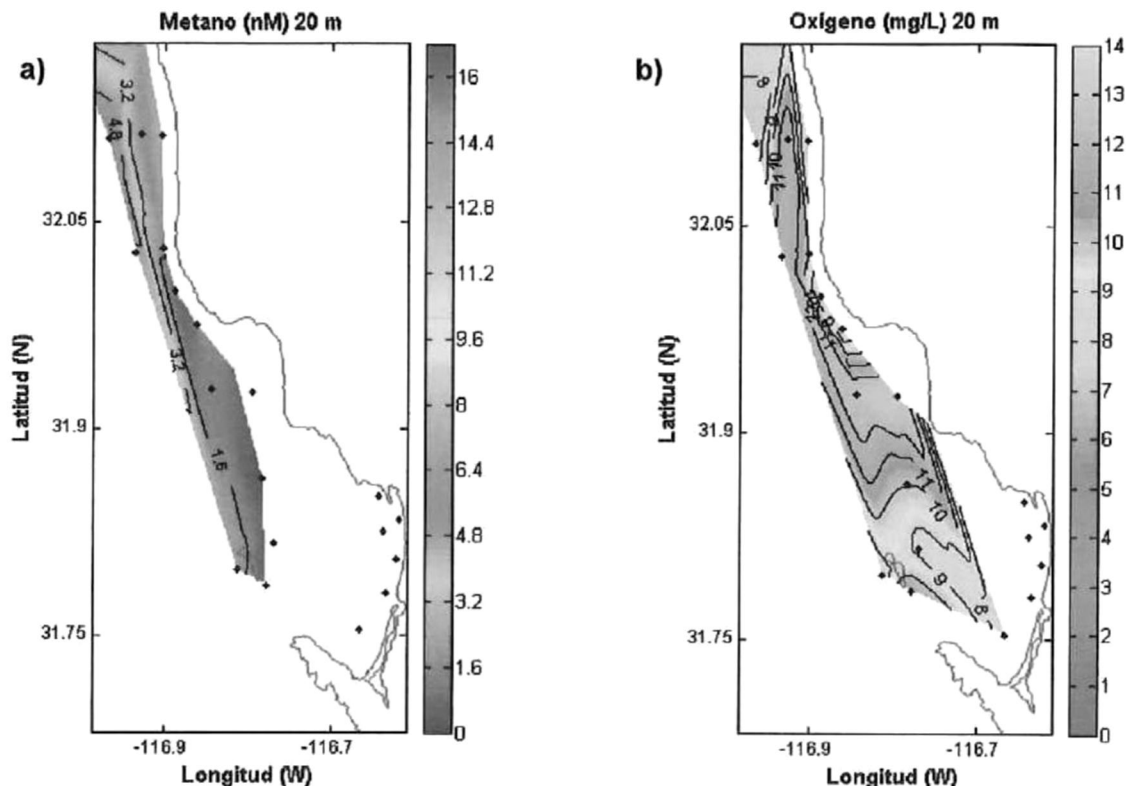


Figura 21.- Contornos a 20 m de profundidad para la zona sur del Segundo crucero, Marzo, 2004, a) Metano (nM), b) Oxígeno (mg/L).

La zona sur del área de estudio, muestra elevadas concentraciones de metano hacia las estaciones fuera de la costa en la región de Punta Salsipuedes, con un valor promedio de 4.8 nM, mientras que en la zona costera los valores son menores con un promedio de metano disuelto de 1 nM. No se tomaron muestras a esta profundidad para la zona del interior de la Bahía de Todos Santos (fig. 21a). En esta región la distribución de oxígeno continúa mostrando el mismo patrón que hacia los 10 m de profundidad, con un notable flujo de masa de agua hacia el norte a partir de las costas de Punta San Miguel con valores elevados de oxígeno disuelto, dentro de los 12 mg/L. En el centro de la Bahía de Todos Santos, el valor de oxígeno disuelto promedio para las estaciones que alcanzaron la profundidad de 20 m es de 9 mg/L (fig. 21b).

ANÁLISIS DE PERFILES VERTICALES SEGUNDO CRUCERO.

Como se observó anteriormente en el análisis de las gráficas de contornos, la zona norte del área de estudio presenta algunas zonas críticas. La primer zona se

ubica en el área fronteriza, representada por las estaciones 1 a 10. La estación 1 ubicada a menos de 1 Km de distancia de la costa, presenta una pycnoclina marcada entre el primer metro de profundidad hasta los 4 m, con un cambio en salinidad de 32.5 a 33 y un cambio en σ_t de 24.1 a 24.9, este incremento está acompañado por un incremento de metano disuelto hacia los 5 m de profundidad, a esta misma profundidad se observa una disminución de temperatura desde los primeros 2 m (temperatura promedio de 14.5°C) hacia los 5 m alcanzando una temperatura promedio de 13°C (fig. 22a). Aunque el resto de las estaciones dentro de esta zona no presentan una pycnoclina tan marcada, se aprecia en los perfiles un aumento repentino de densidad de los 4 a 6 m, para esta zona. La estación 3 (fig. 22b) representa el comportamiento general de esta área, hacia los 14 m de profundidad se observa una disminución de salinidad de 33.1 a 32.8 seguido de un incremento nuevamente a 33.1, esta señal puede indicar el efecto del efluente del emisor submarino de la planta binacional ubicado a 2.4 Km al noroeste de esta estación, este mismo comportamiento se observa en el perfil correspondiente a la estación 8 (fig. 23a).

En esta zona es evidente el máximo subsuperficial de metano principalmente a los 10 m de profundidad, los valores en concentración varían entre una estación y otra, presentándose los valores mas elevados para las estaciones 3, 4 y 8. La estación 4 presenta la máxima concentración encontrada para toda el área de estudio y para ambos cruceros, con un valor de 61 nM a 10 m de profundidad. El comportamiento del resto de las variables en el perfil vertical muestra un ligero incremento en densidad y disminución de temperatura desde la superficie hasta los 30 m de profundidad, mientras que el oxígeno muestra un ligero máximo subsuperficial hacia los 15 m de profundidad y valores alrededor de los 10 mg/L (fig. 22c).

En las estaciones mas someras el perfil vertical de oxígeno se observa homogéneo, mientras que hacia las estaciones mas alejadas de la costa se observa un ligero aumento de oxígeno (de 8 mg/L a 10 mg/L) desde la superficie hasta los 20 m de profundidad.

Las estaciones 10 y 11 presentaron los valores mas bajos de oxígeno en la superficie, 3 mg/L en promedio (43 y 21% de saturación de oxígeno respectivamente), y su incremento con la profundidad está acompañado con el incremento también de la concentración de metano disuelto.

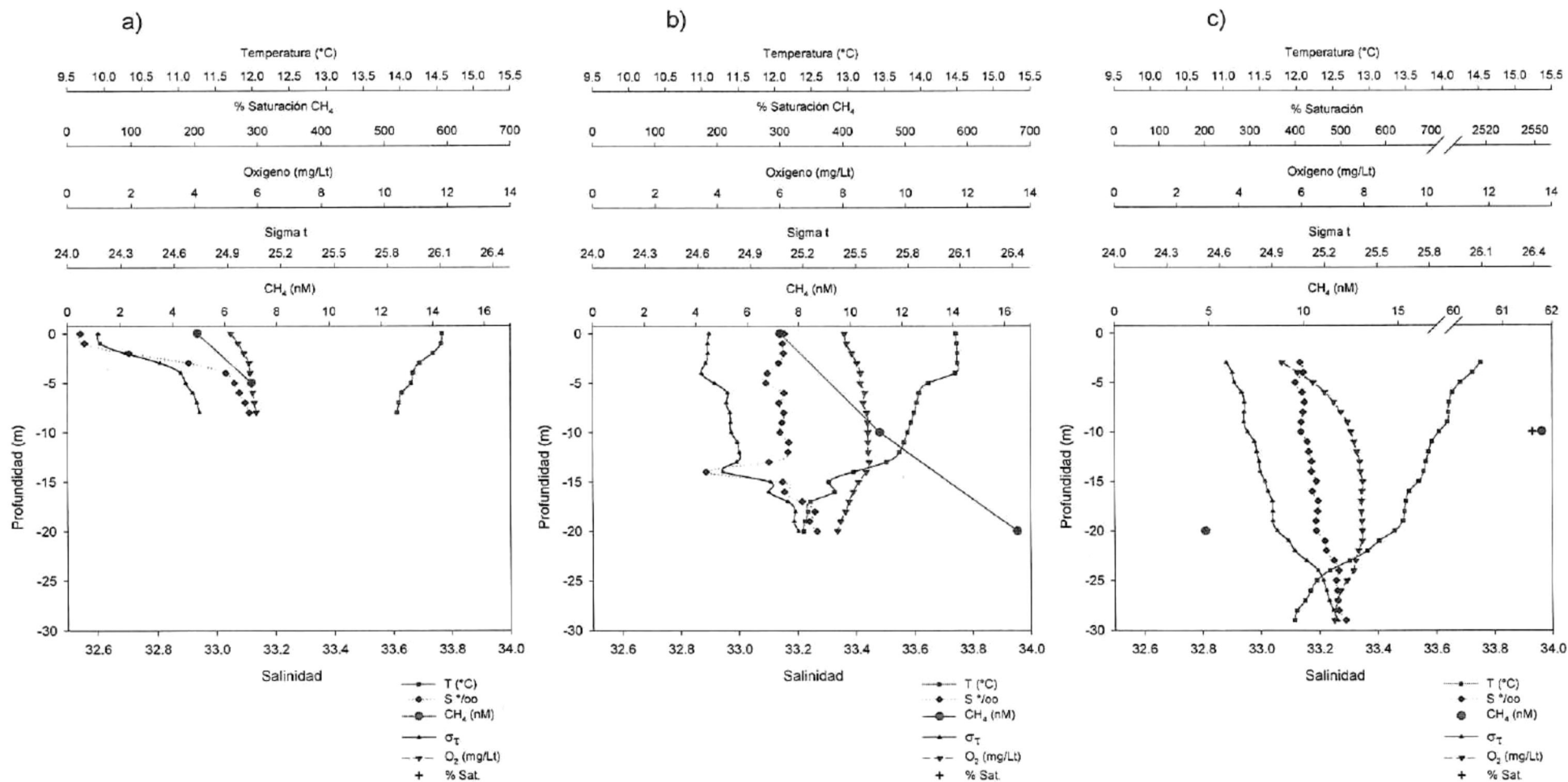


Figura 22.- Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y % de saturación de CH₄ para la estación a) 1, b) 3 y c) 4, características del área fronteriza en la zona norte, segundo crucero (Marzo, 2004).

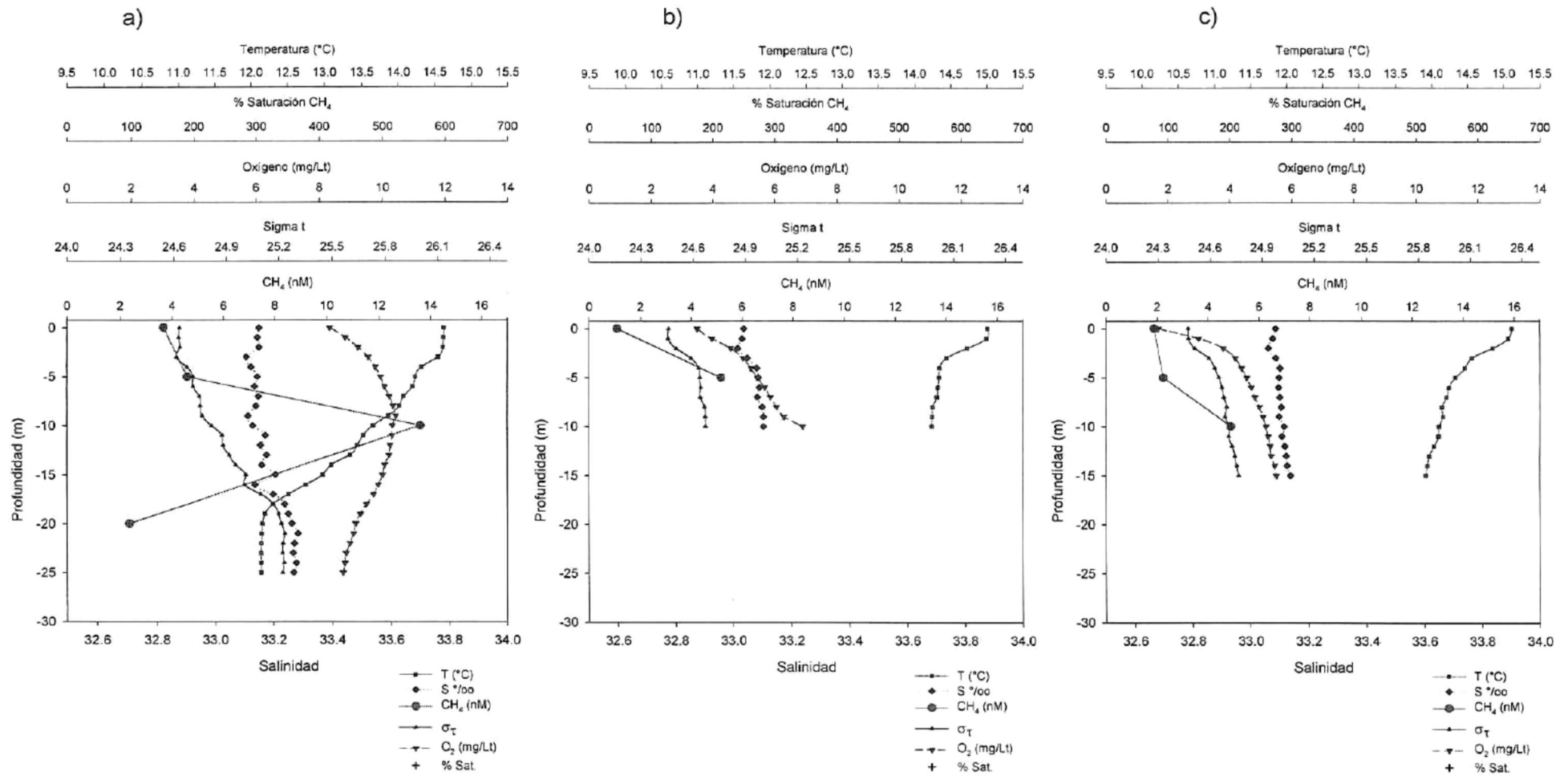


Figura 23.- Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y % de saturación de CH₄ para la estación a) 8 características del área fronteriza en la zona norte, b) 10 y c) 11, segundo crucero (Marzo, 2004).

Aunque la estructura de la columna de agua no es bien estratificada, si lo es en comparación con la columna observada para la misma zona en el primer muestreo (fig. 23 b y c).

La segunda área crítica para la zona norte, es la ubicada en las costas de Punta Bandera. Quizás las estaciones 13, 14 y 15 representan el comportamiento del metano disuelto superficial en respuesta a las descargas de la planta de tratamiento de la ciudad de Tijuana ubicada en esta zona, ya que la concentración de metano disuelto incrementa hacia la superficie en un valor de 3.7 nM y un porcentaje de saturación del 149%. Aunque esta concentración no es tan elevada como las anteriormente observadas para la zona fronteriza, presenta una saturación superior al 100% con respecto a la concentración en equilibrio atmosférico, además de presentar concentraciones mas elevadas que las estaciones ubicadas hacia el sur de esta zona (fig. 24a). Para las estaciones 14 y 15 la concentración de oxígeno disuelto es menor (44 y 53% de saturación de O₂), con 5 mg/L promedio en toda la columna de agua. En la estación 14 se observan dos máximos de metano, el primero ubicado en la superficie (2.98 nM) y el segundo hacia los 10 m de profundidad (3.13 nM). La profundidad máxima presente en esa estación es de 16 m, por lo que el segundo máximo subsuperficial puede indicar, además de la advección horizontal de aguas ricas en metano, el aporte de este gas formado en sedimentos anóxicos del área y transferido vía difusión vertical hacia la columna de agua. Es importante considerar, que en esta zona donde ocurre la descarga continua de aguas residuales, exista la presencia de una elevada concentración de material orgánico que crea un ambiente anóxico propicio para la formación de metano.

Al sur de esta área la concentración de metano superficial disminuye, sin embargo, el máximo subsuperficial es evidente entre los 10 y 20 m de profundidad. Mientras que el comportamiento de las demás variables analizadas muestra una estructura vertical mezclada en la mayoría de los casos, principalmente para las estaciones mas cercanas a la costa y dentro de los primeros 20 m de profundidad. Un ejemplo de este comportamiento se muestra para la estación 25 (fig. 24c), sitio que puede estar caracterizando la descarga de aguas residuales y pluviales de la ciudad de Rosarito y de la planta de PEMEX.

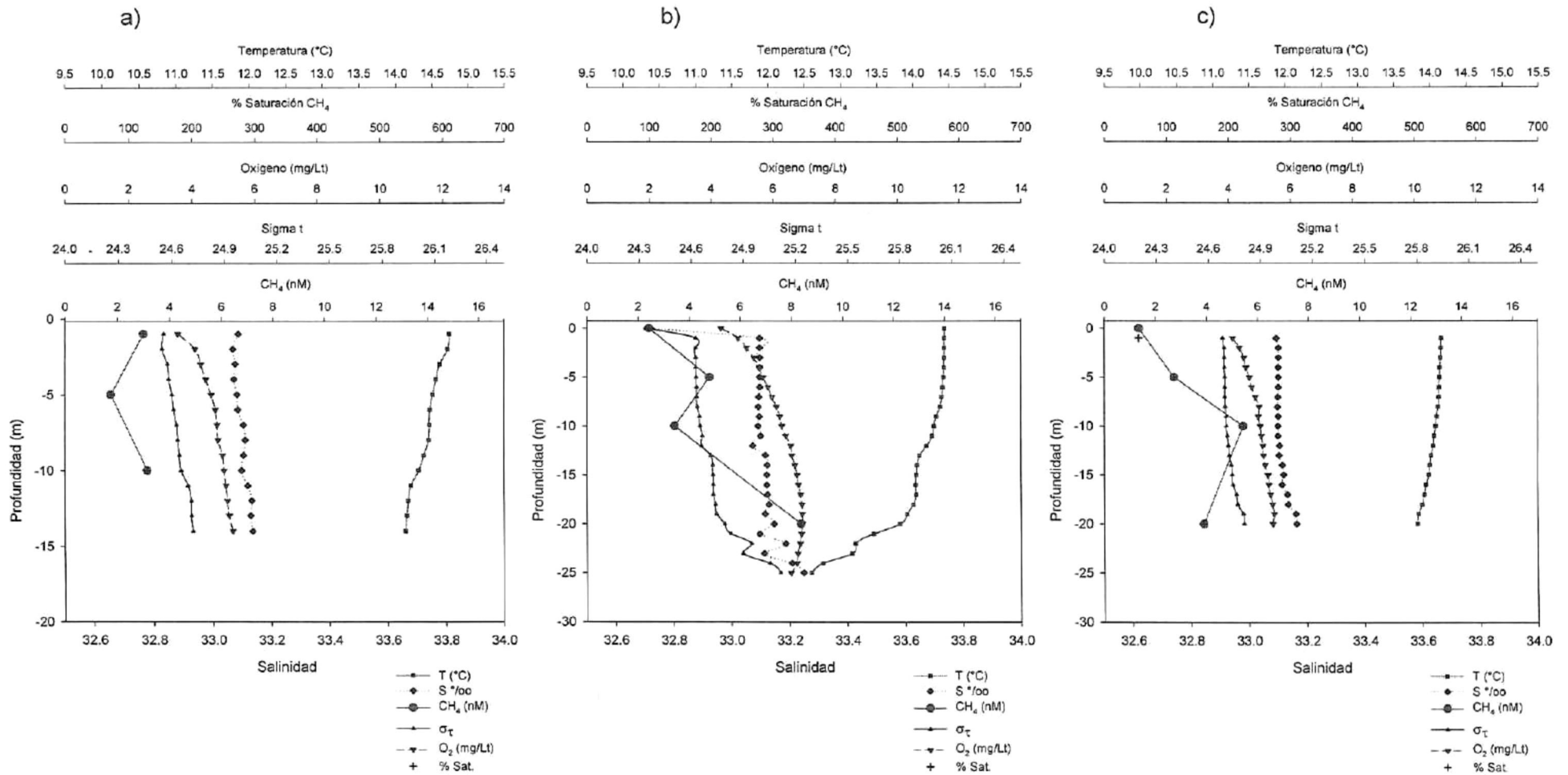


Figura 24.- Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y % de saturación de CH_4 para la estación a) 14, caracterizando la descarga de Punta Banderas, b) 16 y c) 25, segundo crucero (Marzo, 2004).

Mientras tanto hacia las estaciones mas alejadas de la costa, la estación 16 sigue presentando una señal de elevados valores de metano disuelto a 20 m de profundidad, con 8 nM de metano disuelto, probablemente debido al flujo que continúa al sur desde la zona fronteriza crítica para nuestra área de estudio (fig. 24b).

La estación 32 muestra un máximo subsuperficial importante a 5 m de profundidad, que alcanza un valor de 11.5 nM, cercano a este punto se encuentra una descarga clandestina identificada previamente en la zona conocida como Cuenca Lechera (CL) cercano al Km. 59 de la carretera Transpeninsular, a través de la cual se descargan hacia la superficie del Oc. Pacífico los desechos de las rancherías cercanas a la costa, esta descarga ocurre principalmente durante la noche (M. en C. Raúl Canino H., comunicación personal) (fig. 25a).

En esta zona, las estaciones mas alejadas de la presentan bajas concentraciones de metano disuelto, con un perfil vertical homogéneo de CH₄ disuelto dentro de los primeros 40 m para la estación 26 y para los primeros 20 m en la estación 34. De manera general, para el resto de las variables, la columna de agua de las estaciones presentes en esta zona muestra una estratificación marcada, en la que en su mayoría de las estaciones el máximo de oxígeno se ubica a la misma profundidad que el máximo de metano disuelto, siendo mas claro para las estaciones 34, 40 y 52. El máximo subsuperficial de metano para la estación 34 (3 nM) a 20 m se presenta a la misma profundidad que el máximo subsuperficial de oxígeno (8.5 mg/L), lo mismo ocurre para la estación 40, sin embargo la concentración de CH₄ es mayor (5.45 nM) y de oxígeno menor (7.5 mg/L) (fig. 25b).

Hacia la costa se presenta un máximo superficial de metano disuelto en la estación 48 (fig. 25c), las profundidades intermedias para esta estación presentaron valores de metano disuelto por debajo del límite de detección del método empleado para la cuantificación. En esta zona se ubican las mayores concentraciones de oxígeno disuelto y el máximo subsuperficial de metano es menos evidente.

La termoclina y la pycnoclina en esta región se ubican entre los 20 a 40 m, con valores de temperatura que disminuyen desde los 14 a los 11°C, y de sigma t un aumento de 24.6 a 25.7. El máximo de oxígeno se ubica entre los 25 y 30 m de profundidad con valores que varían entre estaciones desde los 8 a los 12 mg/L.

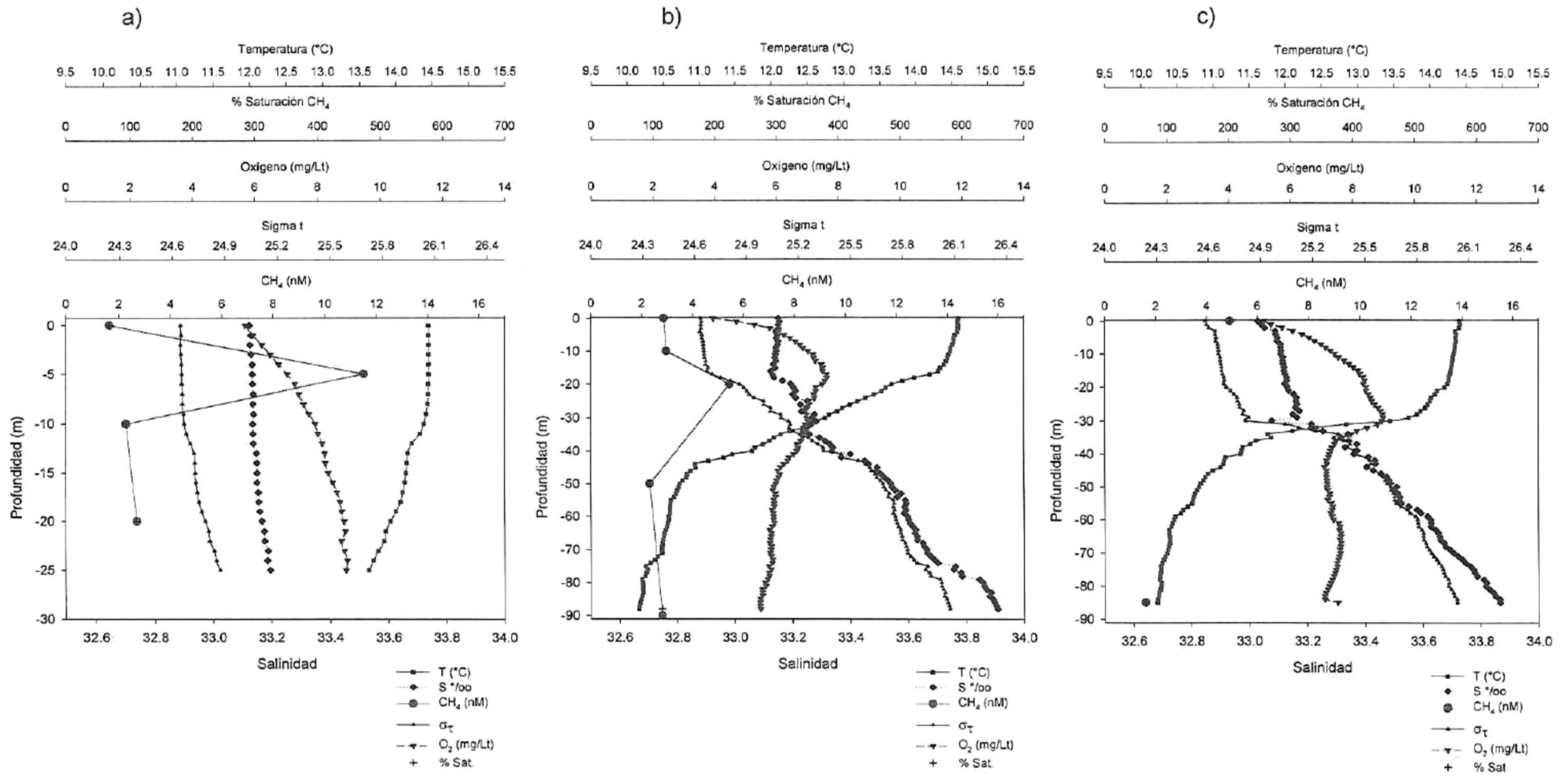


Figura 25.- Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y % de saturación de CH₄ para la estación a) 32, b) 40 y c) 48, segundo crucero (Marzo, 2004).

Sin embargo hacia el sur, a partir de la estación 59 ubicada a las afueras de Punta San Miguel y en la zona de Bahía Todos Santos, el máximo subsuperficial de metano se ubica entre los 5 y 10 m de profundidad, como ejemplo de este comportamiento, se muestra el perfil vertical para la estación 63 (fig. 26a), cuya concentración subsuperficial de metano disuelto a los 5 m de profundidad (10.9 nM) se encuentra dentro de los valores máximos medidos para toda el área de estudio, seguida de la estación 70 que a la misma profundidad presenta una concentración de 5.3 nM de metano disuelto. Lo anterior no ocurre para la estación 73 cuyo máximo se localiza en la superficie (3.6 nM).

En el caso de la estación 71 (fig. 26c), ubicada en las costas de la zona militar El Ciprés, se presentan concentraciones máximas en la superficie y a 10 m de profundidad (3.7 y 2.5 nM respectivamente), con un mínimo a 5 m. La máxima profundidad para esta estación es de 13 m, de manera que la concentración de metano es elevada aún cercana a la profundidad máxima, por lo que, probablemente esta zona presente elevada producción de metano en los sedimentos recientes, que vía difusión vertical, se transporta hacia la columna de agua, soportando la elevada concentración subsuperficial en esta zona. La presencia de dos máximos subsuperficiales de metano puede indicar que las fuentes que originan esta distribución quizás son diferentes, correspondiendo una fuente a partir de sedimentos anóxicos para el máximo más profundo. Sin embargo, no se descarta advección horizontal de aguas ricas en metano, o bien, procesos de consumo de metano ocurriendo entre ambos máximos.

Los perfiles verticales de las estaciones más cercanas a la costa son homogéneos, lo cual es de esperarse dado que se encuentran dentro de la capa de mezcla (o de Ekman) caracterizando una zona de mezcla ubicada dentro de los primeros 15 m de profundidad, seguida por una marcada termoclina y pycnoclina para las estaciones más alejadas de la costa. La profundidad máxima en la costa de la parte central de la BTS, es alrededor de 15 m, y es una zona caracterizada por una intensa actividad antropogénica (portuaria y de descarga de aguas residuales), por lo que la producción de metano en la columna de agua puede estar soportada de igual manera por el aporte de metano producido en sedimentos anóxicos presentes en esta zona. Una evidencia de esto es la presencia de concentraciones de metano homogéneas en la columna de agua o bien la presencia de dos máximos subsuperficiales con uno de éstos presente en el fondo.

En la zona sur de las islas de Todos Santos donde el flujo de agua con condiciones oceánicas entrando a la bahía es evidente, se observa un máximo

subsuperficial de metano a mayores profundidades en el rango de 30 a 50 m, representado por las estaciones 65, 66 y 67, con valores cercanos a 3 nM, mientras que en la superficie se ubican valores de 2 nM, valor cercano a la concentración en equilibrio con la atmósfera, un ejemplo de este comportamiento se muestra en la figura 26 b.

Los perfiles verticales para esta zona muestran una columna de agua bien estratificada con una termoclina y pycnoclina que inician a los 20 m de profundidad, un máximo subsuperficial de oxígeno que se ubica entre los 20 y 30 m de profundidad con un valor promedio de 9 mg/L, como ejemplo para esta área se muestra el perfil representativo para la estación 65 (fig. 26b). En la estación 65 es evidente dos máximos subsuperficiales uno a 30 m de profundidad y el segundo hacia los 80 m con una concentración cercana a la que se ubica en la superficie. Este máximo puede evidenciar el aporte de metano hacia la columna de agua, formado en sedimentos anóxicos de fondo. En esta zona de las islas, se ubica un cañón submarino cuya máxima profundidad alcanza los 300 m. Este cañón es empleado como "basurero" de los sedimentos anóxicos ricos en materia orgánica que han sido removidos previamente de la zona del puerto de la ciudad de Ensenada. Esta actividad se realiza entre los meses de Diciembre a Enero, extrayendo hasta 10,000 Tons./ día de la rada del puerto de Ensenada y tirándola en la zona de las islas, ocasionando una transferencia de metano formado en sedimentos anóxicos hacia una columna de agua que no cuenta con un aporte natural o efluente de aguas residuales cercano.

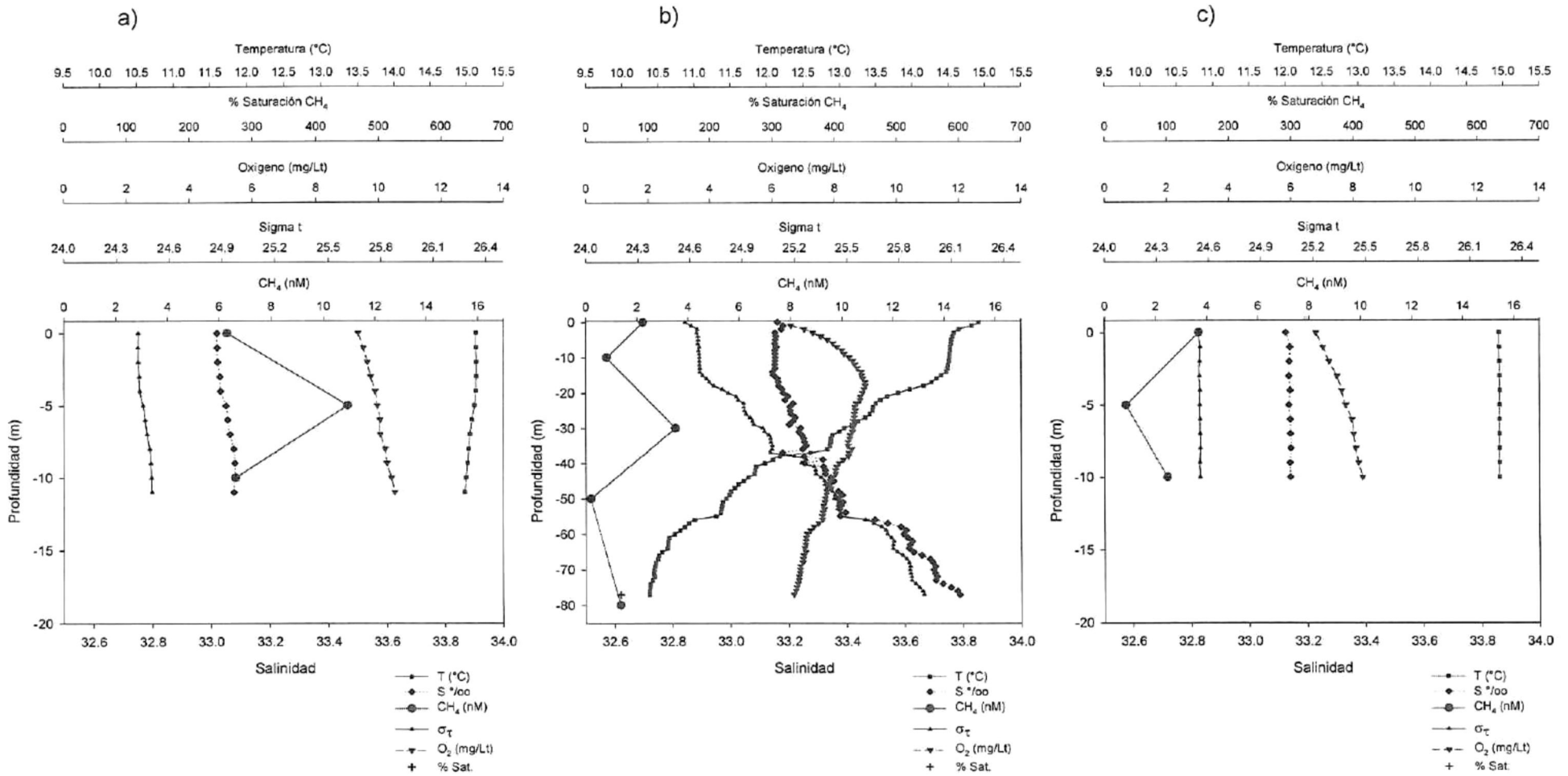


Figura 26.- Perfil de distribución vertical para temperatura, salinidad, oxígeno, sigma t, metano disuelto y % de saturación de CH₄ para la estación a) 63, b) 65 y c) 71, segundo crucero (Marzo, 2004).

En un resumen general de los resultados observados, se identificaron siete sitios puntuales con valores elevados de CH_4 (fig. 27), aparentemente, caracterizando las posibles fuentes puntuales de escurrimientos naturales de aguas pluviales, efluentes de aguas residuales clandestinos (agua no tratada) o de plantas de tratamiento ubicadas en las costas del área de interés.

Dos de los sitios anteriormente mencionados se identificaron como "zonas críticas" debido a que la concentración de CH_4 observada sobrepasa considerablemente los niveles en equilibrio con la atmósfera. El primer sitio, en la zona norte, se localiza en la zona fronteriza entre México y E.U.A, está representado por los valores máximos de CH_4 encontrados en este estudio (hasta 61.8 nM y 2,588% de saturación a 10 m de profundidad en la estación 4), y con una concentración de oxígeno promedio de 7.3 mg/L.

El segundo sitio crítico se observó en las costas de Bahía de Todos Santos, y esta representado por dos estaciones (63 y 70). La estación 63, localizada al norte del espigón del puerto de la ciudad de Ensenada, con una concentración máxima de 10.94 nM a 5 m de profundidad (451% de saturación), y una concentración promedio de 6 nM en la superficie y a 10 m de profundidad (260% de saturación), en una columna de agua bien oxigenada (9.5 mg/L promedio). La estación 70 que se ubica aproximadamente a 1 Km de distancia de la descarga del Arroyo El Gallo, presentando una concentración de 5.3 nM (218% de saturación) a 5 m de profundidad dentro de una columna de agua bien oxigenada, con valores de 11 mg/L en promedio.

El tercer sitio puntual con concentración elevada de CH_4 se ubica en las costas de la región de Playas de Tijuana, caracterizada por las estaciones mas cercanas a la costa (1.2 Km de distancia), correspondiendo las estaciones 5, 9 y 12 para el primer crucero, así como 1 y 10 en el segundo crucero. Esta señal fue mas clara a 5 m de profundidad con una concentración promedio, para las estaciones anteriormente mencionadas, de 6.4 nM (264% de saturación) y una concentración de oxígeno disuelto de 9.4 mg/L para el primer crucero y 5.5 mg/L para el segundo crucero.

Hacia el sur de la zona fronteriza, la estación 13 presentó valores de CH_4 disuelto en la superficie con una concentración de CH_4 de 3.6 nM (149% de saturación) y un flujo hacia la atmósfera de $3.8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, además de una concentración de O_2 de 5.4 mg/L. En las estaciones 21, 22 y 25 a 10 y 20 m se ubicaron elevadas concentraciones de metano (5.6 nM y 5 nM respectivamente).

En la estación 32 se ubicó una concentración de 11.5 nM (saturación de 474%) a 5 m de profundidad, esta zona presenta una concentración promedio de 7 mg/L de oxígeno disuelto. Por su parte, el último sitio puntual bien identificado con elevada concentración de metano disuelto es en la estación 48, donde se presenta una concentración superficial de CH₄ de 4.9 nM (203% de saturación) y un flujo hacia la atmósfera de 8 μmol m⁻² d⁻¹.

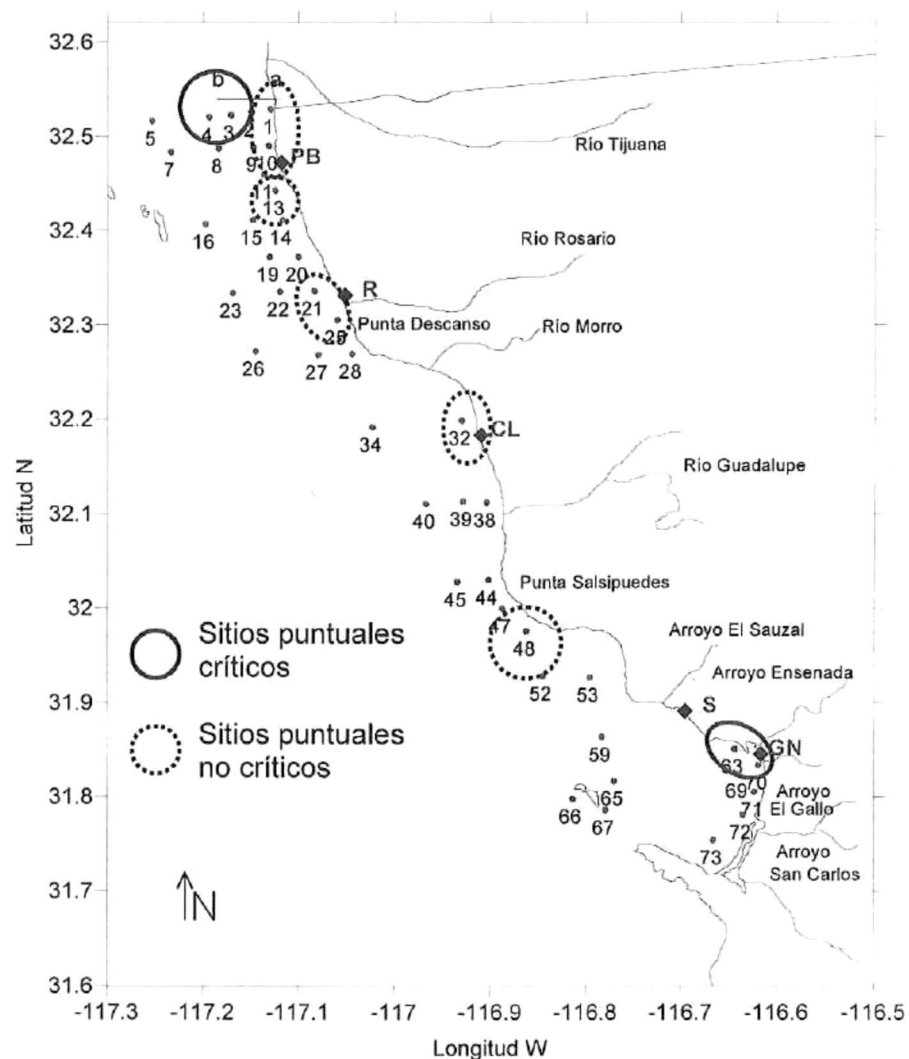


Figura 27.- Localización de seis sitios puntuales con elevada concentración de CH₄ disuelto en la Parte Mexicana de la Cuenca de las Californias. CL indica la ubicación de la cuenca lechera.

La probable fuente de las elevadas concentraciones de CH_4 observadas en los sitios mencionados, se detalla en la sección de discusiones.

Por otro lado, la distribución de gradientes horizontales de concentración de CH_4 disuelto, fue útil para la identificación de tres flujos costeros de agua que están bien correlacionados con la dirección de las corrientes costeras superficiales de la región al momento del muestreo, esto ocurre en la zona de la frontera México-EUA hasta Punta San Miguel.

La descripción de los flujos observados debido a la distribución horizontal y vertical de metano disuelto es (ver figura 28):

1.- Flujo A, localizado en la zona fronteriza, con una dirección N a S y que se observa desde 5 a 20 m de profundidad; caracterizado por una elevada concentración de CH_4 (promedio 7 nM sin considerar el valor mas elevado de la estación 4 a 10 m de 61 nM) en comparación con la concentración en equilibrio con la atmósfera (2.42 nM), baja temperatura (13.5 °C promedio) y una concentración promedio de O_2 disuelto de 9 mg/L.

2.- Flujo B, más claro a los 20 m de profundidad para la distribución de metano. Presenta una dirección S a N; inicia en los 32.35° de latitud Norte y se extiende hacia la zona fronteriza; se caracteriza por presentar valores de CH_4 disuelto (2.3 nM) cercanos al equilibrio con la atmósfera, además de valores bajos de oxígeno (5 mg/L) y temperatura (12 a 13.6°C).

3.- Flujo C, identificado en la zona central del área de estudio, con dirección Sur a Norte a lo largo de las costas de Punta Salsipuedes, más evidente en la superficie y hasta 10 m de profundidad. Se caracteriza por presentar bajos niveles de CH_4 disuelto (0.62 nM promedio), elevada temperatura (15 °C) y O_2 disuelto (10 a 13 mg/L).

Por su parte, los flujos de entrada desde el océano adyacente que forman parte de la circulación de gran escala de la Bahía de Todos Santos, no pudieron observarse mediante la distribución de CH_4 disuelto, debido al limitado número de estaciones muestreadas en el centro de este cuerpo de agua. Sin embargo, se puede estimar el destino de las aguas (flujos D y E, fig. 28) con elevada concentración de CH_4 observadas en las costas de la bahía, basado en estudios previos puntuales de corrientes. El análisis detallado de estos posibles flujos se realizó en las estaciones en

que se observó una elevada concentración de metano disuelto (63 y 70) en las costas de la bahía.

4.- Flujo D.- El transporte de agua superficial en la parte norte del espigón del puerto de Ensenada es hacia el NE, en respuesta al forzamiento directo del viento sobre la superficie, con un transporte neto hacia el WNW en toda la columna de agua, tomando como referencia el estudio realizado por Sosa en el 2004 en las costas de la zona conocida como Playitas, ubicada al norte del sitio donde se ubica la estación 63. Debido a lo anterior, se espera que en esta zona exista un flujo superficial de agua con elevadas concentraciones de CH_4 hacia el NW siguiendo la línea de costa.

5.- Flujo E.- La corriente superficial en la zona de descarga del Arroyo El Gallo, al sur del espigón del puerto de Ensenada, está influenciada directamente por el viento, produciendo corrientes hacia el E, cerca del espigón, y una salida consecuente hacia el SW a través de la línea de costa (Pérez-Morga, 2004), por lo que podría ocurrir un flujo de agua con elevada concentración de CH_4 a partir de la estación 70 y hacia el SW. La estación 69, ubicada hacia esta dirección, también presenta elevados valores de CH_4 , por lo que, aunque no es claro en los diagramas de contornos, puede ser en respuesta a los aportes del Arroyo El Gallo y la dinámica local en este sitio.

Por su parte, al sur de la bahía, se pudo observar el flujo de entrada de agua oceánica en dirección noreste y a lo largo de la costa, característico para esta región, entre las Islas de Todos Santos y Punta Banda. El flujo F se identificó mediante la distribución de temperatura y oxígeno mas evidente entre los 0 y 10 m de profundidad.

El flujo de entrada en el sur de la bahía entre las Islas de Todos Santos y Punta Banda, fue posible observarlo mediante la distribución de temperatura y oxígeno, y sus características en el presente estudio son (fig. 28):

6.- Flujo F, con altas concentraciones de oxígeno (8 a 9 mg/L), baja temperatura (14.5°C) y una concentración cercana al equilibrio atmosférico de CH_4 disuelto (2 nM). Su dirección es hacia el noreste y a lo largo de la costa observándose claramente entre los 0 y 10 m de profundidad. Este sistema de corrientes alimenta a la bahía de agua oceánica con bajas concentraciones de metano disuelto.

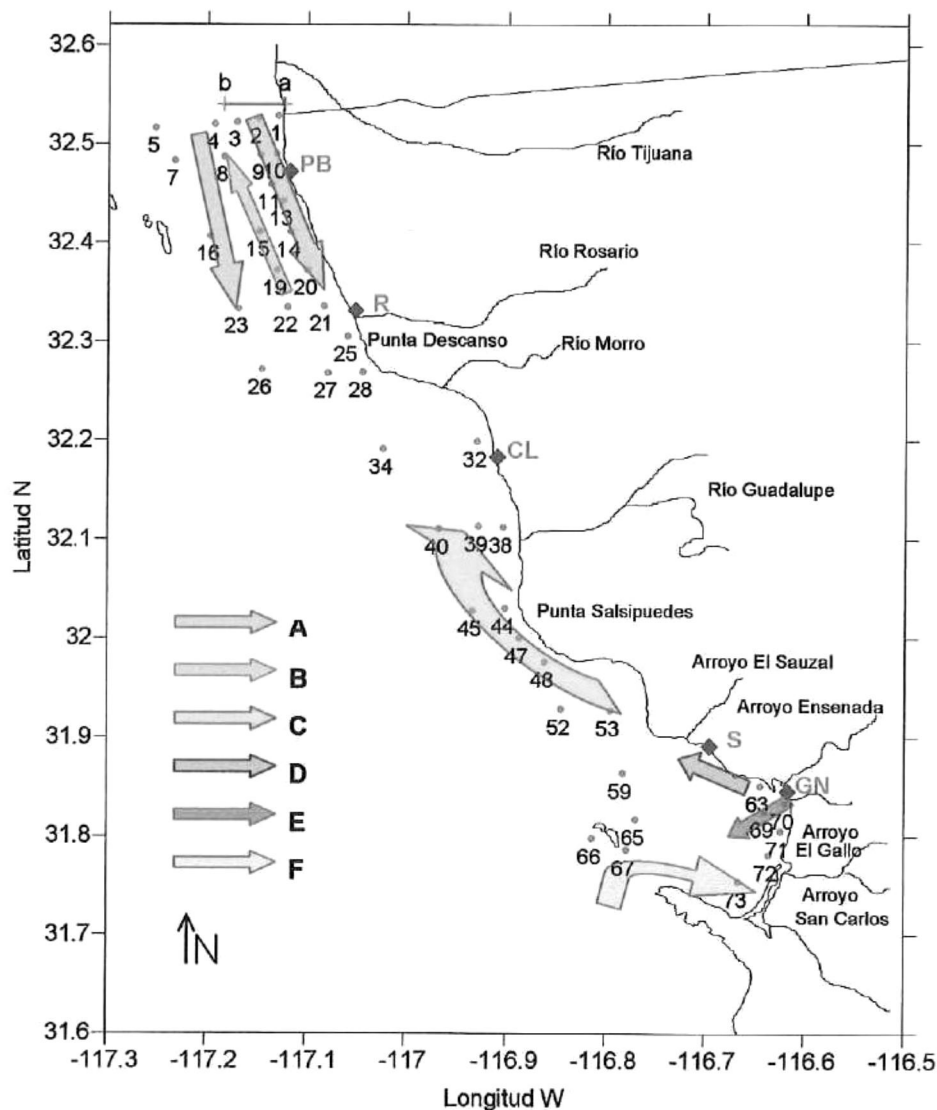


Figura 28.- Distribución de flujos de agua identificados entre 0 y 20 m de profundidad conforme la distribución metano disuelto (para los flujos A, B y C), flujos esperados según el comportamiento de las corrientes superficiales (D y E) y flujo identificado mediante la distribución de Temperatura y Oxígeno disuelto (F) en la Parte Mexicana de la Cuenca de las Californias.

VI.2.3 COMPARACIÓN ENTRE PRIMER Y SEGUNDO CRUCEROS, ZONA FRONTERIZA.

Para tener una mejor perspectiva de lo que ocurrió en la zona de estudio para el primer crucero vs. el segundo crucero, se pueden apreciar algunos datos importantes.

Para tener una referencia, en la siguiente figura se muestran las dos áreas correspondientes para las estaciones que se ubican en la zona fronteriza. Por detalles de logística no se numeraron de la misma forma las estaciones para el primer crucero y para el segundo crucero en esta zona.

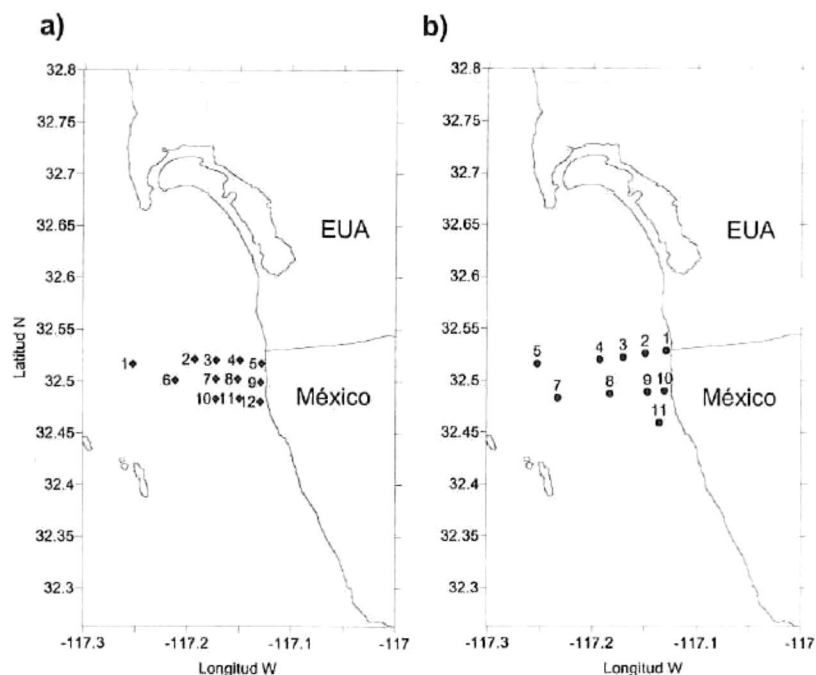


Figura 29.- Comparación de la ubicación geográfica de las estaciones a) 1 a 12 que comprenden el primer crucero y b) 1 a 11 para la zona fronteriza del segundo crucero.

En comparación con la zona que corresponde al área para el primer crucero, cabe mencionar que en ambos casos la concentración y flujo de CH_4 hacia la atmósfera máxima para el área fronteriza se presentaron en la estación 3 (única estación numerada de la misma forma para ambos cruceros), en el primer crucero con un valor en concentración ligeramente mayor (concentración de 7.68 nM y flujo de $25.73 \mu\text{mol CH}_4 / \text{m}^2 \text{ d}$) que para el segundo crucero (concentración de 7.27 nM y flujo de $15.5 \mu\text{mol CH}_4 / \text{m}^2 \text{ d}$), sin embargo se debe considerar que la velocidad del viento para el primer crucero fue mayor (9 m/s) con respecto a la velocidad considerada para el segundo crucero que es de 7 m/s. Esto sugiere que la velocidad del viento es un factor dominante sobre la concentración superficial de metano para que ocurra un mayor o menor flujo de gas desde la superficie hacia la atmósfera.

En ambos cruceros la estación 3 se ubica aproximadamente a 4 Km de distancia desde la costa, a una distancia de 2.4 Km al sur del difusor de salida del emisor submarino de la planta binacional de tratamiento de aguas residuales.

Con la finalidad de observar la estructura vertical de la columna de agua para ambos cruceros en esta zona, se realizó un diagrama de contornos de temperatura en la vertical únicamente para la línea de la estación 1 a 5 tanto para Febrero como para Marzo (fig. 30). Como se observó previamente en los perfiles verticales individuales para las estaciones, la columna de agua no se aprecia homogénea. Los contornos de temperatura presentan una pendiente positiva lo cual es evidencia de una ligera surgencia, donde incluso algunas isotermas claramente afloran en la superficie durante el primer crucero. Esto es debido al forzamiento del viento (fig. 30a), el cual en esa zona está dirigido hacia el sur, y a lo largo de la costa. Como se discutirá en la siguiente sección, las corrientes superficiales costeras durante el muestreo de Febrero, tienen una dirección predominante hacia el Sureste a lo largo y paralelas a la línea de costa, lo cual es también consistente con el patrón de surgencia observado. Este transporte aunado al forzamiento del viento (con predominancia desde el Noroeste) propicia un transporte de Ekman perpendicular a la costa, en dirección Suroeste, ocasionando un transporte de agua en la capa de Ekman hacia fuera de la costa. Como resultado, agua más profunda surge hacia la superficie y hacia la costa. En la zona costera el viento afecta a nivel local, de tal manera que, la capa de Ekman que en la zona de muestreo es de alrededor de 20 m, abarca la mayor parte de las estaciones muestreadas. Este proceso puede estar transportando aguas más profundas, ricas en metano hacia la superficie, aunado al metano que se transfiere lateralmente desde la costa producto de los escurrimientos.

En Marzo (fig. 30b), para el segundo muestreo, el sistema de flujos observados anteriormente es menos intenso, de tal manera que predomina la presencia de agua más caliente y por lo tanto menos densa en la superficie, principalmente para las estaciones más cercanas a la costa. Esto puede evidenciar el resultado del aporte de los escurrimientos desde la costa más claro para este muestreo. Además, conforme al patrón de circulación superficial costera observado para estas fechas mediante figuras de radar (ver siguiente sección), se aprecia que el flujo se invierte hacia la costa por lo menos para las capas superficiales.

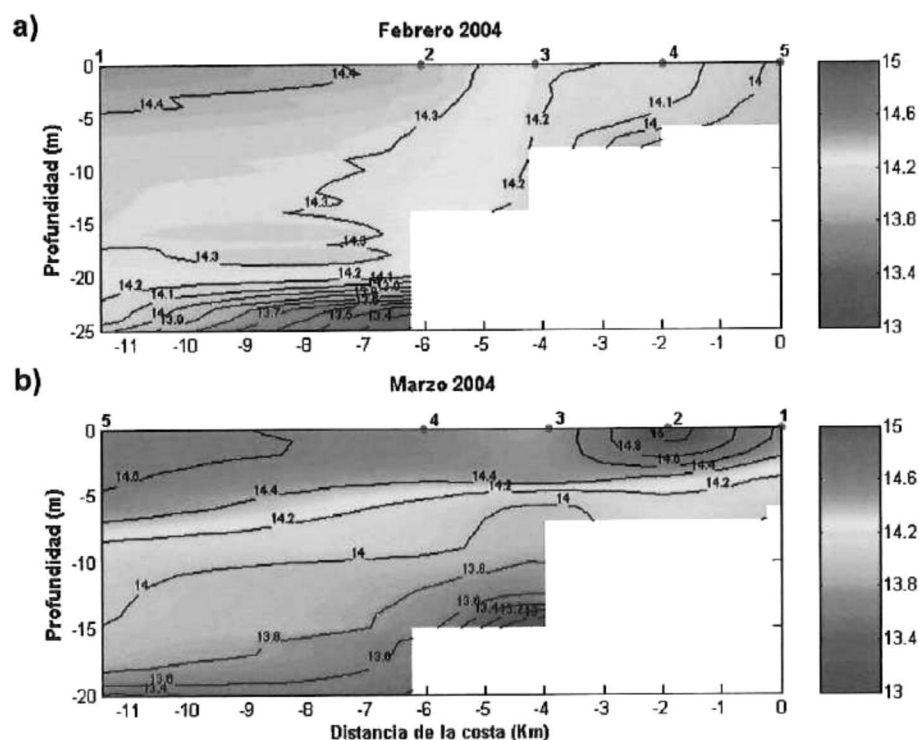


Figura 30.- Distribución vertical de temperatura para la línea formada por las estaciones 1 a 5 para a) el primer y b) segundo muestreos. El eje vertical derecho corresponde a la distancia mas corta desde la costa.

VI.2.4 COMPARACIÓN CON RESULTADOS BIBLIOGRÁFICOS.

Estudios previos en áreas geográficas cercanas a la parte mexicana de la Cuenca de las Californias son consistentes con los resultados obtenidos en este estudio. Burke *et al.* (1983) describió un máximo subsuperficial en el Este del Pacífico Norte Tropical (5° - 25° N), sugiriendo que tanto los procesos oceanográficos como la producción biológica *in situ* controlan la distribución de metano en la zona. Un máximo subsuperficial de CH_4 se ubicó entre los 71 y 145 nL/L (3.2 a 6.5 nmol/L respectivamente) a una profundidad promedio de entre 50 y 150 m, asociado con la parte superficial de la pycnoclina.

En un estudio realizado por Cynar y Yayanos en el sur de la Cuenca de las Californias, entre Punta Concepción y San Diego, Ca. Muestra valores para la estación mas cercana a San Diego entre 6 y 10 nmol/L para Marzo de 1990, valores ligeramente mas altos que los encontrados en la estación mas cercana para este estudio ubicada

en la línea fronteriza que correspondieron a valores entre 2.5 nmol/L para Febrero y 4.6 nmol/L para Marzo del 2004.

Por su parte, en un estudio mas reciente realizado en las costas de Baja California Sur por Sansone *et al.* (2004), se observó un máximo subsuperficial de metano entre 75 y 100 m con valores entre 4.6 a 10.1 nmol/L, producido *in situ* probablemente dentro de microambientes subóxicos, como partículas suspendidas, pellets fecales, zooplancton y agallas de peces, o bien por la advección de agua rica en metano a partir de sedimentos, ríos o estuarios cercanos a la costa. El flujo reportado de metano hacia la atmósfera corresponde entre 0.5 a 5.9 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, con un control dominante de la velocidad del viento y no a las concentraciones superficiales de metano.

Los resultados de estos estudios junto con otros anteriormente reportados para zonas cercanas al área de estudio, se resumen en la siguiente tabla, a manera de comparación con los resultados obtenidos en este estudio. Debe considerarse que existen diferencias entre los métodos empleados para la cuantificación de metano. Los resultados obtenidos en el presente estudio se ubican dentro del rango de los reportados anteriormente.

Con respecto a los flujos de metano hacia la atmósfera previamente reportados en algunas áreas oceánicas, en la tabla V, se muestran los resultados mas representativos los cuales son comparados con los obtenidos en el presente estudio.

Se puede observar que el flujo de gas desde la superficie del océano hacia la atmósfera en la zona costera de la Cuenca de las Californias, es elevado en comparación con áreas de océano abierto, mostrando la relevancia del flujo de metano en las áreas costeras y zonas de surgencia como lo refiere Bange *et al.*, 1994 y Kelley y Jeffrey, 2002 (tomado de Sansone *et al.*, 2004).

Tabla IV.- Comparación de resultados bibliográficos previamente reportados de CH₄ disuelto (nmol CH₄/L de agua) en zonas cercanas al área de estudio, con los obtenidos en el presente estudio.

Referencia	[CH₄] (nmol/L)	Área de estudio	Observaciones
Lamontagne <i>et al.</i> 1973	2.0	Oc. Pacífico	Agua superficial
	2.2		Agua de lluvia
Swinnerton y Lamontagne, 1974	1.9	Long Beach, CA.	Agua superficial
Burke <i>et al.</i> , 1983	3.18 a 6.5	Este Tropical del Pacífico Norte	Concentración del máximo subsuperficial
Cynar y Yayanos, 1992	200 a 1000	Sur de la Cuenca de las Californias	Máximo ubicado en las costas de Punta Concepción
	6 a 10		Estación ubicada en San Diego, CA.
Ward, 1992	2 a 7	Sur de la Cuenca de las Californias	Costas de la Cuenca de Santa Mónica
Bates <i>et al.</i> , 1996	2.6	Oc. Pacífico	Promedio en aguas superficiales
Sansone <i>et al.</i> , 2004	4.6-10.1	Sur del Golfo de California	Concentración del máximo subsuperficial
El presente estudio	2.6	Costas de la Cuenca de las Californias parte mexicana	Promedio en aguas superficiales
	61		Máximo subsuperficial en la zona fronteriza (10 m)
	3 a 61		Rango de concentración del máximo subsuperficial (10 – 20 m)
	2.5 a 4.9		Aguas superficiales de la estación costera cercana a San Diego, CA.

Tabla V.- Comparación de resultados bibliográficos previamente reportados de flujo superficial de CH₄ ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) hacia la atmósfera, con los obtenidos en el presente estudio.

Referencia	Flujo [CH₄] superficial ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Área de estudio
Ward <i>et al.</i> , 1987	0.23	Cuenca de Cariaco
Holmes <i>et al.</i> , 2000*	1.4 – 1.7	Giro subtropical del Pacífico Norte
Sansone <i>et al.</i> , 2001*	2.3	Este Tropical del Pacífico Norte (ETPN)
Oudot <i>et al.</i> , 2002*	1.2 – 2.0	Atlántico ecuatorial
Kelley y Jeffrey, 2002*	-0.74 – 4.1	Este del Pacífico Sur
Bange <i>et al.</i> , 1994 Kelley y Jeffrey, 2002*	> 4	Aguas costeras y áreas de surgencia
Sansone <i>et al.</i> , 2004	0.5 – 5.9	Boca del Golfo de California y costas de Baja California Sur
El presente estudio	0.58 – 25.7 (est. 5 y 3 respect.) 146.6 (p/ 32.4 Km ²)	Zona frontera México – EUA Primer crucero
	1.5 – 15.5 (est. 7 y 8 respect.) 39 (p/ 20 Km ²)	Zona frontera México – EUA Segundo crucero
	0.025 – 15.5 (est. 69 y 72 - 3 respect.)	Cuenca de las Californias parte mexicana

* Tomado de Sansone *et al.*, 2004.

VI.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA ZONA DE ESTUDIO.

Para evaluar las masas de agua presentes en la zona de estudio durante el muestreo, se realizó un diagrama TS empleando temperatura potencial y salinidad para ambos cruceros (Fig. 29 y 30). Aunque los diagramas TS son adecuados para la identificación de masas de agua en mar abierto, se realizó esta gráfica a manera de apreciar a grandes rasgos lo que sucedía en el área de interés. En la costa la identificación de corrientes no es fácil y no está referenciada de forma clara, debido a que esta zona tiene influencia de varios factores como: escurrimientos, topografía, viento, mareas y oleaje principalmente, sin embargo, como se puede observar en el diagrama TS, la zona de estudio comprendió en su mayoría agua de la Corriente de California, representada por la masa de agua de origen subártico (ASA).

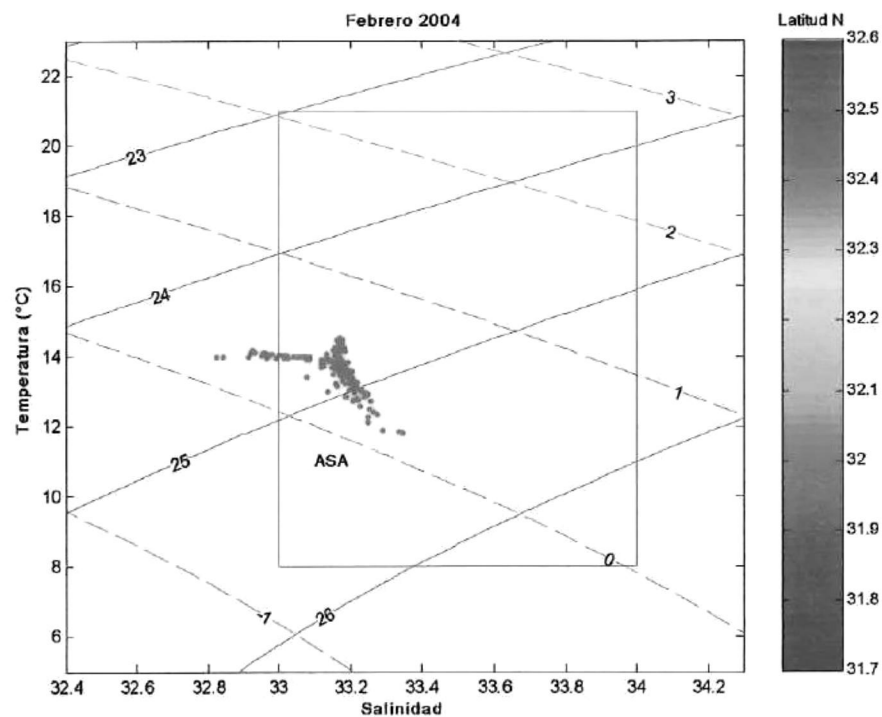


Figura 31.- Diagrama TS con spiciness para todas las estaciones del primer crucero (Febrero, 2004), ubicadas dentro de la masa de Agua Subártica (ASA) (características limitadas por el recuadro tomadas de Durazo y Baumgartner, 2002) de la Corriente de California.

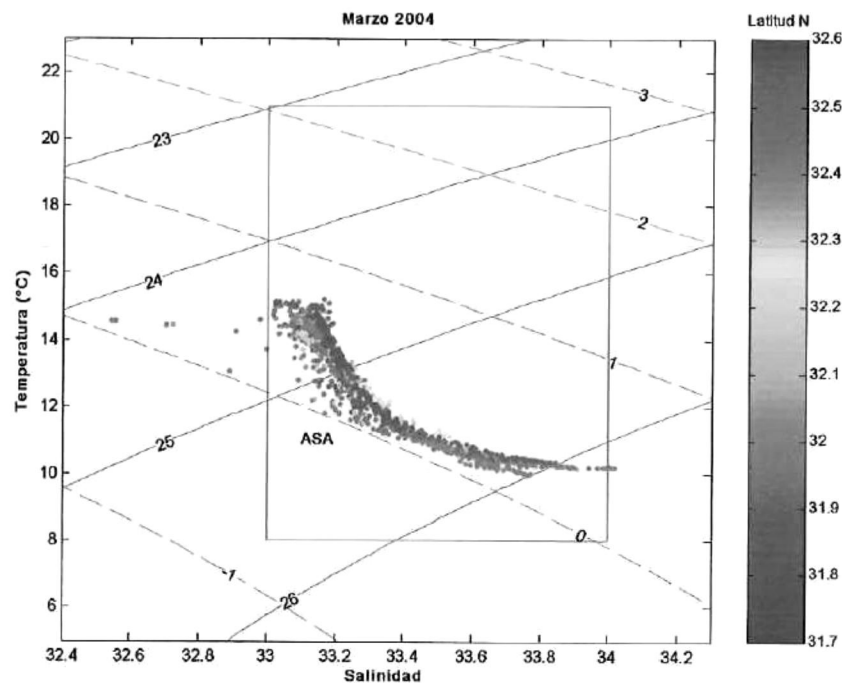


Figura 32.- Diagrama TS con spiciness para todas las estaciones del segundo crucero (Marzo, 2004), ubicadas dentro de la masa de Agua Subártica (ASA) de la Corriente de California.

Para ambas figuras se muestra con color la ubicación geográfica con respecto a la latitud en que se ubican las estaciones. En ambos casos se puede observar que la mayoría de las muestras de agua colectadas formaban parte del flujo correspondiente a la masa de Agua del Pacífico Subártico, con características de una temperatura de 8 a 21°C y de 33 a 34 de salinidad y una dirección de flujo hacia el sur (Durazo y Baumgartner, 2002). De tal manera, que los flujos de los escurrimientos costeros se integran al flujo total de la Corriente de California, en particular a esta masa de agua. La masa de agua del Pacífico Subártico (ASA) es una de las 4 principales masas de agua que conforman el Sistema de la Corriente de California (SCC); esta masa entra a al SCC desde el norte y forma un núcleo de baja temperatura, baja salinidad y elevados niveles de oxígeno disuelto, que se ubican entre la superficie y los 100 m de profundidad fuera de las costas de California. Este núcleo de flujo superficial es más fuerte a lo largo de la costa, con máximos en Marzo y Abril. Los flujos superficiales costeros de la corriente de California tienden a tener una dirección hacia el ecuador en

las costas de Baja California, principalmente hacia el sur de la línea fronteriza, la mayor parte del año (Lynn y Simpson, 1987).

En ambos cruceros, algunos puntos que indican los escurrimientos desde la costa de agua menos salada, y se ubican fuera de la región de las propiedades de la masa de agua del Subártico. Para el primer crucero estos puntos correspondieron a las estaciones 4, 5, 8 y 10, mientras que para el segundo crucero a las estaciones 1, 2 y 3, por su ubicación con respecto a la latitud para el segundo crucero corresponde a las estaciones ubicadas en la zona fronteriza, al igual que para el primer crucero (fig. 31).

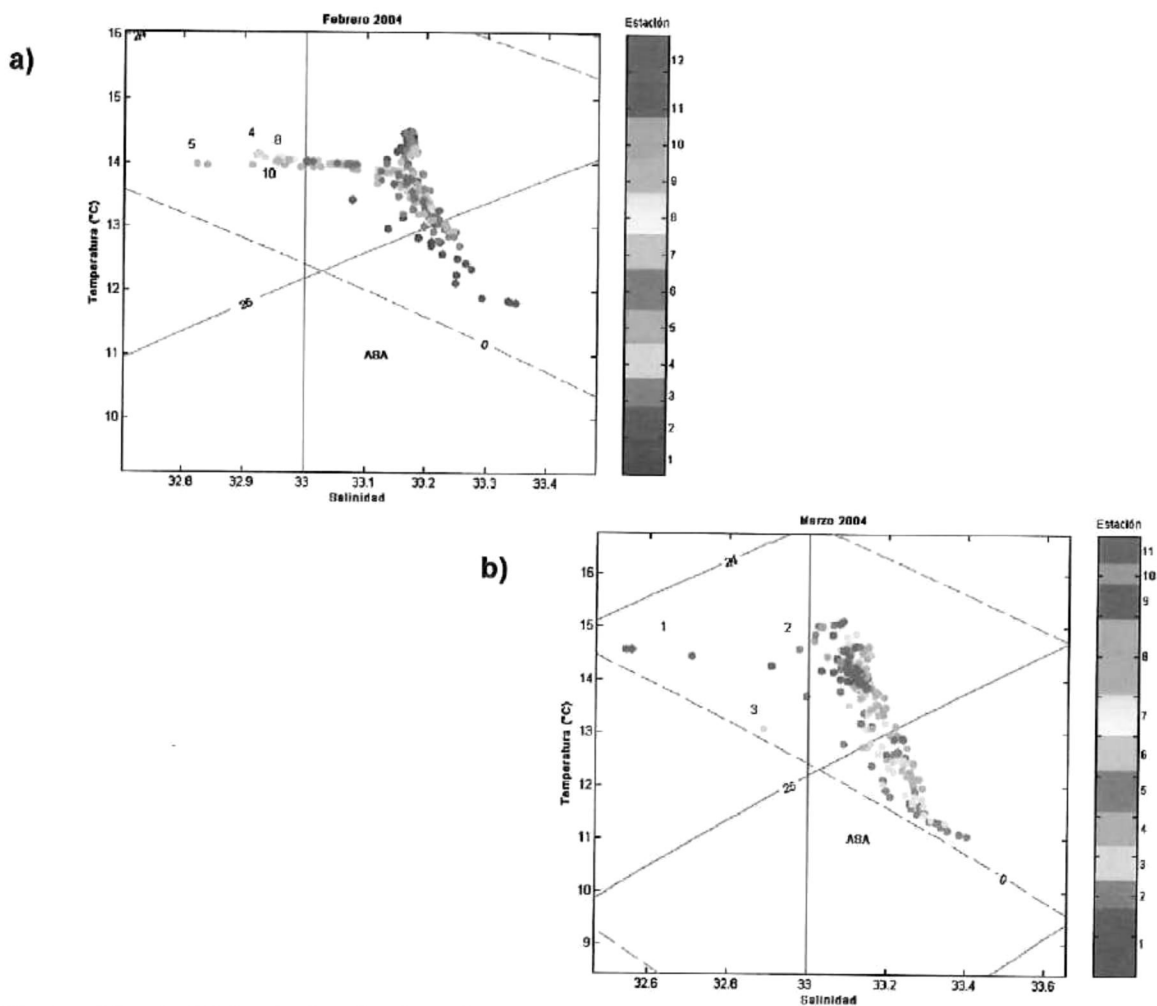


Figura 33.- Análisis de la distribución de estaciones para la zona fronteriza en ambos cruceros, dentro de un diagrama TS, a) primer crucero, estaciones 1 a 12, b) segundo crucero, estaciones 1 a 11.

Para analizar con más detalle la dinámica de las masas de agua y flujos costeros en la zona de estudio para el segundo crucero, se realizó un análisis con spiciness.

Spiciness ($\pi[T,S]$) es una variable de estado que mide las diferencias de temperatura y salinidad a lo largo de superficies de igual densidad, y generalmente ortogonales a campos de densidad (Flament, 2002).

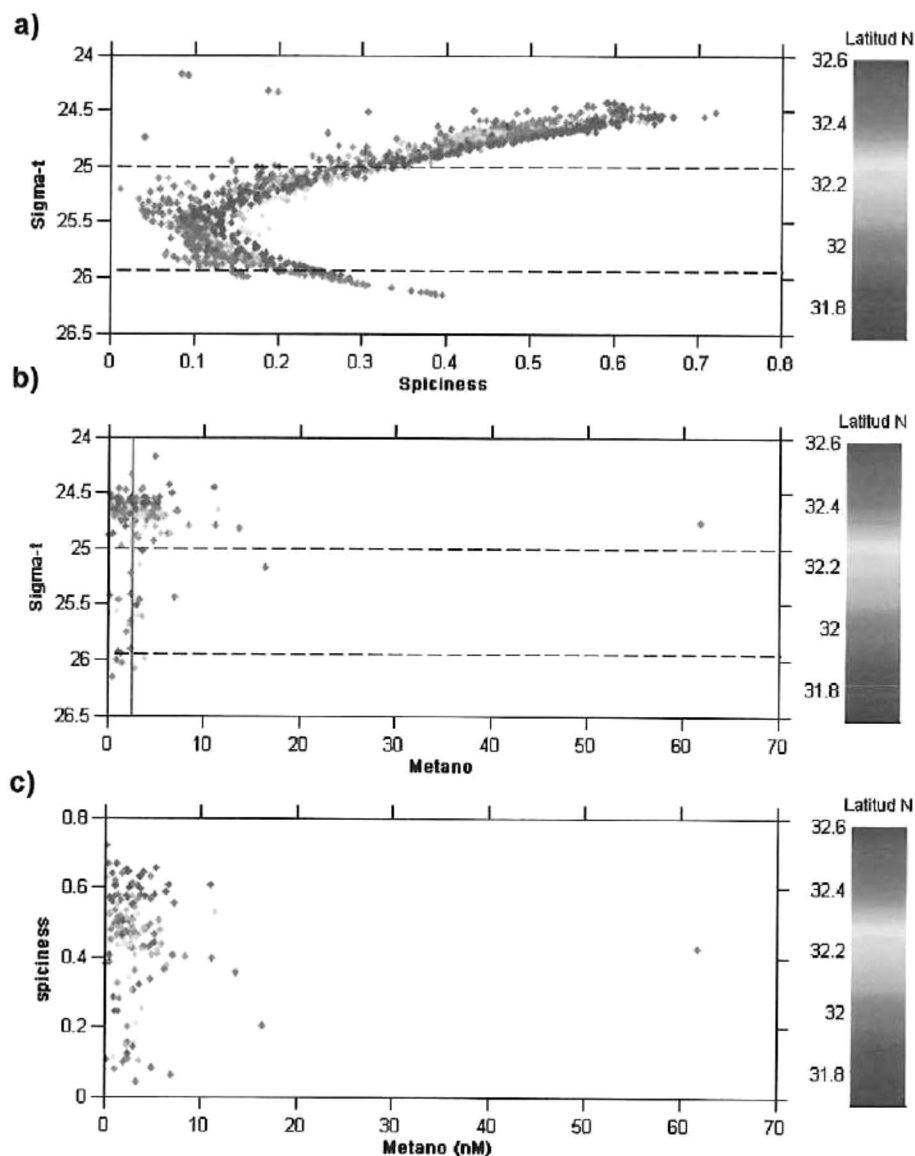


Figura 34.- Análisis de las propiedades de la masa de agua muestreada a) sigma- t vs. Spiciness y b) sigma-t vs. CH₄ (nM); la línea roja vertical indica el límite de la concentración de CH₄ en equilibrio atmosférico.y c) spiciness vs. CH₄ (nM), para estaciones y profundidades del segundo crucero. Las líneas punteadas horizontales indican los límites máximo y mínimo de sigma-t correspondientes a la CC.

Los flujos de agua que son templados y salados tienen valores positivos o más grandes de spiciness, mientras que los flujos con aguas más frías y menos saladas presentarán valores negativos o menores de la variable π .

Esta variable generalmente no se emplea para describir capas cercanas a la superficie, debido a los efectos del flujo entre el aire y el mar (Durazo y Baumgartner, 2002).

La figura 32a muestra la variable spiciness vs. Sigma-t, en la que se indica con líneas punteadas el núcleo de la Corriente de California, el cuál se centra dentro de los valores 25 y 25.9 de sigma-t para las costas de Baja California (comunicación personal Dr. Paula P. Brunius, Dpto. Oc. Física, CICESE). Se puede observar que la mayoría de las estaciones y profundidades conforme sus propiedades hidrográficas de Temperatura y Salinidad, se ubican dentro del flujo de la Corriente de California, mientras que los puntos detectados en la zona norte (mayor latitud), presentan valores de sigma-t menores.

Para estudiar el comportamiento del metano disuelto con respecto a la latitud, en la figura 32b se muestran los límites de sigma-t representativos del núcleo de la Corriente de California, además se ubica una línea roja vertical indicando el límite de la concentración de metano en equilibrio con la atmósfera (2.42 nM). Se puede observar que la mayoría de las estaciones incluyendo a las que presentan las mayores concentraciones de metano disuelto en la zona norte se ubican dentro de la región de los 24.5 a 25 de sigma-t, menores a los límites del núcleo de la Corriente de California. Además de que las estaciones que se ubican en latitudes mayores presentan concentraciones mayores al valor en equilibrio con la atmósfera.

La Figura 32c muestra que las concentraciones más elevadas de CH₄ disuelto se ubicaron en aguas con valores menores de spiciness ($\pi < 0.4$), es decir, menos saladas y ligeramente más frías.

Lo anterior refuerza la hipótesis de que las muestras de agua analizadas para metano disuelto provienen de escurrimientos con valores de sigma-t menores que las que representan a la Corriente de California, entre éstas se ubican las representativas de valores elevados de metano disuelto.

Para evaluar el transporte superficial del CH₄ en la zona de estudio y comprobar la dirección de los flujos observados en la distribución superficial principalmente, se

realizaron observaciones de velocidad y dirección promedio de las corrientes superficiales para la zona norte del área de estudio en base a los gráficos obtenidos de datos de radares **CODAR** (*Coastal Ocean Radar*), ubicados en tres sitios cercanos a la frontera México-E.U.A: Punta Loma, Imperial Beach y las Islas Coronado, (http://www.sdcoos.ucsd.edu/data/srb_access.cfm), para los días del muestreo del primer y segundo cruceros. Estos datos son proporcionados en red por el Sistema de Observaciones del Océano Costero de San Diego (SDCOOS). La dirección de la corriente superficial predominante en la zona norte para el primer muestreo es hacia el Sureste a lo largo y paralelas a la costa, mientras que para el segundo crucero en esta zona las corrientes superficiales se invierten hacia la costa (Este) durante el 3 de Marzo, 2004 (no se muestran las figuras en este documento).

Debido a que no se contó con datos de corrientes superficiales para las fechas del muestreo en la zona de la Bahía de Todos Santos se emplearon datos de viento. Los datos y gráficas de velocidad y dirección promedio del viento fueron proporcionados por el depto. de Oceanografía Física del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (M. en C. Eduardo Gil y Dr. Adán Mejía T), los cuales, se generaron a partir de la estación meteorológica instalada en las Islas de Todos Santos a 15 msnm. La ubicación geográfica de esta estación se muestra en la figura 2. Los vientos dominantes para esta zona provienen del Noroeste durante los días del muestreo correspondiente al segundo crucero, por lo que las corrientes superficiales se espera tengan una dirección predominante hacia el Sureste, es decir, hacia el centro de la BTS.

Sin embargo, el patrón de circulación local dentro de la Bahía ha sido bien estudiado, y los registros muestran, principalmente para las corrientes litorales, un flujo dominante hacia el Sur en la parte norte, desde Punta San Miguel hasta el centro de la Bahía (Argote-Espinoza *et al.*, 1975, tomado de Sosa, 2004); en la parte central una circulación hacia el sur atrás de la zona de rompiente y en la zona sur de la Bahía la circulación predominante es hacia el norte (Pérez y Che, 1984; Ahumada, 1993; Aranda, 1983) con un flujo de entrada entre Punta Banda y las Islas de Todos Santos desde mar abierto que se extiende a lo largo de la costa (Argote-Espinoza *et al.*, 1975, tomado de Sosa, 2004).

VII. DISCUSIÓN

Las concentraciones de CH₄ disuelto obtenidas en este estudio, para ambos cruceros, se encuentran dentro del rango de 0.065 a 61.8 nmol CH₄ /L. Mediante los perfiles de distribución vertical en cada estación se identificó un máximo subsuperficial de CH₄ para la mayoría de las estaciones en ambos cruceros. Los valores máximos de concentración de metano identificados para toda el área de estudio se ubicaron entre los 10 y 20 m de profundidad; este resultado es coincidente con lo observado por Ward (1992) para la zona sur de la Cuenca de las Californias. En las costas de Bahía de Todos Santos, el máximo de CH₄ se ubicó a los 5 m de profundidad. Las concentraciones de este gas en el máximo subsuperficial para toda el área de estudio se ubicaron en el rango de dos a diez veces más elevadas que la concentración observada en la superficie del área de estudio.

El máximo subsuperficial se asoció con la base de la pycnoclina, principalmente en las estaciones más alejadas de la costa, donde la estructura de la columna de agua es estratificada en comparación con las estaciones cercanas a la costa, donde la columna de agua se encuentra bien mezclada. Esta distribución difiere con la observada por Scranton y Brewer (1977) y Burke *et al.* (1983) quienes observaron el máximo en la superficie de la pycnoclina para las áreas del Norte del Atlántico Subtropical Oeste y el Este Tropical del Pacífico Norte, respectivamente.

En el caso del muestreo durante el período de lluvia (primer crucero, zona fronteriza), el máximo subsuperficial de metano se asocia con el mínimo de temperatura en la columna de agua para la mayoría de las estaciones. En todas las estaciones y profundidades muestreadas se presentaron niveles de sobresaturación de CH₄ con respecto al nivel en equilibrio con la atmósfera (2.42 nM), en una columna de agua bien oxigenada (9.4 mg/L en promedio).

Por otro lado, conforme los resultados observados durante el periodo después del evento de lluvia (segundo crucero), la distribución de metano en la parte mexicana de la Cuenca de las Californias está regida por la dinámica de corrientes costeras superficiales, resultado del esfuerzo del viento sobre la superficie del océano y de las corrientes de marea cerca de la plataforma continental. De forma general no existió una relación inversa clara entre la presencia de CH₄ vs. mínimo de oxígeno, temperatura o salinidad. El sitio que presentó los niveles más bajo de oxígeno, a un

nivel de hipoxia, fue para la estación 11, con 1.7 mg/L y con niveles de subsaturación de CH₄ disuelto (1.9 nM), mientras que en la estación 22 con 2.1 mg/L de oxígeno disuelto se observaron valores en la superficie de 3.2 nM de CH₄ disuelto (131% de saturación). La relación inversa entre metano y las variables hidrográficas presentes fue mas claro en el caso de la temperatura para algunos sitios puntuales, como lo fue para la estación 48, con un aumento de CH₄ disuelto (4.9 nM) y una disminución de temperatura de 0.6°C (de 15 a 14.4°C) con respecto a la estación mas cercana (52).

Los valores mas bajos de CH₄ disuelto se observaron, en su mayoría, en la zona central del área de estudio del segundo crucero, en la región sur de Punta Salsipuedes hacia las Islas de Todos Santos durante el segundo crucero.

En el área de estudio se identificaron siete sitios puntuales con valores elevados de CH₄ aparentemente, caracterizando las posibles fuentes puntuales de escurrimientos naturales de aguas pluviales, efluentes de aguas residuales clandestinos (agua no tratada) o de plantas de tratamiento ubicadas en las costas del área de interés. El transporte lateral de agua con una carga elevada de materia orgánica se sugiere es la principal fuente de metano hacia las costas de la zona de estudio.

Los sitios con mayor concentración se identificaron como críticos y se ubicaron, el primero, en la zona fronteriza entre México y E.U.A, representado por las estaciones 3 y 4 en el segundo muestreo. Estas estaciones probablemente caracterizan el efluente del emisor submarino de la planta binacional de tratamiento de aguas (South Bay Ocean Outfall, SBOO) y los escurrimientos por lluvia con una elevada cantidad de material orgánico particulado suspendido.

El segundo sitio crítico se observó en las costas de Bahía Todos Santos. En esta zona se pueden identificar dos estaciones (63 y 70) cuya concentración elevada de metano posiblemente tenga diferentes fuentes, debido a que entre ambas estaciones, se ubica el espigón del puerto de la ciudad de Ensenada, división física que limita la dinámica entre ambos puntos. La concentración elevada en la estación 63, localizada al norte del espigón del puerto de la ciudad de Ensenada, puede ser debido a un efluente clandestino de aguas de desecho, previamente observado, proveniente de las oficinas de la Administración Portuaria, con un tratamiento previo deficiente (M. C. Raúl Canino, comunicación personal). El flujo superficial hacia la atmósfera característico para la estación 63 es de 12.4 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

Por su parte, la estación 70 se ubica aproximadamente a 1 Km de distancia de la descarga del Arroyo El Gallo; para esta estación únicamente se contó con una profundidad para su análisis de metano disuelto, que correspondió a 5 m presentando un valor elevada de 5.3 nM. Aunque no se cuenta con un perfil completo, este valor elevado puede concluirse que es el resultado de la descarga continua de aguas residuales provenientes de las plantas de tratamiento El Naranjo y El Gallo. Además el Arroyo El Gallo forma parte importante del drenaje natural de los escurrimientos de agua de lluvia que proviene de la ciudad de Ensenada, acarreando grandes cantidades de material orgánico particulado hacia el océano adyacente.

El tercer sitio puntual con concentración elevada de CH_4 se ubica en las costas de la región de Playas de Tijuana, caracterizada por las estaciones mas cercanas a la costa (1.2 Km de distancia), correspondiendo las estaciones 5, 9 y 12 para el primer crucero, así como 1 y 10 en el segundo crucero. Las elevadas concentraciones de metano observadas en esta zona, posiblemente son el resultado de las descargas puntuales de aguas residuales sin tratamiento así como de los escurrimientos de agua de lluvia.

Hacia el sur de la zona fronteriza, la estación 13 presentó valores de CH_4 disuelto en la superficie, caracterizando el efluente de agua de lluvia y la descarga de la planta de tratamiento de Punta Bandera. En las estaciones 21, 22 y 25 a 10 y 20 m se ubicaron elevadas concentraciones de metano, en donde se observa aparentemente la señal de la descarga de la planta de tratamiento de Rosarito y de la planta de PEMEX.

Las concentraciones elevadas de CH_4 para la estación 32 señala como posible origen a la descarga clandestina proveniente de las rancherías en la zona conocida como Cuenca Lechera, cercana al Km 59 de la carretera Tijuana-Ensenada.

Por su parte el último sitio puntual bien identificado con elevada concentración de metano disuelto es en la estación 48, localizado en las costas de Punta Salsipuedes, sitio donde se ubican ranchos de atún. La consecuente carga elevada de nutrientes y material orgánico particulado que prevalece en la zona producto de esta actividad, puede ser una fuente importante de CH_4 en la columna de agua y hacia la atmósfera.

Distribución de CH_4 , flujo hacia la atmósfera e identificación de flujos de agua.

Mediante la distribución de la concentración de CH_4 en la columna de agua, fue posible identificar gradientes horizontales que se traducen en flujos costeros de agua,

que distribuyen el metano en la zona y están bien correlacionados con la dirección de las corrientes costeras superficiales de la región al momento del muestreo. Estos flujos se identificaron como A, B y C (fig. 28) y se ubican principalmente en la zona fronteriza entre México y E.U.A. hasta Punta San Miguel.

a) Zona fronteriza México – E.U.A.

Durante el muestreo realizado en la zona fronteriza para la semana del 24 al 29 de Febrero, 2004, en un período de lluvia, se observaron concentraciones de CH_4 por arriba del valor esperado en equilibrio con la atmósfera ($2.42 \text{ nmol CH}_4/\text{L}$) para todas las estaciones y profundidades muestreadas. Es evidente la presencia de CH_4 en una columna de agua bien oxigenada y mezclada con una concentración de O_2 disuelto promedio de 9.4 mg/L , por lo que se descarta la presencia de un ambiente anóxico en esa zona. El origen del metano disuelto presente puede ser de tipo biológico formado en microambientes anóxicos o por la advección de aguas ricas en metano desde la costa, desde el efluente de la planta de tratamiento binacional y los escurrimientos de agua de lluvia, así como el aporte de aguas residuales sin tratamiento.

En la superficie del área de estudio aparentemente la distribución de CH_4 disuelto está regida por las corrientes superficiales que se presentaron en dirección Sureste a lo largo de la costa, durante este muestreo, como resultado del forzamiento del viento que proviene desde el Noroeste. Lo anterior provocó un aparente gradiente en la distribución del CH_4 disuelto superficial con un consecuente flujo en dirección Sur (flujo A) para las estaciones que se localizan a 5 Km de distancia desde la costa y mas cercanas al efluente del emisor submarino de la planta binacional (SBOO) (localizado a 5.65 Km de distancia desde la costa).

El gradiente observado comienza en la estación 3 en el Norte ($7.6 \text{ nmol CH}_4/\text{L}$), y continúa hacia el sur con la consecuente disminución en la concentración de metano en la estación 10 ($6.4 \text{ nmol CH}_4/\text{L}$).

Se observó un incremento de CH_4 hacia las estaciones 9 y 12 cercanas a la costa, probable señal de CH_4 disuelto en aguas transportadas horizontalmente desde la zona de Playas de Tijuana, donde se han identificado cerca de 6 efluentes hacia la playa principalmente de origen doméstico e industrial que aunados a los escurrimientos por lluvia son fuente importante de material orgánico suspendido.

El análisis de la distribución vertical de temperatura en las estaciones 1 a 5 para el primer muestreo, muestra un evento de surgencia de agua de fondo más fría, que emerge hacia la superficie y hacia la costa (estación 5), en donde se observó una concentración de CH_4 (2.5 nmol/L) cercana al equilibrio con la atmósfera, probablemente como resultado de la mezcla con agua de la superficie y el efecto del oleaje en la costa. En respuesta a la mezcla turbulenta, la difusión molecular del gas entre el océano y la atmósfera permaneció cercana al equilibrio en la superficie para las estaciones 5 y 11.

La concentración máxima de CH_4 no se ubicó en la superficie. En esta zona, fue evidente un máximo subsuperficial de CH_4 disuelto que se hace mas somero conforme se encuentra mas cercano a la costa. Las estaciones mas alejadas y norteñas presentan el máximo subsuperficial entre 25 y 30 m representado por las estaciones 2, 3 y 7; para las estaciones 4, 8, 10 y 11 el máximo subsuperficial se localiza entre 15 y 20 m y hacia las estaciones mas cercanas a la costa el máximo se ubica entre 0 y 10 m de profundidad. Tanto la topografía como el evento de surgencia pueden ser los factores principales que ocasionan esta distribución del metano subsuperficial en la columna de agua.

Como resultado de un monitoreo en la zona de descarga del SBOO, la agencia norteamericana de Protección al ambiente (U.S. EPA) en el año 2003, reportó las características hidrográficas del sitio donde descarga el efluente que se localiza a 28 m de profundidad. De tal manera que presenta una baja estratificación térmica en invierno y una temperatura que alcanza los 14.3°C para el mes de Diciembre. Además presenta valores de salinidad de 33.41 y oxígeno disuelto de 6.9 mg/L. Los niveles mas elevados de sólidos suspendidos se reportan a profundidades de 9 m o menores.

Para comparar las características del efluente durante los días correspondientes al muestreo para ambos cruceros, se realizó una revisión de los gráficos de temperatura de este efluente obtenidos por una Boya instalada por la Universidad de California en San Diego, para la evaluación de las características hidrográficas y el monitoreo de esta descarga (<http://www.sdcoos.ucsd.edu/data/SbooSummary.cfm>). Estos datos mostraron una temperatura del efluente de 14°C para ambos muestreos.

En los resultados obtenidos en el presente estudio, se observaron valores elevados de metano disuelto en estaciones y profundidades cercanas al sitio de descarga del emisor submarino SBOO (28 m de profundidad). Para el caso del primer

muestreo, en las estaciones 2 y 3 localizadas a 2.25 Km y 2.4 Km al sur de la salida del emisor SBOO, se presentan los valores máximos de metano disuelto de 11.74 nM a 30 m y 10.68 nM a 24 m de profundidad respectivamente, con un valor promedio de oxígeno disuelto de 9.4 mg/L, 33.2 de salinidad y 13°C de temperatura en ambas estaciones.

En el caso del segundo crucero (del 4 al 9 de Marzo de 2004), de igual forma se presentan los valores mas elevados de metano disuelto en las estaciones cercanas a la descarga del SBOO y cercanas a la costa. La estación 3 es la que se ubica mas cercana al sitio de salida del SBOO (2.4 Km al sur), y presenta los valores mas elevados para esta estación a 20 m de profundidad con 16.5 nM y 7.8 mg/L de oxígeno disuelto, 12.3°C de temperatura y 33.2 de salinidad. Mientras que para la estación 4 a 10 m de profundidad se observó la máxima concentración de CH₄ disuelto para toda el área de estudio (61.8 nM y 2,588% de saturación) justo en la zona donde se reporta el máximo de sólidos suspendidos (9 m de profundidad) para el efluente del SBOO (US-EPA, 2003).

De manera general, durante el segundo muestreo en la zona fronteriza, el máximo subsuperficial de CH₄, se localiza a una mayor profundidad para las estaciones mas alejadas de la costa (20 m) y conforme se observa mas cercano a la costa es mas somero (5 m). Las estaciones cercanas a la costa en esta zona presentan valores mas bajos de oxígeno disuelto (5 mg/L) quizás como resultado de la intensa oxidación de materia orgánica aportada por los escurrimientos de la zona de Playas de Tijuana, presentándose el máximo de CH₄ a 5 m de profundidad con valores promedio de metano de 7 nM.

Para este segundo muestreo también se observa un gradiente de concentración regido por las corrientes superficiales en dirección Sureste, con una disminución de la profundidad del máximo conforme se aleja de la posible fuente. Lo anterior puede deberse a que la densidad del efluente es menor que la del agua en la zona de la descarga y conforme se aleja de la fuente tiende a subir hacia la superficie. De tal manera que hacia la estación 3 el máximo se observa a 24 m; al sur, en la estación 7 los máximos se localizaron a 16 y 25 m; hacia la estación 11 el máximo se ubica a 18 m, estos máximos se ubican el máximo de profundidad muestreada. Sin embargo, también emerge agua del efluente hacia la superficie en la zona cercana a la descarga, esto puede observarse en la estación 3 en cuya superficie se localiza el valor mas

elevado de metano disuelto a esta profundidad (7.67 nM) lo que ocasiona un flujo hacia la atmósfera de $25.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

A diferencia del primer muestreo, la columna de agua en la zona fronteriza representada por el perfil de temperatura de la estación 1 a 5 para el segundo muestreo no muestra un claro evento de surgencia, mostrando una columna más estratificada durante la primer semana del mes de Marzo. Predomina la presencia de agua más caliente y por lo tanto menos densa en la superficie, principalmente para las estaciones cercanas a la costa. Esto puede ser el resultado del aporte de los escurrimientos por lluvia y de las plantas de tratamiento desde la costa, más claro para este muestreo. Además, conforme al patrón de circulación superficial costera observado para estas fechas mediante figuras de radar, se aprecia que el flujo se invierte hacia la costa por lo menos para las capas superficiales. Las características observadas para el segundo muestreo en la zona fronteriza pueden representar lo que sucede después de eventos de lluvia y la consecuente estabilización y estratificación de la columna de agua.

El flujo de agua en la horizontal indica una dirección hacia el sur, con un gradiente de disminución en la concentración de CH_4 disuelto de norte a sur, sin embargo, la columna de agua estratificada propicia que el flujo superficial de agua hacia esa dirección sea menos evidente en comparación con el flujo de agua a 10 m de profundidad. En la superficie la estación 3 representa (al igual que el primer muestreo) el mayor flujo de metano hacia la atmósfera ($15.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de toda el área superficial para el segundo crucero.

Por su parte, el flujo de agua identificado como B, se observa con mayor claridad a 20 m de profundidad, donde el forzamiento por el viento en las capas superficiales no es tan evidente. Este flujo está caracterizado por presentar bajas concentraciones de CH_4 , cercanos al equilibrio con la atmósfera, y valores bajos de oxígeno y temperatura. La dirección de este flujo es de sur a norte y puede ser debido a las corrientes de marea presentes en la zona costera, a lo largo y paralelas a la línea de costa en la zona de estudio. De igual manera, el flujo C, puede ser el producto de las corrientes de marea, presentando en este caso bajas concentraciones de CH_4 disuelto (0.62 nM).

Los valores de flujo de metano hacia la atmósfera calculados para este estudio, son considerablemente más elevados al ser comparados con flujos de metano

observados por otros autores en áreas cercanas a la zona de estudio. Este es el caso de Sansone *et al.* (2004), cuyos flujos superficiales de metano hacia la atmósfera en la parte sur del Golfo de California y Baja California Sur muestran valores que van de 0.5 a 5.9 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, mientras que el mismo autor (Sansone *et al.*, 2001) reporta valores de 2.3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en la zona este tropical del Pacífico Norte. Por su parte, Bange *et al.*, 1994 y Kelley y Jeffrey, 2002, reportan valores $> 4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ como flujo superficial de metano para aguas costeras y zonas de surgencia.

El flujo de gases desde el océano hacia la atmósfera esta fuertemente influenciado por la intensidad del viento sobre la superficie, esto fue observado por Sansone *et al.* (2004) para la parte sur del Golfo de California. Esto también pudo observarse en el presente estudio, ya que durante el primer crucero se presentó una velocidad del viento mayor que durante el segundo muestreo, lo que quizás propició un mayor flujo de gas hacia la atmósfera.

Para observar lo anterior se compararon los flujos totales en la zona fronteriza entre ambos cruceros. En el primer muestreo se consideraron las estaciones 2 a 12 que cubren una superficie total de 32.4 Km^2 , presentándose una velocidad del viento a 10 m sobre la superficie del océano de 9 m/s. El flujo total correspondió a $474.8 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 \text{d}^{-1}$ durante el período de muestreo.

En comparación, para el segundo crucero, se consideraron las estaciones 1 a 8, que cubren una superficie total de 20 Km^2 , con una velocidad del viento de 7 m/s y un consecuente flujo total hacia la atmósfera de $78 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 \text{d}^{-1}$, menor que el correspondiente al primer muestreo.

Es evidente que en el periodo durante el evento de lluvia (primer crucero) la concentración de metano en la superficie es mayor, y consecuentemente el flujo hacia la atmósfera también lo es. Factores como una velocidad del viento mayor, así como la turbulencia en la superficie del océano por la lluvia incidiendo sobre la superficie del océano, propician un mayor flujo de gas hacia la atmósfera adyacente.

b) Bahía de Todos Santos

La dinámica de corrientes superficiales en el interior de la Bahía de Todos Santos es compleja y está dominada por los vientos (Álvarez-Sánchez, 1971). Al norte de Bahía de Todos Santos, el patrón de circulación superficial a gran escala está caracterizado por un flujo de entrada de agua del océano adyacente en dirección norte

a sur cuando el viento incidente proviene del noroeste (Argote-Espinoza *et al.*, 1975, tomado de Sosa, 2004). En este estudio, mediante la distribución de CH_4 , no pudo observarse este flujo de entrada, así como la dirección de los flujos de agua a nivel local a partir de las estaciones mas cercanas a la costa, debido al limitado número de estaciones muestreadas en el centro de este cuerpo de agua. Sin embargo, se puede estimar el destino de las aguas (flujos D y E, fig. 28) con elevada concentración de CH_4 observadas en las costas de la bahía, basado en estudios previos puntuales de corrientes. El análisis detallado de estos posibles flujos se realizó en las estaciones en que se observó una elevada concentración de metano disuelto (63 y 70) en las costas de la bahía.

El transporte de agua superficial en la parte norte del espigón del puerto de Ensenada es hacia el NW a lo largo de la costa, tomando como referencia el estudio realizado por Sosa en el 2004 en las costas de la zona conocida como Playitas, ubicada al norte del sitio donde se ubica la estación 63. Debido a lo anterior, se espera que en esta zona exista un flujo superficial de agua con elevadas concentraciones de CH_4 hacia el noroeste y por la costa (flujo D).

La corriente superficial en la zona de descarga del Arroyo El Gallo, al sur del espigón del puerto de Ensenada, está influenciada directamente por el viento, produciendo corrientes hacia el E, cerca del espigón, y una salida consecuente hacia el SW a través de la línea de costa (Pérez-Morga, 2004), por lo que podría ocurrir un flujo de agua con elevada concentración de CH_4 a partir de la estación 70 y hacia el SW (flujo E). La estación 69, ubicada hacia esta dirección, también presenta elevados valores de CH_4 , por lo que, aunque no es claro en los diagramas de contornos, puede ser en respuesta a los aportes del Arroyo El Gallo y la dinámica local en este sitio.

Por su parte, al sur de la bahía, se pudo observar el flujo de entrada de agua oceánica en dirección noreste y a lo largo de la costa, característico para esta región, entre las Islas de Todos Santos y Punta Banda. El flujo F se identificó mediante la distribución de temperatura y oxígeno mas evidente entre los 0 y 10 m de profundidad.

Hacia el sur de la bahía fue posible identificar, mediante la distribución de temperatura y oxígeno un flujo entre las Islas de Todos Santos y Punta Banda, con dirección noreste y a lo largo de la costa, característico de los flujos de agua de entrada hacia la bahía en esta zona (Argote-Espinoza *et al.*, 1975, tomado de Sosa, 2004). Este flujo de entrada se caracterizó por presentar altas concentraciones de

oxígeno, baja temperatura y metano disuelto (flujo F, fig. 28). Este sistema de corrientes quizás a la introducción de agua oceánica con bajas concentraciones de metano disuelto.

En las costas de la BTS principalmente en la zona del puerto de Ensenada y en el cauce del Arroyo El Gallo se consideró un área muestreada de 17.3 Km² considerando las estaciones 63, 69, 71, 72 y 73. Para esta área corresponde un flujo superficial promedio hacia la atmósfera de 20.45 $\mu\text{mol CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, que corresponde a un flujo total de $35.3 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 \text{ d}^{-1}$.

Por lo tanto, la cuantificación y distribución de metano disuelto, así como la identificación de gradientes de concentración resultaron buenos indicadores de fuentes puntuales de descargas naturales de agua de lluvia y de aguas residuales tratadas y no tratadas, con un aparente transporte lateral desde la costa hacia el océano adyacente en el área de estudio.

Los flujos horizontales muestran el destino de este gas disuelto en los flujos de agua costeros en un momento determinado en la zona de estudio. De manera que, el CH₄ puede ser un útil trazador *in situ* de flujos costeros de agua, de origen principalmente antropogénico, presentes en la costa en un momento determinado.

Lo anterior resulta importante en la zona costera, donde es más probable que se presenten valores elevados de CH₄ disuelto en una columna de agua superficial, y las características hidrográficas comunes (temperatura y salinidad) para evaluar la distribución de masas de agua tienden a mostrarse homogéneas en la vertical caracterizando una columna de agua bien mezclada.

El origen del metano disuelto en aguas con elevada concentración de oxígeno puede ser debido a la formación microbiana de este gas en microambientes anóxicos (partículas suspendidas que contienen los efluentes de las plantas de tratamiento o provenientes de los escurrimientos de agua de lluvia en grandes cantidades), o bien en partículas de fitoplancton recicladas por el zooplancton en la columna superficial. Además, la presencia de CH₄ proveniente desde los efluentes de aguas de desecho indica de una forma indirecta, el estado oxidativo o reductor del efluente, así como de la presencia elevadas cantidades de materia orgánica particulada.

En el presente estudio, es evidente que el metano observado es de origen biótico, formado previamente en las aguas de desecho que finalmente se descargan en el océano, o bien, de la formación *in situ* de este gas en partículas suspendidas acarreadas en grandes cantidades después del un período de lluvia hacia el océano. No es posible estimar en que porcentaje contribuyen cada una de estas fuentes a la cantidad de CH₄ observado en el área de estudio, sin embargo, es posible realizar estudios de isótopos de carbono para diferenciar las posibles fuentes de metano hacia el área de estudio.

La suposición de que existe una producción biológica *in situ* en la columna de agua superficial de la parte mexicana de la Cuenca de las Californias, es soportada por los resultados obtenidos por Cynar y Yayanos en 1991, quienes mostraron la presencia de bacterias metanogénicas en agua oxigenada a partir del cultivo de agua proveniente del sur de la Cuenca de las Californias.

Martínez y Fernández (2004) evaluaron de manera jerárquica los sectores industriales a nivel nacional cuyo aporte de metano hacia el ambiente es significativo, de manera que el primer lugar corresponde al sector energético a través de fugas de petróleo y gas natural, en segundo lugar el sector agricultura mediante la fermentación entérica; en tercer lugar la disposición de desechos sólidos urbanos en rellenos sanitarios y en cuarto lugar se considera a los desechos debido al tratamiento de aguas residuales. El ritmo de crecimiento de las emisiones de este sector, y los notables retrasos en el manejo de desechos sólidos y tratamiento de aguas residuales, hacen esperar una mayor participación en inventarios futuros.

Al igual que los resultados obtenidos por Cynar y Yayanos (1992) en las costas de la parte norteamericana de la Cuenca de las Californias y Burke *et al.* (1983) en la región de ETPN (Este Tropical del Pacífico Norte), los gradientes horizontales de metano asumen que la tasa de advección lateral y difusión es mucho mas grande que la suma de difusión vertical (pérdida del metano disuelto desde el océano hacia la atmósfera) y pérdida oxidativa del metano (oxidación bacteriana). De manera que, el metano advechado desde fuentes locales costeras o bien producido *in situ* es suficiente para mantener los máximos subsuperficiales encontrados en el área de estudio. Los valores elevados de metano muestran gradientes horizontales desde la costa y distribuidos conforme el flujo de las corrientes superficiales características de esta región, principalmente esto se observa en la región norte y central del área de estudio.

La distribución espacial de metano en el agua, puede ser el resultado del movimiento horizontal o vertical en la columna de agua, ocasionando patrones temporales de este gas. En el estudio realizado por Ward (1992) en la cuenca de Santa Mónica se sugiere que los movimientos de agua controlan la distribución relativa de metano a diferentes profundidades, debido a una buena covariación en la concentración de metano con cambios en los parámetros físicos. El autor menciona que el origen de metano en esa zona se debe principalmente a la advección de aguas desde la costa que ya contienen metano, suficiente para el mantenimiento de la distribución de metano en el océano superficial de la zona sur de la Cuenca de las Californias.

En las costas de California y Baja California, es común la formación de giros de mesoescala cuya duración corresponde a una escala de días, alterando la distribución de los componentes disueltos en las costas de esta zona. De tal manera que, las elevadas concentraciones de metano que se observaron fuera de la costa pueden ser el resultado del acarreo de las masas de agua durante la formación de un giro. Según las corrientes identificadas por radar en la zona fronteriza entre México y E.U.A. después del día del muestreo en la zona fronteriza para segundo crucero (3 de Marzo, 2004), inicia la formación de un giro ciclónico en las costas de la zona fronteriza, caracterizando probablemente la formación del giro del sur de California. Esto explica el cambio de dirección abrupta en las corrientes superficiales durante el muestreo en Febrero (hacia el Sureste) comparando con el muestreo en Marzo (hacia el Este), propiciando quizás un acarreo del metano advechado desde la costa hacia el Norte y después hacia fuera de la costa.

Como se observó anteriormente, el uso del metano disuelto como trazador de flujos de agua superficiales es útil, sin embargo, deben considerarse los procesos de consumo de este gas en el océano (procesos de oxidación) que limitan la permanencia de este gas, por lo que puede considerarse como un indicador sensitivo. Los procesos significativos de consumo como la tasa de oxidación o la pérdida por difusión vertical hacia la atmósfera ocasionan que la variación de metano en el tiempo sea considerable, aunado a las fuentes intermitentes del mismo como formación biológica *in situ* y continua advección desde la costa. En un estudio realizado por Ward *et al.*, 1987, se observó que la tasa de oxidación total de metano en experimentos de laboratorio, se ubicó en el orden de 10^{-4} nM d⁻¹, para muestras de agua incubadas que

provenían de 10 m de profundidad, donde se ubicó el máximo subsuperficial del área de la Cuenca de Cariaco. Si bien las condiciones que prevalecen en esta zona son muy diferentes a las encontradas en la Cuenca de las Californias, las tasas de oxidación de metano en aguas superficiales de los océanos no son suficientes para prevenir un flujo neto del gas desde una superficie sobresaturada hacia la atmósfera. Para la zona de Santa Barbara, CA., Ward en 1992 demostró que las tasas de oxidación de metano son lo suficientemente rápidas como para afectar la concentración de metano *in situ* en escalas de tiempo relevantes, y por este motivo, los principales factores de distribución relativa de metano en esta zona son los físicos.

Después de un evento de lluvia, la mezcla de las plumas de agua dulce con el agua de mar altera el estado químico y solubilidad de algunos contaminantes; la agregación de partículas así como su asentamiento también son procesos que afectan en forma compleja en la zona de los escurrimientos. El ambiente cercano a las costas es muy dinámico, donde las mareas, oleaje y corrientes, tienen una fuerte influencia sobre la depositación y distribución del agua de lluvia y los componentes disueltos y particulados que son acarreados (SCCWRP, 1996).

La zona mexicana de la Cuenca de las Californias cuenta a lo largo de sus costas con una gran cantidad de arroyos naturales a través de los cuales se acarrean efluentes de aguas principalmente domésticas con una intensa carga de partículas suspendidas hacia la superficie del océano, formando ambientes propicios de generación de metano disuelto. Estos flujos incrementan durante y después de los períodos de lluvia. En un momento determinado, el flujo hacia la atmósfera de este gas puede resultar significativo, principalmente en los sitios identificados como críticos (zona fronteriza y las costas de BTS), de manera que el aporte de este gas hacia la atmósfera resulte elevado.

Para cuantificar un aporte real de los escurrimientos de agua de lluvia y evaluar la importancia de las zonas críticas como una fuente potencial de metano hacia la atmósfera es necesario realizar estudios en tiempo y espacio mas completos, así como tratar de diferenciar el origen del metano producido en el ambiente y cuantificar el gas durante las épocas de sequía.

Aparentemente los procesos que soportan en su mayoría la producción de CH₄ en la parte mexicana de la Cuenca de las Californias son la advección de aguas desde la costa y la producción biológica *in situ* en partículas suspendidas acarreadas en los

efluentes. También es importante considerar la elevada productividad en el océano superficial característico en esta zona, como resultado de los eventos de surgencia frecuentes y la carga elevada de nutrientes en el agua de lluvia. Lo anterior contribuye a la formación de una elevada biomasa fitoplanctónica, que a su vez es consumida por el zooplancton. El efecto del pastoreo continuo y el reciclamiento de partículas mediante el zooplancton en una zona tan productiva como las costas del área de estudio, puede ser suficiente para mantener el máximo subsuperficial de metano en la columna de agua oxigenada, sin embargo este proceso puede ocurrir con mayor facilidad en aguas alejadas de la plataforma continental.

Al realizar la comparación entre resultados de metano disuelto previamente reportados para zonas cercanas al área de estudio (Tabla IV) y los resultados obtenidos en el presente estudio, se observan similitudes.

La concentración superficial promedio observada corresponde con la reportada por Bates *et al.* (1996), que corresponde a 2.6 nM. Si bien la concentración máxima para el presente estudio correspondió a 61.8 nM en la zona fronteriza entre México y Estados Unidos, no debe considerarse como la zona con la máxima concentración de metano en la Cuenca de las Californias, ya que, el estudio realizado por Cynar y Yayanos en 1992, reportó valores entre 200 a >1000 nM para la estación mas cercana a Punta Concepción. Sin embargo, esta variación fue estacional, de manera que los procesos físicos, el nivel de descarga de los escurrimientos debido a periodos de lluvia y de aguas residuales así como las condiciones hidrográficas del sitio, definen variaciones en la concentración de metano en el tiempo. Debido a esto, es importante realizar estudios de la distribución de metano en la zona de estudio de forma estacional.

Por su parte, en la comparación de los resultados reportados por otros autores de flujos de metano hacia la atmósfera (tabla V), de forma general se observaron flujos elevados, que corresponden a los reportados para aguas costeras y zonas de surgencia ($> 4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) según Bange *et al.*, 1994 y Kelley y Jeffrey, 2002 (tomado de Sansone *et al.*, 2004). Además, el rango de flujo de metano hacia la atmósfera observado para la parte mexicana de la Cuenca de las Californias es mas amplio (0.58 a $25.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) que el reportado para la boca del Golfo de California y las costas del sur de la península de Baja California (0.5 a $5.9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

VIII. CONCLUSIÓN.

En la zona de la Cuenca de las Californias resultaron de gran importancia los aportes de escurrimientos después de eventos de lluvia, ya que acarrean grandes cantidades de material particulado, nutrientes y contaminantes que han sido acumulados previamente en los cauces naturales durante los periodos de sequía. Los periodos de lluvia en esta zona son breves, únicamente durante los meses de Diciembre a Febrero, evitando que el lavado de los cauces sea frecuente a lo largo del año. Debido a lo anterior, y a la escasa cobertura de vegetación en los arroyos, ocurren cargas intensas de material particulado, disuelto y agua no tratada hacia las costas de la zona de estudio, alterando de forma importante el ambiente receptor durante y después de los eventos de lluvia.

La cuantificación de CH_4 disuelto en la parte mexicana de la Cuenca de las Californias resultó ser una herramienta importante para la identificación de las zonas donde ocurren los escurrimientos naturales de agua de lluvia y de las descargas de plantas de tratamiento de agua tratada. La distribución de este gas disuelto, principalmente en la parte norte y central del área de estudio, está regida, en la superficie por las corrientes superficiales producto del forzamiento del viento y en el fondo principalmente por corrientes de marea. De esta manera, el metano resulta un buen trazador de flujos de agua de origen costero.

De manera general, se observó una sobresaturación de metano en la columna de agua superficial con el probable flujo de este gas hacia la atmósfera durante ambos muestreos, esto ocurrió principalmente en zonas como el área fronteriza entre México y EUA con un flujo de 474.8 y $78 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 \text{ d}^{-1}$ para el primer y segundo muestreo respectivamente, demostrándose que durante el periodo de lluvia con una velocidad del viento mayor y turbulencia sobre la superficie del océano son los factores predominantes para que ocurra un mayor transporte de gas desde el océano hacia la atmósfera. Por su parte, en la costa central de la Bahía de Todos Santos se obtuvo un flujo hacia la atmósfera de $35.3 \times 10^7 \mu\text{mol CH}_4 \text{ d}^{-1}$.

Se identificó un máximo subsuperficial de metano que se ubica mas somero (5 m) en las estaciones mas cercanas a la costa, y conforme se aleja de la costa se observa mas profundo (25 a 30 m). Este máximo se asocia con la base de la picnoclina y principalmente en la zona fronteriza con el mínimo de temperatura en la columna de

agua. La concentración máxima observada en el área de estudio correspondió a la estación 4 a 10 m de profundidad con un valor de 61.8 nM.

Fue evidente la presencia de metano en agua oxigenada, por lo que, la fuente de este gas a la zona de estudio principalmente puede deberse a la advección de aguas desde la costa que ya contienen metano, o bien, por la formación biológica *in situ* de este gas dentro de microambientes anóxicos (material orgánico particulado), que principalmente pueden ser acarreados por los flujos de agua de lluvia y aguas residuales (tratadas y no tratadas) hacia la columna de agua.

Debido a lo anterior, los eventos de lluvia en la zona de estudio pueden ocasionar una mayor producción de metano en la columna de agua que finalmente es transportada, vía difusión vertical, hacia la atmósfera. Sin embargo, para identificar el efecto sobre el ambiente receptor de los escurrimientos después de un evento de lluvia son necesarias nuevas regulaciones y monitoreos en los canales naturales durante y después de los periodos de clima húmedo (que son pocos e intermitentes) así como durante los periodos de sequía en la parte mexicana de la Cuenca de las Californias.

IX. LITERATURA CITADA.

Ahumada Sempoal, Miguel A. (1993). Corrientes Litorales inducidas por oleaje en la Bahía de Todos Santos, B.C. *Tesis de licenciatura*. UABC-FCM, pp. 38.

Álvarez Sánchez, L.G., (1971). "Medición de corrientes superficiales en la Bahía de Todos Santos, B.C.", *Tesis de Licenciatura*, ESCM-UABC, pp. 54

Álvarez Luis G., Victor M. Godínez y Miguel F. Lavín (1990). "Dispersión en la franja costera de Tijuana, B.C.". *Ciencias Marinas*, Vol. 16, No. 4, pag. 87-109.

Amoroux, O., G. Roberts, S. Rapsomanikis y M.O. Andreae (2002). Biogenic Gas (CH₄, N₂O, DMS), Emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the North-Western Black Sea. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*. Vol. 54, pag. 575-587.

Aranda Manteca, Francisco J. (1983). "Estudio de minerales pesados como trazadores de la corriente litoral en la Bahía de Todos Santos, B.C.". *Tesis de Licenciatura*, ESCM-UABC, pp. 78.

Atkinson, Larry P. y Francis A. Richards (1967). The occurrence and distribution of methane in the marine environment. *Deep-Sea Research*. Vol. 14, pag. 673-684.

Bange, H.W., S. Rapsomanikis, M.O. Andreae (1996). The Aegean Sea as a source of atmospheric nitrous oxide and methane. *Marine Chemistry*. Vol. 53, pag. 41-49.

Bange, H.W., S. Dahlke, R. Ramesh, L.A. Meyer-Reil, S. Rapsomanikis y M.O. Andreae (1998). Seasonal study of Methane and Nitrous Oxide in the coastal waters of the Southern Baltic Sea. *Estuarine, Coastal & shelf Science*. Vol. 47, pag. 807-817.

Barber, T. R., Roger A. Burke Jr., y William M. Sackett (1988). Diffusive flux of methane from warm wetland. *Global Biogeochemical Cycles*. Vol. 2, No. 4, pag. 411-425.

Bates, Timothy S., Kimberly C. Kelly, James E. Johnson y Richard H. Gammon (1996). A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 101, No. D3, pag. 6953-6961.

Broecker, W.S., y T.H., Peng (1974). Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, Vol. 26, pag. 21-35.

Brooks, James M., Alan D. Fredericks y William M. Sackett (1973). Baseline concentrations of light hydrocarbons in Gulf of Mexico. *Environ. Sci. & Technol.* Vol. 7, pag. 639-642.

Brooks, James M. y William M. Sackett (1973). Sources, sinks, and concentrations of light hydrocarbons in the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 78, No. 24, pag. 5824-5258.

Brooks, James M., y W. M. Sackett (1977). Significance of low-molecular-weight hydrocarbons in marine waters. Pag. 455-468.

Burke, Roger A., James M. Brooks y William M. Sackett (1981). Light Hydrocarbons in Red Sea Brines and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 45, pag. 627-634.

Burke, Roger A., David F. Reid, James M. Brooks, Dennis M. Lavoie (1983). Upper water column methane geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific. *Limnol. Oceanogr.* Vol. 28 (1), pag. 19-32.

Butler, J.H., J.W. Elkins y T. M. Thompson (1989). Tropospheric and Dissolved N₂O of the West Pacific and East Indian Oceans during the El Niño southern oscillation event of 1987. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 94, No. D12, pag. 14,865-14,877.

Canino Herrera, Raúl S. (1995). Clorofila a y nutrientes en la zona costera de la ensenada del sur de California y su relación con las condiciones fisicoquímicas durante el verano de 1990. *Tesis de Maestría*, IIO-FCM, UABC, pp. 109.

Capasso, Giorgio y Salvatore Inguaggiato (1998). A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to the thermal waters from Vulcano Island. *Applied Geochemistry*, Vol. 13, No. 5, pag. 631-642.

Clair, T.A., P. Arp, T.R. Moore, M. Dalva, F.R. Meng (2002). Gaseous carbon dioxide and methane, as well as dissolved organic carbon losses from a small temperate wetland under a changing climate. *Environmental Pollution*. Vol. 116, pag. S143-S148.

Cohen, Yuval (1977). Shipboard Measurement of Dissolved Nitrous Oxide in seawater by Electron Capture Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*. Vol. 49, No. 8, pag. 1238-1240.

Cynar, F.J., y A.A. Yayanos. (1991). Enrichment and Characterization of a methanogenic bacterium from the oxic upper layer of the ocean, *Curr. Microbiol.*, Vol. 23, pag. 89-96.

Cynar, F.J. y Yayanos A. (1992). The distribution of methane in the upper waters of Southern California Bight. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, pag. 11,269-11,285.

De Angelis, Marie A. y Cindy Lee (1994). Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* Vol. 39, No. 6, pag. 1298-1308.

De la Cruz Orozco, M. Efraín (2002). "Efecto de El Niño 1998-La Niña 1999, en el oxígeno disuelto de la región sur de la Corriente de California". *Tesis de Licenciatura*, UABC, FCM., pp. 83.

Durazo, R., y T.R. Baumgartner, (2002). Evolution of oceanographic conditions off Baja California: 1997-1999. *Progress in Oceanography*, Vol. 54, pag. 7-31.

Elkins, James W., Steven C. Wofsy, Michael B. Mc Elroy, Charles E. Kolb y Warren A. Kaplan (1978). Aquatic sources and sinks for nitrous oxide. *Nature*, Vol. 275, pag. 602-606.

Elkins, James W. (1980). Determination of Dissolved Nitrous Oxide, in aquatic systems by Gas Chromatography using Electron-Capture Detection and Multiple Phase Equilibration. *Anal. Chem.* Vol. 52, pag. 263-267.

Flament, P. (2002). A state variable for characterizing water masses and their diffusive stability: spiciness. *Progress in Oceanography*, Vol. 54, pag. 493-501.

Frank, D. J., W. Sackett, R. Hall y A. Federicks (1970). Methane, Ethane & Propane concentrations in Gulf of Mexico. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. Vol. 54, No. 10, parte I de II, pag. 1933-1938.

González Moreno, Lizz (2003), Contaminación microbiológica en la zona costera adyacente a la descarga de El Naranjo/El Gallo en Bahía de Todos Santos, B.C. *Tesis de Licenciatura*, UABC-FCM, pp. 64.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), (2002). XII Censo general de población y vivienda, 2000.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), (2001), Climate change 2001: The scientific basis, p. 239-287. J. Houghton, Y. Ding, D. Griggs, and M. Noguer, Contribution of working group 1 to the *Third Assessment Report*. Cambridge Univ. Press.

Johnson, Kenneth M., J. E. Hughes, P. L. Donaghay y John Mc. N. Sieburth (1990). Bottle Calibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater. *Analytical Chemistry*, Vol. 62, No. 21, pag. 2408-2412.

Kim, K., A. Craig y Y. Horibe (1983). Methane: A "real-time" tracer for submarine Hydrothermal systems. *EOS*, Vol. 64, No. 45, Nov. 8, pag. 724.

Krull, Ira y Michael Swartz (1998). Determining Limits of Detection and Quantitation. *LC-GC*, Vol. 16, No. 10, pag. 922-924.

Lamontagne, R.A., J.W. Swinnerton, V.J. Linnenbom y W.D. Smith (1973a). Methane concentrations in various marine environments. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 78, No. 24, pag. 5317-5324.

Lamontagne, R. A., Swinnerton J. W., Linnenbom, V. J. (1973b). C1-C4 Hydrocarbons in the North and South Pacific. *Tellus*, Vol. 26, pag. 71-77.

Lamontagne, R. A., Walter D. Smith y John W. Swinnerton (1975). C1-C3 hydrocarbons & Chlorophyll a concentrations in the Equatorial Pacific Ocean. *Analytical Methods in Oceanography. Adv. Chem. Ser.*, Vol. 147, pag. 163-171.

- Libes, Susan M. (1992). Cap. 6, Gas Solubility and exchange across the air-sea interface. **An Introduction to marine Biogeochemistry**. John Wiley & Sons Inc. USA. Pag. 87-103.
- Lynn, Ronald J., y James J. Simpson, 1987. The California Current System: The Seasonal Variability of its Physical Characteristics. **J. of Geophysical Research**, Vol. 92, No. C12, Pag. 12,947-12,966.
- Liss, P. S. y P.G. Slater (1974). Flux of gases across the air-sea interface. **Nature**, Vol. 247, pag. 181-184.
- Ludevid, Anglada Manuel (1998). El cambio global en el medio ambiente: introducción a sus causas humanas. Edit. Alfaomega, pp 332.
- Martínez Julia y Adrián Fernández (2004). Cambio climático: una visión desde México. Instituto Nacional de Ecología, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México, D.F. pp. 456.
- Marty, Danielle G. (1993). Methanogenic bacteria in seawater. **Limnol. Oceanogr.** Vol. 38, No. 2, pag. 452-456.
- Massol-Deyá, Arturo y Francisco Fuentes (2002). **Manual de Ecología Microbiana**. Tercera Parte, Nutrientes y Gases: Gases Disueltos. Universidad de Puerto Rico.
- McAuliffe, Clayton (1966). Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin, and aromatic hydrocarbons. **Journal of Physical Chemistry**, Vol. 70, pag. 1267-1275.
- Merlivat L, y L. Memery (1983). Gas exchange across an air-water interface: experimental results y modeling of bubble contribution to transfer. **Journal of Geophysical Research**, Vol. 88, pag. 707.724.
- Mitsch William J. y James G. Gosselink (2000). Wetlands. Tercera edición, John Wiley & Sons, Inc. USA, pp. 920.
- Oremland, Ronald S. (1979). Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for *in situ* methanogenesis in oceanic surface waters. **Limnol. Oceanogr.** Vol. 24, No. 6, pag. 1136-1141.
- Owens, N.J.P, Law, C.S., Mantoura, R.F.C, Burkill, P.H. & Llewellyn A. (1991). Methane flux to the atmosphere from the Arabian Sea. **Nature**. Vol. 354, pag. 293-296.
- Pérez Higuera, R. y A. Chee Barragán (1984). "Transporte de Sedimentos en la Bahía de Todos Santos, B.C.". **Ciencias Marinas**, Vol. 10 No. 3, pag. 31-52.
- Pérez Morga Nancy (2004). "Características de la circulación y dispersión de contaminantes frente al arroyo El Gallo en la Bahía de Todos Santos, B.C., México". Tesis de Maestría, UABC-FCM, pp. 128.

- Pilson, Michael E.Q. (1998). An introduction to the chemistry of the sea. Prentice Hall. Cap 5, Simple Gases. Prentice Hall, USA, pp. 431.
- Sandoval, Salazar Gaspar (1999). "Metales pesados en sedimentos superficiales de la Cuenca de las Californias: Frontera México-EUA a Bahía de Todos Santos, Ensenada, B.C. México". **Tesis de Maestría**. UABC-IIO.
- Sansone, Francis J., and Andrew W. Graham (2004). Methane along the western Mexican margin. **Limnology and Oceanography**, Vol. 49, No. 6, pag. 2242-2255.
- SCCRWP, (1996). Impacts of Stormwater Discharges on the nearshore environment of Santa Monica Bay, por Steven Bay and Kenneth Schiff. Effects of Stormwater Discharge on Santa Monica Bay, **SCCRWP, 1996 Annual Reports**.
- SCCRWP, (2004). Does urban runoff get treated in the same way as sewage? Runoff usually receives no treatment before discharge. **Frequently asked questions**, página principal de internet, SCCRWP.
- Schoell, Martin (1983). Genetic characterization of Natural Gases. **The American Association of Petroleum Geologist Bulletin**, Vol. 67, No. 12, pag. 2225-2238.
- Scranton, Mary I. y M. A. De Angelis (2001). Gas Exchange in estuaries. **Enciclopedia of Ocean Sciences**. Vol. 2 (D-H). Edited by John H. Steele, Karl K. Turekian, Steve A. Thorpe. Academic Press, pag. 1113-1119.
- Scranton, Mary I. y John W. Farrington (1977). Methane production in the waters off Walvis Bay. **Journal of Geophysical Research**. Vol. 82, No. 31, pag. 4947-4953.
- Scranton, Mary I. y Peter G. Brewer (1977). Ocurrence of methane in the near-surface waters of the western subtropical North-Atlantic. **Deep-Sea Research**, Vol. 24, pag. 127-138.
- Seifert, R., N. Delling, H. Hermann Richnow, S. Kempe, J. Hefter y W. Michaelis (1999). Ethylene and methane in the upper water column of the subtropical Atlantic. **Biogeochemistry**, Vol. 44, pag. 73-91.
- Sieburth, John McNeil (1987). Chapter 1. Contrary habitats for redox-specific processes: methanogenesis in oxic waters and oxidation in anoxic waters. **Microbes in the sea**, Ellis Horwood Ltd, Chichester, England, pag. 11-38.
- Sosa, Hernández Gerardo A. (2004). Características de la circulación en la zona costera entre playitas y punta morro. **Tesis de Licenciatura**. UABC-FCM, pp 61.
- Stevens, JR D.L. (1997). "Variable density gris-based sampling desings for continuous spatial population". **Environmetrics**, Vol. 8, pag. 167-195.

Stumm, W. y James J. Morgan (1981). *Aquatic Chemistry, an introduction Emphasizing chemical Equilibria in Natural Waters*. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons. USA. pp. 780.

Swinnerton, J.W. y V.J. Linnenbom (1967). Gaseous Hydrocarbons in seawater: Determination. *Science*. Vol. 156, pag. 1119-1120.

Swinnerton, J. W., V.J. Linnenbom y C. H. Cheek (1969). Distribution of methane and Carbon Monoxide between the atmosphere and natural waters. *Environ. Sci. & Technol.* Vol. 3, pag. 836-838.

Swinnerton, J.W. y Robert A. Lamontagne. (1974). Oceanic Distribution of Low-Molecular-Weight Hydrocarbons, Baseline measurements. *Environ. Sci & Technol.* Vol. 8, No. 7, pag. 657-663.

Traganza, E.D., J.W. Swinnerton y C. H Cheek (1979). Methane supersaturation and ATP-Zooplankton blooms in near-surface waters of the western Mediterranean and the subtropical North Atlantic Ocean. *Deep_Sea Research*, Vol. 26A, pag. 1237-1245.

U.S. Environmental Protection Agency (2003). Effluent Discharge and Dispersion through the South Bay Ocean Outfall. Environmental Review and Analysis for the Tijuana and Playas de Rosarito Water and Wastewater Master Plan. January 31, 2003, US-EPA y CESPT.

Wanninkhof, (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, pag. 7373-7382.

Ward, B.B., K.A. Kilpatrick, P.C. Novelli y M. I. Scranton (1987). Methane Oxidation and methane fluxes in the ocean surface layer and deep anoxic waters. *Nature*. Vol. 327, pag. 226-229.

Ward, B.B (1992). The subsurface methane maximum in the Southern California Bight. *Continental Shelf Research*, Vol. 12, No. 5/6, pag. 735-752.

Weiss, R.F. (1970). The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Research*, Vol. 17, pag. 721-735.

Wiesenburg, D. A. y N. L. Guinasso Jr. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide and hydrogen in water and seawater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 24, No. 4, pag. 356-360.

Vitenberg, A. G.; Ioffe, B.V.; Borisov, V.N. (1974) *Chromatographia*. Vol. 7, pag. 610.

Yamamoto, Sachio; James B. Alcauskas y Thomas E. Crozier (1976). Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*. Vol. 21, No. 1, pag. 78-80.

X. ANEXOS.

Tabla II.- Estaciones y profundidades que presentaron un porcentaje de saturación mayor a 100% para el segundo crucero.

<i>Estación</i>	<i>Profundidad (m)</i>	<i>[CH₄] nM</i>	<i>% Saturación</i>
11	10	4.90	201.9
48	0	4.91	202.7
1	0	4.95	203.9
5	10	5.11	210.7
10	5	5.18	213.5
69	10	5.24	216.2
70	5	5.29	218.3
25	10	5.43	223.9
40	20	5.45	224.9
20	5	5.57	229.7
21	10	5.79	238.6
19	10	5.91	243.8
7	20	6.16	253.9
63	0	6.30	260
22	20	6.50	268
63	10	6.63	273.4
7	40	6.97	287.3
1	5	7.03	289.8
3	0	7.27	299.9
16	20	8.37	345.1
63	5	10.94	451.3
3	10	11.13	459
32	5	11.50	474
8	10	13.60	560.8
3	20	16.47	679
4	10	61.79	2,548