

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS



**“VARIABILIDAD DE LA ZONA DE MÍNIMO OXÍGENO DURANTE EL
HOLOCENO EN LA REGIÓN SUR DEL GOLFO DE CALIFORNIA”**

TESIS

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

DOCTORA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

M. C. KARLA GABRIELA MEJÍA PIÑA

ENSENADA, B. C., MÉXICO. NOVIEMBRE 2016

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

**“VARIABILIDAD DE LA ZONA DE MÍNIMO OXÍGENO DURANTE EL
HOLOCENO EN LA REGIÓN SUR DEL GOLFO DE CALIFORNIA”**

TESIS

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

DOCTORA EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

KARLA GABRIELA MEJÍA PIÑA

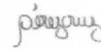
Aprobada por:



Dr. Oscar Efraín González Yajimovich
Director de Tesis



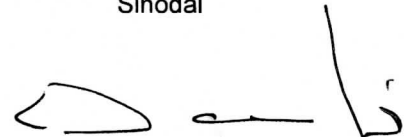
Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Sinodal



Dra. Ligia Pérez Cruz
Sinodal



Dr. Miguel Agustín Téllez Duarte
Sinodal



Dr. Luis Walter Daesslé Heuser
Sinodal

"The only way to be truly satisfied is to do what you believe is great work. And the only way to do great work is to love what you do. If you haven't found it yet, keep looking. Don't settle."

Steve Jobs

Para mis padres, los amo.

AGRADECIMIENTOS.

A mi director de tesis, el Dr. Oscar E. González Yajimovich, por todo su tiempo y dedicación en la elaboración de esta tesis, sus consejos, su apoyo y sobre todo su amistad, muchas gracias profesor.

Al Dr. Miguel Ángel Huerta por el apoyo y disposición incondicional para la realización de este trabajo, pero sobre todo, por despertar en mí el gusto por el mundo de la geoquímica de sedimentos y los metales traza.

A mis sinodales Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz, Dra. Ligia Pérez Cruz, Dr. Miguel Agustín Téllez Duarte y Dr. Luis Walter Daesslé Heuser por su valiosa contribución para la realización de este trabajo.

Al Dr. Javier Marco Barba, por haber formado parte fundamental del comité de tesis de este trabajo y quién por razones de logística no pudo acompañarnos hasta la culminación del mismo.

A todos mis maestros y compañeros del Posgrado en Oceanografía Costera, gracias por sus enseñanzas, recomendaciones y apoyo, su ejemplo me ha convertido en la profesionista que soy ahora.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios.

Este trabajo fue financiado por los proyectos “Variabilidad Oceanográfica y Climática durante el Holoceno en el Golfo de California” convenio CONACYT CB-2007-C01-80348, y por el proyecto “Caracterización de las variaciones de la zona de mínimo oxígeno en la región sur del Golfo de California durante el Holoceno” 17ma. Convocatoria Interna UABC 401/1/C/76/17.

A mi familia, a mis padres por todo su amor, apoyo y ejemplo; a mi hermana, muchas gracias por enseñarme que a pesar de todo se debe de seguir adelante; a mi hermano, por tu compañía, mi vida sin ti a mi lado simplemente no sería tan buena... los amo.

A todas aquellas personas que han estado conmigo durante estos años, a mis amigos incondicionales y a Charly, gracias por todos esos buenos momentos.

TABLA DE CONTENIDO

1.0 Calibración de un equipo de fluorescencia de rayos-X portátil (XRF) para la determinación óptima de concentraciones elementales en muestras de sedimentos	
1.1 Introducción	2
1.2 Métodos	4
1.2.1 <i>Descripción del instrumento</i>	4
1.2.2 <i>Limpieza del material</i>	5
1.2.3 <i>Preparación de los estándares</i>	5
1.2.4 <i>Materiales de referencia</i>	6
1.2.5 <i>Curvas de calibración</i>	9
1.2.6 <i>Selección del grosor de la capa de muestra a analizar</i>	9
1.2.7 <i>Tipo de película plástica que atraviesa el haz de rayos-X y geometría del contenedor</i>	10
1.2.8 <i>Prueba de humedad</i>	10
1.3 Resultados y discusiones	10
1.4 Conclusiones	26
1.5 Referencias	27
2.0 Grados de piritización, Fe^{RF}/Fe^T y contenido de Mo como indicadores de condiciones redox en los sedimentos de dos cuencas modernas localizadas en la región sur del Golfo de California	
2.1 Introducción	32
2.2 Antecedentes	33
2.2.1 <i>Fe^{RF}/Fe^T y DOP</i>	33
2.2.2 <i>Molibdeno</i>	34
2.3 Área de estudio	35
2.4 Metodología	37
2.4.1 <i>Recolección de las muestras</i>	37
2.4.2 <i>Fecha de los sedimentos</i>	39
2.4.3 <i>Pre-tratamiento de muestras y limpieza del material</i>	40
2.4.4 <i>Pirita sedimentaria</i>	40
2.4.5 <i>Concentración de metales totales</i>	42

2.4.6	<i>Normalización con Al y factores de enriquecimiento</i>	43
2.4.7	<i>Carbono inorgánico y total</i>	44
2.5	Resultados	45
2.6	Discusión	51
2.6.1	<i>Indicadores de condiciones paleo-redox</i>	51
2.6.2	<i>Evaluación de las condiciones redox (congruencia entre los esquemas S1, S2 y S3a)</i>	55
2.6.3	<i>Variabilidad de las condiciones redox a lo largo del tiempo</i>	58
2.6.4	<i>Relación entre FE_{Fe} vs FE_{Mo} en regiones con diferentes condiciones redox</i>	61
2.7	Conclusiones	63
2.8	Referencias	64
3.0	Variabilidad de la zona de mínimo oxígeno durante el Holoceno en la región sur del Golfo de California	
3.1	Introducción	72
3.2	Área de estudio	73
3.3	Metodología	76
3.3.1	<i>Recolección de las muestras</i>	76
3.3.2	<i>Metales totales</i>	78
3.3.3	<i>Carbono inorgánico y total</i>	79
3.3.4	<i>Análisis espectral</i>	79
3.4	Resultados y discusiones	81
3.4.1	<i>Modelo de edades y tasas de sedimentación</i>	81
3.4.2	<i>Variabilidad vertical de la influencia de la ZMO sobre los registros sedimentarios</i>	82
3.4.3	<i>Titanio (migración de la Zona de Convergencia Intertropical)</i>	91
3.4.4	<i>Ciclos de variabilidad solar</i>	98
3.5	Conclusiones	101
3.6	Referencias	103
4.0	Conclusiones generales	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Materiales de referencia certificados inorgánicos (CRM), mezclas de CRM, CRMs orgánicos y estándares internos (sedimentos y muestras orgánicas) utilizados en la calibración del XRF-portátil utilizado en este trabajo. Los valores de carbono orgánico, que se midieron en este trabajo se incluyen a modo de referencia.	7
1.2a	Parámetros estadísticos óptimos y tiempos de exposición (T) para cada uno de los elementos analizados. Se incluyen regresiones lineales sin ajuste al origen.	14
1.2b	Parámetros estadísticos óptimos y tiempos de exposición (T) para cada uno de los elementos analizados. Se incluyen regresiones lineales con ajuste al origen ($a=0$).	16
1.3	Diferencia entre los límites de detección calculados (DL_{cal}) y los proporcionados por el fabricante (DL_{XRF}) para un tiempo de exposición (T) de 5s.	19
1.4	Parámetros estadísticos R , n y P para las curvas de calibración construidas con (OIM) y sin (IM) estándares inorgánicos, utilizando contenedores Chemplox [®] con películas Mylar [®] y el mejor tiempo de exposición (T) de la Tabla 2, Todas las curvas de calibración pasan a través del origen, excepto para el P ($Y_{int}= 120\pm 33$).	25
2.1	Localización de los sitios de recolecta, profundidad del agua y longitud de los núcleos múltiples (MC) y de gravedad (GC). Las concentraciones de oxígeno disuelto en el fondo fueron tomadas de Berelson et al. (2005).	41
2.2	Valores promedio (\pm desviación estándar) y rangos (<i>en itálicas</i>) de carbono orgánico (C_O), azufre total (S) y de los factores de enriquecimiento de Fe y Mo (FE_{Me}) en las cuencas Carmen y Pescadero. También se muestra la profundidad (z) y número de muestras (n) para cada núcleo.	47
2.3	Valores promedio y rangos de las concentraciones y tasas de acumulación de masas de Fe en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{HNO_3}) y reactiva ($Fe_R=Fe_{HCl} + Fe_{HNO_3}$), así como los grados de	50

	piritización (DOP) de los sedimentos de las cuencas Carmen y Pescadero.	
2.4	Porcentaje de similitud entre los esquemas S1, S2, S3a y S4b, el cual establece, en términos de porcentaje, el número total de veces que los tres esquemas coinciden con el mismo ambiente redox (óxico, anóxico o euxínico).	57
3.1	Localización de los sitios de recolecta, profundidad del agua y longitud de los núcleos múltiples (MC) y de gravedad (GC). Las concentraciones de oxígeno disuelto en el fondo fueron tomadas de Berelson et al. (2005).	80
3.2	Valores promedio, rangos de concentración, factores de enriquecimiento (FE_{Mo} , fracción molar), tasas de acumulación de masa de Mo y rango de profundidad de recolección (z) para cada uno de los registros sedimentarios.	85
3.3	Valores promedio, rangos de concentración (% y $\mu\text{mol g}^{-1}$) y tasas de acumulación de masa de carbono orgánico ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$) para cada uno de los registros sedimentarios.	90
3.4	Matriz de correlación de componentes principales para los registros compuestos NH01-22 y NH01-25 de la Cuenca Carmen y Pescadero, respectivamente.	97
3.5	Periodicidad (años) de los ciclos de variabilidad solar registrados en los sedimentos de la región sur del Golfo de California.	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Ejemplos de curvas de calibración obtenidas con el XRF-portátil (líneas continuas), cada una incluye su coeficiente de correlación de Pearson (R) y número de observaciones (n) para: (a) Zn sin intercepto en el eje Y; (b) Zn con intercepto en el eje Y; (c) Fe sin intercepto en el eje Y, y (d) Fe con intercepto en el eje Y. Las muestras usadas en las calibraciones incluyen: material de referencia de sedimentos y suelos (SS-CRM), muestras de sedimentos y suelos (SS-RM), mezclas de material de referencia de sedimentos (M-CRM), CRMs orgánicos (O-CRM) y muestras orgánicas (O-RM). Para una descripción detallada de las diferentes muestras, ver Tabla 1. El inserto muestra la Figura 1a, pero con una escala expandida.	12
2.1	Mapa de localización de las estaciones donde fueron colectados los diferentes núcleos sedimentarios utilizados en este trabajo (http://www.geomapapp.org).	36
2.2	Esquema S1 (DOP vs Mo), S2 (Mo vs (Fe_{HR}/Fe_T)) y S3 (DOP vs (Fe_{HR}/Fe_T)) utilizados para establecer los tres diferentes campos redox (óxico, anóxico y euxínico), área la Cuenca Carmen (CC; a, b, c) y la Cuenca Pescadero (CP; d, e, f).	53
2.3	Perfiles de las condiciones redox (óxicas, anóxicas o euxínicas) para los registros NH01-22 (CC) y NH01-25 (CP) a lo largo del tiempo, bajo los diferentes esquemas planteados con base en los valores de DOP, Mo y Fe_{HR}/Fe .	56
2.4	Factores de enriquecimiento promedio de Fe (FE_{Fe}) vs factores de enriquecimiento promedio de Mo (FE_{Mo}) para regiones caracterizadas por presentar sedimentos anóxicos/euxínicos; (a) la región sur del Golfo de California, (b) Saanich Inlet y (c) el margen oeste de África; Así como sedimentos óxicos: región de surgencia de Chile (c) y la región fuera de la costa de BC (e).	62
3.1	Mapa de localización de las estaciones donde fueron colectados los diferentes núcleos sedimentarios utilizados en este trabajo (http://www.geomapapp.org).	75

3.2	Perfiles de Mo ($\mu\text{mol g}^{-1}$) para las cuencas Carmen (a) y Pescadero (b). Las líneas rojas punteadas indican los límites entre condiciones óxicas-anóxicas y anóxicas-euxínicas para las concentraciones de Mo propuestas por Scott y Lyons (2012).	86
3.3	Regresión lineal entre el C_{org} y Mo total, se incluye el coeficiente de correlación de Pearson (R) y la ecuación de la recta.	89
3.4	Perfiles de tasas de acumulación de masa de Ti (línea negra) y carbono orgánico (C_{org} ; línea azul; promedio general indicado por la línea roja discontinua) para los registros sedimentarios (a) NH01-20, (b) NH01-21 y (c) NH01-22 pertenecientes a la Cuenca Pescadero. La línea negra discontinua representa la insolación integrada de verano (Mayo-Octubre) para los 24° N, de acuerdo a Paillard et al. (1996).	94
3.5	Perfiles de las tasas de acumulación de masas de Ti (línea negra) y carbono orgánico (C_{org} ; línea azul; promedio general indicado por la línea roja discontinua) para los registros sedimentarios (a) NH01-25, (b) NH01-26 y (c) NH01-27 pertenecientes a la Cuenca Carmen. La línea negra discontinua representa el la insolación integrada de verano (Mayo-Octubre) para los 24° N de acuerdo a Paillard et al. (1996).	95
3.6	Espectro wavelet (TXW) comparando las tasas de acumulación de C_{org} vs Ti para (a) CC y (b) CP.	102

INTRODUCCIÓN GENERAL

Las concentraciones de oxígeno atmosférico se distribuyen de forma homogénea y relativamente constante durante largos períodos de tiempo (e.g., millones de años; Berner y Canfield, 1989). En contraste, las concentraciones de oxígeno disuelto en las masas de agua oceánicas pueden variar espacio-temporalmente de una manera relativamente rápida, desde escala glacial (e.g., Jaccard y Galbraith, 2012) hasta estacional (e.g., Tyson y Pearson, 1991; Paulmier y Ruiz-Pino, 2009). El oxígeno disuelto en la superficie oceánica está cercano al equilibrio con la atmosfera, por lo que esta región del océano se encuentra generalmente bien oxigenada como resultado del intercambio de este gas entre la atmosfera y el mar, adicional a la producción de oxígeno resultado de la actividad biológica fotosintética. En agua sub-superficiales y por debajo de la zona fótica, la degradación de la materia orgánica consume oxígeno y su re-oxigenación depende solamente de la advección horizontal de aguas ricas en oxígeno disuelto (Wilkin et al., 1997).

Las regiones con déficit de oxígeno persistentes ($O_2 < 1 \mu M$; Karstensen et al., 2008; Paulmier y Ruiz-Pino, 2009), conocidas como zonas de mínimo oxígeno (ZMO), se producen cuando la cantidad de oxígeno disuelto en la columna de agua se consume más rápidamente de lo que puede ser reabastecido. De manera general, el área de piso oceánico cubierto por las ZMOs del océano mundial corresponde a $1,148,000 \text{ km}^2$ (Helly y Levin, 2004); de los cuales el 31% pertenece al margen oriental del Océano Pacífico. Esta región se encuentra influenciada por vientos que favorecen el transporte de Eckman y sus surgencias costeras asociadas. Aunado a este proceso se encuentran los patrones de circulación oceánica, que dan como resultado una ZMO notable por su tamaño y grado de hipoxia, la cual muestra variaciones latitudinales significativas de profundidad, grosor e intensidad (Kamykowski y Zentara, 1990). En el Golfo de California (GC) la ZMO intercepta depósitos sedimentarios, inhibiendo la bioturbación y propiciando su excelente preservación (Thunell et al., 1993; Schummelmann y Lange, 1996). Adicionalmente, en el GC se presenta una climatología tipo monzón que da lugar a la formación de sedimentos laminados y, por ende, potenciándolo como una región excelente para estudiar la química redox

de los registros sedimentarios en escalas milenarias, así como la variabilidad oceánica y climática natural de largo plazo.

Algunos de los indicadores utilizados para establecer las condiciones redox en los sedimentos son los grados de piritización (DOP; e.g., Raiswell et al., 1988; Gagnon et al., 1995; Henneke et al., 1997; Large et al., 2014), la concentración total de Mo (e.g., Dean et al., 1999; Lyons et al., 2003; Anbar et al., 2007; Dahl et al., 2013), y la razón entre el Fe reactivo y el total (Fe_{RF}/Fe_T ; e.g., Poulton y Canfield, 2011). Cada uno de estos tres indicadores presentan límites que permiten distinguir tres campos redox en la columna sedimentaria (óxico: $O_2 > 1 \mu M$; anóxico no-sulfídico: $O_2 < 1 \mu M$; y anóxico sulfídico o euxínico: $O_2 < 1 \mu M$, $H_2S > 1 \mu M$; Berner, 1981). Sin embargo, no existen registros publicados de que estos tres indicadores hayan sido utilizados de manera conjunta para establecer las características redox de sedimentos antiguos o modernos.

El objetivo general del presente trabajo fue establecer las condiciones paleoredox durante el Holoceno (~11 ka AP), en los sedimentos acumulados en dos cuencas modernas (Cuenca Carmen y Pescadero) localizadas en la región sur del GC. Distinguir entre condiciones paleoredox normalmente significa determinar si las condiciones al momento de la depositación eran oxidantes o reductoras. Una vez establecidas las condiciones paleoredox bajo las cuales fueron depositados los sedimentos, se intentó discernir si estas condiciones estaban relacionadas con la degradación de la materia orgánica o, alternativamente, con la circulación lenta de masas de agua profundas, utilizando los valores de Mo/C_{org} y C_{org} . El primer parámetro (Mo/C_{org}) proporcionó información relacionada con el tiempo de contacto entre el sedimento y el agua sobreyacente (e.g., Algeo y Lyons, 2006; Goldberg et al., 2016), mientras que el segundo (C_{org}) se utilizó como un proxy de la paleoproductividad primaria (e.g., Devol y Hartnett, 2001; Burdige, 2007) en nuestras zonas de estudio.

Finalmente, es importante mencionar que la determinación de algunos de los proxys (Mo, Fe, Ti, S, Al) utilizados en el presente trabajo se realizó con un analizador de fluorescencia de rayos-X portátil (XRF). Esta herramienta analítica determina la composición elemental de muestras sólidas y, aunque su desempeño ha sido evaluado anteriormente (e.g., Kalnicky y Singhvi, 2001; Rowe et al., 2012; Gutiérrez-Ginés et al., 2013; McIntosh et al., 2016), nunca se había desarrollado

una calibración empírica del equipo que tomara en cuenta el tiempo de exposición a los rayos-X, la cantidad de muestra necesaria y el material del contenedor, entre otros. De esta manera, otro de los objetivos de este trabajo fue demostrar que el XRF portátil podía ser preciso, exacto y confiable para el análisis de concentraciones totales de metales traza en muestras sólidas.

Referencias

- Algeo, T. J., y Lyons, T. W. (2006). Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21(1), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2004PA001112>
- Anbar, A. D., Duan, Y., Lyons, T. W., Arnold, G. L., Kendall, B., Creaser, R. A., Buick, R. (2007). A Whiff of Oxygen Before the Great Oxidation Event? *Science*, 317(28 September), 1903–1906.
- Berner, R. y Canfield, D. E. (1989). A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time, *American Journal of Science*, 289(4), 333–361.
- Berner, R. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 51(2), 359–365.
- Burdige, D. J. (2007). Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chemical Reviews*, 107(2), 467–485. doi:10.1021/cr050347q.
- Canfield, D. E. (1994). Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, 114 (3-4), 315-329.
- Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*. Academic Press, London, p. 506.
- Dahl, T. W., Ruhl, M., Hammarlund, E. U., Canfield, D. E., Rosing, M. T., y Bjerrum, C. J. (2013). Tracing euxinia by molybdenum concentrations in sediments using handheld X-ray fluorescence spectroscopy (HHXRF). *Chemical Geology*, 360-361, 241–251. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.022
- Dean, W., Piper, D., y Peterson, L. (1999). Molybdenum accumulation in Cariaco basin sediment over the past 24 ky: A record of water-column anoxia and climate. *Geology*, 27(6), 507–510.
- Devol, A. H., y Hartnett, H. E. (2001). Role of the oxygen-deficient zone in transfer of organic carbon to the deep ocean. *Limnology and Oceanography*, 46(7), 1684–1690. doi:10.4319/llo.2001.46.7.1684

- Gagnon, C., Mucci, A., y Pelletier, É. (1995). Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(13), 2663–2675. doi:10.1016/0016-7037(95)00163-T
- Goldberg, T., Poulton, S. W., Wagner, T., Kolonic, S. F., & Rehkämper, M. (2016). Molybdenum drawdown during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 2. *Earth and Planetary Science Letters*, 440, 81–91. <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.006>
- Gutiérrez-Ginés, M. J., Pastor, J., y Hernández, A. J. (2013). Assessment of field portable X-ray fluorescence spectrometry for the in situ determination of heavy metals in soils and plants. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 15(8), 1545–52. doi:10.1039/c3em00078h
- Henneke, E., Luther, G. W., De Lange, G. J., y Hoefs, J. (1997). Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), 307–321. doi:10.1016/S0016-7037(96)00355-9
- Jaccard, S. L., y E. D. Galbraith. (2012). Large climate-driven changes of oceanic oxygen concentrations during the last deglaciation, *Nature Geoscience*, 5(2), 151–156, 2012
- Kalnicky, D. J., y Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 83(1-2), 93–122.
- Kamykowski, D., Zentara, S.J. (1990). Hypoxia in the world ocean as recorded in the historical data set. *Deep-Sea Research I* (37), 1861– 1874.
- Karstensen, J., Stramma, L., & Visbeck, M. (2008). Oxygen minimum zones in the eastern tropical Atlantic and Pacific oceans. *Progress in Oceanography*, 77(4), 331–350. <http://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.05.009>
- Large, R. R., Halpin, J. a., Danyushevsky, L. V., Maslennikov, V. V., Bull, S. W., Long, J. a., Calver, C. R. (2014). Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 389, 209–220. doi:10.1016/j.epsl.2013.12.020
- Lyons, T. W., Werne, J. P., Hollander, D. J., y Murray, R. (2003). Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 195(1-4), 131–157. doi:10.1016/S0009-2541(02)00392-3
- McIntosh, K. G., Guimarães, D., Cusack, M. J., Vershinin, A., Chen, Z. W., Yang, K., y Parsons, P. J. (2016). Evaluation of portable XRF instrumentation for assessing potential environmental exposure to toxic elements. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96(1), 15–37. doi:10.1080/03067319.2015.1114104

- Paulmier, a., y Ruiz-Pino, D. (2009). Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean. *Progress in Oceanography*, 80(3-4), 113–128. doi:10.1016/j.pocean.2008.08.001
- Poulton, S. W., y Canfeld, D. E. (2011). Ferruginous conditions: A dominant feature of the ocean through Earth's history. *Elements*, 7(2), 107–112. doi:10.2113/gselements.7.2.107
- Raiswell, R., y Canfield, D. E. (1998). Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science*, 298(3), 219–245. doi:10.2475/ajs.298.3.219
- Rowe, H., Hughes, N., y Robinson, K. (2012). The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. *Chemical Geology*, 324-325, 122–131. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.12.023
- Schummelmann, A. y C.B. Lange. 1996. Tales of 1001 varves: A review of Santa Barbara basin sediment studies. P.p: 121-141, In Kemp, A.E.S. (ed.), *Palaeoclimatology and palaeoceanography from laminated sediments*. Special Publication, Geol. Soc. London. 52
- Thunell, R., Pride, C., Tappa, E., y Müller-Karger, F. E. (1993). Varve formation in the Gulf of California: insights from time series sediment trap sampling and remote sensing. *Quaternary Science Reviews*, 12, 451–464.
- Tyson, R. V., y Pearson, T. H. (1991). Modern and ancient continental shelf anoxia : an overview. *Geological Society Special Publication*, 58, 1–24.
- Wilkin, R. T., M. A. Arthur, y W. E. Dean. (1997). History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions, *Earth and Planetary Science Letters*, 148(3), 517–525.

1.0 CALIBRACIÓN DE UN EQUIPO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X PORTÁTIL (XRF) PARA LA DETERMINACIÓN ÓPTIMA DE CONCENTRACIONES ELEMENTALES EN MUESTRAS DE SEDIMENTOS

Resumen

Los XRF portátiles representan una herramienta más práctica, eficiente y económica para determinar la composición elemental de muestras sólidas orgánicas e inorgánicas que las técnicas analíticas convencionales. El objetivo de este trabajo fue demostrar que el XRF-portátil puede ser preciso, exacto y confiable para el análisis de hasta 27 diferentes elementos químicos. Este objetivo se alcanzó mediante la optimización de una calibración empírica que, además de incluir materiales certificados de referencia (CRM), incorporó enfoques novedosos en el proceso como mezclas sólidas de CRMs y la combinación de matrices orgánicas e inorgánicas. Lo anterior permite incrementar significativamente el número de CRMs disponibles y eliminar hiatus presentes las curvas de calibración. Además se consideró el tiempo de incidencia del haz de rayos-X, tipo de película del contenedor y volumen mínimo y porcentaje de humedad de la muestra. Los resultados indican que se puede analizar un número reducido de elementos con tiempos de exposición variables o, alternativamente, un análisis multielemental con tiempo de exposición constante (180 s). Para disminuir costos es factible utilizar bolsas Ziploc® como contenedor, aunque el número de elementos medibles disminuye de 27 a 21, mientras que la posibilidad de contribuciones por elementos contaminantes aumenta.

Palabras clave. *XRF-portátil, elementos traza, sedimentos, XRF-calibración, matriz orgánica.*

1.1 Introducción

La determinación de concentraciones totales de metales en muestras inorgánicas y orgánicas se puede realizar mediante una amplia variedad de técnicas analíticas, tales como espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de plasma-óptica acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y fluorescencia de rayos X (XRF), entre otras. A excepción del XRF, las demás técnicas generalmente implican grandes costos de inversión (e.g., ICP-MS), esfuerzos analíticos significativos (e.g., extracciones químicas), elevados costos de operación (e.g., reactivos, material de laboratorio, gases) y extensos tiempos

de análisis. En el caso del XRF, esta técnica presenta las siguientes ventajas: (1) las concentraciones de los elementos se obtienen directamente de la superficie de la muestra; (2) requiere de una mínima preparación y esfuerzo analítico; (3) las mediciones son rápidas (segundos a minutos); (4) se pueden medir hasta 34 diferentes elementos de manera prácticamente simultánea (suponiendo que las concentraciones sean detectables); y (5) la técnica de análisis no es destructiva, lo que permite preservar la muestra para otros tipos de análisis. Además, actualmente ya se encuentran disponibles a nivel comercial equipos de XRF portátiles cuyas características de análisis, de acuerdo a las estipulaciones del producto, son equivalentes a las de los equipos de mesa. Las ventajas de un XRF portátil, además de las mencionadas para el XRF de mesa, son que permite realizar mediciones en el campo directamente sobre el substrato a analizar, sin necesidad de recolectarla y colocarla en un contenedor adecuado para su análisis y, finalmente, el costo del equipo es inferior al del XRF de mesa.

Los XRF portátiles se han utilizado cada vez más para analizar la composición de metales en una diversidad de materiales y matrices, como por ejemplo rocas, suelos y sedimentos (Radu and Diamond, 2009; Ene *et al.*, 2010; Markey *et al.*, 2008; Liangquan *et al.*, 2005; Ramsey *et al.*, 1995; Jenkins, 1999; De Vries and Vrebo, 2002; Stockmann *et al.*, 2016), conchas de ostras (Chou *et al.*, 2010), artefactos arqueológicos (Liritziz and Zacharias, 2010; Speakman y Shackley, 2013), madera (Blook *et al.*, 2007), y en la detección rápida de elementos tóxicos en productos líquidos, sólidos y semisólidos regulados por la *Food and Drug Administration* (e.g., alimentos, medicamentos, instrumental médico; Palmer *et al.*, 2009; Anderson, 2009). Este tipo de mediciones han sido aplicadas con éxito a investigaciones paleo-ambientales (Calvert and Pedersen, 2007; Dahl *et al.*, 2013; Chavez *et al.*, 2016), ambientales (Shuttleworth *et al.*, 2014; Gutiérrez-Ginés *et al.*, 2013; Radu and Diamond, 2009) y geoquímicas (Rowe *et al.*, 2012), entre otras.

Si bien el desempeño de XRF portátiles ha sido evaluado anteriormente (e.g., Rowe *et al.*, 2012; Kalnicky and Singhvi, 2001; Gutiérrez-Ginés *et al.*, 2013; McIntosh *et al.*, 2016), estos trabajos presentan limitaciones para su aplicación eficiente las cuales restringen su utilización confiable para el análisis óptimo elemental de diferentes tipos de materiales. Entre las limitaciones más frecuentes

se encuentran: (1) calibración de un número pequeño de elementos de interés, reduciendo la posibilidad de hacer análisis multielementales confiables; (2) mediciones basadas únicamente en la calibración interna del aparato; (3) determinación *a priori* del tiempo de medición con base en la desviación relativa como factor determinante; (4) ausencia de criterios para establecer la cantidad de muestra y material de su contenedor.

Es debido a las limitaciones antes mencionadas que este trabajo tuvo como objetivo demostrar que los equipos de XRF portátiles pueden ser precisos y confiables para el análisis cuantitativo de diferentes elementos químicos. La calibración empírica óptima del equipo se obtuvo a través del análisis cuidadoso de los principales factores que influyen en la determinación de las concentraciones de metales traza en sedimentos marinos, suelos y matrices orgánicas. Se utilizaron varias aproximaciones novedosas en el proceso de calibración: mezclas sólidas de materiales certificados de referencia (CRM), incorporación de CRMs y muestras de matriz orgánica, tipo de película plástica que atraviesa el haz de rayos-X, y geometría del contenedor. Adicionalmente se consideraron factores tales como tiempo de incidencia del haz de rayos-X sobre la muestra, volumen mínimo de muestra a analizar y porcentaje de humedad de la muestra.

1.2 Métodos

1.2.1 Descripción del instrumento

El análisis por XRF involucra el uso de una fuente de rayos-X que se utiliza para irradiar la muestra, la cual a su vez fluoresce al producirse la excitación atómica del material. El haz incidente debe ser de suficiente energía para que los fotones colisionen con los electrones de los orbitales internos del átomo y emitan fluorescencia a una longitud de onda específica para cada elemento. El analizador manual Delta Premium-XRF es una unidad de 1.5 kg de peso que consiste en un detector de alta resolución de deriva de silicio (DDS), un tubo de rayos-X miniatura de 4W con 200 μ A de corriente máxima como fuente de excitación, y un ánodo de rodio. La ventana del haz de rayos-X tiene una superficie de ~ 2 cm² (1.5 x 1.3 cm) y un procesador de pulso digital. Previo a su utilización, el equipo realiza una calibración interna utilizando una pieza de acero inoxidable 316 (Tabla

S1). Una vez que esta verificación es aprobada, el equipo permite que se inicien las mediciones. El DDS mide las intensidades de las señales en forma de conteos, los cuales son transformados automáticamente por el software del Delta Premium-XRF portátil a concentraciones elementales (ppm y %).

Para evitar superposiciones de los picos espectrales entre los elementos que componen la muestra, el aparato ejecuta su análisis utilizando dos haces de rayos-X: el primer haz mide los elementos V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, W, Hg, As, Se, Pb, Bi, Rb, U, Sr, Y, Zr, Th, Mo, Ag, Cd, Sn y Sb, mientras que el segundo haz determina Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti y Mn. La duración del tiempo de excitación de cada uno de los haces puede ser modificada por el usuario antes de la medición, dependiendo de las características de la muestra.

1.2.2 Limpieza del material

El material utilizado durante la preparación y análisis de cada uno de los materiales de referencia utilizados en la calibración fue siempre de plástico, el cual fue lavado con jabón Micro[®] al 2%, enjuagado dos veces con agua desionizada y posteriormente mantenido en una solución de HCl al 10% durante al menos 72 horas. Finalmente el material fue enjuagado nuevamente dos veces con agua desionizada y secado en una estufa de convección a 50 °C. Para cada uno de los análisis se utilizaron ~1.5 g de los 33 diferentes materiales de referencia, cambiando de contenedor cada que se cambiaba de material de referencia.

1.2.3 Preparación de los estándares

En todos los análisis se utilizaron muestras secas y, en caso necesario, fueron maceradas en un mortero de ágata hasta tener una consistencia de talco. Posteriormente, todas las muestras fueron empacadas en un contenedor plástico marca Chemplex[®] serie 1900, con una película de plástico circular de Mylar[®] Polyester de 6.3 cm de diámetro y 3.6 µm de grosor. Para empacar el material el orificio inferior del contenedor fue cubierto con la película plástica, la cual fue tensada y mantenida completamente lisa con la ayuda de dos anillos del mismo material que embonan en el contenedor y que mantienen a la película plástica en su posición. Una vez asegurada la película plástica, el contenedor era llenado por el orificio superior con ~1.5 g de muestra, la que se presionaba ligeramente hasta

compactarse. Finalmente, el orificio superior del contenedor era cubierto con el mismo tipo de película plástica y cerrado con una tapa hecha del mismo material que el contenedor.

1.2.4 *Materiales de referencia*

Las muestras utilizadas en la calibración del XRF se llevaron a cabo utilizando un total de 33 diferentes muestras (Tabla 1.1) que comprendieron estándares certificados con matrices inorgánicas (SS-CRM) y orgánicas (O-CRM). También se analizaron una serie de estándares internos recolectados en diferentes ambientes, que incluyeron muestras de sedimentos (SS-RM) y matrices orgánicas (tapetes microbianos; O-RM). Finalmente, como una contribución novedosa de este trabajo, se incluyeron dentro de las 33 muestras analizadas una serie de combinaciones de CRMs (M-CRM), que fueron creadas mezclando los CRMs *Metals in Soil* (CRM1) y *PACS-2* (CRM2) en las proporciones (CRM1:CRM2) 1:1, 1:3, 3:1 y 1:7. Los estándares internos corresponden a muestras cuyas concentraciones han sido anteriormente reportadas (Nava-López, 2002; Huerta-Díaz *et al.*, 2008; Herzka *et al.*, 2014 y Valdivieso-Ojeda, 2009) o determinadas en nuestro Laboratorio de Biogeoquímica de Sedimentos (AGC-E7, BTS-21 y BTS-7). Todos los estándares internos fueron digeridos mediante la extracción química total descrita por Carignan y Tessier (1988) y sus concentraciones determinadas por espectrofotometría de absorción atómica con flama (Varian modelo AA240FS); las concentraciones de Mo y V se determinaron con un horno de grafito (Varian modelo AA880Z) debido a que sus concentraciones en el material de referencia interno se encuentran por debajo del límite de detección del absorción atómica con flama. Finalmente, las concentraciones de carbono total (C_t) e inorgánico (C_i) fueron analizadas en los CRMs y muestras orgánicas (Tabla 1.1), utilizando un coulómetro de CO_2 (UIC, Inc. Modelo CM150) equipado con módulos de acidificación y de combustión. El

Tabla 1.1 Materiales de referencia certificados inorgánicos (CRM), mezclas de CRM, CRMs orgánicos y estándares internos (sedimentos y muestras orgánicas) utilizados en la calibración del XRF-portátil utilizado en este trabajo. Los valores de carbono orgánico, que se midieron en este trabajo se incluyen a modo de referencia.

No.	Código	Descripción
<i>CRMs de sedimentos y suelos (SS-CRM)</i>		
1	PACS-2	CRM de sedimento marino para metales traza y otros constituyentes de Esquimalt Harbor, British Columbia, National Research Council of Canada (NRCC).
2	MESS-3	CRM de sedimentos marinos para metales traza y otros constituyentes de Beaufort Sea, NRCC.
3	HISS-1	CRM de sedimentos marinos para metales traza y otros constituyentes de Hibernia Shelf, NRCC.
4	BCSS-1	CRM de sedimentos marinos para metales traza y otros constituyentes de Baie des Chaleurs, Gulf of St. Lawrence, NRCC.
5	TM-FWS	CRM de sedimentos de agua dulce para metales traza, Sigma-Aldrich.
6	ES-1646a	CRM de sedimentos estuarinos para elementos traza, National Institute of Standards and Technology (NIST).
7	NIST-2702	Compuestos inorgánicos de sedimentos marinos de Baltimore Harbor, NIST.
8	MS	Metales en suelos, Environmental Resources Associates (ERA), Lot # D079.
9	TCLP Soil	Metales traza inorgánicos en suelos (PriorityPollutnT™), Lot #239, ERA.
<i>Mezclas de CRM de sedimentos (M-CRM)</i>		
10	Mezcla 1	Mezcla MS:PACS-2 (razón 1:1).
11	Mezcla 2	Mezcla MS:PACS-2 (razón 1:3).
12	Mezcla 3	Mezcla MS:PACS-2 (razón 3:1).
13	Mezcla 4	Mezcla MS:PACS-2 (razón 1:7).
<i>Muestras de sedimentos (SS-RM)</i>		
14	MTX-2	Sedimentos marinos profundos de la costa del NO de la península de Baja California, México ¹ .
15	MTX-3	Sedimentos marinos profundos de la costa del NO de la península de Baja California, México ¹ .
16	RP-43	Sedimentos marinos del puerto de Ensenada, Baja California, Mexico ² .

Tabla 1.1 Continuación.

No.	Código	Descripción
<i>Muestras de sedimentos (SS-RM) (cont.)</i>		
17	RP-104	Sedimentos marinos del puerto de Ensenada, Baja California, Mexico ² .
18	SAUZAL	Sedimentos marinos del puerto de El Sauzal, Baja California, Mexico ² .
19	XIXIMI-1	Sedimentos marinos profundos del Golfo de México ³ .
20	XIXIMI-2	Sedimentos marinos profundos del Golfo de México ³ .
21	XIXIMI-3	Sedimentos marinos profundos del Golfo de México ³ .
22	AGC-E6	Sedimentos marinos del Alto Golfo de California, datos no publicados.
23	AGC-E7	Sedimentos marinos del Alto Golfo de California, datos no publicados.
24	BTS-21	Sedimentos marinos de la Bahía Todos Santos, datos no publicados.
25	BTS-7	Sedimentos marinos de la Bahía Todos Santos, datos no publicados.
<i>CRMs orgánicos (O-CRM)</i>		
26	Sargasso	CRM biológico de <i>Sargassum fulvellum</i> , Shimoda Bay, Japan; National Institute for Environmental Studies (NIST; C _{org} : 27 mmol g ⁻¹).
27	Tomato	CRM de hojas de tomate para elementos traza en material botánico (NIST; C _{org} : 29 mmol g ⁻¹).
28	Citrus-1572	CRM de hojas de cítricos para elementos traza en material botánico (NIST; C _{org} : 33 mmol g ⁻¹).
29	Tissue-2976	CRM de tejido muscular para elementos traza en tejidos de moluscos bivalvos marinos (NIST; C _{org} : 29 mmol g ⁻¹).
<i>Muestras orgánicas (O-RM)</i>		
30	Lyngbya 3	Tapete microbiano hipersalino <i>Lyngbya</i> sp, Laguna Ojo de Liebre, Baja California Sur, México (C _{org} : 4.5 mmol g ⁻¹) ⁴ .
31	LF01 3	Tapete microbiano hipersalino, Laguna Figueroa, Baja California, Mexico (C _{org} : 5.5 mmol g ⁻¹) ⁴ .
32	P5 B2	Tapete microbiano hipersalino, Laguna Ojo de Liebre, Baja California Sur, México (C _{org} : 4.2 mmol g ⁻¹) ⁴ .

¹Nava-López, 2002; ²Huerta et al., 2008; ³Herska et al., 2014; ⁴Valdivieso-Ojeda, 2009.

carbono orgánico (C_{org}) se calculó como la diferencia entre C_t y C_i . La calibración de los equipos se realizó con un estándar de polvo de $CaCO_3$ (Mallinckrodt® 4072) con un porcentaje de recuperación de $101.63 \pm 0,62\%$ ($n = 6$). Los blancos estuvieron siempre por debajo del límite de detección del instrumento (8.8×10^{-3} mg C).

1.2.5 Curvas de calibración

Los modelos de regresión lineal se calcularon utilizando el modelo de Pearson, tanto con la regresión ajustada al origen, como incluyendo el valor calculado del intercepto en el eje de la variable independiente. Los valores arrojados por el equipo (variable dependiente) se compararon con los valores de las muestras de referencia (variable independiente), todos expresados en términos de concentración en unidades de $\mu\text{mol g}^{-1}$. También se reportan los parámetros estadísticos coeficiente de correlación de Pearson (R), número de datos (n), significancia de la correlación de Pearson (P), pendiente de la curva (m), intercepto en el eje de las ordenadas (a) y error estándar (SE) de m y a . Para cada elemento analizado se obtuvo su rango lineal operacional con su respectivo límite de detección (DL_{cal}), este último definido como tres veces el promedio de las desviaciones estándar de cada uno de las mediciones con las que se construyó su curva de calibración (Kalnicky y Singhvi, 2001). Adicionalmente, se cuenta con el límite de detección provisto por el fabricante del equipo (DL_{XRF}).

1.2.6 Selección del grosor de la capa de muestra a analizar

Se seleccionó el grosor más adecuado de la capa del material a analizar, ya que este factor está en función de la densidad de la muestra y de la geometría del contenedor. La selección se realizó utilizando cinco contenedores de plástico Chemplex® con película plástica Mylar®, a cada uno de los cuales se les agregaron 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 g del estándar certificado MESS-3, correspondiendo a grosores de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.2 cm, y a volúmenes de 2.0, 4.0, 5.9, 7.9 y 12 cm^3 , respectivamente. Posteriormente, cada una de las muestras fue analizada con el XRF portátil con un tiempo de medición de 180 s.

1.2.7 Tipo de película plástica que atraviesa el haz de rayos-X y geometría del contenedor

Se utilizaron tres tipos de películas plásticas de diferente composición y grosor para evaluar su efecto en los resultados de los análisis de las muestras: (1) plástico Mylar[®] Polyester de 3.6 μm de grosor constante; (2) dos plásticos de cocina comercial, uno marca Pétalo[®] y otro marca Store it[®]; y (3) bolsas de plástico tipo Ziploc[®] de 1"x1" (2.5x2.5 cm). Los ensayos (1) y (2) involucraron el uso de tres contenedores marca Chemplex[®] cubiertos con cada una de las películas plásticas mencionadas anteriormente (Mylar[®], Store it[®] y Pétalo[®]). Los análisis se realizaron siempre con un tiempo de medición de 180 s e implicaron lecturas con y sin muestra, utilizando los diferentes plásticos considerados. Para este ensayo se utilizó únicamente el CRM MESS-3, pero utilizando ~2.0 g para el Chemplex[®] con película Mylar[®] y con plástico comercial y ~1.0 g para la bolsa tipo Ziploc[®] que, como se verá más adelante, representa la cantidad mínima necesaria para realizar la medición con este tipo de bolsa.

Adicionalmente y con la finalidad de probar si existe una manera más práctica y económica para realizar análisis con el XRF-portátil, se utilizaron dos tipos de contenedores con diferentes costos de adquisición: (1) el recipiente de plástico Chemplex[®] (con película plástica Mylar[®]), y (2) bolsas más económicas de plástico tipo Ziploc[®] de 1"x1" (2.5x2.5 cm) que pueden ser adquiridas localmente. Ambos contenedores fueron descritos arriba.

1.2.8 Prueba de humedad

Otro factor que potencialmente puede influenciar la precisión del análisis por XRF es el contenido de humedad de la muestra. Para evaluar este factor se compararon los resultados de los análisis de los estándares certificados MESS-3, PACS-2 y HISS-1 antes y después de permanecer en un horno de convección a 65 °C durante 24 horas.

1.3 Resultados y discusiones

El XRF puede medir 34 elementos, de los cuales a seis (Y, Zr, W, U, Bi y Th) no fue posible construirles sus curvas de calibración debido a que no se

contaba con al menos cuatro CRMs con niveles detectables de estos elementos. Para el caso especial del Mg, aunque se disponía de 12 CRMs con valores reportados (rango de 31-605 $\mu\text{mol g}^{-1}$), los resultados de sus mediciones no fueron detectados por el equipo por lo que probablemente estén por debajo del límite de detección del equipo (DL_{XRF}) el cual no es reportado por el fabricante. Los otros 27 elementos (V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, As, Se, Pb, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn) fueron detectados por el equipo de XRF.

Los resultados obtenidos de las curvas de calibración ajustadas al origen y con el valor calculado del intercepto en el eje de las ordenadas permitieron seleccionar las mejores curvas para la cuantificación de los diferentes elementos (e.g., Figura 1.1). Los criterios para seleccionar las mejores curvas de calibración fueron los siguientes parámetros estadísticos, ordenados en orden de importancia: número de datos (n), coeficiente de correlación (R), significancia estadística (P), intercepto en el eje de las ordenadas (a), y error estándar de la pendiente (RSE). El número de estándares utilizados en la calibración fue el parámetro considerado como el más importante debido a que el resultado es más confiable y determina el rango de linealidad de las mediciones entre mayor sea el número de ellos. Los siguientes dos parámetros estadísticos (R y P) determinan la robustez de ajuste del modelos de regresión; valores bajos en los coeficiente de correlación son atribuidos a factores tales como la falta de homogeneidad de la muestra y bajas concentraciones de los elementos en relación con los límites de detección del aparato. Cabe señalar que, dado que los valores de R para las curvas ajustadas al origen no son significativos desde el punto de vista estadístico (Tjallingii et al., 2007), los programas estadísticos y las hojas de cálculo son incapaces de proporcionar este parámetro. Posteriormente, se seleccionó la curva ajustada al origen sobre la que intercepta el eje de las ordenadas ya que se supuso que los valores extrapolados a cada eje deberían de coincidir en el origen. Curvas con intercepto en cualquiera de los ejes implica necesariamente la presencia de valores negativos, ya sea en los conteos del equipo o en las concentraciones de los estándares. Finalmente y en igualdad de condiciones, se eligió la curva con el menor porcentaje de error (RSE) como la mejor curva de calibración. Los parámetros estadísticos de las curvas de calibración (con y sin ajuste al origen)

para todos los elementos analizados a diferentes tiempos de exposición se encuentran disponibles en la información suplementaria (Tabla S2).

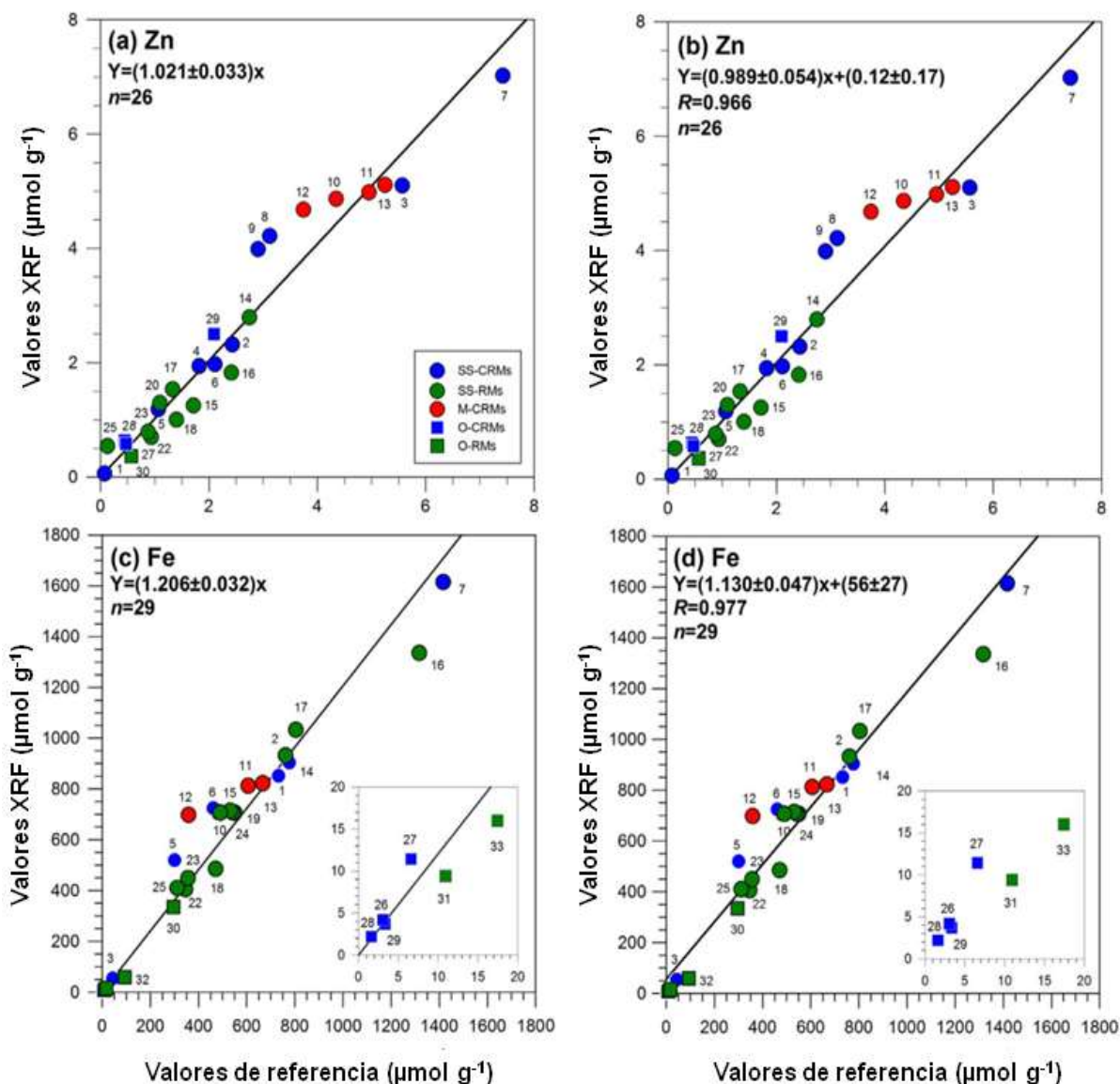


Figura 1.1 Ejemplos de curvas de calibración obtenidas con el XRF-portátil (líneas continuas), cada una incluye su coeficiente de correlación de Pearson (R) y número de observaciones (n) para: (a) Zn sin intercepto en el eje Y; (b) Zn con intercepto en el eje Y; (c) Fe sin intercepto en el eje Y, y (d) Fe con intercepto en el eje Y. Las muestras usadas en las calibraciones incluyen: material de referencia de sedimentos y suelos (SS-CRM), muestras de sedimentos y suelos (SS-RM), mezclas de material de referencia de sedimentos (M-CRM), CRMs orgánicos (O-CRM) y muestras orgánicas (O-RM). Para una descripción detallada de las diferentes muestras, ver Tabla 1. El inserto muestra la Figura 1.1a, pero con una escala expandida.

Los resultados obtenidos con los diferentes parámetros fueron clasificados en dos grupos: el primer grupo incluye los mejores resultados obtenidos con base en los criterios antes mencionados con y sin intercepto en el eje de las ordenadas (Tabla 1.2a y 1.2b, respectivamente), que pueden ser utilizados para la medición de un número reducido de elementos selectos, para de esta manera obtener resultados óptimos de sus concentraciones. Todos los elementos presentan sus mejores parámetros cuando se ajustan con el modelo de regresión lineal al origen (Tabla 1.2b), excepto P y Si que tienen sus mejores parámetros estadísticos (R y P) cuando la curva intercepta al eje de las ordenadas (Tabla 1.2a); el RSE disminuye un 3% para P cuando su curva no se ajusta a la intersección, mientras que para el Si el porcentaje de error es 9,7% más alto cuando no hay ningún ajuste al origen. Se obtuvieron un total de 54 (27 pares) regresiones lineales significativas para los 27 elementos detectados. Como se muestra en la Tabla 1.2a, el intervalo de valores de R fue 0.761 (Ni) a 0.997 (Se), con curvas de calibración que incluyen un mínimo de cuatro (Rb) y un máximo de 29 (Fe) observaciones (n). La significación estadística (P) de las correlaciones fue siempre muy robusta, ya que para las 54 regresiones lineales mostradas en la Tabla 1.2a y 2b, 47 (87%) tienen valores de $P \leq 0.001$, cinco (9%) tenían valores de $0.001 < P \leq 0.01$, y sólo dos (4%) tenían valores de $0.01 < P \leq 0.05$. Finalmente los valores de RSE asociados a la pendiente fueron de entre 3.2 y 38% sin ajuste al origen (Tabla 1.2a) y entre 2.2 a 19% con ajuste (Tabla 1.2b); Sin embargo 41 (76%) de las 54 regresiones mostraron valores de $RSE < 10\%$ (Tabla 1.2a y 1.2b).

El segundo grupo incluyó los mejores parámetros para realizar mediciones multielementales (Tabla S3), y requiere que todas las mediciones sean realizadas con un tiempo de exposición de 180 s. La selección de este tiempo de exposición se basa en que del total de los 27 elementos considerados en la Tabla 1.2a y 1.2b, el tiempo de exposición predominante (37% del total, equivalente a 10 elementos) fue de 180 s. El resto de los tiempos de exposición considerados (5, 10, 20, 30 y 60 s) representaron únicamente entre el 7-19% del total (Tabla 1.2). De las 54 regresiones lineales obtenidas, solamente dos (Cl, con y

Tabla 1.2a. Parámetros estadísticos óptimos y tiempos de exposición (T) para cada uno de los elementos analizados. Se incluyen regresiones lineales sin ajuste al origen.

Elemento	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>a</i>	<i>P</i>	<i>m</i> ± <i>SE</i>	RSE (%)	OLR (μmol g ⁻¹)	DL _{cal} (μmol g ⁻¹)	DL _{XRF} (μmol g ⁻¹)	T (s)
Ag	6	0.993	0.022±0.023	*	1.064±0.063	5.9	0.12-0.618	0.013	0.56	180
Al	16	0.944	(0.11±1.5)×10 ²	*	0.682±0.064	9.3	(1.5-26.6)×10 ²	39	na	20
As	13	0.990	0.080±0.055	*	1.195±0.051	4.3	0.069-3.10	0.019	0.093	60
Ca	16	0.971	97±88	*	1.097±0.072	6.5	(0.35-33.2)×10 ²	7.5	na	10
Cd	6	0.993	0.022±0.029	*	0.825±0.049	6.0	0.080-1.03	0.022	0.36	180
Cl	6	0.976	9.3±3.8	*	3.60±0.40	11	(2.8-62.3)×10 ²	12	71	60
Co	9	0.925	0.87±0.87	*	10.8±1.7	16	2.5-6.90	0.35	1.1	30
Cr	13	0.975	0.11±0.12	*	0.742±0.051	6.8	0.66-5.21	0.12	0.49	180
Cu	26	0.985	0.16±0.077	*	1.167±0.042	3.6	0.14-5.37	0.075	0.68	20
Fe	29	0.977	56±27	*	1.130±0.047	4.2	(0.022-16.2)×10 ²	4.2	1.8	10
Hg	12	0.944	0.0042±0.0016	*	6.75±0.75	11	0.011-0.367	0.0039	0.055	180
K	13	0.961	7.3±6.3	*	1.25±0.11	8.7	(0.21-19.4)×10 ²	2.1	na	60
Mn	22	0.990	0.76±0.47	*	1.011±0.032	3.2	0.99-399.0	0.33	0.51	30
Mo	16	0.982	0.023±0.0081	*	0.934±0.048	5.2	0.018-0.439	0.0043	0.073	180
Ni	7	0.761	0.99±0.86	***	1.46±0.56	38	0.32-2.79	0.045	0.75	180
P	9	0.917	89±9.4	*	0.570±0.094	16	91-253	5.2	(8.1)×10 ²	10
Pb	22	0.975	0.018±0.025	*	1.089±0.055	5.1	0.019-0.911	0.0073	0.063	60
Rb	4	0.984	0.13±0.12	***	1.07±0.14	13	0.067-1.44	0.021	0.07	10
S	9	0.917	77±36	*	0.63±0.10	16	(0.44-4.57)×10 ⁻²	5.5	(4.1)×10 ²	5
Sb	6	0.961	0.17±0.15	**	2.13±0.31	14	0.13-1.94	0.036	0.78	180
Se	8	0.997	0.0018±0.0202	*	1.162±0.038	3.3	0.016-1.30	0.0048	0.1	180
Si	5	0.973	(3.2±1.6)×10 ³	**	0.99±0.14	14	(60-124)×10 ²	40	na	20
Sn	7	0.953	0.093±0.109	*	1.04±0.15	14	0.15-1.51	0.029	0.67	180
Sr	10	0.966	0.085±0.183	*	0.981±0.092	9.4	0.92-2.88	0.017	0.057	30
Ti	9	0.976	14.4±6.2	*	0.758±0.064	8.5	17-156	1.8	3.1	30

Tabla 1.2a. Continuación

Elemento	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>a</i>	<i>P</i>	<i>m</i> ± <i>SE</i>	RSE (%)	OLWR (μmol g ⁻¹)	DL _{cal} (μmol g ⁻¹)	DL _{XRF} (μmol g ⁻¹)	T (s)
V	10	0.817	2.10±0.72	**	0.86±0.22	25	2.6-8.15	0.27	na	180
Zn	26	0.966	0.12±0.16	*	0.989±0.054	5.5	0.071-7.09	0.063	0.31	20
Mínimo	4	0.761	---	---	---	3.2	---	0.0039	0.055	5
Máximo	29	0.997	---	---	---	38	---	40	(8.1)x10 ²	180

Nota: *n*=número de observaciones; *R*=coeficiente de correlación; *P*=significancia estadística (**P*≤0.001; **0.001<*P*≤0.01 y ***0.01<*P*≤0.05); *a*=intercepto con el eje de las ordenadas; *m*=pendiente; *SE*=error estándar asociado a la pendiente; *RSE*=error estándar relativo (calculado como *SE**100/*m*); OLR=rango lineal operacional; DL_{cal}=límite de detección calculado; DL_{XRF}=límite de detección proporcionado por el fabricante; na=no disponible y nc=no computable.

Tabla 1.2b. Parámetros estadísticos óptimos y tiempos de exposición (T) para cada uno de los elementos analizados. Se incluyen regresiones lineales con ajuste al origen ($a=0$).

Elemento	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>m</i> ± <i>SE</i>	RSE (%)	OLWR (μmol g ⁻¹)	DL _{cal} (μmol g ⁻¹)	DL _{XRF} (μmol g ⁻¹)	T (s)
Ag	6	nc	*	1.117±0.029	2.6	0.12-0.618	0.013	0.56	180
Al	16	nc	*	0.725±0.026	3.6	(1.5-26.6)x10 ²	39	na	20
As	13	nc	*	1.141±0.036	3.2	0.069-3.10	0.019	0.093	60
Ca	16	nc	*	1.149±0.054	4.7	(0.35-33.2)x10 ²	7.5	na	10
Cd	6	nc	*	0.853±0.031	3.6	0.080-1.03	0.022	0.36	180
Cl	6	nc	*	3.61±0.23	6.3	(2.8-62.3)x10 ²	12	71	60
Co	9	nc	*	9.16±0.39	4.2	2.5-6.91	0.25	1.1	60
Cr	13	nc	*	0.776±0.029	3.7	0.66-5.21	0.12	0.49	180
Cu	26	nc	*	0.801±0.022	2.8	0.14-5.37	0.075	0.68	20
Fe	29	nc	*	1.206±0.032	2.6	(0.022-16.2)x10 ²	4.2	1.8	10
Hg	12	nc	*	6.62±0.52	7.8	0.011-0.367	0.0039	0.055	180
K	13	nc	*	1.239±0.067	5.4	(0.21-19.4)x10 ²	2.1	na	60
Mn	22	nc	*	1.048±0.023	2.2	0.99-39.0	0.33	0.51	30
Mo	16	nc	*	1.025±0.042	4.1	0.018-0.439	0.0043	0.073	180
Ni	7	nc	**	0.84±0.16	19	0.32-2.79	0.045	0.75	180
P	9	nc	*	1.17±0.22	19	43-252	2.1	(8.1)x10 ²	60
Pb	22	nc	*	1.061±0.038	3.6	0.019-0.911	0.0073	0.063	60
Rb	4	nc	**	1.023±0.080	7.9	0.062-1.45	0.029	0.07	5
S	9	nc	*	0.828±0.060	7.3	(0.44-4.57)x10 ⁻²	5.5	(4.1)x10 ²	5
Sb	6	nc	*	1.85±0.17	8.9	0.13-1.94	0.036	0.78	180
Se	8	nc	*	1.164±0.026	2.3	0.016-1.30	0.0048	0.1	180
Si	5	nc	*	0.723±0.031	4.3	(60-122)x10 ²	81	na	5
Sn	7	nc	*	0.934±0.079	8.5	0.15-1.51	0.029	0.67	180
Sr	10	nc	*	1.020±0.036	3.5	0.92-2.88	0.017	0.057	30
Ti	9	nc	*	0.891±0.036	4.0	17-156	1.8	3.1	30

Tabla 1.2b. Continuación.

Elemento	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>m</i> ± <i>SE</i>	RSE (%)	OLWR (μmol g ⁻¹)	DL _{cal} (μmol g ⁻¹)	DL _{XRF} (μmol g ⁻¹)	T (s)
V	10	nc	*	1.42±0.14	9.8	2.6-8.15	0.27	na	180
Zn	26	nc	*	1.021±0.033	3.3	0.071-7.09	0.063	0.31	20
Mínimo	4	---	---	---	2.2	---	0.0039	0.055	5
Máximo	29	---	---	---	19	---	81	(8.1)x10 ²	180

Nota: *n*=número de observaciones; *R*=coeficiente de correlación; *P*=significancia estadística (**P*≤0.001; **0.001<*P*≤0.01 y ***0.01<*P*≤0.05); *a*=intercepto con el eje de las ordenadas; *m*=pendiente; *SE*=error estándar asociado a la pendiente; *RSE*=error estándar relativo (calculado como *SE**100/*m*); OLR=rango lineal operacional; DL_{cal}=límite de detección calculado; DL_{XRF}=límite de detección proporcionado por el fabricante; na=no disponible y nc=no computable.

sin intercepto al eje de las ordenadas) no fueron estadísticamente significativas ($P > 0.05$). El rango de R para las otras 52 curvas de calibración (Tabla S3) estuvo entre 0.761 (Ni) a 0.997 (Se), con una significancia estadística $P \leq 0.001$ para 42 (81%); ocho (15%) con $0.001 < P \leq 0.01$, y solamente dos (4%; Ni, Rb) con $0.01 < P \leq 0.05$. De las 52 curvas de calibración mostradas en la Tabla S3, 71% (37) muestran valores de RSE $< 10\%$, con un rango de 2.3% (Mn, Se) a 38% (Ni), mientras que el rango para DL_{cal} estuvo entre 0.0039 (Hg) y 15 (Si) $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabla S3). Los resultados obtenidos en estas Tablas (1.2 y S3) demuestran que no necesariamente tiempos más largos de exposición dan como resultado mejores estimaciones para las concentraciones elementales (e.g., S y Rb), contrario a lo propuesto por Dahl et al., 20013 que señalan que la precisión analítica del XRF mejora con el aumento del tiempo de conteo. Considerando que el tiempo de exposición predominante para análisis multielementales fue de 180 s, se optó por realizar el resto de las pruebas de calibración utilizando este tiempo de exposición

Por otra parte, se supuso que a mayor tiempo de exposición se obtendrían mejores límites de detección de los elementos analizados; sin embargo, como se muestra en la Tabla 1.3, los resultados de los límites de detección calculados (DL_{cal}) demuestran que, inclusive a tiempos cortos de exposición (5 s para todos los casos), los límites de detección proporcionados por la compañía (DL_{XRF}) fueron: mayores a los obtenidos en este estudio para 12 (80%) de los 15 elementos para los que se pudo hacer una comparación y, más baja para tres (20%) de ellos, con valores de DL_{cal} entre 0.026-84 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Para el caso específico de Al, Ca, K, Si y Zn, los valores DL_{XRF} no fueron proporcionados por el fabricante, por lo que los valores obtenidos en este estudio podría ser una buena aproximación de este parámetro, al menos para nuestro analizador XRF-portátil. El DL_{cal} para Ag, Cd, Co, Cr, Ni, Sb, Sn y V no se reportó debido a que sus regresiones lineales no fueron estadísticamente significativas para un tiempo de exposición de 5 s (Tabla 1.3). Por último, la comparación de la DL_{cal} obtenido con los resultados óptimos que se muestran en la Tabla 1.2a y 1.2b, muestra que nuestro valor es menor que el DL_{XRF} proporcionado por el fabricante para todos los elementos, excepto el Fe que tiene un DL_{cal} que es 2.4 mol g^{-1} mayor que el DL_{XRF} del fabricante.

Tabla 1.3. Diferencia entre los límites de detección calculados (DL_{cal}) y los proporcionados por el fabricante (DL_{XRF}) para un tiempo de exposición (T) de 5s.

Elemento	P	T (s)	DL_{cal} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	DL_{XRF} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$DL_{XRF}-DL_{cal}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Ag	ns	5	0.036	0.56	0.52
Al	*	5	84	na	--
As	*	5	0.071	0.093	0.022
Ca	*	5	11	na	--
Cd	ns	5	--	0.356	--
Cl	**	5	42	71	29
Co	ns	5	--	1.1	--
Cr	ns	5	--	0.49	--
Cu	*	5	0.16	0.68	0.52
Fe	*	5	5.9	1.8	-4.1
Hg	**	5	0.028	0.055	0.027
K	*	5	7.1	na	--
Mn	*	5	0.82	0.51	-0.31
Mo	*	5	0.028	0.073	0.045
Ni	ns	5	--	0.75	--
P	**	5	7.6	807	799
Pb	*	5	0.026	0.063	0.037
Rb	***	5	0.029	0.07	0.041
S	*	5	5.5	405	400
Sb	ns	5	--	0.78	--
Se	*	5	0.032	0.1	0.068
Si	**	5	81	na	--
Sn	ns	5	--	0.67	--
Sr	*	5	0.041	0.057	0.016
Ti	*	5	4.4	3.1	-1.3
Zn	*	5	0.13	na	--
V	ns	5	--	0.31	--

P=significancia estadística (* $P\leq 0.001$; ** $0.001 < P \leq 0.01$; *** $0.01 < P \leq 0.05$; ns=no significativo); na=no disponible.

A los resultados obtenidos en la selección del grosor de la capa de muestra a analizar, se les aplicó una prueba de bondad de ajuste elemento por elemento, mediante un modelo de homogeneidad que integra las diferencias entre valores esperados y observados [hipótesis nula (H_0): valores observados = valores esperados; hipótesis alterna (H_a): valores observados \neq valores esperados]. Esta

prueba permite comparar si ambas observaciones son iguales o diferentes entre sí, y matemáticamente se expresa como:

$$X_{cal}^2 = \sum_1^k \frac{(\text{observados}-\text{esperado})^2}{\text{esperados}}, \quad (1)$$

$$X_{cri}^2 = X_{0.95,k-1}^2 \quad (2)$$

en donde k se refiere al total de las categorías o clases que se quieren comparar. Para lograr nuestro objetivo, se plantearon dos diferentes pruebas con hipótesis distintas. La primera establece que los valores observados (correspondientes a los resultados obtenidos analizando 1.0, 1.5, 2.0, y 3.0 g del CRM MESS-3; $k=4$) son iguales ($P=95\%$) al resultado obtenido de analizar únicamente 0.5 g del mismo CRM. La segunda prueba establece que los resultados obtenidos de medir 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 g ($k=5$) son todos iguales entre sí.

Los resultados obtenidos para la primera prueba estadística (Tabla S4), en donde $H_0: 0.5=1.0=1.5=2.0=3.0$ g, demuestran que el 46% de las veces (11 de los 24 elementos comparados) H_0 es rechazada y que, por lo tanto, hay diferencias significativas ($P=95\%$) entre ambos grupos de elementos. La segunda hipótesis ($H_0: 1.0=1.5=2.0=3.0$ g), sin embargo, es aceptada en el 100% de las observaciones, lo que implica que no hay diferencias estadísticamente significativas ($P=95\%$) en los valores obtenidos para cada uno de los elementos, independientemente del grosor de la muestra analizada, siempre y cuando este grosor sea >0.4 cm (equivalente a 1.0 g ó 2.0 cm³ para el CRM MESS-3). Estos resultados concuerdan con lo reportado por Kalnicky y Singhvi, 2001, quienes especifican que la profundidad máxima de penetración de los rayos-X es de ~2 mm para una matriz de suelo, ya que consideran que un grosor >5 mm es una capa infinitamente gruesa para este tipo de análisis.

Los resultados de las pruebas utilizando películas plásticas de diferente composición y grosor en recipientes vacíos indicaron que el plástico más adecuado para los análisis es la película plástica Mylar[®]. Estos resultados demuestran que, tanto las películas plásticas (Pétalo[®], Store it[®]) como la bolsa tipo Ziploc[®], tienen más “impurezas” que la película plástica Mylar[®] (Tabla S5). Como

se puede observar en esta tabla, de los 34 elementos analizados por el equipo, 20 (Ag, Al, As, Ca, Cd, Cl, Cu, K, Mo, Ni, P, Rb, S, Si, Sr, Th, U, Y, Zn, Zr) fueron detectados como impurezas y al menos 18 (90%) fueron parte de la composición elemental de los plásticos de cocina (Pétalo[®] y Store it[®]) y diez (50%) de las bolsas tipo Ziploc[®], comparado con únicamente seis (30%) detectados en la película Mylar[®], de los cuales cuatro (Ni, P, Si, Zn) presentaron valores por debajo del DL_{cal} . Además de la fuente de error que la composición de los plásticos comerciales implica, hay que recordar que la película Mylar[®] es de grosor constante (3.6 μm), lo que asegura uniformidad en la geometría del análisis entre muestras.

Con la finalidad de probar si existe una manera más práctica y económica para realizar análisis con el XRF portátil, se construyeron curvas de calibración utilizando tanto contenedores Chemplex[®] con película plástica Mylar[®] (Tabla S3) como con bolsas de plástico tipo Ziploc[®] (Tabla S6). Para los plásticos Pétalo[®] y Store it[®] no se realizaron curvas de calibración debido a la alta cantidad de elementos interferentes presentes como impurezas en ambos materiales (Tabla S5). De manera general, con las bolsas tipo Ziploc[®] se obtuvo una disminución en el número de elementos que pueden ser calibrados por el equipo comparadas con la película Mylar[®] (Tabla S6). Con esta película se pudieron construir curvas estadísticamente significativas con un total de 26 elementos (tiempo de exposición: 180 s), mientras que para las bolsas de plástico tipo Ziploc[®] se pudieron construir curvas únicamente para 21 elementos utilizando el mismo tiempo de exposición de 180 s. El rango de valores de R en este caso estuvo entre 0.730 (S) y 0.997 (Se), con curvas de calibración que incluyeron un mínimo de cuatro (Rb) y un máximo de 28 (Fe) datos (n). La significancia estadística de la correlación (P) para las bolsas tipo Ziploc[®] fue de ≤ 0.001 para 38 (90%) de las curvas construidas, dos (5%; Cl y Rb) con $0.001 < P \leq 0.01$, y dos más (5%; P y Rb) con $0.01 < P \leq 0.05$, con valores de RSE en el rango entre 1.9-38% (Cu y S, respectivamente). El rango para DL_{cal} estuvo entre 0.012 (Hg, Pb) y 19 (Cl) $\mu\text{mol g}^{-1}$. Cabe mencionar, que a pesar de que los elementos Al, CO, Ni, Sr y V mostraron valores detectables por el instrumento, las curvas de calibración obtenidas con bolsas tipo Ziploc[®] son dispersas y, como consecuencia, no son estadísticamente significativas ($P > 0.05$). Aunque nuestros resultados muestran que es factible

analizar 21 elementos utilizando estas bolsas como contenedores, es importante tener en cuenta que la composición de las bolsas tipo Ziploc[®] vacías puede variar y, que contiene elementos contaminantes (e.g., Al, Si, Cl, K, Ca, Sr, y, Zr, Ag y Cd; Tabla S5) que representan una fuente de error en la determinación de las concentraciones de metales totales de una muestra.

No obstante, y a pesar de que las curvas de calibración obtenidas con la película plástica Mylar[®] y las bolsas de plástico tipo Ziploc[®] son equivalentes para algunos de los elementos (e.g., comparar las Tablas S3 y S6), es importante considerar que las bolsas solamente pueden ser utilizadas en la determinación de aquellos elementos que sean detectables con ambos plásticos, siempre y cuando las curvas de calibración y el material de análisis se analicen con el mismo tipo de contenedor. Lo anterior, implica que los costos de análisis podrían disminuir significativamente para aquellos elementos detectables con bolsas tipo Ziploc[®], ya que son más baratas y fáciles de conseguir que los contenedores Chemplex[®] con película Mylar[®], siempre y cuando se tome en cuenta la posibilidad de que exista una mayor contribución de elementos contaminantes, dependiendo de la marca de bolsa tipo Ziploc[®] que se utilice.

Adicionalmente, se realizaron cuatro diferentes pruebas de bondad de ajuste que compararon si los resultados obtenidos elemento por elemento eran (1) todos iguales entre sí, independientemente de la película plástica utilizada en el análisis (H_0 : Mylar[®]=Store it[®]=Pétalo[®]= tipo Ziploc[®]; $k=4$; $P=0.95$); o (2) si los resultados obtenidos con la película Mylar[®] eran iguales ($k=2$; $P=0.95$) a los obtenidos con cada uno de los otros tres diferentes plásticos ensayados: (a) H_0 : Mylar[®]=Pétalo[®], (b) H_0 : Mylar[®]=Store it[®] y (c) H_0 : Mylar[®]= tipo Ziploc[®]. Los resultados de la prueba (1) indican que los valores obtenidos para cada uno de los plásticos fueron todos diferentes entre sí (i.e., H_0 es rechazada el 100% de las veces), lo que implica que existen diferencias estadísticamente significativas ($P=95\%$) entre los cuatro diferentes materiales utilizados. La prueba (2a) indica que las mediciones realizadas con el plástico de cocina Pétalo[®] son estadísticamente diferentes a las obtenidas con el plástico Mylar[®] para todos los elementos considerados. Sin embargo, la prueba (2b) indica que los resultados obtenidos con el plástico Mylar[®] y el plástico de cocina marca Store it[®] son iguales para el 91% de los elementos; finalmente la prueba (2c) indica que utilizar bolsas

de plástico tipo Ziploc[®] es equivalente a utilizar películas plásticas Mylar[®] para el 68% de los elementos (Tabla S4) analizados.

Como se mencionó anteriormente, la humedad puede influenciar la precisión de los análisis, por lo que se compararon los resultados obtenidos (elemento por elemento) de muestras de los estándares certificados MESS-3, PACS-2 y HISS-1 antes y después de permanecer en un horno de convección a 65 °C durante 24 horas. Para comparar los resultados se utilizó nuevamente la prueba de bondad de ajuste utilizando un modelo de homogeneidad (H_0 : antes=después). Los resultados obtenidos demuestran que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores antes y después de permanecer en el horno, ya que la H_0 fue aceptada el 100% de las veces para los CRMs MESS-3 y HISS-1 y el 96% de las veces para PACS-2. Además, los porcentajes de humedad obtenidos fueron muy bajos, representando únicamente el 1.7% para PACS-2, 0.35% para MESS-3 y 0.36% para HISS-1.

Estos resultados tienen implicaciones para mediciones realizadas in situ (e.g., suelos), ya que el contenido de humedad en las muestras pudiera ser mayor al 1.7% obtenido en nuestras pruebas de laboratorio. Mayores contenidos de humedad implican mayores diluciones de las muestras sólidas con la consecuente disminución en la concentración real de los elementos; si bien este error puede ser insignificante con contenidos de humedad pequeños (5-20%; Kalnicky y Singhvi, 2001), el error en las mediciones podría llegar ser importante en muestras con contenidos de humedad >20%, por lo que deben ser secadas antes del análisis. Este error puede ser insignificante en muestras con poco contenido de humedad (e.g., 5 a 20%; Kalnicky et al., 2001), pero el error podría ser importante para las muestras con humedad >20% que deben ser secadas (Kalnicky et al., 2001). Sin embargo, muestras secas y almacenadas por largos periodos de tiempo (años) no necesariamente tienen que ser secadas nuevamente antes de ser analizadas con el XRF-portátil, aunque se aconseja que se realicen pruebas de humedad previo a su medición. Si los resultados indican contenidos de agua importantes (e.g., >5%), entonces se recomienda secar las muestras bajo las condiciones antes mencionadas. Por último, los resultados de nuestras pruebas de humedad sugieren que si el XRF-portátil es usado para realizar mediciones en el campo, es

aconsejable compensar posteriormente por efectos de contenido de humedad (e.g., Quinn y Keough, 2002).

Generalmente se supone que para la construcción de curvas de calibración con XRF es necesario utilizar CRMs orgánicos para analizar muestras con matrices orgánicas, mientras que para muestras con matrices inorgánicas es necesario utilizar únicamente CRMs inorgánicos. Estos posibles efectos de matriz pueden ser el resultado de variaciones en las concentraciones que los elementos interferentes tienen sobre la intensidad de los rayos-X emitidos por los elementos de interés (Kalnicky y Singhvi, 2001). Sin embargo, nuestros resultados sugieren que se pueden combinar ambos tipos de matrices, sin que aparentemente afecten la construcción de la curva de calibración para algunos elementos selectos, como se puede apreciar en los ejemplos mostrados en la Figura 1.1 Los criterios que se aplicaron para decidir si se incluían los CRMs orgánicos en la construcción de las curvas de calibración fueron: (1) que al menos uno de los estándares orgánicos estuviera localizado en el rango operacional lineal (LOR); (2) que su concentración estuviera entre los valores de al menos dos CRMs inorgánicos; y (3) que se incrementara el número de datos que forman la curva sin afectar de manera substancial el coeficiente de correlación (R) y la significancia estadística (P) calculada previamente sin la inclusión de estándares orgánicos.

Nuestros resultados sugieren que se pueden utilizar sin distinción ambos tipos de matrices, tanto orgánicas (Sargasso, Tomato, Citrus-1572, Tissue-2976 y tapetes microbianos) como inorgánicas (Tabla 1.1) para la construcción de curvas de calibración. Los resultados obtenidos serán discutidos en base únicamente a 14 de los 27 elementos calibrados, ya que fueron para los que se obtuvieron suficientes datos para construir las curvas de calibración de acuerdo a los tres criterios antes mencionados. Se observó que la inclusión de estándares orgánicos incrementó el número de datos en las curvas para los 14 elementos (Al, As, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mn, Mo, P, Pb, Rb, S, Zn), con entre uno y ocho datos adicionales por elemento (diferencia entre la columna tres y la seis en la Tabla 1.4).

Tabla 1.4 Parámetros estadísticos R , n y P para las curvas de calibración construidas con (OIM) y sin (IM) estándares inorgánicos, utilizando contenedores Chemplex® con películas Mylar® y el mejor tiempo de exposición (T) de la Tabla 1.2, Todas las curvas de calibración pasan a través del origen, excepto para el P (Y-int=120±33).

Elemento	T (s)	OIM			IM		
		R	n	P	R	n	P
Al	20	0.944	16	*	0.923	15	*
As	60	0.990	13	*	0.990	11	*
Ca	10	0.971	16	*	0.914	9	*
Cl	60	0.976	6	*	---	2	---
Cu	20	0.985	26	*	0.984	25	*
Fe	10	0.977	29	*	0.966	21	*
K	60	0.961	13	*	0.875	9	**
Mn	30	0.990	22	*	0.980	21	*
Mo	180	0.982	16	*	0.990	11	*
P	10	0.917	9	*	0.355	5	ns
Pb	60	0.975	22	*	0.975	21	*
Rb	10	0.984	4	***	---	2	---
S	5	0.917	9	*	0.962	4	***
Zn	20	0.966	26	*	0.961	22	*

Nota: n =número de observaciones; R =coeficiente de correlación; P =significancia estadística (* $P \leq 0.001$; ** $0.001 < P \leq 0.01$; *** $0.01 < P \leq 0.05$; ns=no significativo).

Los rangos de los coeficientes de correlación para regresiones lineales ajustadas al origen utilizando matrices orgánicas e inorgánicas combinadas, estuvieron entre 0.917 (P) a 0.990 (As, Mn). También se observó que los coeficientes de correlación disminuyeron únicamente para dos elementos (Mo, S); sin embargo, la diferencia entre ambos coeficientes no fue substancial en ninguno de los casos (diferencias entre R 's < 0.045). Para los elementos Cl y Rb el número de CRMs orgánicos fue mayor que el de los inorgánicos, por lo que para este trabajo no hubiera sido posible construir sus curvas de calibración si ambas matrices no hubieran sido combinadas. Para el resto de los elementos (Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mo, P, Pb, Rb y Zn) el valor de R se incrementó o se mantuvo igual con la adición de los estándares con matriz orgánica (Tabla 1.4, Figura 1.1).

Finalmente uno de los principales retos al momento de realizar la calibración metodológica de un equipo de fluorescencia, es la limitación en el

número de estándares certificados disponibles. En este trabajo, como se mencionó anteriormente, se utilizaron cuatro mezclas sólidas de CRM (M-CRM) creadas combinando los estándares *Metals in Soil* (CRM1) y PACS-2 (CRM2) en las proporciones (CRM1:CRM2) 1:1, 1:3, 3:1 y 1:7. Esta estrategia de análisis se puede utilizar para aumentar el número de estándares certificados disponibles y/o para eliminar hiatos en las curvas de calibración de algún elemento en particular que presente esta característica. Las mezclas preparadas de la manera antes mencionada formaron parte de 21 (78%) de las 27 curvas de calibración obtenidas utilizando contenedores Chemplex[®] y película plástica Mylar[®]; es decir, de los 22 elementos presentes que son comunes a ambos estándares y para los que se calcularon sus concentraciones en las mezclas 21 de ellos (Ag, Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V y Zn) tuvieron al menos un valor aportado por una de las mezclas de CRM en sus curvas de calibración. Estos resultados demuestran que la utilización de mezclas sólidas es un método efectivo, viable, económico y práctico para la construcción de curvas de calibración más robustas utilizando un XRF portátil.

1.4 Conclusiones

El XRF representa una herramienta confiable para la determinación de la composición elemental de muestras sólidas. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la metodología desarrollada puede ser aplicada a diferentes tipos de matrices sólidas con resultados confiables, dependiendo de las necesidades del usuario. Las condiciones óptimas de análisis que se recomienda sean aplicadas para todos los análisis (estándares y muestras) son las siguientes: grosor de muestra >0.4 cm, contenedor especial para el XRF (e.g., Chemplex[®] de 6.4 cm) con película plástica especial (e.g., Mylar[®] Polyester de 3.6 µm de grosor), humedad <5% y tamaño de grano (o partícula) lo más homogénea posible. Es factible realizar análisis con otros tipos de contenedores (e.g., bolsas tipo Ziploc[®]), siempre y cuando se construya la curva de calibración y se analicen las muestras con el mismo tipo de contenedor. Sin embargo, cabe la posibilidad de que exista una mayor contribución de elementos contaminantes (e.g., Al, Si, Cl, K, Ca, Sr, Y,

Zr, Ag y Cd) y que además algunos elementos no puedan ser detectados (e.g., Al, Co, Si y Sr), como se observó cuando se utilizaron bolsas tipo Ziploc[®].

Una de las principales contribuciones de este trabajo y que no ha sido previamente reportada en la literatura fue la utilización de mezclas sólidas de CRMs para la calibración del equipo de XRF, lo que permitió incrementar el número de estándares certificados disponibles y eliminar hiatus presentes en algunas curvas de calibración. Finalmente, resultados obtenidos con un número limitado de estándares certificados e internos sugieren que es factible combinar matrices orgánicas e inorgánicas para las calibraciones elementales. Estos resultados representan contribuciones importantes ya que esta combinación de matrices puede aumentar significativamente el número de estándares involucrados en la construcción de las curvas de calibración. Sería recomendable para futuros trabajos utilizar un número todavía mayor de estándares certificados, tanto orgánicos como inorgánicos, con el objetivo de ampliar el rango de linealidad de los elementos de interés.

1.5 Referencias

- Anderson, D. L. (2009). Screening of foods and related products for toxic elements with a portable X-ray tube analyzer. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 282(2), 415–418. doi:10.1007/s10967-009-0161-0
- Block, C. N., Shibata, T., Solo-Gabriele, H. M., y Townsend, T. G. (2007). Use of handheld X-ray fluorescence spectrometry units for identification of arsenic in treated wood. *Environmental Pollution*, 148(2), 627–633. doi:10.1016/j.envpol.2006.11.013
- Calvert, S.E., Pedersen, T.F. (2007). Elemental proxies for palaeoclimatic and palaeoceanographic variability in marine sediments: interpretation and application. In: Hillaire, C., de Vernal, A. (Eds.), Proxies in Late Cenozoic Paleooceanography. *Developments in Quaternary Research*, vol. 1. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 567–644.

- Carignan R., Tessier A. (1988). The codiagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1179–1188.
- Chavez, I., Piper, D. J. W., Pe-Piper, G., y Zhang, Y. (2016). North Atlantic climatic events recorded in Aptian Naskapi Member cores, Scotian Basin. *Cretaceous Research*, 60, 297–307. doi:10.1016/j.cretres.2015.10.016
- Chou, J., Clement, G., Bursavich, B., Elbers, D., Cao, B., y Zhou, W. (2010). Rapid detection of toxic metals in non-crushed oyster shells by portable X-ray fluorescence spectrometry. *Environmental Pollution* (Barking, Essex : 1987), 158(6), 2230–4. doi:10.1016/j.envpol.2010.02.015
- Dahl, T. W., Ruhl, M., Hammarlund, E. U., Canfield, D. E., Rosing, M. T., y Bjerrum, C. J. (2013). Tracing euxinia by molybdenum concentrations in sediments using handheld X-ray fluorescence spectroscopy (HHXRF). *Chemical Geology*, 360-361, 241–251. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.022
- De Vries, J.L., Vrebos, B.A.R. (2002). Quantification of infinitely thick specimens by XRF analysis, In: van Grieken, R.E., Markovicz, A.A. (Eds.), *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Second Edition. Marcel Dekker, New York, pp. 341–405
- Ene, A., Bosneaga A., y Georgescu. (2010). Determination of heavy metals in soils using XRF technique. *Romanian Journal of Physics*, 55(7-8), 815–820.
- Gutiérrez-Ginés, M. J., Pastor, J., y Hernández, A. J. (2013). Assessment of field portable X-ray fluorescence spectrometry for the in situ determination of heavy metals in soils and plants. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 15(8), 1545–52. doi:10.1039/c3em00078h
- Herzka S.Z., Herguera J.C., Licea A., Sheinbaum J., Ferreira V., Camacho V., Díaz V., Farber J., García J., Hernández Ayón M., Huerta M.Á., Lara R., Lares L., Lizárraga L., Macías V., Millán E., Riquelme M. y Rocha A. (2014). Informe Final: Fase III para el monitoreo ambiental en aguas profundas del Golfo de México en respuesta al derrame petrolero asociado a la plataforma

Deepwater Horizon. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada:Ensenada, México, 465 p.

Huerta-Diaz M. A., Delgadillo-Hinojosa F., Hernández-Ayón M., Segovia-Zavala J. A., García-Esquivel Z., López-Zárate H., Siqueiros-Valencia A. y Galindo-Bect S. (2008) Diagnosis of trace metal contamination in sediments: The example of Ensenada and El Sauzal, two harbors in Baja California, Mexico. *Mar. Environ. Res.* 66, 345–358.

Jenkins, R., 1999. X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Second Edition. Wiley & Sons, New York. 207 pp.

Kalnicky, D. J., y Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 83(1-2), 93–122.

Liangquan Ge, Wanchang Lai, Y. L. (2005). Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on in situ XRF analysis. *X-Ray Spectrometry*, 34(September 2004), 28–34. doi:10.1002/xrs.782

Liritzis, I., y Zacharias, N. (2011). X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. In *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology* (pp. 109–142). New York: Springer. doi:10.1007/978-1-4419-6886-9

Markey, A. M., Clark, C. S., Succop, P. a, y Roda, S. (2008). Determination of the feasibility of using a portable X-ray fluorescence (XRF) analyzer in the field for measurement of lead content of sieved soil. *Journal of Environmental Health*, 70, 24–29.

McIntosh, K. G., Guimarães, D., Cusack, M. J., Vershinin, A., Chen, Z. W., Yang, K., y Parsons, P. J. (2016). Evaluation of portable XRF instrumentation for assessing potential environmental exposure to toxic elements. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96(1), 15–37. doi:10.1080/03067319.2015.1114104

- Nava-López C. (2002) Biogeoquímica de metales traza en sedimentos frente a la costa noroccidental de Baja California, México. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Baja California, 164 p.
- Palmer, P. T., Jacobs, R., Baker, P. E., Ferguson, K., y Webber, S. (2009). Use of field-portable XRF analyzers for rapid screening of toxic elements in fda-regulated products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(7), 2605–2613. doi:10.1021/jf803285h
- Quinn, G. P., y Keough, M. J. (2002). *Experimental design and data analysis for biologists* (Vol. 1). Cambridge, UK: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Ramsey, M.H., Potts, P.J., Webb, P.C., Watkins, P., Watson, J.S., Coles, B.J., 1995. An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks. *Chem. Geol.* 124, 1–19.
- Rowe, H., Hughes, N., y Robinson, K. (2012). The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. *Chemical Geology*, 324-325, 122–131. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.12.023
- Shuttleworth, E. L., Evans, M. G., Hutchinson, S. M., y Rothwell, J. J. (2014). Assessment of Lead Contamination in Peatlands Using Field Portable XRF. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(2), 1844. doi:10.1007/s11270-013-1844-2
- Speakman, R. J., y Steven Shackley, M. (2013). Silo science and portable XRF in archaeology: a response to Frahm. *Journal of Archaeological Science*, 40(2), 1435–1443. doi:10.1016/j.jas.2012.09.033
- T. Radu, y Diamond, D. (2009). Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1168–1171. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.062

Tjallingii, R., Röhl, U., Kölling, M., y Bickert, T. (2007). Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(2).
doi:10.1029/2006GC001393

Valdivieso-Ojeda J.A. (2009). Distribución de elementos traza selectos en tapetes microbianos y estromatolitos de diferentes ambientes y edades. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Baja California, 207 p.

2.0 GRADOS DE PIRITIZACIÓN, FeRF/FeT Y CONTENIDO DE Mo COMO INDICADORES DE CONDICIONES REDOX EN SEDIMENTOS DE DOS CUENCAS MODERNAS LOCALIZADAS EN LA REGIÓN SUR DEL GOLFO DE CALIFORNIA.

2.1 Introducción

En el sentido más simple, estudiar las condiciones redox en un ambiente sedimentario marino implica rastrear la distribución relativa de los agentes oxidantes a través de gradientes diagenéticos y de depositación, así como los procesos biogeoquímicos que controlan esta distribución. Discernir entre condiciones paleoredox normalmente significa determinar si las condiciones al momento de la depositación eran oxidantes o reductoras. La clasificación del gradiente redox en los sedimentos considera principalmente tres campos definidos por Berner (1981), quien los estableció con base en las concentraciones de O₂ disuelto y sulfuro disuelto total ($\Sigma\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) como: (1) óxico (O₂>1 μM), (2) anóxico no-sulfídico (O₂<1 μM), y (3) anóxico sulfídico o euxínico (O₂<1 μM, H₂S >1 μM). Bajo condiciones óxicas los organismos pueden utilizar el O₂ disuelto de la columna de agua sobreyacente (o del agua intersticial) para su metabolismo (i.e., oxidación de la materia orgánica). Cuando el oxígeno comienza a agotarse, la degradación de la materia orgánica continua vía la utilización de fuentes oxidantes secundarias (nitratos, óxidos de Mn, óxidos y oxihidróxidos de Fe, sulfato y, finalmente, la materia orgánica misma; Froelich et al., 1979). En la interface agua-sedimento o dentro de los sedimentos, condiciones anóxicas y anóxicas sulfídicas pueden tener lugar cuando la demanda de oxígeno supera a su suministro. En la columna de agua, condiciones anóxicas pueden desarrollarse en lugares en donde (a) las masas de agua están confinadas, (b) los procesos advectivos son insuficientes para renovar el oxígeno disuelto, o (c) la degradación intensa de la materia orgánica consume el O₂ más rápidamente de lo que se repone.

Actualmente, existen diferentes indicadores que pueden ser utilizados para establecer condiciones paleoredox en sedimentos, entre los que se encuentran el grado de piritización (DOP; e.g., Raiswell et al., 1988; Gagnon et al., 1995;

Henneke et al., 1997; Large et al., 2014), la concentración de metales traza sensibles a las condiciones redox, como Mo (e.g., Dean et al., 1999; Lyons et al., 2003; Anbar et al., 2007; Dahl et al., 2013), U, Ni, Cu, V (e.g., Algeo y Maynard, 2004), y la razón entre el Fe reactivo y el total (Fe_{RF}/Fe_T ; e.g., Poulton y Canfield, 2011), entre otros. En este trabajo se utilizó una combinación de los DOP, la concentración total de Mo y la razón Fe_{RF}/Fe_T , para establecer las condiciones paleoredox de los sedimentos acumulados en dos cuencas modernas localizadas en la región sur del GC durante los últimos ~7 kyr AP. Para lograr lo anterior, se establecieron los tres campos redox antes mencionados con base en los límites para DOP recomendados por Raiswell et al. (1988) y Lyons y Severman (2006), para el Mo por Scott y Lyons (2012), y para la razón Fe_{RF}/Fe_T por Poulton y Canfield (2011). Adicionalmente, para propósitos comparativos se construyeron tres esquemas con el objetivo de discernir si son mutuamente congruentes al momento de caracterizar las condiciones redox de las dos cuencas objeto de nuestro estudio.

2.2 Antecedentes

2.2.1 Fe_{RF}/Fe_T y DOP

En sedimentos marinos depositados bajo condiciones óxicas de la columna de agua (denominados sedimentos marinos normales; Raiswell y Berner, 1985), la pirita es formada solamente durante la diagénesis cuando se establecen condiciones anóxicas en los sedimentos. En contraste, la pirita puede formarse en ambientes euxínicos, tanto en los sedimentos como en la columna de agua (Raiswell y Berner, 1985). Cuantitativamente el hierro reactivo (Fe_{RF}) es equivalente al Fe asociado a la pirita (Fe_{pyr}) más el Fe asociado principalmente a los óxidos y oxihidróxidos de Fe (ferrihidrita, lepidocrita, goetita, hematita), todos presentes en el sedimento.

La relación entre el Fe_{RF} y el Fe total (Fe_T) proporciona un indicador potencial de las condiciones de depositación redox antiguas, debido a que los sedimentos depositados en ambientes euxínicos frecuentemente tienen un contenido mayor de Fe_{RF} , en relación con el Fe_T , que los sedimentos depositados en una columna de agua óxica (Canfield et al., 1996). El enriquecimiento del Fe_{RF}

en sedimentos euxínicos se debe a la formación de pirita (asociada a la reducción de sulfato) en la zona superior de la columna de agua euxínica, en donde las concentraciones de Fe disuelto son mayores. Las fuentes de Fe disuelto en la columna de agua son probablemente: (1) el resultado de la reducción de los óxidos de Fe en los sedimentos del margen de la cuenca, o (2) partículas que contienen óxido de Fe y que son reducidas durante su precipitación hacia el fondo (Canfield et al., 1996). La pirita formada en la columna de agua (singenética) es depositada en los sedimentos independientemente del flujo clástico de material terrígeno. Por lo tanto, el flujo de Fe_{RF} y el flujo clástico para los sedimentos euxínicos están desacoplados, por lo que el Fe_{RF} puede estar mucho más enriquecido que el que se deposita bajo condiciones marinas normales (Canfield et al., 1996).

Para sedimentos depositados bajo condiciones oxigenadas en la columna de agua y bajo las zonas de mínimo oxígeno, la razón Fe_{RF}/Fe_T no supera el valor de 0.38 (razón molar; Poulton y Canfield, 2011). En contraste, para sedimentos depositados bajo aguas euxínicas esta razón es >0.38 (Raiswell y Candfield, 1998). Adicionalmente, los grados de piritización (DOP), que también han sido utilizados para evaluar los niveles de oxigenación del agua de fondo, son utilizados para evaluar la proporción de Fe presente como pirita en relación al total de la fracción reactiva (Berner, 1970). Más específicamente, el DOP es una aproximación de la medida de cuanto Fe_{RF} (del total original) es transformado a pirita (Huerta-Díaz y Morse, 1992).

2.2.2 Molibdeno

El Mo es el metal de transición más abundante en el océano moderno, con un tiempo de residencia de ~440,000 años; La disponibilidad de O_2 y H_2S en la columna de agua es un factor clave en el comportamiento geoquímico del Mo (Dahl et al., 2013). Su especiación bajo condiciones óxicas en el agua de mar está dominada por el anión no reactivo, $Mo^{VI}O_4^{2-}$ (molibdato), con una concentración de ~100 nM (Morford y Emerson, 1999). En la interface agua-sedimento, el Mo es adsorbido por los oxihidróxidos de Fe y Mn (Crusius et al., 1996). Sin embargo, cuando hay sulfuro disponible en el medio, los átomos de S sustituyen progresivamente los átomos de oxígeno en el molibdato para formar el

tetratiomolibdato ($\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$), el cual es altamente reactivo (Erickson y Helz, 2000). Los procesos de remoción y el destino final del $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$ bajo estas condiciones (anóxicas y/o sulfídicas), sigue siendo tema de discusión. Algunos autores han argumentado que el Mo es secuestrado por la pirita y/o la materia orgánica (Huerta-Diaz y Morse, 1992, Helz et al., 1996; Tribovillard et al., 2004). Por otra parte, Helz et al. (2011) propusieron un nuevo modelo para la remoción del Mo en agua euxínicas, argumentando la existencia de una fase mineral Mo-Fe-S cuya precipitación es controlada por una combinación entre la concentración de sulfuro, el pH y la disponibilidad de Fe reactivo.

2.3 Área de estudio

El Golfo de California (GC; Figura 2.1) es un mar marginal con aproximadamente 1,100 km de longitud y 180 km de ancho en su boca (Argote et al., 1995). Presenta una climatología tipo monzón (conocido como el Monzón de Norte América; NAM), caracterizado por un revertimiento en el patrón estacional de los vientos (Douglas et al., 1993; Bordoni et al., 2004) como resultado de la interacción estacional de la circulación atmosférica entre los trópicos y las latitudes medias (e.g., el desplazamiento de la Zona de Convergencia Intertropical, ZCIT; Barron et al., 2012; Pérez-Cruz, 2013). Es así como el NAM comprende dos fases: (1) la de invierno (fría y seca) durante los meses de Noviembre a Marzo y, (2) la de verano (cálida y húmeda) durante los meses de Julio a Septiembre.

Durante la fase de invierno, el centro de alta presión del Pacífico Oriental y la ZCIT se retraen ecuatorialmente, por lo que los vientos provenientes del flujo anticiclónico de este centro de alta presión soplan en dirección noroeste sobre el eje longitudinal del GC. Estos vientos dan como resultado surgencias costeras que favorecen una mayor producción de fitoplancton y, por ende, la sedimentación de material biogénico sobre el margen oriental del golfo (Badan-Dangon *et al.*, 1991; Lavin y Marinone, 2003). Por otro lado, durante la temporada de verano el centro de alta presión del Pacífico Oriental y la ZCIT migran hacia su posición más norteña, por lo que los vientos que soplan a través del GC provienen del suroeste (Bordoni *et al.*, 2004). Estos vientos transportan calor y humedad atmosférica,

provocando un aumento en precipitación pluvial y, consecuentemente, en la sedimentación de material terrígeno.

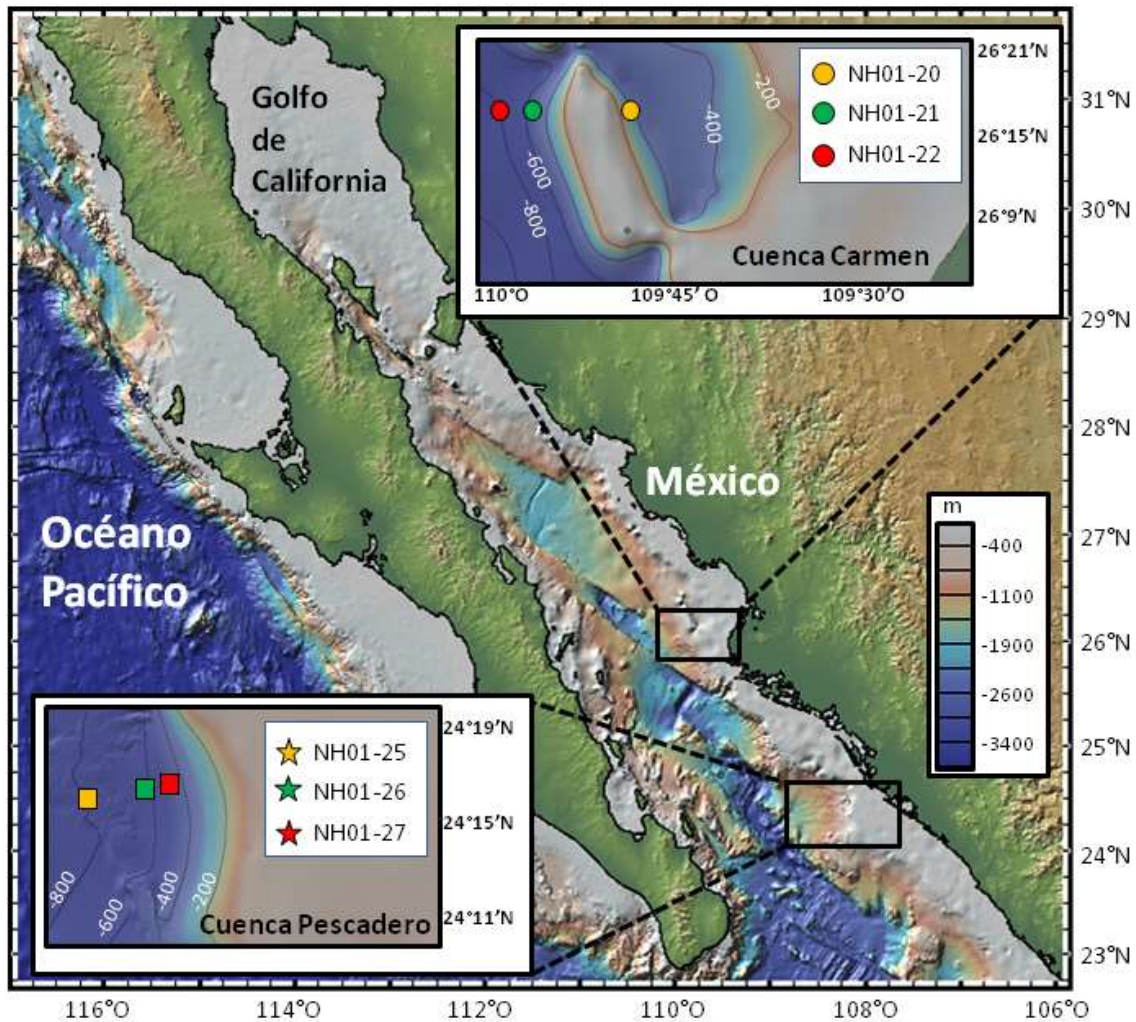


Figura 2.1 Mapa de localización de las estaciones donde fueron colectados los diferentes núcleos sedimentarios utilizados en este trabajo (<http://www.geomapapp.org>).

Los sedimentos laminados (resultado de la depositación alternada de material terrígeno y biogénico) dentro del GC están confinados a un área en donde el fondo es interceptado por la zona de mínimo oxígeno (ZMO), definida como la zona en donde la concentración de oxígeno disuelto (OD) en la columna de agua es $<22 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Helly y Levin, 2004). En la región sureste del GC, la ZMO se intensifica y se extiende en un rango de profundidad entre los 300-1200 m (Calvert, 1966), con valores altos de O_2 disuelto (OD) cerca de la superficie que disminuyen rápidamente a valores mínimos por debajo de los ~200 m. A

profundidades entre los 400-1100 m, la concentración de OD es $<13 \mu\text{mol L}^{-1}$ o tan baja que su concentración no es detectable (Calvert, 1964; Roden, 1964; Álvarez Borrego y Lara-Lara, 1991). Dentro de la zona de influencia de esta ZMO se encuentran localizadas las Cuencas Pescadero (CP; $24^{\circ} 15' \text{ N}$ y $109^{\circ} 00' \text{ O}$) y Carmen (CC; $26^{\circ} 8' \text{ N}$ y $110^{\circ} 28' \text{ O}$; Figura 2.1; Tabla 2.1).

La Cuenca Pescadero (Figura 2.1) tiene una forma alargada con longitud de 200 km y profundidad máxima de $\sim 3,380$ m. Estas características de posición y forma le permiten tener un libre intercambio con las masas de agua del Pacífico Tropical Oriental y del GC (Castro et al., 2000), por lo que las variaciones estacionales y las condiciones climáticas de escala mayor del Pacífico Subtropical se registran en sus sedimentos (González-Yajimovich, 2004). Adicionalmente, debido a que la CP se encuentra ubicada cerca de la bifurcación de la Corriente del Golfo de California y el Océano Pacífico, esta cuenca funciona como un registro sedimentario del NAM, el cual es impulsado por variaciones estacionales en el GC (Douglas et al., 2007). En el caso de la CC (Figura 2.1), es una cuenca semicerrada con forma alargada de ~ 150 km de largo y profundidad máxima de ~ 2800 m. En esta cuenca, al igual que en la CP, se encuentran sedimentos laminados en donde el aporte de material terrígeno se asocia a flujos fluviales (Thunell et al., 1996).

2.4 Metodología

2.4.1 Recolección de las muestras

Los núcleos sedimentarios objeto de este estudio fueron recolectados de Noviembre a Diciembre del 2001 (Tabla 2.1), durante el crucero oceanográfico CALMEX NH-01 a bordo del B/O “New Horizon”. Los núcleos estuvieron localizados en el margen oriental del Golfo de California (GC), sobre las Cuencas Carmen y Pescadero (CC y CP respectivamente). Específicamente, se obtuvieron seis núcleos sedimentarios recolectados con un nucleador de tipo múltiple (21-44 cm de longitud), utilizando tubos de policarbonato (12.7 cm de diámetro interior y 0.5 m de longitud) y seis núcleos adicionales con un nucleador de gravedad (250-397 cm de longitud) utilizando tubos de policloruro de vinilo (PVC; 15.2 cm de diámetro interior y 4 m de longitud) para integrar un total de seis núcleos

compuestos y, de esta manera, obtener registros no perturbados de la parte superior del sedimento.

Los sitios de muestreo fueron seleccionados de tal manera que estuvieran bajo la influencia de la zona de mínimo oxígeno (ZMO; Figura 2.1) y así maximizar las posibilidades de extraer sedimentos laminados. Las estaciones abarcaron profundidades del agua entre 400-800 m (Tabla 2.1) con concentraciones de oxígeno disuelto en el agua de fondo <0.1 a 1 μM (Berelson *et al.*, 2005; Prokopenko *et al.*, 2006; Townsend-Small *et al.*, 2014). Inmediatamente después de su recolección, los núcleos de gravedad fueron etiquetados y cortados en intervalos máximos de 1.5 m, cubriendo la parte superior e inferior de cada sección con plástico foam. Para el caso específico de los núcleos de tipo múltiple, los sedimentos fueron transferidos íntegramente a tubos de PVC utilizando un pistón y empaquetados de la misma manera que los núcleos de gravedad. Para su almacenaje y hasta su posterior análisis, los núcleos se mantuvieron refrigerados a 4 °C y en posición vertical.

Con la finalidad de calcular la tasa de acumulación de masa del sedimento (MAR) se midió su densidad volumétrica en húmedo (DVH), utilizando un evaluador de porosidad por atenuación de rayos gamma (GRAPE) marca GEOTEK modelo MSCL 6.0, ubicado en la Universidad Estatal de Oregón (OSU), en Corvallis, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$DVH = \frac{1}{m \times d} \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (1)$$

la cual toma en cuenta la intensidad de la fuente de rayos gamma (I_0), su intensidad medida una vez que atraviesan el núcleo (I), su coeficiente de atenuación (m) y el espesor de los sedimentos (d). La porosidad fraccional (PF) del sedimento fue calculada con la siguiente ecuación:

$$PF = \frac{\delta_m - DV}{\delta_m - \delta_w}, \quad (2)$$

la cual considera la densidad de los componentes minerales (σ_m) y del fluido (σ_w), bajo el supuesto de que el sedimento se encuentra completamente saturado de agua. Finalmente, la densidad volumétrica en seco (DVS) es calculada como:

$$DVS = (1 - PF) * \sigma_m + PF * 0.025 , \quad (3)$$

este parámetro considera el peso total de los sólidos, incluyendo la contribución en masa de las sales marinas (0.025) contenidas en el agua intersticial (Herbert y Mayer, 1991). La medida del flujo de sedimentos a través de la columna de agua que es depositado en el fondo marino en un periodo determinado de tiempo (MAR, en $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$) se estima multiplicando la DVS por la tasa de sedimentación obtenida del modelo de edades de cada uno de los núcleos, como se explica más adelante.

Una vez escaneados los núcleos sedimentarios, los tubos de PVC fueron cortados transversalmente a la mitad utilizando un separador de núcleos con sierra vibratoria. Posteriormente, la mitad de cada uno de los núcleos sedimentarios fue separada utilizando un hilo de plástico Nylon[®]. En caso de ser necesario, se utilizaba una espátula de plástico para separarlos por completo. Una de las mitades era envuelta con plástico Wrap[®] y conservada en OSU, mientras que la parte plana de la otra mitad era colocada sobre placas de acrílico transparente de 30 cm de largo para ser radiografiadas y sub-muestreadas cada 1-cm. Las radiografías de los núcleos fueron obtenidas utilizando un equipo Penetrex Industrial X-ray Unit en el Laboratorio de Sedimentología de la Universidad del Sur de California (USC). Con estas radiografías, se realizó un análisis de escala de micro-fábrica para cada uno de los núcleos; específicamente, la presencia/ausencia de laminaciones y su grado de definición mediante una transformación digital de las imágenes a escala de grises utilizando el software ImageJ 1.49i.

2.4.2 *Fechado de los sedimentos*

El fechado del núcleo sedimentario NH01-26 (MC1 y GC1) para la CP (Gonzalez-Yajimovich, 2004), se logró mediante una combinación de técnicas: perfil de exceso de ^{210}Pb analizado en el Laboratorio de Geoquímica de la USC,

dos fechados de radiocarbono (^{14}C) a los 230 y 408 cm, y conteo de varvas como resultado de un análisis de escala de grises de placas de rayos-X. Para el caso específico de los núcleos NH01-25 y NH01-27, se llevó a cabo una correlación de componentes con el núcleo NH01-26 para obtener su cronología. Respecto a la CC, el núcleo NH01-21 (GC1) tiene un modelo de edades construido por Barron y Burky (2007) mediante ^{14}C , por lo que los componentes de este registro fueron correlacionados con los núcleos NH01-20 y NH01-22 para obtener su cronología.

2.4.3 Pre-tratamiento de muestras y limpieza del material

Cada muestra fue secada en un liofilizador Virtis-GENESIS 25ES en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO). Una vez liofilizadas, las muestras fueron maceradas en un mortero de ágata hasta alcanzar la consistencia de polvo fino. Todo el material utilizado para la digestión de los sedimentos y para el análisis de metales fue lavado con jabón Micro[®] al 2%, enjuagado dos veces con agua desionizada y posteriormente mantenido en una solución al 10% de HCl durante al menos 72 h. Finalmente el material fue enjuagado nuevamente dos veces con agua desionizada y secado en una estufa de convección a 50 °C.

2.4.4 Pirita sedimentaria

La determinación de pirita sedimentaria se realizó mediante una extracción secuencial (Huerta-Díaz y Morse, 1990) que involucra la separación en dos fracciones definidas operacionalmente como HCl (Fe_{HCl}) y pirita (Fe_{pyr}). En este método, 0.25 g de muestra seca es digerida en agitación constante con 10 mL de HCl 1 N durante 16 horas a temperatura ambiente. Esta primera fracción (Fe_{HCl}) incluye el Fe asociado a carbonatos, oxihidróxidos de Fe y Mn y sulfuros volátiles en ácido. Una fracción intermedia de silicatos es obtenida mediante una digestión con 30 mL de HF 10 M durante 16 horas, con la adición de 2.5 g de ácido bórico durante 8 horas más a temperatura ambiente y con agitación constante. El

Tabla 2.1 Localización de los sitios de recolecta, profundidad del agua y longitud de los núcleos múltiples (MC) y de gravedad (GC). Las concentraciones de oxígeno disuelto en el fondo fueron tomadas de Berelson et al. (2005).

Núcleo	Fecha de recolección	Latitud norte	Longitud oeste	Profundidad del agua (m)	Longitud del núcleo (cm)	Longitud del registro (cm)	O ₂ (µM)
<i>Cuenca Carmen</i>							
NH01-20 MC1	11/29/2001	26°17'93"	109°43'67"	409	34		<0.1
NH01-20 GC2	11/29/2001	26°17'87"	109°55'30"	420	316	325	<0.1
NH01-21 MC1	11/29/2001	26°17'92"	109°55'30"	575	42		<0.1
NH01-21 GC2	11/29/2001	26°18'03"	109°55'23"	575	390	396	<0.1
NH01-22 MC1	11/30/2001	26°17'72"	110°04'25"	800	21		1
NH01-22 GC3	11/30/2001	26°18'08"	110°03'92"	790	297	306	1
<i>Cuenca Pescadero</i>							
NH01-25 MC1	12/01/2001	24°17'06"	108°14'69"	800	23.5		<0.1
NH01-25 GC2	12/01/2001	24°16'93"	108°14'91"	800	250	259	<0.1
NH01-26 MC1	12/01/2001	24°16'42"	108°11'40.2"	600	27		<0.1
NH01-26 GC1	12/01/2001	24°16'40.2"	108°11'43.8"	600	381	392	<0.1
NH01-27 MC1	12/02/2001	24°16'71"	108°10'70"	506	43		0.2
NH01-27 GC2	12/02/2001	24°16'71"	108°10'54"	510	399	409	0.2

sobrenadante de esta fracción, que comprende el Fe asociado a los aluminosilicatos, es desechado ya que estos minerales no intervienen en los procesos de diagénesis temprana. Por último, el residuo de la fracción anterior es digerido con agitación continua durante 1 h con 5 mL de HNO₃ concentrado para obtener el Fe_{pyr}. Las concentraciones de Fe en las fracciones Fe_{HCl} y Fe_{pyr} se determinaron con un espectrofotómetro de absorción atómica con flama marca Varian modelo AA240FS, las cuales fueron utilizadas para calcular el grado de piritización (DOP) de acuerdo a la fórmula desarrollada por Berner (1970):

$$\text{DOP (\%)} = \frac{[\text{Fe}_{\text{pyr}}]}{[\text{Fe}_{\text{pyr}}] + [\text{Fe}_{\text{HCl}}]} \times 100, \quad (4)$$

en donde la suma de Fe_{HCl} y Fe_{pyr} representa la fracción definida como reactiva (Fe_{RF}). No se utilizaron materiales de referencia certificados (CRMs) para estas extracciones, dado que Fe_{HCl} y Fe_{pyr} son fracciones operacionalmente definidas. El límite de detección, calculado como tres veces la desviación estándar del blanco de procedimiento, fue de 8.3 y 5.9 nmol g⁻¹ para Fe_{HCl} y Fe_{pyr}, respectivamente. Debido al elevado número de muestras a analizar para estos dos parámetros, fue necesario seleccionar un número reducido de muestras para su análisis, razón por la cual fueron considerados únicamente los dos núcleos más profundos de cada una de las dos cuencas (CC: NH01-22; CP: NH01-25). Es importante señalar que únicamente para estos dos tipos de análisis se utilizaron dos de los seis núcleos compuestos disponibles, mientras que para los otros parámetros se utilizaron todos los núcleos sedimentarios.

2.4.5 Concentraciones de metales totales

La determinación de las concentraciones de metales totales (Al, Fe, Mo, S) se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia por rayos-X (XRF), utilizando un analizador manual DELTA modelo Premium-XRF con el software en modo geoquímico. La calibración y mediciones por este método fueron realizadas de acuerdo a lo recomendado por Mejia-Piña et al. (2016): calibración con un total de 33 estándares (certificados e internos), grosor aproximado de muestra dentro del

contenedor ≥ 0.5 cm, 30 s de tiempo de exposición, lecturas por triplicado, y contenedor de plástico Chemplox[®] con su parte basal cubierta por una película plástica Mylar[®] (6.3 cm de diámetro, 3.6 μm de grosor constante). Las curvas de calibración de cada uno de los elementos se construyeron mediante el modelo de regresión lineal de Pearson, con ajuste al origen. Todas las curvas de calibración tuvieron una significancia estadística (P) > 0.001 , con coeficientes de correlación (R) de 0.943 (Al), 0.983 (Fe), 0.988 (Mo) y 0.918 (S). Los límites de detección, calculados como tres veces el promedio de las desviaciones estándar de todas las mediciones con las que se construyó cada una de las curvas de calibración (Kalnicky y Singhvi, 2001), fueron de 39, 2.9, 0.011 y 2.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para Al, Fe, Mo y S, respectivamente.

2.4.6 Normalización con Al y factores de enriquecimiento

Las concentraciones totales de los metales traza se normalizaron con Al (Calvert y Pedersen, 1993), ya que este elemento es considerado como indicador de la fracción de aluminosilicatos de los sedimentos. Adicionalmente, este elemento es uno de los mejores normalizadores (Kersten y Smedes, 2002) de las concentraciones de metales traza, debido a las siguientes razones: (1) la contaminación por causas antropogénicas del Al es mínima, (2) presenta una alta concentración natural, y (3) presenta muy poca reactividad durante los procesos de intemperismo y diagénesis (Calvert y Pedersen, 1993 y Tribovillard *et al.*, 2004). Además, la concentración de los metales totales está influenciada por el tamaño de grano y la composición mineralógica de los sedimentos, como resultado de tasas de aporte variables (Kersten y Smedes, 2002). De esta manera, la normalización con Al puede utilizarse para comparar muestras de diferentes ambientes sedimentarios marinos.

El uso del Al como elemento normalizador permite también calcular los factores de enriquecimiento de los metales traza (FE_{Me}) utilizando la ecuación:

$$FE_{Me} = \frac{(Me/Al)_{\text{sample}}}{(Me/Al)_{\text{background}}}, \quad (5)$$

en donde $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{sample}}$ es la razón de la concentración del metal (Me) en relación a la concentración de Al en la muestra, y $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{background}}$ representa la misma razón pero utilizando los valores de fondo de la zona de estudio. Desafortunadamente, no se han reportado estos valores por lo que se utilizaron las concentraciones de arcillas de rocas sedimentarias de la corteza terrestre (Li y Schoonmaker, 2003).

Con el objetivo de poder comparar adecuadamente nuestros FE_{Me} con los reportados en otros estudios, se aplicó un factor de corrección calculado como $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{Rep}}/(\text{Me}/\text{Al})_{\text{LS}}$, en donde $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{Rep}}$ corresponde a la razón obtenida con datos diferentes a los reportados por Li y Schoonmaker (2003) para Me y Al, representada por $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{LS}}$. Las razones por las cuales se aplicaron estos factores de corrección fueron: (1) una parte importante de los FE_{Me} reportados en la literatura se basaron en valores $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{Rep}}$; y (2) las razones $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{LS}}$ son generalmente diferentes a los $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{Rep}}$ para los metales considerados en este estudio (e.g., para el caso del Mo, la diferencia en los valores de FE_{Mo} en uno y otro caso es de ~60%).

2.4.7 Carbono inorgánico y total

El carbono inorgánico (C_i) y carbono total (C_T) contenidos en los sedimentos fueron determinados con un coulómetro de dióxido de carbono (UIC, Inc. Modelo CM150) equipado con módulos de acidificación y combustión. Para el C_i , ~25 mg de muestra fueron tratados en el módulo de acidificación, añadiendo 5 mL de HClO_4 2 N para obtener $\text{CO}_{2(g)}$. Para determinar el C_T se introdujeron ~20 mg de la muestra al módulo de combustión a una temperatura de 930 °C y en un ambiente rico en oxígeno. El $\text{CO}_{2(g)}$ generado en ambos módulos es acarreado a la celda electroquímica del coulómetro para su cuantificación. El carbono orgánico (C_{org}) se determina restando al C_T el C_i . Aunque el coulómetro de CO_2 no requiere ser calibrado, se utilizó un estándar de CaCO_3 en polvo (Mallinckrodt® 4072) con el que se obtuvo un porcentaje de recuperación de $101.51 \pm 0.32\%$ ($n=22$), una desviación estándar relativa de 0.34%, y blancos que siempre estuvieron por debajo del límite de detección del método de 8.8×10^{-3} mg C.

2.5 Resultados

De manera general, las concentraciones de Mo (Tabla 2.2) en la CC aumentan conforme se incrementa la profundidad (z) de la columna de agua, con valores de 0.083 ± 0.027 (NH01-20, z=420 m), 0.156 ± 0.027 (NH01-21, z=575 m) y 0.219 ± 0.050 (NH01-27, z= 790 m). Para la Cuenca Pescadero, los valores más altos se encuentran en el núcleo intermedio NH01-26 ($0.105 \pm 0.019 \mu\text{mol g}^{-1}$; z=600 m), cuyo valor no es significativamente diferente al núcleo profundo NH01-25 ($0.100 \pm 0.025 \mu\text{mol g}^{-1}$; z=800 m). Adicionalmente, los núcleos someros de cada una de las dos cuencas presentaron valores muy similares (0.083 ± 0.027 y $0.082 \pm 0.016 \mu\text{mol g}^{-1}$, para NH01-20 y NH01-27, respectivamente). Las concentraciones de los promedios generales de Mo para CC y CP (0.151 ± 0.064 y $0.095 \pm 0.022 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) se encuentran por debajo de los reportados para sedimentos de cuencas euxínicas permanentes como Framvaren Fjord ($0.88 \mu\text{mol g}^{-1}$; Algeo y Lyons, 2006), Cuenca de Cariaco ($0.87 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$; Lyons et al., 2003) y Mar Negro ($0.447 \mu\text{mol g}^{-1}$; Algeo y Lyons, 2006). También se encuentran por debajo de los valores reportados para Saanich Inlet ($0.22 \mu\text{mol g}^{-1}$; Algeo y Lyons, 2006), una cuenca euxínica intermitente (generalmente estacional). Nuestros resultados también son menores a los obtenidos para los sedimentos anóxicos sulfídicos de la región de surgencia costera localizada en la costa de Namibia ($0.35 \mu\text{mol g}^{-1}$; Algeo y Lyons, 2006). Sin embargo, los valores de Mo obtenidos en este estudio son similares a los de la zona costera del Pacífico nororiental tropical (0.083 y $0.125 \mu\text{mol g}^{-1}$; Nameroff et al., 2002) y a los reportados por Böning et al. (2005) para sedimentos de la costa de Chile (36° S) depositados dentro de la ZMO (0.0801 ± 0.010). En estas últimas dos regiones, al igual que en nuestra área de estudio, los sedimentos son depositados bajo condiciones subóxicas.

Los factores de enriquecimiento de Mo (FE_{Mo} ; Tabla. 2.2) en CC presentaron valores promedio de 6.7 ± 2.9 (3.5-21.4; NH01-20), 14.1 ± 3.2 (6.5-29.3; NH01-21) y 23.1 ± 5.5 (11-57.5; NH01-22). Para CP los FE_{Mo} promedio fueron de 5.4 ± 1.2 (3.2-13.6; NH01-27), 6.5 ± 1.4 (2.8-19.2; NH01-26) y 7.3 ± 1.8 (4.6-19.0;

NH01-25). Al igual que los valores de Mo, los FE_{Mo} promedio aumentan conforme se incrementa la profundidad. Por ejemplo, los FE_{Mo} promedio de los núcleos profundos fueron ~ 3.5 y ~ 1.6 veces más elevados que los someros para las cuencas Carmen y Pescadero, respectivamente. En general, CC fue la que presentó los mayores valores de FE_{Mo} , con un promedio general de 14.4 ± 7.6 , lo que representa 1.6 veces el valor de la otra cuenca. Por otra parte, los valores de FE_{Mo} de este trabajo (14.4 ± 7.6 para CC y 6.3 ± 1.7 en CP) están por debajo de cuencas euxínicas como Cariaco (69 ± 47 ; Lyons et al., 2003), Saanich Inlet (62 ± 55) y el Mar Negro (43 ± 13 Crusius et al., 1996), pero por arriba de los reportados para los sedimentos superficiales de la costa de Washington (46° N, 125° W) con un valor promedio de 0.76 ± 0.12 (Morford y Emerson, 1999), la cual está caracterizada por presentar surgencias costera y además una ZMO moderada. Sin embargo, los valores obtenidos en ambas cuencas, son comparables con el valor promedio reportado para el Mar de Arabia (11.6 ± 4.0 ; 19° N, 58° E), región en donde tanto surgencias costeras, como una ZMO extensa están presentes, con concentraciones de oxígeno disuelto no detectables en el fondo (Morford y Emerson, 1999).

Los valores promedio de carbono orgánico (C_{org} ; Tabla 2.2) para CC estuvieron en el rango $(24.5 \pm 4.7) \times 10^2$ (NH01-20) a $(34.7 \pm 3.1) \times 10^2$ (NH01-22), mientras que para CP el rango estuvo entre $(25.7 \pm 3.4) \times 10^2$ (NH01-27) y $(29.2 \pm 1.4) \times 10^2$ (NH01-25). Es importante mencionar que en ambas cuencas, al igual que los valores de Mo y FE_{Mo} , los valores promedio del contenido de C_{org} , son mayores en el núcleo más profundo y alejado de la costa, probablemente como consecuencia de una mejor preservación de la materia orgánica debido a las condiciones reductoras más intensas de los sedimentos profundos. Los valores promedio de C_{org} se encuentran por debajo de los reportados para sedimentos de cuencas euxínicas como el Framvaren Fjord [$(97 \pm 11) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$] (Algeo y Lyons, 2006) y el Mar Negro [$(45 \pm 28) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$] (Calvert y Karlin, 1991), así como de los sedimentos anóxicos sulfídicos pertenecientes a la costa de Namibia [$(56 \pm 17) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$] (Algeo y Lyons, 2006). Por otra parte, nuestros núcleos presentaron valores similares a los reportados para cuencas euxínicas como

Tabla 2.2 Valores promedio (\pm desviación estándar) y rangos (*en itálicas*) de carbono orgánico (C_{Org}), azufre total (S) y de los factores de enriquecimiento de Fe y Mo (FE_{Me}) en las cuencas Carmen y Pescadero. También se muestra la profundidad (z) y número de muestras (n) para cada núcleo.

Núcleo	FE_{Fe} (razón molar)	Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	FE_{Mo} (razón molar)	Mo ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	C_{Org} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	S ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
<i>Cuenca Carmen</i>						
NH01-20 (z: 420 m; n=325)	0.951 \pm 0.059 <i>0.84-1.35</i>	539 \pm 30 <i>420-633</i>	6.6 \pm 2.8 <i>0.52-21.4</i>	0.082 \pm 0.027 <i>0.0068-0.193</i>	(24.5 \pm 4.7) $\times 10^2$ <i>(16-49.5)$\times 10^2$</i>	309 \pm 66 <i>98-466</i>
NH01-21 (z: 575 m; n=396)	1.05 \pm 0.11 <i>0.48-2.01</i>	520 \pm 44 <i>109-934</i>	14.2 \pm 3.3 <i>6.5-31.1</i>	0.156 \pm 0.027 <i>0.082-0.280</i>	(33.3 \pm 2.6) $\times 10^2$ <i>(23-5<<1.2)$\times 10^2$</i>	307 \pm 52 <i>83-759</i>
NH01-22 (z:790 m; n=306)	1.15 \pm 0.12 <i>0.50-1.58</i>	488 \pm 50 <i>275-844</i>	23.1 \pm 5.4 <i>11-57.5</i>	0.219 \pm 0.050 <i>0.094-0.506</i>	(34.7 \pm 3.1) $\times 10^2$ <i>(27-46.0)$\times 10^2$</i>	331 \pm 84 <i>143-681</i>
<i>Cuenca Pescadero</i>						
NH01-25 (z: 800 m; n=259)	0.956 \pm 0.053 <i>0.86-1.19</i>	585 \pm 34 <i>525-826</i>	7.3 \pm 1.8 <i>4.6-19.0</i>	0.100 \pm 0.025 <i>0.063-0.248</i>	(29.2 \pm 1.4) $\times 10^2$ <i>(25-32.8)$\times 10^2$</i>	274 \pm 55 <i>108-591</i>
NH01-26 (z:600 m; n=392)	0.909 \pm 0.068 <i>0.78-1.48</i>	657 \pm 49 <i>458-967</i>	6.5 \pm 1.4 <i>2.8-19.2</i>	0.105 \pm 0.019 <i>0.053-0.189</i>	(27.6 \pm 2.3) $\times 10^2$ <i>(21-35.5)$\times 10^2$</i>	268 \pm 77 <i>51-559</i>
NH01-27 (z: 510 m; n=409)	0.890 \pm 0.045 <i>0.79-1.17</i>	603 \pm 18 <i>547-686</i>	5.4 \pm 1.2 <i>3.2-13.6</i>	0.081 \pm 0.016 <i>0.049-0.144</i>	(25.7 \pm 3.4) $\times 10^2$ <i>(9.2-56.5)$\times 10^2$</i>	225 \pm 55 <i>94-336</i>

Chesapeake Bay [(34) $\times 10^2$ $\mu\text{mol g}^{-1}$], la Cuenca Cariaco [(29) $\times 10^2$ $\mu\text{mol g}^{-1}$] y, Saanich Inlet [(27) $\times 10^2$ $\mu\text{mol g}^{-1}$] (Berner y Raiswell, 1984; Lyons et al., 2003; Algeo y Lyons, 2006).

Los valores promedio de Fe total (Fe; Tabla 2.2) para la CC estuvieron entre 488 ± 50 y 539 ± 30 $\mu\text{mol g}^{-1}$, para los núcleos compuestos NH01-22 y 20, respectivamente, mientras que para la CP los promedios estuvieron ligeramente por arriba de los obtenidos para CC, con un rango de 585 ± 34 a 657 ± 49 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para los núcleos compuestos NH01-25 y 26, respectivamente. Estos resultados se encuentran por debajo de los reportados para regiones influenciadas por una ZMO moderada, como la costa de Washington (10.1 ± 2.0) $\times 10^2$ $\mu\text{mol g}^{-1}$; Morford y Emerson, 1999) y la costa de surgencia costera de Chile (909 ± 16 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Böning et al. (2005). Sin embargo, son similares a los reportados por Nava-López (2002) para la región noroccidental de Baja California (433 ± 63 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

Adicionalmente los factores de enriquecimiento de Fe (Tabla 2.2) en CC estuvieron por lo general muy cercanos al valor de la corteza terrestre, con valores promedio de 0.951 ± 0.059 , 1.05 ± 0.11 y 1.15 ± 0.12 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para los núcleos NH01-20, 21 y 22, respectivamente. Para CC, nuestros datos sugieren que el Fe se empobrece conforme disminuye la profundidad de la columna de agua, ya que el porcentaje de valores en donde $FE_{Fe}<1$ es de 6% (790 m; NH01-20), 29% (575 m; NH01-21) y 82% (420 m; NH01-22). Los FE_{Fe} promedio para CP son de 0.956 ± 0.053 , 0.909 ± 0.068 y 0.890 ± 0.045 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para los núcleos NH01-25, 26 y 27. A diferencia de la CC, la CP no presentó ninguna tendencia con el incremento de profundidad de la columna de agua y sus FE_{Fe} promedios siempre fueron menores a la unidad. Adicionalmente, la CC está más enriquecida en Fe comparada con la CP, con 61% de valores por arriba del valor unitario ($n=1027$), mientras que únicamente el 11% de los sedimentos de la CP tuvieron valores de $FE_{Fe}>1$ ($n=1050$). Los valores promedio de los FE_{Fe} son comparables con los reportados para el Mar de Arabia (0.986 ± 0.077 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Morford y Emerson, 1999), una región influenciada por surgencias costeras y con presencia de una ZMO, la cuenca euxínica de Cariaco (0.935 ± 0.052 $\mu\text{mol g}^{-1}$; Lyons et al., 2003). Sin embargo, los valores de CC y CP están por debajo de los reportados para la

costa del Pacífico de la Península de Baja California ($1.271 \pm 0.048 \mu\text{mol g}^{-1}$; Shimmield y Price, 1986) y la costa de Washington ($1.42 \pm 0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$; Morford y Emerson, 1999).

Los valores promedio de las concentraciones de Fe_{pyr} (Tabla 2.3) no son estadísticamente diferentes ($P=1.000$) en los dos núcleos analizados, 49 ± 17 (1.7 - 88.7) y 49 ± 20 (2.3 - 94) $\mu\text{mol g}^{-1}$ para NH01-22 (CC) y 25 (CP), respectivamente. Sin embargo, los valores promedio de las concentraciones de Fe_{HCl} son estadísticamente diferentes ($P \leq 0.001$) en los dos núcleos analizados, con valores promedio de 79 ± 16 (38 - 144) y 119 ± 23 (44 - 186) $\mu\text{mol g}^{-1}$ para NH01-22 (CC) y 25 (CP), respectivamente. Como consecuencia de estas diferencias en los promedios de Fe_{HCl} , el valor promedio de DOP en la CC fue de $38 \pm 11\%$ (rango: 1.5 - 57.4%), 1.4 veces mayor que el valor promedio de $27.9 \pm 7.6\%$ de la CP (2.0 - 45.5%). Si bien el DOP, como se mencionó anteriormente, ha sido utilizado como un proxy de las condiciones redox en sedimentos recientes y antiguos, la clasificación de las cuencas en función de este parámetro se retomará más adelante.

Finalmente, los valores promedio de azufre total (S) para la CC estuvieron entre 307 ± 52 y $331 \pm 84 \mu\text{mol g}^{-1}$ para los núcleos compuestos NH01-21 y 22 respectivamente (Tabla 2.2). Para la CP, las concentraciones promedio de S estuvieron en el rango 225 ± 55 a $274 \pm 55 \mu\text{mol g}^{-1}$ para los núcleos compuestos NH01-27 y 25, respectivamente (Tabla 2.2). Adicionalmente, se calcularon los promedios generales de S por cuenca, obteniendo valores de 315 ± 68 ($n=1021$) y de 253 ± 68 ($n=1058$) $\mu\text{mol g}^{-1}$ para las cuencas CC y CP, respectivamente. Estos valores se encuentran por arriba de los reportados para el Mar Negro ($90 \pm 41 \mu\text{mol g}^{-1}$; Calvert y Karlin, 1991), pero son similares a los observados por Berner y Raiswell (1984) en Chesapeake Bay ($262 \pm 181 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Tabla 2.3 Valores promedio y rangos de las concentraciones y tasas de acumulación de masas de Fe en las fracciones operacionalmente definidas como HCl (Fe_{HCl}), pirita (Fe_{HNO_3}) y reactiva ($Fe_R = Fe_{HCl} + Fe_{HNO_3}$), así como los grados de piritización (DOP) de los sedimentos de las cuencas Carmen y Pescadero.

	Fe_{HCl}		Fe_{HNO_3}		Fe_R		DOP
	($\mu\text{mol g}^{-1}$)	($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$)	($\mu\text{mol g}^{-1}$)	($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$)	($\mu\text{mol g}^{-1}$)	($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$)	(%)
<i>Cuenca Carmen (NH01-22, n=306)</i>							
Promedio	80±16	0.058±0.012	49±17	1.19±0.45	129±20	1.25±0.45	38±11
Rango	37.5-144	0.025-0.101	1.70-88.7	0.024-2.41	51.0-203	0.071-2.50	1.50-57.4
<i>Cuenca Pescadero (NH01-25, n=259)</i>							
Promedio	119±23	0.064±0.011	49±20	0.0385±0.0085	167±39	0.103±0.019	27.9±7.6
Rango	44.0-186	0.031-0.101	2.28-94.0	0.018-0.0585	49.9-247	0.050-0.149	2.03-45.5

2.6 Discusión

2.6.1 Indicadores de condiciones paleo-redox

Existen diferentes indicadores que pueden ser utilizados para establecer condiciones paleoredox en sedimentos, entre los que destacan el grado de piritización (DOP; e.g., Raiswell et al., 1988; Gagnon et al., 1995; Henneke et al., 1997; Large et al., 2014), la concentración de Mo (e.g., Dean et al., 1999; Lyons et al., 2003; Anbar et al., 2007; Dahl et al., 2013) y la razón entre el Fe altamente reactivo y el total (Fe_{HR}/Fe_T ; e.g., Poulton y Canfield, 2011). Para este trabajo se utilizó una combinación de los tres indicadores para establecer si los sedimentos acumulados en nuestras zonas de estudio fueron depositados bajo condiciones óxicas, anóxicas o euxínicas, así como para establecer si estos criterios son mutuamente congruentes. Para lograr los objetivos anteriores, se establecieron tres campos redox (óxico, anóxico y euxínico), definidos con base en los límites recomendados por Raiswell et al. (1988) y Lyons y Severman (2006) para los grados de piritización, los de Scott y Lyons (2012) para la concentración de Mo, y los recomendados por Poulton y Canfield (2011) para la razón Fe_{HR}/Fe_T (Figura 2.2): (1) óxico, con valores de $DOP < 30\%$, $Mo < 0.1 \mu mol g^{-1}$, $Fe_{HR}/Fe_T < 0.38$; (2) anóxico, con valores de $30\% < DOP < 50\%$, $0.1 < Mo < 0.26 \mu mol g^{-1}$, $Fe_{HR}/Fe_T > 0.38$; y (3) euxínico, con valores de $DOP > 50\%$ y $Mo > 0.26 \mu mol g^{-1}$. Es conveniente aclarar que los límites antes mencionados no distinguen entre sedimentos anóxicos y anóxicos-sulfídicos, aunque si pueden caracterizar ambientes euxínicos. En una revisión de la literatura relevante, no se encontró que estos tres parámetros hayan sido utilizados previamente de manera conjunta en sedimentos de cuencas anóxicas modernas, como en nuestro trabajo, en donde se compararon el DOP vs. Mo (esquema 1 ó S1), Mo vs. Fe_{HR}/Fe_T (esquema 2 ó S2) y DOP vs. Fe_{HR}/Fe_T (esquema 3 ó S3a). El límite Fe_{HR}/Fe_T de este último esquema (S3a), puede ser modificado, ya que el valor superior extremo de condiciones óxicas de 0.38, como se explicará más adelante, puede ser sustituido por un valor de 0.22 que representa un límite superior para ambientes óxicos y el cual constituye el esquema S3b. Es conveniente aclarar que para este trabajo

consideramos a la fracción reactiva del Fe (Fe_{RF}) como equivalente a la altamente reactiva propuesta por Poulton y Canfield (2011), de tal manera que $Fe_{RF}/Fe_T = Fe_{HR}/Fe_T$.

Al incorporar los tres esquemas antes mencionados, se logró caracterizar con diferentes grados de éxito las condiciones redox de los sedimentos depositados en la región sur del GC durante los últimos ~7 ky AP. El análisis de estos esquemas, sugiere que en los sedimentos de CC y CP han prevalecido condiciones anóxicas (68-73% del tiempo), seguidas de condiciones óxicas (15-30%) y finalmente euxínicas (2-12%), como se puede observar en la Figura 2.2. Este mismo análisis, pero separando las dos diferentes regiones de estudio, caracterizó a CC (Figura 2.2a, 2.2b y 2.2c) como una cuenca en donde predominaron condiciones de depositación anóxicas (77-84% del tiempo), seguidas por euxínicas (4.2-22%) y, finalmente, óxicas (0.3-11.4%), dependiendo del esquema utilizado. Por otra parte, CP (Figura 2.2d, 2.2e y 2.2f) se caracterizó principalmente como una cuenca donde las condiciones redox dominantes fueron únicamente anóxicas (48-67% del tiempo) y óxicas (33-55% del tiempo), sin la presencia de muestras dentro del campo euxínico.

Si estos esquemas en efecto nos pueden representar las condiciones paleoredox de los sedimentos, entonces nuestros resultados indican que CC y CP muestran diferencias importantes. Por ejemplo, no se observaron condiciones euxínicas en CP bajo ninguno de los tres esquemas propuestos y, aunado a lo anterior, los ~100 cm superiores del núcleo NH01-25 y el primer cm de la CC (NH01-22) indican condiciones óxicas (al menos bajo los esquemas 1 y 2). Sin embargo, pudiera ser difícil conciliar la presencia de sedimentos óxicos en las muestras cercanas a la interface agua-sedimento en CP, cuando los sitios de recolecta de nuestros núcleos están influenciados por la ZMO, definida por Paulmier y Ruiz-Pino (2009) como aquella comprendida por concentraciones de OD entre 1 y <20 μ M. Existen dos posibilidades que pudieran explicar este comportamiento. La primera sería simplemente que los límites bajo los cuales se construyeron los tres diferentes esquemas no son los adecuados, al menos para estas cuencas influenciadas por la ZMO. La segunda posibilidad implica que los

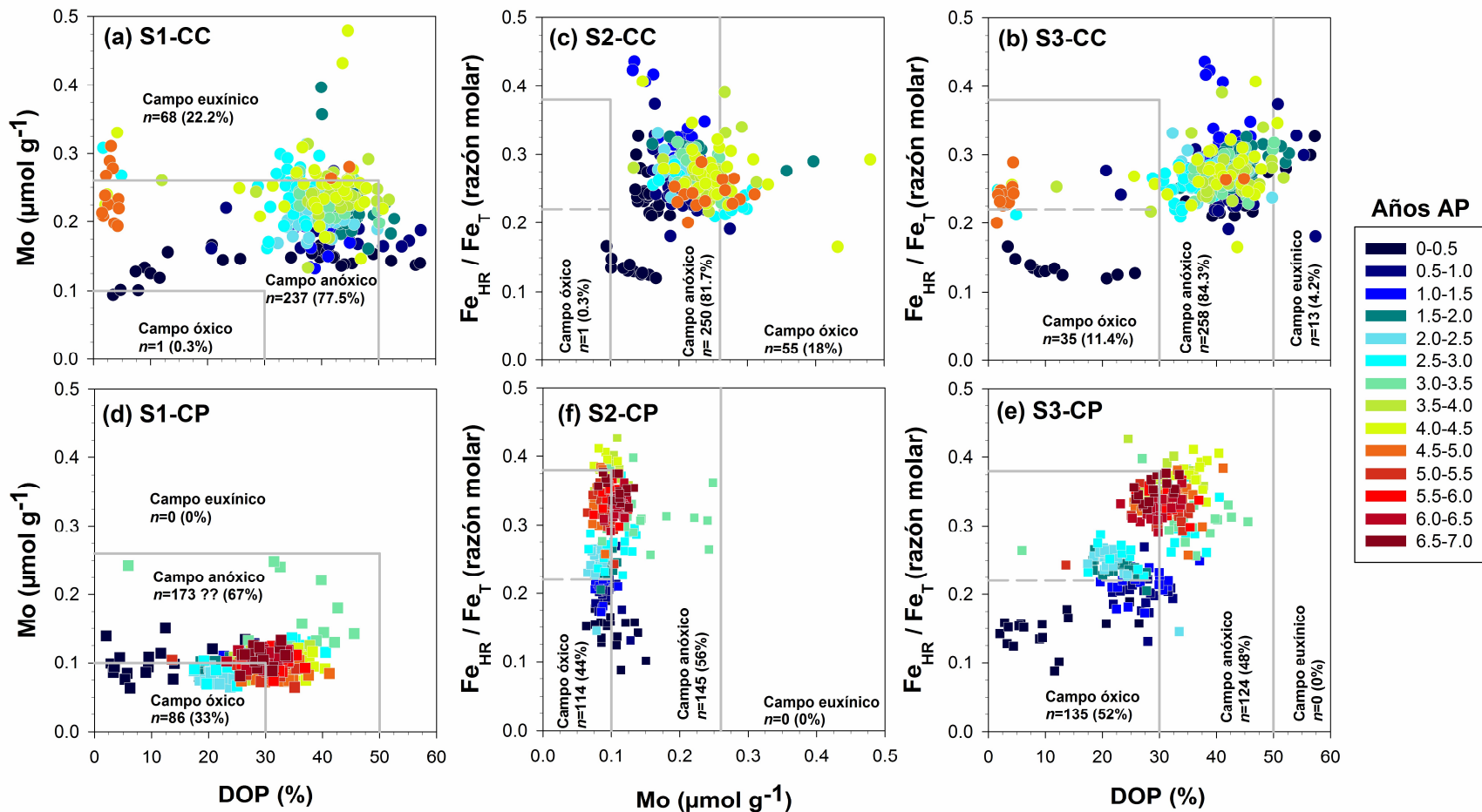


Figura 2.2. Esquema S1 (DOP vs. Mo), S2 (Mo vs. Fe_{HR}/Fe_T) y S3 (DOP vs. Fe_{HR}/Fe_T) utilizados para establecer los tres diferentes campos redox (óxico, anóxico y euxínico), para las cuencas Carmen (CC; a, b, c) y Pescadero (CP; d, e, f).

núcleos profundos (NH01-22 y 25), de alguna manera, se encuentran en contacto con concentraciones de OD suficientes para reflejar condiciones óxicas.

Desafortunadamente, no contamos con datos adecuados en este trabajo para discutir la validez de los límites utilizados para definir los campos de los diferentes esquemas, razón por la cual se supondrá que, en principio, todos ellos son aplicables para nuestra área de estudio, aunque posteriormente se discutirá la congruencia existente entre ellos. Con respecto a la segunda posibilidad, mediciones de OD realizadas durante el mismo crucero en donde se recolectaron los núcleos, indican concentraciones medibles de O₂ disuelto, con incrementos en estas concentraciones a partir de los ~800 m de profundidad en ambas cuencas, como se puede apreciar en los perfiles para la columna de agua obtenidos por Sansone et al. (2004). Adicionalmente, los niveles de OD medidos en el agua de fondo al momento de la recuperación de los núcleos profundos NH01-22 y 25 (Tabla 2.1) mostraron valores de 1 μM (Berelson et al., 2005) y 0.4 μM (Townsend-Small et al., 2014) para CC y CP, respectivamente. Posiblemente la concentración del OD por debajo de los 800 m de profundidad represente el límite inferior de la ZMO, el cual se encuentra entre los 700-900 m de profundidad en la región sur del GC (Berelson et al., 2005; Prokopenko et al., 2006). Finalmente, se ha observado que las concentraciones de OD en el fondo de cuencas con umbrales pueden variar temporalmente (e.g., Berelson, 1991), por lo que para cuencas con márgenes abiertos (como CC y CP) las posibilidades de procesos de recambio (“flushing”) de sus aguas son todavía mayores. Es difícil establecer si estas concentraciones de O₂ disuelto son suficientes para imprimir condiciones óxicas en nuestros indicadores (DOP, Mo, Fe_{HR}/Fe_T). Finalmente, es conveniente recordar que la ZMO no comprende aguas anóxicas, sino que más bien representa una zona con niveles bajos, pero detectables, de oxígeno disuelto (entre 1 y <20 μM; Paulmier y Ruiz-Pino, 2009). De acuerdo entonces a las consideraciones antes mencionadas, es posible que el oxígeno disponible en el agua de fondo de los núcleos profundos pudiera ser suficiente para reflejar condiciones óxicas en nuestros sedimentos al momento de su depositación. A continuación se realizará un análisis comparativo de los diversos esquemas utilizados, así como un análisis de su aplicabilidad para nuestra zona de estudio.

2.6.2 Evaluación de las condiciones redox (congruencia entre los esquemas S1, S2 y S3a)

Como se discutió previamente, las condiciones anóxicas fueron las más recurrentes (68-73%) en nuestras dos columnas sedimentarias (Figura 2.2), con un número mucho menor representando condiciones óxicas (15-30%) y euxínicas (2-12%). Sin embargo, con el objetivo de comparar la congruencia entre los resultados obtenidos para los esquemas S1, S2 y S3a, se calculó lo que llamaremos porcentaje de similitud (SP). Este término simplemente establece el número total de veces que los tres esquemas coinciden con el mismo ambiente redox (óxico, anóxico o euxínico; Tabla 2.4). Con base en este análisis se construyeron los perfiles que representan las condiciones redox de cada uno de los núcleos a lo largo del tiempo (Figura 2.3). Los resultados obtenidos de los porcentajes de similitud sugieren de manera general la existencia de una congruencia moderada (70% y 64% para CC y CP, respectivamente) entre los tres esquemas. Sin embargo, el SP se incrementó a 95% y 89% para CC y CP, respectivamente, cuando se compararon únicamente los esquemas S1 y S2 (Tabla 2.4). Estos resultados contrastan con los obtenidos cuando se compararon los esquemas S1 vs S3a y S2 vs S3a, en donde los valores de SP no sobrepasaron el 75% para ambas cuencas. Estas diferencias en SP entre S1 y S2 con S3a ($\text{DOP vs Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$) posiblemente se deba a que el uso de la razón $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ no necesariamente aplica a regiones influenciadas por ZMOs ya que, de acuerdo a Poulton y Canfield (2011), bajo estas condiciones la razón $\text{Fe}_{\text{RF}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ no supera el valor de 0.38. Si bien los valores elevados de SP para la combinación de S1 y S2 (Figuras 2.3a, b, d, e) no es prueba de su validez, también es cierto que las condiciones redox aplicando estos dos esquemas evidenciaron cambios prácticamente sincrónicos, los cuales generalmente no fueron observados bajo el esquema S3a (Figura 2.3c, f). Con base en estos resultados se decidió utilizar los esquemas S1 y S2 para el análisis de las condiciones paleoredox de ambas cuencas.

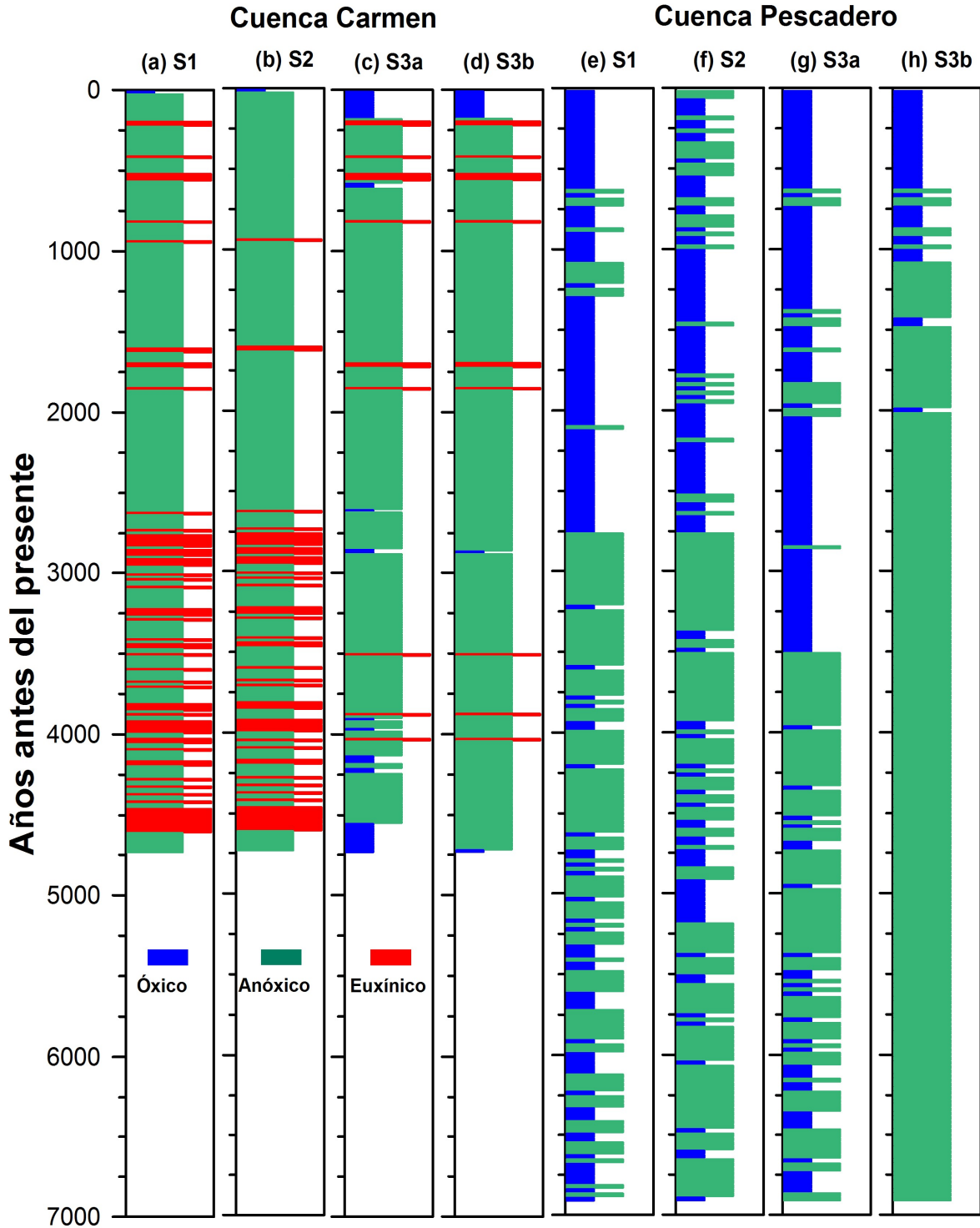


Figura 2.3 Perfiles de las condiciones redox (óxicas, anóxicas o euxínicas) para los registros NH01-22 (CC) y NH01-25 (CP) a lo largo del tiempo y bajo los diferentes esquemas planteados con base en los valores de DOP, Mo y Fe_{HR}/Fe .

Tabla 2.4 Porcentaje de similitud entre los esquemas S1, S2, S3a y S4b, el cual establece, en términos de porcentaje, el número total de veces que los tres esquemas coinciden con el mismo ambiente redox (óxico, anóxico o euxínico).

Porcentaje de similitud (%)				
	S1	S2	S3a	S3b
<i>Cuenca Carmen</i>				
S1	100	--	--	--
S2	95	100	--	--
S3a	73	69	100	--
S3b	78	74	93	100
<i>Cuenca Pescadero</i>				
S1	100	--	--	--
S2	89	100	--	--
S3a	75	64	100	--
S3b	69	59	62	100

Es posible modificar el S3a, ya que el valor de 0.38 fue considerado por Poulton y Canfield (2011) como un valor superior extremo de condiciones de depositación óxica. Por ejemplo, se puede utilizar el valor de 0.22 reportado por Poulton y Canfield (2011) como límite superior para ambientes óxicos y, de esta manera, crear un nuevo esquema S3b, definido por valores de $Fe_{HR}/Fe_T < 0.22$ y > 0.22 como característicos de condiciones óxicas y anóxicas, respectivamente. Sin embargo, los resultados obtenidos con S3b para ambas cuencas continuaron mostrando diferencias importantes con los esquemas S1 y S2 (PS < 78% en todos los casos, Tabla 2.4). Una vez establecidas las posibles condiciones redox de depositación en ambas cuencas (Figura 2.2) y su caracterización a lo largo del tiempo (Figura 2.3), el siguiente objetivo sería tratar de establecer las condiciones bajo las cuales se produjeron los diferentes ambientes redox en las dos cuencas.

2.6.3 Variabilidad de las condiciones redox a lo largo del tiempo

Los dos factores que principalmente pueden influir en el estado redox de nuestras dos cuencas de estudio, son cambios en la circulación de las masas de agua en la región y/o cambios en la productividad primaria de la columna de agua sobreyacente. Ambos factores influyen en la presencia de las ZMOs, cuya formación ha sido relacionada con la circulación lenta de masas de agua (Pride et al. 1999) y con la cantidad de materia orgánica suspendida lábil susceptible de ser oxidada (e.g., Sundquist y Visser, 2003). Como una aproximación para investigar si los cambios en el estado redox de los sedimentos fueron ocasionados por cambios en la circulación o en la productividad, se utilizaron los valores Mo/C_{org} y C_{org} , respectivamente, todos expresados con base en sus respectivas MAR. Cabe mencionar que el análisis se realizó separando los valores de acuerdo a los esquemas S1 y S2. El primer parámetro (Mo/C_{org}) proporciona información relacionada con el grado de restricción de la circulación de las masas de agua (e.g., Algeo y Lyons, 2006; Algeo et al., 2007), mientras que el segundo (C_{org}) será utilizado como un proxy de la paleoproduktividad primaria (e.g., Devol y Hartnett, 2001; Burdige, 2007) en nuestras zonas de estudio. Para el caso específico de la razón Mo/C_{org} , entre mayor es la restricción de la circulación de las masas de agua bentónicas, menor es el valor de esta razón (Algeo y Lyons, 2006). Esta disminución es una consecuencia del agotamiento del Mo disuelto en las masas de aguas estancadas, ya que se produce una rápida incorporación de este elemento a los sedimentos en o justo por debajo de la interface agua-sedimento (Crusius et al., 1996). En contraste, se ha reportado que en cuencas débilmente restringidas (e.g., Saanich Inlet, Cuenca Cariaco; Algeo y Lyons, 2006; Algeo et al., 2007) se acumula más Mo por unidad de C_{org} que en cuencas fuertemente restringidas (e.g. Mar Negro, Framvaren Fjord; Algeo y Lyons, 2006; Algeo et al., 2007), por lo que la razón Mo/C_{org} es mayor. Es decir, bajo condiciones débilmente restringidas el tiempo de contacto entre el agua y el sedimento es menor (i.e., suministro de Mo disuelto constante), por lo que se acumula más Mo por unidad de C_{org} que en cuencas fuertemente restringidas. En este último caso el tiempo de contacto es mayor, pero tanto la renovación de las

masas de agua como el suministro de Mo disuelto son limitados. Es conveniente mencionar que en este trabajo la razón Mo/C_{org} se utilizará como un posible indicador de tiempo de contacto entre sedimentos y masas de agua en nuestras dos cuencas, ambas caracterizadas por presentar un margen abierto (Berelson et al., 2005).

Para el caso de la razón Mo/C_{org} , este parámetro fue calculado a partir de la pendiente ($mx10^4$) obtenida de graficar las MAR de Mo y C_{org} , de acuerdo a lo propuesto por Algeo y Lyons (2006). Los valores de $mx10^4$ obtenidos para las diferentes condiciones redox mostraron que no existen diferencias significativas ($P>0.01$) entre las diferentes zonas redox presentes en CC y CP, independientemente del esquema utilizado (S1 o S2). Tampoco se encontraron diferencias significativas ($P>0.1$) entre las pendientes cuando los datos se separaron en antes y después de los ~ 2.8 ka, momento en el que se identificó un cambio casi sincrónico en las condiciones redox de anóxicas a euxínicas en CC, y de óxicas a anóxicas en CP (Figura 2.3). Estos resultados sugieren que los cambios en los estados redox de nuestras zonas de estudio no fueron consecuencia directa de cambios en la circulación de las masas de agua bentónicas en la región sur del GC. Finalmente, si se comparan los valores de $mx10^4$ para toda la columna sedimentaria de cada cuenca, se encontró que existen diferencias significativas ($P<0.001$) entre CC y CP (3.28 ± 0.68 y 6.99 ± 0.40 , respectivamente), lo que sugiere que de manera general han existido condiciones de mayor restricción en la circulación de las masas de agua bentónicas en CC en relación a CP. Esto puede ser el resultado de las características de posición y forma de CP, ya que tiene un libre intercambio con las masas de agua del Pacífico Tropical Oriental y del GC (Castro et al., 2000). Es interesante observar que las pendientes obtenidas en nuestras dos zonas de estudio son similares a la reportada para la costa de Namibia ($\sim 6\pm 3$), región caracterizada también por la presencia de ZMO e influencia de surgencias costeras intensas (Algeo y Lyons, 2006).

Sin embargo, al comparar los promedios de las MAR de C_{org} agrupados de acuerdo a las condiciones paleoredox, obtuvimos diferencias significativas

($P \leq 0.001$) entre las condiciones anóxicas y euxínicas (para CC) y entre óxicas y anóxicas (en CP). Estos resultados fueron los mismos, independientemente de si se utilizaban los esquemas S1 o S2 y sugieren que las diferentes zonas paleoredox observadas en la Figura 2.3 fueron ocasionadas por cambios en la productividad primaria de las aguas sobreyacentes. Sin embargo, estos cambios fueron más frecuentes antes de los 2.8 ka AP para ambas cuencas.

Se ha sugerido que la productividad primaria entre los 5 y 2.5 ka AP en el GC fue favorecida por el fortalecimiento del giro anticiclónico subtropical del Pacífico Norte, el cual es responsable de adveccionar Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt; baja en oxígeno y rica en nutrientes) a la región sur del GC (Ricaurte-Villota 2013). En la actualidad, la influencia del ASsSt es considerado como un mecanismo de fertilización en la región sur del GC (Aguñiga et al., 2010). Por otra parte, Barron et al. (2004) propusieron con base en un registro paleoceanográfico de alta resolución de la región oriental de la Cuenca de Guaymas (región central del GC) que las condiciones oceanográficas modernas del GC se establecieron durante este periodo (~2.8 ka AP), con una intensificación de los ciclos ENSO (El Niño Southern Oscillation), los cuales son responsables de la intrusión esporádica de aguas tropicales a la región sur del GC (Lavin et al., 2003; Staines-Urias et al., 2015). El aumento en la influencia de agua tropicales como resultado de ciclos ENSO favorecidos, ha sido reportado también para las costas de Perú (Sandweiss et al., 2001), así como por otros autores para la región central y sur de la GC mediante indicadores biogénicos, metales (Fe, Al, Ti) y radiolarios, entre otros (e.g., Barron et al., 2004; Gonzalez-Yajimovich, 2004; Staines-Urias et al., 2009; Pérez-Cruz, 2013). Sin embargo, esta influencia esporádica del ASsSt en nuestra zona de estudio es menor si es comparada con la climatología del GC durante el Holoceno, en donde como resultado de la migración hacia el sur de la ITCZ el GC ha cambiado gradualmente de condiciones tropicales (Holoceno Temprano; ZCIT desplazada hacia el norte) a condiciones áridas (Holoceno Tardío; ZCIT desplazada hacia el sur; González-Yajimovich 2005; Barron et al., 2012; Pérez-Cruz, 2013). Además el MNA era más intenso antes de los 4.2 ka AP por lo que el clima durante este periodo era húmedo (característico de condiciones tropicales) y

desde entonces se ha ido haciendo más seco, esta última condición se ha acentuado los últimos 3.0 ka AP (Gonzalez-Yajimovich et al., 2005).

2.6.4 Relación entre FE_{Fe} y FE_{Mo} en regiones con diferentes condiciones redox

Nuestros resultados sugieren que existe una relación directa entre el FE_{Fe} y FE_{Mo} que depende de las condiciones redox de depositación. Al comparar los promedios de ambas variables para los seis núcleos reportados en este trabajo (Figura 2.4a), obtuvimos una regresión lineal con pendiente positiva ($m=68.7\pm 6.7$) y un coeficiente de correlación de 0.981 ($n=6$, $p>0.001$). Esta tendencia es comparable con la calculada para Saanich Inlet (Figura 2.4b) y para el margen oeste de África (Figura 2.4d; datos obtenidos de Russell y Morford, 2001 y de Morford y Emerson, 1999, respectivamente), las cuales tienen pendientes de 45.4 ± 6.1 y 17.8 ± 2.6 y coeficientes de correlación de 0.991 y 0.989. En el caso de Saanich Inlet, los sedimentos son depositados bajo condiciones sulfídicas del agua de fondo, donde el Mo está enriquecido y además, asociado a los sulfuros de Fe (Russell y Morford, 2001); por otra parte, el margen de África está caracterizado (al igual que la región sur del GC) por presentar una ZMO en donde el Mo está asociado muy probablemente al carbono orgánico (tasas de acumulación de $0.3-0.6 \text{ mol C m}^{-2} \text{ año}^{-1}$; Morford y Emerson, 1999). Sin embargo, se encontraron tendencias negativas en la relación entre ambas variables para las regiones de surgencia costera de Chile ($m=-2.50\pm 0.89$; $R=0.893$; Figura 2.4c) y la región localizada fuera de la costa de Baja California (BC), México ($m=-126\pm 51$; $R=0.866$; Figura 2.4e) utilizando los datos reportados por Böning et al. (2005) y Shimmield y Price (1986), respectivamente. Cabe mencionar que los núcleos de la costa chilena están fuertemente bioturbados (inclusive en los primeros 10 cm de los sedimentos existe la presencia de gusanos y tubos de gusanos; Böning et al., 2005), con concentraciones de OD en el rango $0.7-147 \mu\text{M}$. Por otra parte, en los sedimentos de la región fuera de la costa de BC, las concentraciones de Mo se encuentran asociadas a las de los óxidos de Mn (Shimmield y Price, 1986), lo que representa características de condiciones óxicas de depositación.

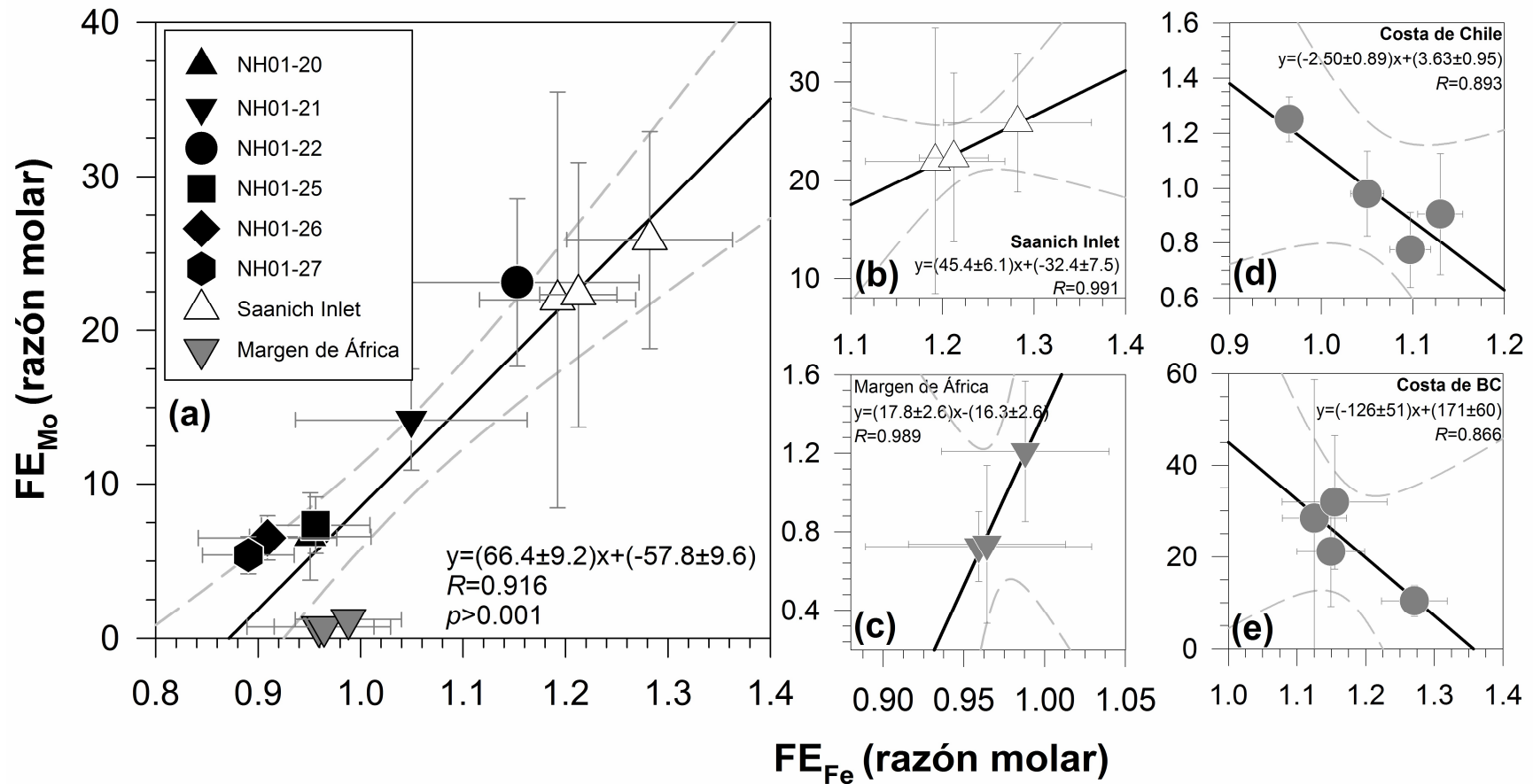


Figura 2.4. Factores de enriquecimiento promedio de Fe (FE_{Fe}) vs. factores de enriquecimiento promedio de Mo (FE_{Mo}) para regiones caracterizadas por presentar sedimentos anóxicos/euxínicos: (a) la región sur del Golfo de California, (b) Saanich Inlet y (c) el margen oeste de África. También se muestran estas mismas relaciones para sedimentos óxicos: (d) región de surgencia de Chile y (e) la región fuera de la costa de Baja California.

Finalmente, estas dos diferentes asociaciones encontradas en sedimentos depositados bajo diferentes condiciones redox (positiva en regiones anóxicas y negativas bajo condiciones óxicas) podrían ser utilizadas para caracterizar de manera general ambientes sedimentarios, en donde bajo condiciones óxicas el Mo se encuentra asociado principalmente a los oxihidróxidos de Mn, mientras que bajo condiciones anóxicas/euxínicas el Mo se encuentra asociado a los sulfuros de Fe/materia orgánica en los sedimentos.

Finalmente, es conveniente mencionar que una característica importante en los sedimentos de la región sur del GC es que los valores de Fe se encuentran muy cercanos al promedio de la corteza terrestre, lo que puede caracterizar de manera general a los sedimentos de CC y CP como ligeramente empobrecidos. Consecuentemente, existe la posibilidad de que la cantidad de Fe reactivo disponible para la formación de sulfuros de hierro esté limitada, factor determinante para la formación de pirita en los sedimentos de CC y CP.

2.7 Conclusiones

- 1) En el presente trabajo se lograron caracterizar las condiciones redox de los sedimentos depositados en la región sur del GC, así como su variabilidad durante los últimos ~7 ky AP. El análisis realizado en este trabajo sugiere que mientras la CC presenta condiciones anóxicas-euxínica, la CP presenta condiciones redox óxicas-anóxicas y, para ambas cuencas, este cambio es sincrónicos a los 2.8 ky AP.
- 2) En base a la congruencia (porcentaje de similitud) entre los resultados obtenidos para los esquemas S1, S2 y S3a podemos establecer que S1 (DOP vs. Mo) y S2 (Mo vs. FeHR/FeT) funcionan mejor que el esquema S3 (DOP vs FeHR/FeT) para establecer campos redox en sedimentos modernos depositados bajo una ZMO, probablemente como resultado de una limitación de Fe reactivo para la formación de pirita.
- 3) Los resultados obtenidos con la razón Mo/Corg sugieren que los cambios en los estados redox de nuestras zonas de estudio, obtenidos del análisis de los

esquemas S1 y S2, no fueron consecuencia directa de cambios en la circulación de las masas de agua bentónicas en la región sur del GC. Sin embargo, al comparar las pendientes de la razón Mo/Corg se sugiere que, de manera general, han existido condiciones de mayor restricción en la circulación de las masas de agua bentónicas en CC en relación a CP. Esto puede deberse a las características de posición y forma de CP respecto a CC.

- 4) Finalmente, se encontró que existen diferencias significativas en las tasas de acumulación de masas de Corg entre las diferentes zonas redox en ambas cuencas, de acuerdo a los resultados obtenidos bajo los esquemas 1 y 2, lo que sugiere que los cambios en las condiciones redox fueron ocasionados por cambios en la productividad primaria de las aguas sobreyacentes.

2.8 Referencias

- Canfield D. E., Raiswell R., Westrich J. T., Reaves C. M., y Berner R. A. (1986). The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* 54, 149-155.
- Aguñiga, S., Sanchez, A., y Silverberg, N. (2010). Temporal variations of C, N, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$ in organic matter collected by a sediment trap at Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, SW Gulf of California. *Continental Shelf Research*, 30(15), 1692–1700. <http://doi.org/10.1016/j.csr.2010.07.005>
- Berner, R.A., y Raiswell, R. (1984). C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* 12, 365-368.
- Berner, R. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, 1–23.
- Berner, R. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 51(2), 359–365.
- Berner, R. A., y Raiswell, R. (1983). Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 855–862.
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.F.W., Pattrick, R.A.D., Garner, C.D., Vaughan, D.J., (1996). Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3631–3642.

- González-Yajimovich, O. E. (2004). Holocene sedimentation in the Southern Gulf of California and its climatic implications. University of the Southern California.
- González-Yajimovich, O., Douglas, R. G., y Gorsline, D. S. (2005). The preserved carbonate record in Holocene sediments of the Alfonso and Pescadero basins, Gulf of California, Mexico. *Proceedings of the Geologists' Association*, 116, 315–330.
- Nameroff, T., Balistreri, L., y Murray, J. (2002). Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1139–1158.
- Algeo, T. J., y Lyons, T. W. (2006). Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21(1). doi:10.1029/2004PA001112
- Algeo, T. J., y Maynard, J. B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3-4), 289–318. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.12.009
- Álvarez-borrego, S., y Lara-Lara, J. R. (1991). The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In *The Gulf and Peninsular Province of the Californias* (pp. 555–567). <http://doi.org/10.1007/978-1-60327-017-5>
- Anbar, A. D., Duan, Y., Lyons, T. W., Arnold, G. L., Kendall, B., Creaser, R. A., Buick, R. (2007). A Whiff of Oxygen Before the Great Oxidation Event? *Science*, 317(28 September), 1903–1906.
- Badan-Dangon, A., Dorman, C. E., Merrifield, M. A., y Winant, C. D. (1991). The lower atmosphere over the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 96(No. C9), 16,877–16,896.
- Barron, J. a., Bukry, D., y Bischoff, J. L. (2004). High resolution paleoceanography of the Guaymas Basin, Gulf of California, during the past 15 000 years. *Marine Micropaleontology*, 50(3-4), 185–207. doi:10.1016/S0377-8398(03)00071-9
- Barron, J. a., y Bukry, D. (2007). Solar forcing of Gulf of California climate during the past 2000 yr suggested by diatoms and silicoflagellates. *Marine Micropaleontology*, 62(2), 115–139. doi:10.1016/j.marmicro.2006.08.003
- Barron, J. a., Metcalfe, S. E., y Addison, J. A. (2012). Response of the North American monsoon to regional changes in ocean surface temperature. *Paleoceanography*, 27(3), n/a–n/a. doi:10.1029/2011PA002235

- Berelson, W. M. (1991). The Flushing of Two Deep-Sea Basins, Southern California Borderland. *Limnology and Oceanography*, 36(6), 1150–1166. doi:10.4319/lo.1991.36.6.1150
- Berelson, W. M., Prokopenko, M., Sansone, F. J., Graham, a. W., McManus, J., y Bernhard, J. M. (2005). Anaerobic diagenesis of silica and carbon in continental margin sediments: Discrete zones of TCO₂ production. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(19), 4611–4629. doi:10.1016/j.gca.2005.05.011.
- Berner, R. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, 1–23.
- Böning, P., Cuypers, S., Grunwald, M., Schnetger, B., y Brumsack, H.-J. (2005). Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 220(1-4), 1–21. doi:10.1016/j.margeo.2005.07.005.
- Bordoni, S., Ciesielski, P. E., Johnson, Ri. H., y McNoldy, B. D. (2004). The low-level circulation of the North American Monsoon as revealed by QuikSCAT. *Geophysical Research Letters*, 31(L10109). doi:10.1029/2004GL020009
- Burdige, D. J. (2007). Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chemical Reviews*, 107(2), 467–485. doi:10.1021/cr050347q.
- Calvert, S. (1966). Accumulation of diatomaceous silica in the sediments of the Gulf of California. *Geological Society of America Bulletin*, 6, 569–596. doi:10.1130/0016-7606(1966)77.
- Calvert, S. E., (1964). Factors affecting the distribution of laminated diatomaceous sediments in the Gulf of California, in Andel, Tj. H. Van and Shor, G. C., eds., *Marine Geology of the Gulf of California: Am. Assoc. Petroleum Geologists Mem. 3*. 311-330.
- Calvert, S., y Karlin, R. (1991). Relationships between sulphur, organic carbon, and iron in the modern sediments of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2483–2490.
- Calvert, S., y Pedersen, T. (1993). Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1-2), 67–88. doi:10.1016/0025-3227(93)90150-T
- Canfield, D., Raiswell, R., y Bottrell, S. (1992). The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science*, 292, 659–683.
- Castro, R., Durazo, R., Mascarenhas, A., y Curtis, A. C. (2000). Variación Estacional De La Temperatura Y Salinidad En La Entrada Del Golfo De California, México. *Ciencias Marinas*, 26(4), 561–583.

- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., y Sage, D. (1996). Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science*, 146, 65–78.
- Dahl, T. W., Ruhl, M., Hammarlund, E. U., Canfield, D. E., Rosing, M. T., y Bjerrum, C. J. (2013). Tracing euxinia by molybdenum concentrations in sediments using handheld X-ray fluorescence spectroscopy (HHXRF). *Chemical Geology*, 360-361, 241–251. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.022
- Dean, W., Piper, D., y Peterson, L. (1999). Molybdenum accumulation in Cariaco basin sediment over the past 24 ky: A record of water-column anoxia and climate. *Geology*, 27(6), 507–510.
- Devol, A. H., y Hartnett, H. E. (2001). Role of the oxygen-deficient zone in transfer of organic carbon to the deep ocean. *Limnology and Oceanography*, 46(7), 1684–1690. doi:10.4319/lo.2001.46.7.1684
- Douglas, M. W., Maddox, R. A., Howard, K., y Reyes, S. (1993). The Mexican Monsoon. *Journal of Climate*, 6, 1665–1677.
- Douglas, R., Gonzalez-Yajimovich, O., Ledesma-Vazquez, J., y Staines-Urias, F. (2007). Climate forcing, primary production and the distribution of Holocene biogenic sediments in the Gulf of California. *Quaternary Science Reviews*, 26(1-2), 115–129. doi:10.1016/j.quascirev.2006.05.003
- Erickson, B., y Helz, G. (2000). Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters:: stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7), 1149–1158
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075–1090.
- Gagnon, C., Mucci, A., y Pelletier, É. (1995). Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(13), 2663–2675. doi:10.1016/0016-7037(95)00163-T
- Helly, J., y Levin, L. (2004). Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on continental margins. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research*, 51, 1159–1168. doi:10.1016/j.dsr.2004.03.009
- Helz, G. R., Bura-Nakic, E., Mikac, N., y Ciglencecki, I. (2011). New model for molybdenum behavior in euxinic waters. *Chemical Geology*, 284(3–4), 323–332. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.03.012>

- Henneke, E., Luther, G. W., De Lange, G. J., y Hoefs, J. (1997). Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), 307–321. doi:10.1016/S0016-7037(96)00355-9
- Herbert, T. D., y Mayer, L. E. (1991). Long climatic time series from sediment physical property measurements. *Journal of Sedimentary Petrology*, 61(7), 1089–1108.
- Huerta-Diaz, M., y Morse, J. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2681–2702.
- Kalnicky, D. J., y Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 83(1-2), 93–122
- Kerste, M., y Smedes, F. (2002). Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 4(1), 109–115. doi:10.1039/b108102k
- Large, R. R., Halpin, J. a., Danyushevsky, L. V., Maslennikov, V. V., Bull, S. W., Long, J. a., Calver, C. R. (2014). Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean–atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 389, 209–220. doi:10.1016/j.epsl.2013.12.020
- Lavín, M. F., y S. G. Marinone. (2003). An overview of the physical oceanography of the Gulf of California. In *Nonlinear Processes in Geophysics Fluid Dynamics* (pp. 173–204).
- Li, Y.H., y Schoonmaker, J.E., 2003. Chemical Composition and Mineralogy of marine sediments in: Holland, H. D., Turekian, K. K. (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and sedimentary Rocks*, 1st edn. Treatise on *Geochemistry*, vol.7. Academic Press, Oxford, pp. 1–35
- Lyons, T. W., y Severmann, S. (2006). A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(23), 5698–5722. doi:10.1016/j.gca.2006.08.021
- Lyons, T. W., Werne, J. P., Hollander, D. J., y Murray, R. (2003). Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 195(1-4), 131–157. doi:10.1016/S0009-2541(02)00392-3
- Mejía-Piña, K. G., Huerta-Diaz, M. A., y González-Yajimovich, O. (2016). Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples. *Talanta*, 161, 359–367. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.066>

- Middelburg, J. J. (1991). Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(3), 815–828. doi:10.1016/0016-7037(91)90344-5
- Morford, J. L., y Emerson, S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11-12), 1735–1750. doi:10.1016/S0016-7037(99)00126-X
- Nava-López, C. (2002). Biogeoquímica de metales traza en sedimentos frente a la costa noroccidental de Baja California, México, Universidad Autónoma de Baja California.
- Paulmier, a., y Ruiz-Pino, D. (2009). Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean. *Progress in Oceanography*, 80(3-4), 113–128. doi:10.1016/j.pocean.2008.08.001
- Pérez-Cruz, L. (2013). Hydrological changes and paleoproductivity in the Gulf of California during middle and late Holocene and their relationship with ITCZ and North American Monsoon variability. *Quaternary Research*, 79(2), 138–151. doi:10.1016/j.yqres.2012.11.007
- Poulton, S. W., y Canfeld, D. E. (2011). Ferruginous conditions: A dominant feature of the ocean through Earth's history. *Elements*, 7(2), 107–112. doi:10.2113/gselements.7.2.107
- Pride, C., Thunell, R., y Sigman, D. (1999). Nitrogen isotopic variations in the Gulf of California since the last deglaciation: Response to global climate change, 14(3), 397–409. [http:// doi/10.1029/1999PA900004/full](http://doi/10.1029/1999PA900004/full)
- Prokopenko, M. G., Hammond, D. E., Berelson, W. M., Bernhard, J. M., Stott, L., y Douglas, R. (2006). Nitrogen cycling in the sediments of Santa Barbara basin and Eastern Subtropical North Pacific: Nitrogen isotopes, diagenesis and possible chemosymbiosis between two lithotrophs (Thioploca and Anammox) - “riding on a glider.” *Earth and Planetary Science Letters*, 242(1-2), 186–204. doi:10.1016/j.epsl.2005.11.044
- Raiswell, R., y Berner, R. (1985). Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285, 710–724.
- Raiswell, R., y Canfield, D. E. (1998). Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *American Journal of Science*, 298(3), 219–245. doi:10.2475/ajs.298.3.219
- Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R. A., y Anderson, T. F. (1988). Degree of Pyritization of Iron as a Paleoenvironmental Indicator of Bottom-Water Oxygenation. *Journal of Sedimentary Research*, 58(5), 812–819.

- Ricaurte-Villota, C. (2013). Cambios en precipitación pluvial y sus efectos sobre la vegetación terrestre y la productividad marina del sur de Baja California, durante los últimos 5 Ka. Universidad Autónoma de Baja California.
- Roden, G. I. (1964). Oceanographic aspects of Gulf of California. *Marine Geology of the Gulf of California*. doi:10.1016/0011-7471(65)90692-3
- Russell, A. D., y Morford, J. L. (2001). The behavior of redox-sensitive metals across a laminated- massive-laminated transition in Saanich Inlet, British Columbia. *Marine Geology*, 174(1-4), 341–354. doi:10.1016/S0025-3227(00)00159-6
- Sandweiss, D.H., Maasch, K.A., Burger, R.L., Richardson, J.B., III, Rollins, H.B., Clement, A., (2001). Variation in Holocene El Niño frequencies: Climate records and cultural consequences in ancient Peru. *Geology*, 29, 603- 606.
- Sansone, F. J., Graham, A. W., y Berelson, W. M. (2004). Methane along the western Mexican margin. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2242–2255. doi:10.4319/lo.2004.49.6.2242
- Scott, C., y Lyons, T. W. (2012). Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology*, 324-325, 19–27. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.05.012
- Shimmield, G. B., y Price, N. B. (1986). The behavior of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis-offshre Baja California. *Marine Chemistry*, 19, 261–280.
- Staines-Urías, F., Douglas, R. G., y Gorsline, D. S. (2009). Oceanographic variability in the southern Gulf of California over the past 400years: Evidence from faunal and isotopic records from planktic foraminifera. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 284(3–4), 337–354. <http://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.10.016>
- Staines-Urías, F., González-Yajimovich, O., y Beaufort, L. (2015). Reconstruction of past climate variability and ENSO-like fluctuations in the southern Gulf of California (Alfonso Basin) since the last glacial maximum. *Quaternary Research (United States)*, 83(3), 488–501. <http://doi.org/10.1016/j.yqres.2015.03.007>
- Sundquist, E. T., y Visser, K. (2003). The geologic history of the carbon cycle. In *Treatise on Geochemistry* (Vol. 8, p. 425). <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/08133-0>
- Thunell, R., y Pride, C. (1996). Plankton response to physical forcing in the Gulf of California. *Journal of Plankton Research*, 18(11), 2017–2026.

- Townsend-Small, A., Prokopenko, M. G., y Berelson, W. M. (2014). Nitrous oxide cycling in the water column and sediments of the oxygen minimum zone, eastern subtropical North Pacific, Southern California, and Northern Mexico (23oN-34oN). *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 119, 3158–3170. doi:10.1002/2013JC009580.Received
- Tribovillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T., y Baudin, F. (2004). Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology*, 213(4), 385–401. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.08.011

3.0 VARIABILIDAD DE LA ZONA DE MÍNIMO OXÍGENO DURANTE EL HOLOCENO EN LA REGIÓN SUR DEL GOLFO DE CALIFORNIA

3.1 Introducción

En el océano mundial, las concentraciones de oxígeno disuelto varían espacial y temporalmente, con cambios a gran escala que pueden ocurrir de manera relativamente rápida y en escalas de tiempo que van desde milenarias (e.g., Hendy y Pedersen, 2006; Gardner y Hemphill-Haley, 1986) hasta estacionales (e.g., van Geen et al. 1996, Pride et al. 1999). En contraste, la concentración de oxígeno en la atmósfera presenta una distribución espacial homogénea y relativamente constante sobre largos periodos. La oxidación de la materia orgánica y la advección lenta de masas de agua pobres en oxígeno disuelto (OD) son los procesos principales que controlan la concentración de este gas en la columna de agua, promoviendo la anoxia y, consecuentemente, la formación de las zonas de mínimo oxígeno (ZMO). Estas zonas fueron definidas por Paulmier y Ruiz-Pino (2009) como aquellas que comprenden concentraciones de OD entre 1 y <20 μM . Los procesos antes mencionados influyen de manera importante en los límites de las ZMOs y, por ende, pueden contribuir a su intensificación (e.g., engrosamiento vertical).

De manera general, el área de piso oceánico cubierto por las ZMOs del océano mundial corresponde a 1,148,000 km^2 (Helly y Levin, 2004), de los cuales el 31% pertenece al margen oriental del Océano Pacífico. Esta región se encuentra influenciada por vientos que favorecen el transporte de Eckman y surgencias costeras asociadas. Estos procesos, combinados con sus patrones de circulación oceánica, dan como resultado una ZMO notable por su tamaño y grado de hipoxia que muestra variaciones latitudinales significativas de profundidad, grosor e intensidad (Kamykowski y Zentara, 1990). En el Golfo de California (GC) la ZMO que intercepta a los depósitos sedimentarios inhibe la bioturbación y propicia la excelente preservación de los sedimentos (Thunell et al., 1993; Schummelmann y Lange, 1996). Adicionalmente, en el GC se presenta una

climatología tipo monzón, lo que da lugar a la formación de sedimentos laminados y, por ende, potenciándolo como una región excelente para estudiar la química redox de los sedimentos y tratar de reconstruir las condiciones paleoambientales en las concentraciones de OD en el agua profunda. Este objetivo puede lograrse mediante el análisis de metales traza sensibles a cambios en las condiciones redox (e.g., Mo) que son secuestrados en los sedimentos en respuesta a la presencia de condiciones anóxicas sulfídicas. En la interface agua-sedimento y bajo condiciones óxicas, el Mo es adsorbido principalmente por los oxihidróxidos de Mn (Crusius et al., 1996). Sin embargo, si hay sulfuro disuelto disponible en el medio, los átomos de S sustituyen progresivamente a los átomos de oxígeno en el molibdato (MoO_4^{2-}) para formar el tetratiomolibdato ($\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$), el cual es altamente reactivo (Erickson y Helz, 2000). Los procesos de remoción y el destino final del $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{S}_4^{2-}$ bajo estas condiciones (anóxicas y/o sulfídicas) sigue siendo tema de discusión, aunque algunos autores han argumentado que el Mo es secuestrado por la pirita y/o la materia orgánica (Huerta-Diaz y Morse, 1992, Helz et al., 1996; Tribovillard et al., 2004). Debido a lo anterior, el Mo es considerado como un trazador o proxy de las condiciones redox en los sedimentos, puesto que se enriquece fuertemente únicamente por procesos autigénicos desencadenados por la anoxia (Helz y Adelson, 2013).

En este trabajo se plantea como objetivo principal reconstruir los cambios de la ZMO sobre la pendiente oriental de las cuencas Pescadero (CP) y Carmen (CC; Figura 3.1), así como identificar la posible presencia de ciclos y discernir si responden a cambios en la productividad primaria, la cual a su vez responde al factor principal de variabilidad climática en la región sur del GC, que es el Monzón de Norte América.

3.2 Área de estudio

El Golfo de California (GC; Figura 3.1) es un mar marginal con aproximadamente 1100 km de longitud y 180 km de ancho en su boca (Argote et al., 1995). Presenta una climatología tipo monzón (conocido como el Monzón de

Norte América; NAM), caracterizada por un revertimiento en el patrón estacional de los vientos (Mitchell et al., 2002; Douglas et al., 1993; Bordoni et al., 2004) como resultado de la interacción estacional de la circulación atmosférica entre los trópicos y las latitudes medias (e.g., el desplazamiento de la Zona de Convergencia Intertropical, ZCIT; Barron et al., 2012; Pérez-Cruz, 2013). Es así como el NAM comprende dos fases: (1) la de invierno (fría y seca) durante los meses de Noviembre a Marzo, y (2) la de verano (cálida y húmeda) durante los meses de Julio a Septiembre.

Durante la fase de invierno el centro de alta presión del Pacífico Oriental y la ITZC se retraen ecuatorialmente, por lo que los vientos provenientes del flujo anticiclónico de este centro de alta presión soplan en dirección noroeste sobre el eje longitudinal del GC. Estos vientos dan como resultado surgencias costeras que favorecen una mayor producción de fitoplancton y, por ende, la sedimentación de material biogénico sobre el margen oriental del golfo (Badan-Dangon *et al.*, 1991; Lavin y Marinone, 2003). Por otro lado, durante la temporada de verano el centro de alta presión del Pacífico Oriental y la ZCIT migran hacia su posición más norteña, por lo que los vientos que soplan a través del GC provienen del suroeste (Bordoni *et al.*, 2004). Estos vientos transportan calor y humedad atmosférica, provocando un aumento en la precipitación pluvial y, consecuentemente, en la sedimentación de material terrígeno. Este mecanismo provee ~60% de la precipitación media anual del centro y norte de México y es la fuente predominante de lluvias monzónicas sobre la vertiente occidental de la Sierra Madre Occidental (Mitchell et al, 2002; Bordoni y Stevens, 2006). Un aspecto importante de la climatología moderna del MNA es la existencia de un fuerte contraste térmico cerca de la desembocadura del GC, con una temperatura superficial del mar de 22-24 °C a lo largo de la costa del Pacífico de Baja California, y temperaturas mucho más cálidas (28-30 °C) a lo largo de la costa continental de México. Este contraste facilita la formación de masas de aire cargadas de humedad que se desplazan hacia el norte sobre las aguas cálidas del GC (Bordoni y Stevens, 2006) hasta la región de baja presión del centro de Arizona. Finalmente, como resultado de la depositación alternada entre material biogénico y terrígeno como

consecuencia de las fases de invierno y verano del MNA, respectivamente, el margen sureste del GC se caracteriza por la presencia de sedimentos laminados. Sin embargo, es importante mencionar que aunque los sedimentos biogénicos son depositados principalmente en primavera (producto de los florecimientos de plancton), durante el resto del año existe suministro de material terrígeno, el cual varía dependiendo de la temporada (Byrne et al., 1957; Gonzalez-Yajimovich et al., 2005).

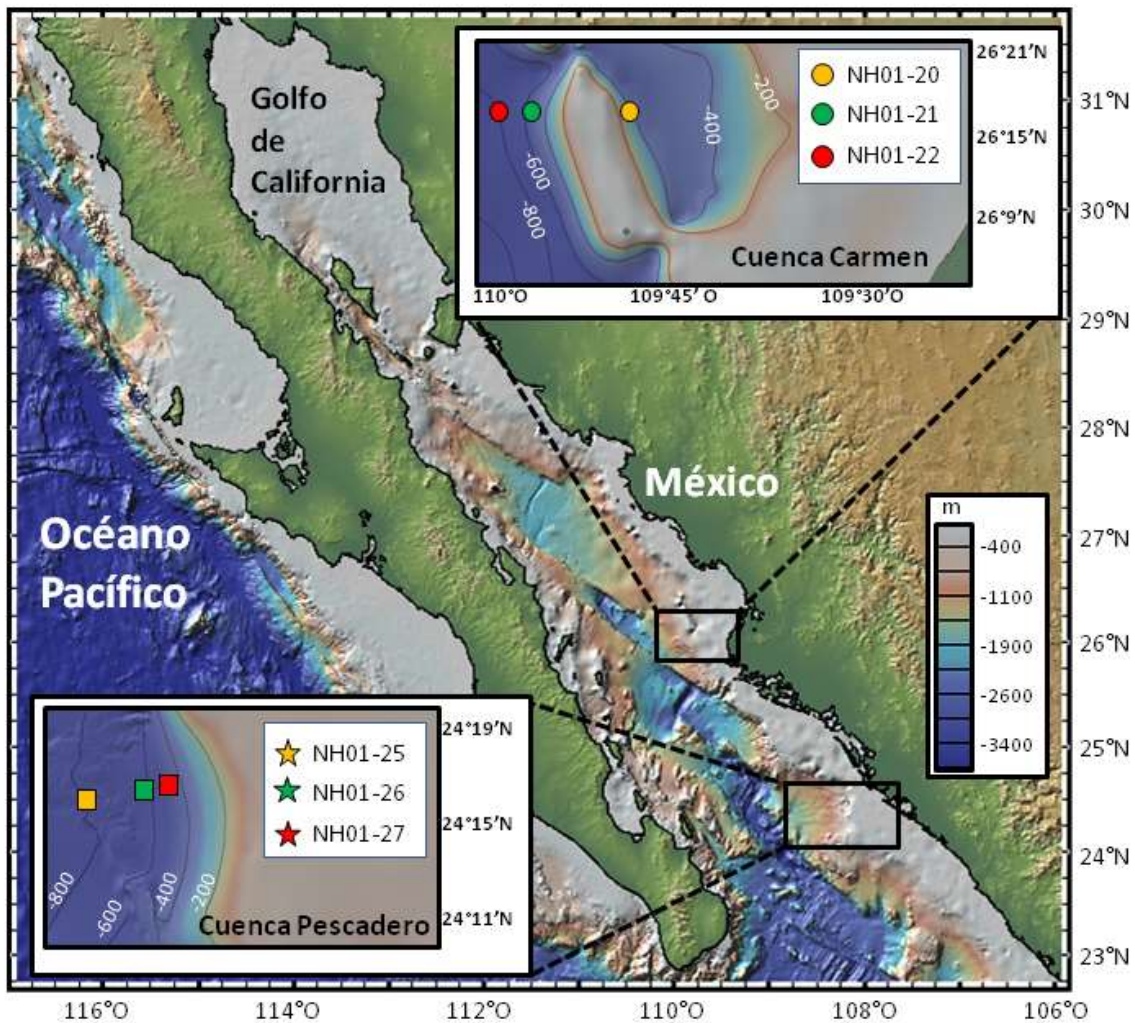


Figura 3.1 Mapa de localización de las estaciones donde fueron colectados los diferentes núcleos sedimentarios utilizados en este trabajo (<http://www.geomapapp.org>).

Los sedimentos laminados dentro del GC están confinados a un área en donde el fondo es interceptado por la ZMO. En la región sureste del GC la ZMO se intensifica y se extiende en un rango de profundidad que va de los 300 a los 1200 m (Calvert, 1966), con valores altos cerca de la superficie que disminuyen rápidamente a valores mínimos por debajo de los ~200 m. A profundidades entre los 400-1100 m, la concentración de OD $<0.3 \text{ mL L}^{-1}$, siendo algunas veces tan baja que no es detectable (Calvert, 1964; Roden, 1964; Álvarez Borrego y Lara-Lara, 1991). Dentro de esta región se encuentran localizadas las cuencas Pescadero ($24^{\circ} 15' \text{ N}$ y $109^{\circ} 00' \text{ O}$) y Carmen ($26^{\circ} 8' \text{ N}$ y $110^{\circ} 28' \text{ O}$) (Figura 3.1, Tabla 3.1).

La Cuenca Pescadero (Figura. 3.1) presenta una profundidad máxima de ~3,380 m, con forma alargada de 200 km de ancho. Estas características de posición y forma le permiten tener un libre intercambio entre las aguas de Pacífico Tropical Oriental y las del GC (Castro et al., 2000), por lo que las variaciones estacionales y las condiciones climáticas de escala mayor del Pacífico Subtropical se registran en los sedimentos (González-Yajimovich, 2004). Adicionalmente, debido a que la CP se encuentra ubicada cerca de la bifurcación de la Corriente del Golfo de California y el Océano Pacífico, funciona como un registro sedimentario del monzón el cual es impulsado por variaciones estacionales en el GC (Douglas *et al.*, 2007). Por su parte, la Cuenca Carmen (Figura 3.1) es una cuenca semi-cerrada con forma alargada de ~150 km de largo y una profundidad máxima de ~2,800 m en donde, al igual que en la CP, se encuentran sedimentos laminados y el aporte de material terrígeno se asocia a flujos fluviales (Thunell et al., 1993).

3.3 Metodología

3.3.1 Recolección de las muestras

De Noviembre a Diciembre del 2001 fueron recolectados 12 núcleos sedimentarios (seis de tipo múltiple y seis de gravedad) durante el crucero oceanográfico CALMEX NH-01, para conformar un total de seis registros

compuestos. Los núcleos estuvieron ubicados sobre el margen oriental del Golfo de California (GC), específicamente en las CC y CP. Los núcleos de tipo múltiple tienen longitudes de entre 21-44 cm, mientras que los de gravedad están en el rango de 250 y 397 cm.

Las localidades de muestreo en ambas cuencas fueron seleccionadas de tal modo que coincidieran con los límites superior e inferior de la ZMO, así como uno más en la región central (Figura 3.1). Estas localidades se encuentran en un rango entre los 400-800 m de profundidad y presentan concentraciones de oxígeno disuelto en el agua de fondo de <0.1 a $1 \mu\text{M}$ (Berelson et al., 2005; Tabla 3.1). El muestreo fue diseñado para tener herramientas que permitieran discernir oscilaciones o tendencias a largo plazo del espesor de la ZMO. Una vez recolectados, los núcleos fueron segmentados en intervalos máximos de 1.5 m, obteniéndose su densidad y porosidad por medio de un evaluador de porosidad por atenuación de rayos gamma (GRAPE) marca GEOTEK modelo MSCL 6.0, localizado en la Universidad Estatal de Oregón (OSU), en Corvallis. Posteriormente, los núcleos fueron segmentados sobre placas de acrílico de 30 cm de largo y radiografiadas utilizando un equipo Penetrex Industrial X-Ray Unit, en el Laboratorio de Sedimentología de la Universidad del Sur de California (USC). Para demostrar la presencia/ausencia de laminaciones y su grado de definición se realizó una transformación digital de las imágenes a escala de grises, utilizando el software ImageJ 1.49i. Finalmente, los núcleos fueron sub-muestreados a intervalos de 1 cm con el objetivo de obtener registros sedimentarios de alta resolución. Cada muestra fue secada en un liofilizador Virtis-GENESIS 25ES en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) y macerada en un mortero de ágata para su posterior determinación de pirita sedimentaria, metales totales y carbono inorgánico y total.

El fechado del núcleo sedimentario NH01-26 (MC1 y GC1) para la CP (Gonzalez-Yajimovich et al., 2005) se logró mediante una combinación de técnicas: perfil de exceso de ^{210}Pb analizado en el Laboratorio de Geoquímica de la USC, dos fechados de radiocarbono (^{14}C) a los 230 y 408 cm, y conteo de varvas como resultado de un análisis de escala de grises de placas de rayos-X.

Para el caso específico de los núcleos NH01-25 y NH01-27, se llevó a cabo una correlación de componentes con el núcleo NH01-26 para construir sus modelos de edades. Respecto a la CC, el núcleo NH01-21 (GC1) tiene un modelo de edades construido por Barron y Burky (2007) mediante ^{14}C , por lo que los componentes de este registro fueron correlacionados con los núcleos NH01-20 y NH01-22 para obtener sus cronologías.

3.3.2 Metales totales

La determinación de elementos totales (Fe, Ti, Al, Mo) se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia por rayos X (XRF), con un analizador manual DELTA modelo Premium-XRF en modo geoquímico. Cada una de las muestras fue expuesta (por triplicado) a los rayos-X por un tiempo de 30 s, con un grosor aproximado de la muestra dentro del contenedor ≥ 0.5 cm y en un contenedor plástico Chemplex[®] con su parte basal cubierta por una película plástica Mylar[®] (6.3 cm de diámetro, 3.6 μm de grosor constante). La calibración del XRF (Mejía-Piña et al., 2016) se llevó a cabo con un total de 33 estándares (certificados e internos) y curvas de calibración calculadas con el modelo de regresión de Pearson, con ajuste al origen.

La concentración total de los metales traza se normalizó con Al (Calvert y Pedersen, 1993), cuyo uso como elemento normalizador permite también calcular los factores de enriquecimiento de los metales traza (FE_{Me}) utilizando la ecuación:

$$\text{FE}_{\text{Me}} = \frac{(\text{Me}/\text{Al})_{\text{muestra}}}{(\text{Me}/\text{Al})_{\text{referencia}}}, \quad (1)$$

en donde $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{muestra}}$ es la razón de la concentración del metal (Me) en relación a la concentración de Al en la muestra, mientras que $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{referencia}}$ representa la misma razón, pero utilizando los valores de fondo de la corteza terrestre (Li y Schoonmaker, 2005).

3.3.3 Carbono inorgánico y total

Las concentraciones de carbono inorgánico (C_i) y total (C_t) en los sedimentos se determinaron con un analizador de carbono UIC, Inc. modelo CM150, compuesto por un coulómetro de CO_2 equipado con módulos de combustión y acidificación. El C_t se determinó introduciendo ~20 mg de la muestra al módulo de combustión a una temperatura de 930 °C y en un ambiente rico en oxígeno. Para el caso del C_i se pesaron ~25 mg que fueron tratados en el módulo de acidificación, añadiendo 5 mL de $HClO_4$ 2 N para obtener $CO_{2(g)}$. El $CO_{2(g)}$ generado en ambos módulos es acarreado y cuantificado en la celda electroquímica del coulómetro. El carbono orgánico (C_{org}) se determina restando al C_t el C_i . Aunque el coulómetro de CO_2 no requiere ser calibrado, se utilizó un estándar de $CaCO_3$ en polvo Mallinckrodt-4072 con el que se obtuvo un porcentaje de recuperación promedio de $102 \pm 0.32\%$ y una desviación estándar relativa de 0.34%.

3.3.4 Análisis espectral

El análisis espectral de las tasas de acumulación de masas (MAR) para cada uno de los componentes obtenidos de los registros sedimentarios, se realizó mediante el análisis de la transformada continua de wavelet (TCW, Torrence y Compo, 1998). Esta técnica nos permite identificar comportamientos predecibles en los registros, tales como tendencias y periodicidades (ciclos). La principal ventaja de este método sobre otros métodos matemáticos que analizan periodicidades en el dominio de las frecuencias (e.g., análisis de Fourier), es que la TCW no supone que los procesos subyacentes a estas periodicidades son estacionarios a lo largo del tiempo, permitiendo analizar oscilaciones intermitentes implícitas en una serie de tiempo (Torrence y Compo, 1998). Adicional a la TCW, se utilizó la transformada cruzada de wavelet (TXW), con el objetivo de examinar si las periodicidades de dos series diferentes (las cuales cabe esperar que estén vinculadas de alguna manera) tienen una relación de fase constante, sugiriendo “causalidad” entre ambas (Torrence y Compo, 1998).

Tabla 3.1 Localización de los sitios de recolecta, profundidad del agua y longitud de los núcleos múltiples (MC) y de gravedad (GC). Las concentraciones de oxígeno disuelto en el fondo fueron tomadas de Berelson et al. (2005).

Núcleo	Fecha de recolección	Latitud norte	Longitud oeste	Profundidad del agua (m)	Longitud del núcleo (cm)	Longitud del registro (cm)	O ₂ (µM)
<i>Cuenca Carmen</i>							
NH01-20 MC1	11/29/2001	26°17'93"	109°43'67"	409	34	325	<0.1
NH01-20 GC2	11/29/2001	26°17'87"	109°55'30"	420	316		<0.1
NH01-21 MC1	11/29/2001	26°17'92"	109°55'30"	575	42	396	<0.1
NH01-21 GC2	11/29/2001	26°18'03"	109°55'23"	575	390		<0.1
NH01-22 MC1	11/30/2001	26°17'72"	110°04'25"	800	21	306	1
NH01-22 GC3	11/30/2001	26°18'08"	110°03'92"	790	297		1
<i>Cuenca Pescadero</i>							
NH01-25 MC1	12/01/2001	24°17'06"	108°14'69"	800	23.5	259	<0.1
NH01-25 GC2	12/01/2001	24°16'93"	108°14'91"	800	250		<0.1
NH01-26 MC1	12/01/2001	24°16'42"	108°11'40.2"	600	27	392	<0.1
NH01-26 GC1	12/01/2001	24°16'40.2"	108°11'43.8"	600	381		<0.1
NH01-27 MC1	12/02/2001	24°16'71"	108°10'70"	506	43	409	0.2
NH01-27 GC2	12/02/2001	24°16'71"	108°10'54"	510	399		0.2

Para el análisis de la TCW en los registros sedimentarios se aplicaron tres bandas (0-3200, 400-1800 y 0-400 años) filtradas a las series de tiempo con la finalidad de identificar señales de menor frecuencia (centenarias). Los resultados obtenidos ($P > 95\%$) fueron convertidos a años calendario con base en el modelo de edades, permitiéndonos determinar los ciclos centenarios y milenarios que dominan la variabilidad del GC.

3.4 Resultados y discusiones

3.4.1 Modelo de edades y tasas de sedimentación

El fechado de los núcleos de la Cuenca Pescadero (CP) NH01 MC1-26 y GC1-26 (0-380 mm) construido por Gonzalez-Yajimovich (2004) mostró, para la sección superior, una tasa de sedimentación promedio de $0.83 \pm 0.007 \text{ mm año}^{-1}$ (rango de $0.76\text{-}0.94 \text{ mm año}^{-1}$), obtenido mediante conteo de varvas. Sin embargo, respecto a la sección inferior del núcleo GC1-26 (380 a 4010 mm) el conteo de varvas mostró una mayor variabilidad (rango entre los 0.26 y 2.94 mm año^{-1}), aunque la tasa de sedimentación es muy similar a la de la sección superior ($0.80 \pm 0.011 \text{ mm año}^{-1}$). Adicionalmente al conteo de varvas, se obtuvieron fechas calibradas de radiocarbono (^{14}C), mediante las cuales se estimó una tasa de sedimentación promedio de 0.41 mm año^{-1} ($26.6 \text{ años cm}^{-1}$), consistentes con las obtenidas por otros autores (e.g., Baba et al., 1991). Respecto a la Cuenca Carmen (CC), Barron y Bukry (2007) fecharon el registro NH01 GC1-21 mediante ^{14}C , obteniendo una tasa de sedimentación promedio de 0.63 mm año^{-1} ($15.7 \text{ años cm}^{-1}$), la cual es consistente con otros modelos de edades correspondientes a la región central del GC (e.g., Murray et al., 1982). Es importante mencionar que el bajo contenido de carbonatos en los núcleos sedimentarios limita la obtención de fechas de radiocarbono adicionales, restringiendo su precisión.

Para obtener el modelo de edades de todos los núcleos utilizados en este trabajo, se llevó a cabo una correlación de componentes (MAR de carbono total y ópalo biogénico) del núcleo NH01-26 con los núcleos NH01-25 y NH01-27 para CP, mientras que para CC el núcleo NH01-21 (GC1) fue correlacionado con los núcleos NH01-20 y NH01-22. Estas correlaciones dieron como resultado tasas de

sedimentación de 0.65 mm año^{-1} para los núcleos NH01-20 y NH01-22 colectado en CC, y de 0.39 y 0.36 mm año^{-1} para los núcleos NH01-25 y 26, respectivamente, recolectado en la Cuenca Pescadero. Estas tasas de sedimentación indican que los núcleos NH01-20 y 22 representan los últimos ~ 5.0 y 4.7 ka AP , respectivamente, en CC, mientras que los núcleos NH01-25 y 27 representan aproximadamente los últimos 6.9 , y 11.4 ka AP , respectivamente, en la CP.

3.4.2 Variabilidad vertical de la influencia de la ZMO sobre los registros sedimentarios

El Mo sedimentario ha sido ampliamente utilizado como un proxy potencial de las condiciones redox bentónicas, debido a que generalmente se encuentra fuertemente enriquecido en facies marinas ricas en materia orgánica depositadas bajo condiciones pobres de oxígeno disuelto (Algeo y Lyons, 2006). Debido a que el Mo es el único proxy de las condiciones redox analizado en los seis núcleos sedimentarios, se utilizó para caracterizar la variabilidad de la influencia de la ZMO presente en la región sur del GC durante el Holoceno. Para lograrlo, se utilizaron los límites en las concentraciones de Mo recomendados por Scott y Lyons (2012) para definir tres diferentes campos redox: (1) óxico, con valores de $\text{Mo} < 0.1 \mu\text{mol g}^{-1}$; (2) anóxico, con valores de $0.1 < \text{Mo} < 0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$; y (3) euxínico, con valores de $\text{Mo} > 0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$.

De manera general, las concentraciones de Mo (Tabla 3.2; Figura 3.2a) en los sedimentos de la Cuenca Carmen (CC), aumentan conforme se incrementa la profundidad (z) en la columna de agua, con valores de 0.083 ± 0.027 (NH01-20, $z=420 \text{ m}$), 0.156 ± 0.027 (NH01-21, $z=575 \text{ m}$) y 0.219 ± 0.050 (NH01-22, $z=790 \text{ m}$). Para la Cuenca Pescadero (CP; Tabla 3.2; Figura 3.2b) los valores más altos se encuentran en el núcleo intermedio NH01-26 ($0.105 \pm 0.019 \mu\text{mol g}^{-1}$; $z=600 \text{ m}$) cuyo valor no es significativamente diferente al del núcleo profundo NH01-25 ($0.100 \pm 0.025 \mu\text{mol g}^{-1}$; $z=800 \text{ m}$). Adicionalmente, los núcleos someros de cada una de las dos cuencas presentaron valores muy similares (0.083 ± 0.027 y $0.082 \pm 0.016 \mu\text{mol g}^{-1}$, para NH01-20 y NH01-27, respectivamente). Para ambas cuencas, los promedio generales de Mo (0.151 ± 0.064 y $0.095 \pm 0.022 \mu\text{mol g}^{-1}$ para

CC y CP, respectivamente) son menores a los reportados en cuencas anóxicas permanentes como la Cuenca de Cariaco ($0.87 \pm 0.61 \mu\text{mol g}^{-1}$; Lyons et al., 2003) y el Mar Negro ($0.447 \mu\text{mol g}^{-1}$; Algeo y Lyons, 2006), así como de cuencas euxínicas intermitentes como Saanich Inlet (British Columbia), con un valor de $0.22 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Algeo y Lyons, 2006). Sin embargo, los valores de nuestra área de estudio son similares a los de la zona costera del Pacífico nororiental tropical ($0.083\text{-}0.125 \mu\text{mol g}^{-1}$; Nameroff et al., 2002) y a los reportados por Böning et al. (2005) para sedimentos depositados dentro de la ZMO frente a las costas de Chile (36°S), con un valor promedio de $0.0801 \pm 0.010 \mu\text{mol g}^{-1}$, sedimentos depositados bajo condiciones subóxicas.

Las concentraciones de Mo sedimentario en CC aumentaron conforme se incrementó la profundidad. Este gradiente se aprecia en la Figura 3.2a, en donde además se observa su variabilidad vertical a lo largo de los últimos ~ 5 ka AP. Considerando al Mo como el único trazador de las condiciones redox en los sedimentos, podemos sugerir que la influencia de la ZMO en CC ha tenido una tendencia general a la disminución desde hace ~ 5 ka AP hasta el presente (año 2001). Sin embargo, nuestros resultados mostraron una serie de pulsos a los ~ 4.6 , 4.1 , 3.4 , 2.8 , 2.1 , 1.6 , 0.7 ka AP, en donde posiblemente el núcleo de la ZMO pudo haber influenciado sedimentos de profundidades mayores, es decir, el límite inferior de la ZMO podría haber estado a una profundidad >800 m. Es importante mencionar que, como se verá a detalle más adelante, cuatro (~ 0.7 , 1.6 , 2.8 , 4.1 ka AP) de los siete pulsos registrados en los sedimentos coinciden con eventos de enfriamiento que se repiten $\sim 1500 \pm 500$ años reportados para el Holoceno por Bond et al. (1997), los cuales son el resultado de una insolación reducida que se refleja en el GC como un aumento en la productividad primaria superficial.

Para el caso del límite superior en CC (núcleo NH01-20), no se registró ningún cambio importante en las concentraciones de Mo (promedio de $0.083 \pm 0.027 \mu\text{mol g}^{-1}$). De hecho, el 85% de las muestras ($n=277$) presenta concentraciones de Mo $< 0.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ características de condiciones óxicas; el 15% restante ($n=48$) presenta características anóxicas ($0.1 < \text{Mo} < 0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$). En CP esta tendencia y variabilidad general en las concentraciones de Mo no fue observada (Figura 3.2b). De hecho, las concentraciones de Mo son 1.6 veces

mayores en CC que en CP, con esta última mostrando concentraciones de Mo $>0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$ nulas, lo que implica que nunca estuvieron presentes condiciones euxínicas, al menos durante los últimos ~ 7.0 ka AP. La razón principal por la cual podría existir esta diferencia en las condiciones redox de depositación entre cuencas puede estar relacionada con que a diferencia de la CC, las características de posición y forma de la CP le permiten tener un libre intercambio con las masas de agua del Pacífico Tropical Oriental (Castro et al., 2000). Es posible entonces que las concentraciones de OD en el fondo varíen temporalmente como resultado de procesos de recambio de sus aguas ("flushing"; e.g., Berelson, 1991) más intenso que en la CC.

Por otra parte, los factores de enriquecimiento de Mo (FE_{Mo} ; Tabla 3.2) en CC presentaron valores promedio de 6.7 ± 2.9 (3.5-21.4; NH01-20), 14.1 ± 3.2 (6.5-29.3; NH01-21) y 23.1 ± 5.5 (11-57.5; NH01-22). Para CP los FE_{Mo} promedio fueron de 5.4 ± 1.2 (3.2-13.6; NH01-27), 6.5 ± 1.4 (2.8-19.2; NH01-26) y 7.3 ± 1.8 (4.6-19.0; NH01-25). Al igual que los valores de Mo, los FE_{Mo} promedio aumentan conforme se incrementa la profundidad y, de manera general, la CC fue la que presentó los mayores valores de FE_{Mo} , con un promedio general de 14.4 ± 7.6 , lo que representa 1.6 veces el valor de la otra cuenca. Por otra parte, los valores de FE_{Mo} de este trabajo (14.4 ± 7.6 y 6.3 ± 1.7 para CC y CP, respectivamente) están por debajo de cuencas euxínicas como Cariaco (69 ± 47 ; Lyons et al., 2003) y el Mar Negro (43 ± 13 ; Crusius et al., 1996), pero por arriba de los reportados para los sedimentos superficiales de la costa de Washington (46° N, 125° W), con un valor promedio de 0.76 ± 0.12 (Morford y Emerson, 1999) caracterizada por presentar surgencias costeras y además una ZMO moderada. Sin embargo, los valores obtenidos en ambas cuencas, son comparables con el valor promedio reportado para el Mar de Arabia (11.6 ± 4.0 ; 19° N, 58° E), región en donde están presentes surgencias costeras y una ZMO extensa, con concentraciones de oxígeno disuelto nodetectables en el fondo (Morford y Emerson, 1999). El cálculo de los factores de enriquecimiento tiene como objetivo comparar las

Tabla 3.2 Valores promedio, rangos de concentración, factores de enriquecimiento (FE_{Mo} , fracción molar), tasas de acumulación de masa de Mo y rango de profundidad de recolección (z) para cada uno de los registros sedimentarios.

	Cuenca Carmen			Cuenca Pescadero		
	Mo $\mu\text{mol g}^{-1}$	FE_{Mo}	Mo $\text{nmol cm}^{-2} \text{y}^{-1} \times 10^{-2}$	Mo $\mu\text{mol g}^{-1}$	FE_{Mo}	Mo $\text{nmol cm}^{-2} \text{y}^{-1} \times 10^{-2}$
	<i>NH01-20, z: 409-420 m (n=325)</i>			<i>NH01-27, z: 506-510 m (n=409)</i>		
Promedio	0.082±0.027	6.7±2.9	2.30±0.76	0.081±0.016	5.4±1.2	2.05±0.51
Rango	0.068-0.193	3.5-21.4	0.79-5.66	0.049-0.144	3.2-13.6	1.1-4.96
	<i>NH01-21, z: 575 m (n=396)</i>			<i>NH01-26, z: 600 m (n=392)</i>		
Promedio	0.156±0.027	14.1±3.2	3.36±0.63	0.105±0.019	6.5±1.4	2.28±0.54
Rango	0.082-0.280	6.5-29.3	1.50-5.62	0.053±0.189	2.8-19.2	0.81-4.88
	<i>NH01-22, z: 790-800 m (n=306)</i>			<i>NH01-25, z: 800 m (n=259)</i>		
Promedio	0.219±0.050	23.1±5.5	5.3±1.5	0.100±0.025	7.3±1.8	1.54±0.27
Rango	0.090-0.506	11-57.5	1.9-12.7	0.063-0.248	4.6-19.0	0.84-2.52

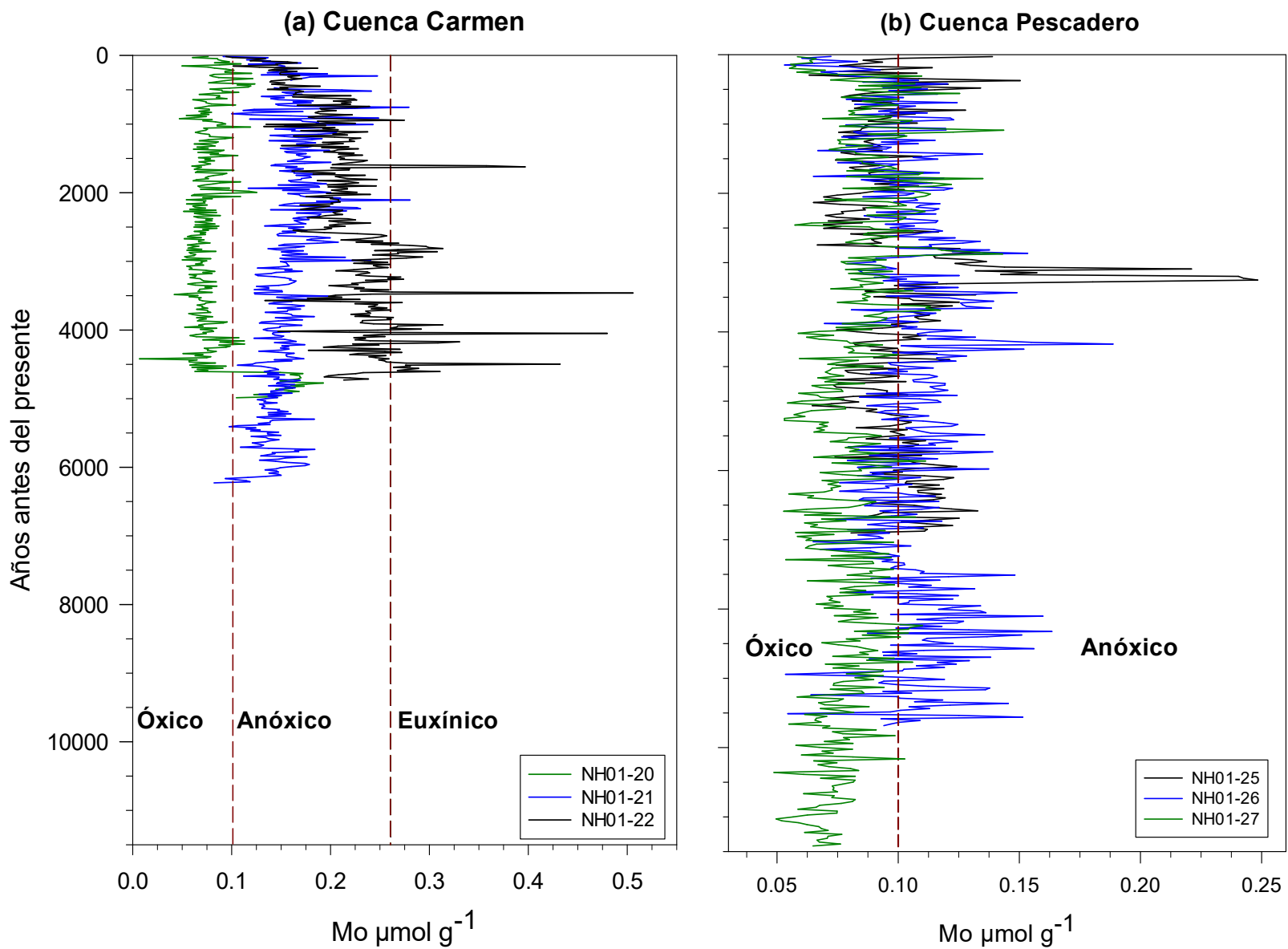


Figura 3.2 Perfiles de Mo ($\mu\text{mol g}^{-1}$) para las cuencas Carmen (a) y Pescadero (b). Las líneas rojas punteadas indican los límites entre condiciones óxicas-anóxicas y anóxicas-euxínicas para las concentraciones de Mo propuestas por Scott y Lyons (2012).

concentraciones del Mo con diferentes ambientes sedimentarios, debido a que la concentración del elemento está influenciada por el tamaño de grano y la composición mineralógica de los sedimentos, como resultado de tasas de aporte variables (Kersten y Smedes, 2002).

En un esfuerzo adicional para caracterizar la influencia de la ZMO sobre los sedimentos depositados en la región sur del GC, se realizó un análisis del contenido de C_{org} , ya que se ha propuesto que existe un umbral en la concentración de este componente sedimentario que marca el límite entre las condiciones anóxicas y euxínicas (Tribovillard et al., 2006). Bajo condiciones marinas normales los sedimentos registran solamente una fracción del total de la productividad biológica de la zona superficial del océano, la cual representa alrededor del ~10% de la productividad total de la zona eufótica (e.g., Chester, 2000). En contraste, en áreas influenciadas por surgencias costeras la productividad exportada puede alcanzar valores más altos (ocasionalmente ~30%). Sin embargo, la materia orgánica que llega a la interface sedimento-agua y que puede ser preservada es mucho menor (un pequeño porcentaje solamente; Canfield, 1994) debido, en parte, al proceso de remineralización adicional dentro de los sedimentos. Sin embargo, el flujo final de sepultamiento es generalmente proporcional a la productividad en el agua superficial (Tribovillard et al., 2006). En su síntesis sobre el uso de elementos traza como proxies en la reconstrucción de condiciones paleo-redox, Tribovillard et al. (2006) plantearon que bajo condiciones óxicas-subóxicas el Mo está asociado principalmente a la fracción detrítica, resultando en una correlación negativa entre el C_{org} y este elemento. Por otra parte, bajo condiciones anóxicas-no sulfídicas el Mo disponible es depositado en gran medida en forma de complejos organometálicos, mientras que bajo condiciones euxínicas (H_2S disponible) el Mo muestra altos enriquecimientos debido a su vínculo con la pirita y con la materia orgánica rica en S (Tribovillard et al., 2004, Algeo y Maynard 2004, Cruse y Lyons, 2004). Adicionalmente, Tribovillard et al. (2006) propusieron que existe un umbral en el contenido de carbono orgánico que marca el límite entre las condiciones anóxicas y euxínicas, el cual puede ser muy variable, ya que va desde el 1-1.5% ($8.3-12.5 \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$)

en la Cuenca de Cariaco (Venezuela), y de 2.5-3.5% (21.0-29.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$) en Saanich Inlet (British Columbia). En la región sur del GC todos los valores promedio de C_{org} estuvieron por arriba de los límites de la Cuenca de Cariaco, pero similares al reportado para Saanich Inlet, ambas consideradas cuencas euxínicas modernas, con promedios generales de $[(29)\times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}]$ y $[(27)\times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}]$, respectivamente (Lyons et al., 2003; Algeo y Lyons, 2006). Específicamente, en CC el C_{org} (Tabla 3.2) presentó un rango de $(24.5\pm 4.7)\times 10^2$ (2.94 \pm 0.57%) a $(34.7\pm 3.1)\times 10^2$ (4.17 \pm 0.36%) para los núcleos NH01-20 y 22, mientras que para CP el rango estuvo entre $(25.7\pm 3.4)\times 10^2$ (3.09 \pm 0.41%) y $(29.2\pm 1.4)\times 10^2$ (3.51 \pm 0.17%) para los registros NH01-27 y 25.

En un esfuerzo por establecer el límite entre condiciones anóxicas y euxínicas en nuestra región de estudio, intentamos comparar los valores de C_{org} de las muestras que presentaron concentraciones de Mo $>0.027 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Li y Schoonmaker, 2003) características de condiciones euxínicas con aquellas por debajo de este valor. Sin embargo, ninguna de las muestras analizadas en CP presentaron valores por arriba de este límite. En contraste, en CC solamente el 18% de las muestras del núcleo NH01-22 presentó $[\text{Mo}] >0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$, por lo que establecer claramente el umbral entre ambas condiciones paleoambientales utilizando solamente estos dos parámetros es difícil. Además, es importante mencionar que en ambas cuencas y de manera similar a los valores de Mo y FE_{Mo} , las concentraciones promedio de C_{org} , fueron mayores en el núcleo más profundo y alejado de la costa, probablemente como consecuencia del proceso de redistribución del sedimento ("sediment focussing"), en donde el material sedimentario depositado a menor profundidad es removido a zonas más profundas (Blais y Kalff, 1995). Otra posibilidad para explicar esta diferencia en los promedios de C_{org} respecto a la profundidad de recolección podría ser la existencia de una mejor preservación de la materia orgánica debido a las condiciones reductoras más intensas de los sedimentos profundos. Finalmente, aunque no fue posible establecer el valor límite de C_{org} entre ambas condiciones, el aumento de los valores promedio conforme aumenta la profundidad podrían apoyar la idea de que existe un gradiente en las condiciones redox que varía en

función del espesor de la columna de agua en ambas cuencas. La relación entre el Mo y el C_{org} ayuda a limitar los mecanismos por los que el elemento es transferido a los sedimentos (Algeo y Lyons, 2006). Como se mencionó anteriormente, bajo condiciones anóxicas no-sulfídicas el Mo es depositado en forma de complejos organometálicos (Tribovillard et al., 2004). Al correlacionar los promedios generales de ambos parámetros en las cuencas Carmen y Pescadero (Figura 3.2) y obtener sus modelos de regresión mediante una correlación de Pearson, se obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) de 0.930, con una significancia estadística (P) <0.001 (Figura 3.2). La correlación positiva encontrada sugiere que la disponibilidad del Mo es un factor importante en el secuestro del elemento, ya que implica que el Mo contenido en los sedimentos está asociado, en su mayoría, a la materia orgánica; adicionalmente, este patrón de correlación es típico de sistemas marinos abiertos, en donde los elementos traza disueltos en el agua de mar no son agotados por la sedimentación (Algeo y Maynard, 2004), confirmando el hecho de que el contenido de Mo en los sedimentos está relacionado con el contenido de carbono orgánico.

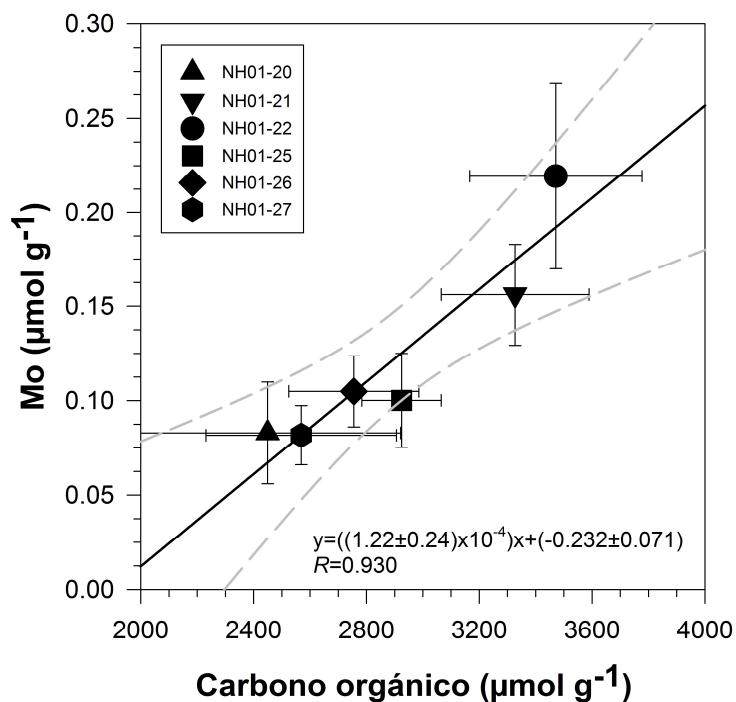


Figura 3.3 Regresión lineal entre el C_{org} y Mo total, se incluye el coeficiente de correlación de Pearson (R) y la ecuación de la recta.

Tabla 3.3 Valores promedio, rangos de concentración (% y $\mu\text{mol g}^{-1}$) y tasas de acumulación de masa de carbono orgánico ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$) para cada uno de los registros sedimentarios.

Carbono orgánico						
	Cuenca Carmen			Cuenca Pescadero		
	%	$(\mu\text{mol g}^{-1}) \times 10^2$	$\mu\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$	%	$(\mu\text{mol g}^{-1}) \times 10^2$	$\mu\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$
	<i>NH01-20, z: 409-420 m (n=325)</i>			<i>NH01-27, z: 506-510 m (n=409)</i>		
Promedio	2.94±0.57	24.5±4.7	69±16	3.09±0.41	25.7±3.4	49.0±7.2
Rango	1.9-5.95	16 – 49.5	33-155	1.1-6.78	9.2-56.5	5.6-99.8
	<i>NH01-21, z: 575 m (n=396)</i>			<i>NH01-26, z: 600 m (n=392)</i>		
Promedio	3.99±0.31	33.3±2.6	72±10	3.31±0.28	27.6±2.3	59.4±7.1
Rango	2.8-6.16	23-51.2	38-98.3	2.5-4.26	21±35.5	37-82.7
	<i>NH01-22, z: 790-800 m (n=306)</i>			<i>NH01-25, z: 800 m (n=259)</i>		
Promedio	4.17±0.36	34.7±3.1	83±15	3.51±0.17	29.2±1.4	59.8±4.5
Rango	3.2-5.52	27-46.0	38-155	3.0-3.94	25-32.8	50-72.4

3.4.3 Titanio (*migración de la Zona de Convergencia Intertropical*)

El Ti es un importante constituyente de la fracción terrígena en los sedimentos marinos (Lourens et al., 2001; Fleury et al., 2015) y debido a su origen detrítico (Dean, 2006) e inmovilidad bajo procesos diagenéticos (Calvert y Pedersen, 1993), es una aproximación (proxy) del aporte de material siliciclástico de origen fluvial (Fleury et al., 2015). En las regiones tropicales y subtropicales (e.g., el GC) la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) regula el ciclo hidrológico y su posición relativa con estas regiones explica sus patrones de precipitación a largo plazo (Haug et al., 2001). Es entonces posible relacionar la disminución/aumento de las precipitaciones y escorrentías de las regiones tropicales o subtropicales con la posición relativa de la ZCIT. Se ha reportado anteriormente que la ZCIT está sujeta a una migración latitudinal asociada directamente con el componente de precesión orbital del sol (i.e., forzamiento de Milankovich; Haug et al., 2001; Gonzalez-Yajimovich, 2004; Ricaurte-Villota et al., 2013).

Con el objetivo de entender la climatología del MNA, Barron et al. (2012) obtuvieron registros detallados de la temperatura superficial del mar durante el Holoceno en sus dos principales fuentes de humedad (el GC y el Golfo de México; GM) y propusieron un modelo conceptual en el que proponen que durante el Holoceno Medio (~6.0 ka AP) la posición de verano del centro de alta presión del Pacífico Norte (PN) estaba desplazada hacia el sur, favoreciendo las surgencias costeras y, consecuentemente, una temperatura superficial del mar (TSM) fría en los márgenes del sur de California y Baja California. Estas TSM limitan la trayectoria de las tormentas del Pacífico Tropical, canalizándolas sobre el eje principal del GC, en donde se convierten en oleadas ("gulf surges") que acarrearán humedad hacia la vertiente oeste de la Sierra Madre Occidental, Arizona, y el oeste de Nuevo México. En contraste, durante el Holoceno Temprano (>8.0 ka AP) el desplazamiento hacia el norte de la ZCIT y del centro de alta presión del PN, así como la posible ubicación del centro de alta presión de las Bermudas al sur y oeste de su posición actual favorecieron un mayor flujo de humedad del GM dentro de la región suroeste de Estados Unidos. Al mismo tiempo, la TSM de la

Corriente de California era más cálida que la actual, mientras que la TSM del GC durante el verano era más fría que la actual, por lo que las oleadas de humedad no eran posibles.

En la región sur del GC, el contenido de Ti en los sedimentos se encuentra en un rango promedio de 60.0 ± 6.4 a $70.0 \pm 4.4 \mu\text{mol g}^{-1}$ para los núcleos NH01-20 y NH01-22, respectivamente, localizados en CC. Por otro lado, la CP presenta valores entre los 70.0 ± 3.3 (NH01-25) y $78.6 \pm 5.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ (NH01-26). Se realizaron análisis de tendencia mediante un modelo de regresión lineal simple a cada una de las series de tiempo del elemento en términos de tasas de acumulación de masa (MAR; $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{año}^{-1}$), dando como resultado tendencias significativas ($P < 0.001$) de disminución hacia periodos actuales para todos los núcleos, excepto para el NH01-20 localizado dentro de una sub-cuenca (Figura 3.1) cerca de la costa. Las series de tiempo se compararon con la insolación integrada de verano (Mayo-Octubre) para los 24°N obtenidas utilizando el paquete de software AnalySeries (Figura 3.4 y 3.5; Paillard et al., 1996). La concordancia que se encontró entre las dos variables sugiere un cambio a largo plazo en la precipitación pluvial de ambas cuencas a lo largo del Holoceno, sugiriendo un cambio de condiciones tropicales (Holoceno Temprano; ZCIT desplazada hacia el norte) a condiciones más áridas (actualidad; ZCIT desplazada hacia el sur). Este patrón, resultado de la migración a largo plazo de la ZCIT, ha sido reportado anteriormente mediante proxies de precipitación en otras partes del GC (González-Yajimovich 2005; Barron et al., 2012; Pérez-Cruz, 2013) en el Pacífico Tropical (Leduc et al., 2009), en la Cuenca de Cariaco (Haug et al., 2001), el Golfo de México (Poore et al., 2005), entre otros, evidenciando que el forzamiento causal no es de escala regional sino global (insolación).

Adicionalmente a la tendencia de disminución a largo plazo del aporte de material detrítico, el perfil de las MAR de Ti en el núcleo NH01-27 muestra valores por arriba del promedio general (entre los ~ 11.5 - 3.0 ka AP). Sin embargo, este aumento es relativamente mayor para el periodo comprendido entre los ~ 11.5 - 6.5 ka AP (Figura 3.5c). Esto concuerda con lo propuesto por Staines-Urias et al. (2015) y Barron et al. (2012), quienes reportan un debilitamiento de la Corriente de

California entre los 11-8 ka AP, resultado de la posición norteña de la ZCIT durante este periodo. Por otra parte, el calentamiento de la región sur del GC coincide con un calentamiento de la región central (Cuenca de Guaymas) durante el Máximo Termal del Holoceno (HTM) entre los 8.2-6.2 ka AP (Barron et al., 2012), lo que concuerda con una tendencia de aumento en la TSM a los 7.0 ka AP documentada en todo el Pacífico Tropical y Subtropical (Pahke et al., 2007). Durante el Holoceno Tardío (4-0 ka AP) los aportes de Ti para CC y CP están, de manera general, por debajo de los valores promedio de cada uno de los núcleos, posiblemente como resultado del desplazamiento hacia el sur de la ZCIT y que consecuentemente influye en las condiciones áridas que predominan actualmente en la región (Gonzalez-Yajimovich, 2004).

Nuestros resultados concuerdan con lo propuesto por Gonzalez-Yajimovich (2004), quien reportó que en la región sur del GC durante el Holoceno se pueden distinguir tres periodos climáticos: (1) un periodo de alta productividad y variabilidad, resultado de vientos intensos y surgencias favorecidas entre los 11-7.2 ka; (2) otro periodo entre los 7.2-4.2 ka, caracterizado por reflejar condiciones aparentemente estables, con una disminución general y constante de la productividad y con una variabilidad reducida comparada con el primer periodo, y (3) el periodo comprendido de los 4.2 ka hasta el presente, durante el cual el GC se caracteriza por presentar las condiciones áridas actuales, interrumpidas solamente durante la Pequeña Edad de Hielo (LIA), durante la cual se aprecia un aumento considerable de aporte de material terrígeno a la cuenca (Figura 3.5). Finalmente, la tendencia general hacia condiciones más áridas en la región sur del GC es similar a las observadas en registros de temperatura superficial del mar y atmosféricas de otras partes del mundo (e.g., Greene et al., 1999; Jones y Moberg, 2003; Malhi y Wright, 2004), atribuidas al aumento global de la temperatura en los últimos dos siglos, como resultado de cambios en la irradiación solar y al aumento de los gases de efecto invernadero (Lean y Rind, 1998).

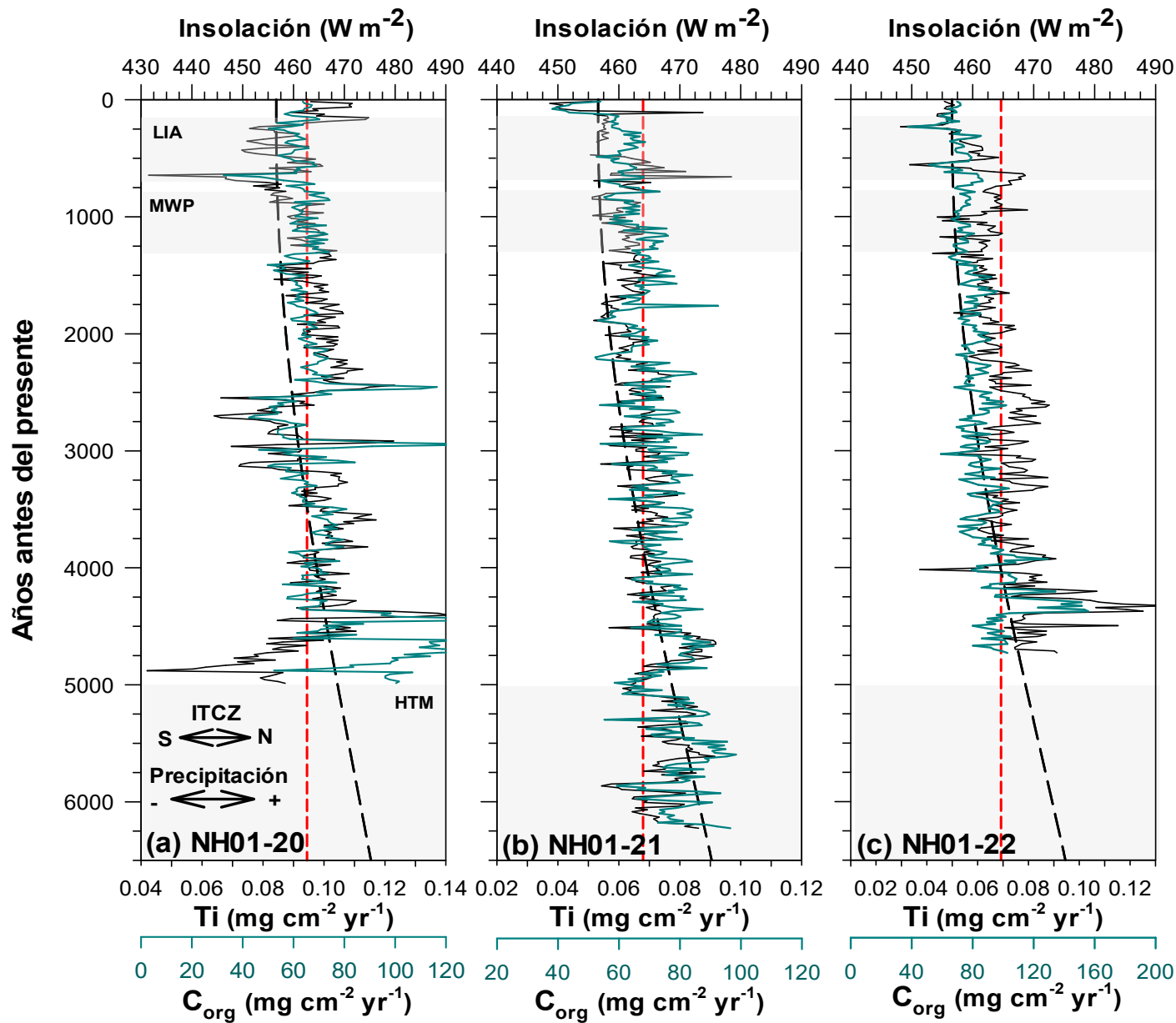


Figura 3.4 Perfiles de tasas de acumulación de masa de Ti (línea negra) y carbono orgánico (C_{org}; línea azul; promedio general indicado por la línea roja discontinua) para los registros sedimentarios (a) NH01-20, (b) NH01-21 y (c) NH01-22 pertenecientes a la Cuenca Pescadero. La línea negra discontinua representa la insolación integrada de verano (Mayo-Octubre) para los 24° N, de acuerdo a Paillard et al. (1996).

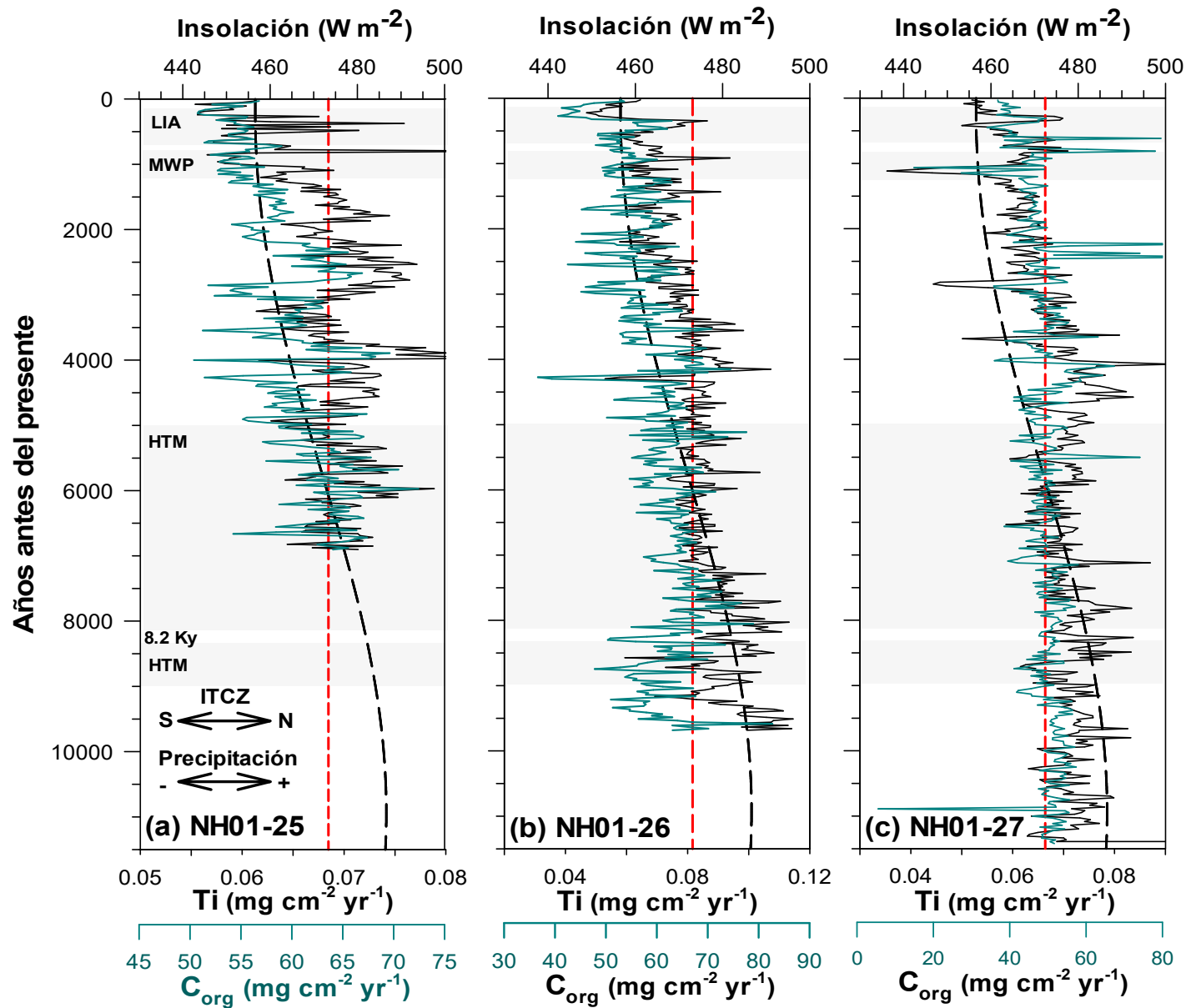


Figura 3.5 Perfiles de las tasas de acumulación de masas de Ti (línea negra) y carbono orgánico (C_{org} ; línea azul; promedio general indicado por la línea roja discontinua) para los registros sedimentarios (a) NH01-25, (b) NH01-26 y (c) NH01-27 pertenecientes a la Cuenca Carmen. La línea negra discontinua representa el la insolación integrada de verano (Mayo-Octubre) para los 24° N de acuerdo a Paillard et al. (1996).

3.4.4 *Aporte de material detrítico y su relación con la productividad primaria*

Se ha sugerido que la productividad primaria en la región sur del GC se favorece con la fertilización producida por los flujos de material terrígeno de escorrentía (Gonzalez-Yajimovich et al., 2004; Ricaurte-Villota et al., 2013), los cuales aportan nutrientes y micronutrientes (e.g., nitratos, fosfatos, Fe, Mn y Zn) a la columna de agua (Hurts y Bruland, 2008). Específicamente, en la región sur del GC nuestros resultados sugieren una alta correlación entre el contenido de Ti y C_{org} en los núcleos sedimentarios de ambas cuencas (Figuras 4 y 5) puesto que ambos aumentan y/o disminuyen de manera conjunta. Para corroborar el comportamiento anterior, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) en resolución numérica, siguiendo los criterios propuestos por Santamaria-del-Angel et al. (2011) de los núcleos NH01-22 y NH01-25, correspondientes a CC y CP, respectivamente (Tabla 3.4). En CC los resultados sugieren que existe una fuerte relación directa entre el contenido de C_{org} y los elementos con un origen detrítico (Fe, Ti), identificada en el primer componente como PC_1 , el cual explica 47.7% de la variabilidad total. Para el caso de los componentes Fe_{HCl} y Fe_{pyr} , se asociaron independientemente en el componente dos (PC_2). En CP se observa la misma asociación directa en el PC_1 entre el contenido de C_{org} y los elementos detríticos, la cual explica el 34.6% de la variabilidad y, al igual que para CC, el Fe_{HCl} y Fe_{pyr} se asociaron independientemente en el PC_2 . Esta asociación menor entre el C_{org} , Fe y Ti en CP, comparada con la reportada para CC, podría ser el resultado de dos factores principales: (1) la diferencia que existe en el contenido de C_{org} promedio y su rango de concentración en los sedimentos, los cuales son menores en CP que en CC (Tabla 3.4), y (2) probablemente como consecuencia de una menor preservación de la materia orgánica debido a las condiciones redox óxicas-anóxicas en CP presentes a lo largo del Holoceno (Figura 2.3), las cuales fueron caracterizadas en los sedimentos mediante diferentes proxies sensibles a la cantidad de OD (ver Capítulo 2).

La asociación directa entre el C_{org} y los elementos Fe y Ti en la región sur del GC representa evidencia de fertilización producida por el aporte de nutrientes y micronutrientes por escorrentías, reportada anteriormente para la Cuenca Alfonso (localizada en la región sur del GC) por Ricaurte-Villota (2013). Esta autora concluyó que durante periodos de mayor influencia tropical (precipitación pluvial favorecida) aumenta el

contenido de Fe y, con ello, la productividad primaria. Dicha productividad, sin embargo, presenta una tendencia general de disminución desde el Holoceno medio hasta la actualidad, igual a la observada en nuestros registros sedimentarios (Figuras 3.4 y 3.5) y a los reportados para la Cuenca de Mazatlán (localizada en el margen noroeste de México) por Ganeshram y Pedersen, 1998. Estos resultados apoyan a Gonzalez-Yajimovich (2004), quien sugiere que la precipitación pluvial y la escorrentía subsecuente puede ser un mecanismo de fertilización que favorece la productividad primaria. Este mecanismo de fertilización ha sido propuesto también en otras localidades; por ejemplo, Hurts y Bruland (2008) determinaron que el porcentaje de contribución relativa de micronutrientes y metales traza de la pluma de la Bahía de San Francisco, con respecto al aporte por surgencias costeras, es de entre 10 y 50%, correspondiendo el 20% al Fe (i.e., el aporte del metal por surgencias es de 0.15 mol s^{-1} , mientras que el aporte por la pluma es de 0.029 mol s^{-1}). Si bien ambos factores son importantes ya que favorecen la productividad primaria superficial, aparentemente las surgencias costeras son las responsables de aportar una mayor cantidad de nutrientes y micronutrientes, en comparación con los aportes por escorrentía.

Tabla 3.4. Matriz de correlación de componentes principales para los registros compuestos NH01-22 y NH01-25 de las cuencas Carmen y Pescadero, respectivamente.

Variable	Cuenca Carmen		Cuenca Pescadero	
	PC ₁	PC ₂	PC ₁	PC ₂
Al _T	0.419	0.077	0.465	0.221
Fe _T	0.504	0.123	0.563	0.159
Mo _T	0.386	0.125	0.122	0.472
Ti _T	0.502	0.1	0.538	0.149
Fe _{HCl}	0.292	-0.459	-0.248	0.589
Fe _{pyr}	-0.013	0.846	-0.316	0.573
C _O	0.286	-0.163	0.039	-0.074
Eigen-valor	3.336	1.162	2.419	1.739
Proporción	0.477	0.167	0.346	0.248
Acumulado		0.643		0.594

3.4.5 Ciclos de variabilidad solar

Existe una estrecha relación entre cambios en el sistema climático y la variabilidad en la incidencia de la radiación solar (Hong et al., 2000). Se ha reportado que una disminución de ~0.1% en la insolación podría producir cambios en la dinámica del sistema acoplado océano-atmósfera (Shindell et. al., 1999) mediante procesos convectivos y advectivos, responsables del transporte de calor y del movimiento discreto de las masas de aire y agua (Ingle, 2000). Sin embargo, este tipo de relación también ha sido rechazada, basándose en el hecho de que los cambios en la energía solar que llega a la parte superior de la atmósfera son demasiado pequeños como para ser significativos (~0.2 W m⁻²; Lean et al., 2005).

En este trabajo se ha demostrado que cambios a largo plazo en la insolación (ver sección 4.3, *Migración de la ZCIT*) influyen en la posición relativa de la ZCIT y, por ende, en el contenido de carbono orgánico y material de origen detrítico que es depositado en los sedimentos de las cuencas Carmen y Pescadero. Sin embargo, con el objetivo de determinar cambios de menor escala (i.e., ciclicidades centenarias y milenarias), se realizó un análisis espectral mediante la transformada continua de Wavelet. Nuestros resultados sugieren la presencia de tres ciclos consistentes en las variables analizadas (Tabla 3.5) con periodicidades de 220±20, 348±25 y 1370±159 años, todos ellos reportados anteriormente por diferentes autores (e.g., Vasil'ev et al., 1999; Bond et al., 2001; Muscheler et al., 2003) utilizando nucleídos cosmogénicos (¹⁰Be y ¹⁴C) indicadores de variaciones en la actividad solar, los cuales son finalmente depositados en las capas polares y glaciares, anillos de árboles, células orgánicas, y en sedimentos marinos profundos (Mendoza, 2006).

El ciclo con menor periodicidad (220±20) conocido como “Suess de Vries” es reconocido como uno de los ciclos solares más intensos (Raspopov et al., 2008). De hecho se ha inferido que este ciclo de actividad solar ha sido dominante durante el Holoceno (Vasil'ev et al., 1999; Muscheler et al., 2003) e, inclusive, durante escalas de tiempo aún más grandes (50-25 ka AP; Wagner et al., 2001). Además de su amplia influencia temporal, Raspopov et al. (2008) demostraron, mediante una revisión de datos paleoclimáticos, que la variación climática de ~200 años es evidente en los diferentes océanos y en regiones terrestres (Europa, Norte y Sur América, Asia, etc.). El segundo

ciclo centenario registrado en los sedimentos de la región sur del GC (348 ± 25 años), es conocido generalmente como el ciclo centenario de Bond, puesto que es comparable con un ciclo de entre 200-500 años reportado para nucleídos cosmogénicos en el Atlántico Norte (Bond et al., 2001). Adicionalmente, en escala espacial el ciclo centenario de Bond ha sido identificado en varias regiones del mundo mediante diferentes proxies como: temperatura y precipitación en el occidente de México y en la región central occidental de Nuevo México (Poore et al., 2005); precipitación y evo-transpiración en el Lago Calgary, Canadá (Campbell et al., 1998); y surgencias costeras en la Cuenca Cariaco, Venezuela (Peterson et al., 1991).

Tabla 3.5 Periodicidad (años) de los ciclos de variabilidad solar registrados en los sedimentos de la región sur del Golfo de California.

MAR	Núcleo	Ciclo Suess de Vries (~200 años)	Ciclo centenario de Bond (400 ± 100 años)	Ciclo milenario de Bond (1500 ± 500 años)
C_{org}	NH01-22	206	330	1447
	NH01-25	232	300	1105
Mo	NH01-22	206	--	1152
	NH01-25	194	364	1551
Ti	NH01-22	219	360	1496
	NH01-25	229	372	1423
Fe	NH01-22	212	344	1400
	NH01-25	230	364	1385

El único ciclo con escala milenaria (1370 ± 159 años; Tabla 3.5) encontrado consistentemente en todas las series de tiempo analizadas es conocido como el “ciclo milenario de Bond”, considerado como un cambio climático abrupto de escala milenaria caracterizado por eventos de enfriamiento que se repiten cada $\sim 1500\pm 500$ años (Bond et al., 1997). El evento climático más reciente que corresponde a esta variabilidad milenaria fue la Pequeña Edad de Hielo (PEH; 200-700 años AP), mientras que el de mayor impacto corresponde al conocido como el evento 8.2 ka, para el cual deMenocal et al. (2000) reportaron un descenso en la temperatura superficial del mar de $\sim 7-8$ °C en la costa oeste de África (equivalente al enfriamiento del último glacial máximo). Anteriormente se ha argumentado que estos eventos de enfriamiento son el resultado de una insolación reducida (Shindell et al., 2001; Bond et al., 2001; van Geel et al., 2003), lo

que provoca un enfriamiento atmosférico por encima del suroeste de Estados Unidos, forzando el chorro subtropical hacia el sur y disminuyendo la circulación de la celda de Hadley. En el GC durante estos periodos hay una intensificación de los vientos del noroeste que se canalizan a lo largo del eje principal del GC, favoreciendo las surgencias costeras y, por ende, la productividad primaria superficial (Figura. 3.4 y 3.5; Barron et al., 2003; Barron et al., 2004; Gonzalez-Yajimovich et al., 2005). Inicialmente, el ciclo fue identificado mediante nucleídos cosmogénicos y trazadores sensibles a cambios en la cantidad y trayectoria de hielo glacial y marino en el agua superficial del Atlántico Norte (Bond et al., 1997) y, posteriormente, identificado mediante otros proxies no solamente en el Atlántico Norte (e.g., McManus, 1999; Yu et al., 2003; Oppo et al., 2003; Hong et al., 2003) y Atlántico subtropical (deMenocal et al., 2000), sino también en otras regiones del mundo como Canadá y Groenlandia (Mayewski et al., 1994), en el lago Titicaca, Bolivia (Baker et al., 2005) e inclusive en la región sur del GC (González-Yajimovich, 2004; Douglas et al., 2007). La extensa influencia espacial en el sistema climático terrestre (a altas y bajas latitudes; e.g., deMenocal et al., 2000) y la relación de los diferentes proxies mediante los cuales se han identificado estas ciclicidades, sugieren que estos proxies no son respuestas a forzamientos regionales, sino a un forzamiento externo a largo plazo, como el causado por la variabilidad solar.

Una de las principales ventajas del análisis espectral utilizando la transformada de Wavelet, es la posibilidad de comparar dos series de tiempo (TXW), de las cuales cabe esperar que estén vinculadas de alguna manera. En este trabajo, esta herramienta se utilizó con el objetivo de comprobar si las periodicidades con escalas milenarias y centenarias implícitas en el contenido de C_{org} y material de origen detrítico (Fe, Ti) se encuentran en fase o no a lo largo del Holoceno, es decir, si las ciclicidades encontradas para ambos componentes responden de la misma manera al principal forzamiento externo que es la radiación solar. Con el objetivo de lograr lo anterior, se realizó el análisis TXW para comparar las tasas de acumulación de C_{org} vs. Ti y Fe. Para CC, nuestros resultados sugieren que el ciclo milenario (1370 ± 159 años) reportado en los diferentes componentes responde de la misma manera al forzamiento solar. En otras palabras, al comparar las series de tiempo de C_{org} vs. Ti y C_{org} vs. Fe (Figura 3.6), encontramos para esta periodicidad potencias espectrales significativas para los últimos

5.0 ka AP, las cuales se encuentran en fase positiva. Es decir, si aumenta el Fe o el Ti, aumenta el contenido de C_{org} en los sedimentos (representado en los espectros cruzados como: \rightarrow ; Figura 3.6) a lo largo del tiempo. Sin embargo, esta correlación positiva en la periodicidad milenaria reportada para CP no se lleva a cabo de manera tan directa como en CC, puesto que hay un desfase positivo de $\sim 30^\circ$ entre el ciclo milenario de Ti y Fe respecto al C_{org} en el dominio del tiempo (Figura 3.6). Estos resultados implican que si bien el aporte de material terrígeno favorece la productividad primaria, la señal del C_{org} conservado en los sedimentos no responde de manera inmediata a esta fertilización, específicamente para el ciclo milenario de Bond. Esta diferencia entre las cuencas puede ser el resultado de la respuesta del clima regional al ciclo milenario de Bond, ya que como se ha reportado para ciclicidades menores, este ciclo puede diferir notablemente inclusive a distancias de varios cientos de km. Este comportamiento es consecuencia del carácter no-lineal de la respuesta del sistema océano-atmósfera al forzamiento solar (Wiles et al., 2004). Lamentablemente, para periodicidades centenarias (ciclo “Suess de Vriess” y “ciclo centenario de Bond”; Tabla 3.5) el análisis espectral TXW no tiene resolución suficiente para identificar si la variabilidad de los componentes a lo largo del tiempo se encuentra o no en fase, debido a que ciclos dominantes con mayor periodo y potencia espectral se superponen a ciclos con menor periodo y potencia espectral.

3.5 Conclusiones

- 1) Se observó una tendencia general de disminución hacia el presente en la influencia de la ZMO, al igual que lo obtenido para las tasas de acumulación de masas de carbono orgánico, sobre los sedimentos, pero únicamente para la Cuenca Carmen. Para Cuenca Pescadero no se registró ningún cambio importante al comparar los tres registros sedimentarios.
- 2) La concordancia encontrada entre la insolación y la tasa de acumulación de masas de Ti sugiere un cambio a largo plazo en la precipitación pluvial: de condiciones tropicales (durante el Holoceno Temprano) a las condiciones áridas presentes actualmente en la región (como resultado de la migración hacia el sur de la ZCIT a lo largo del Holoceno). Esta migración general de la ZCIT es atribuida a cambios en la insolación, la cual, es considerada un forzamiento de escla global.

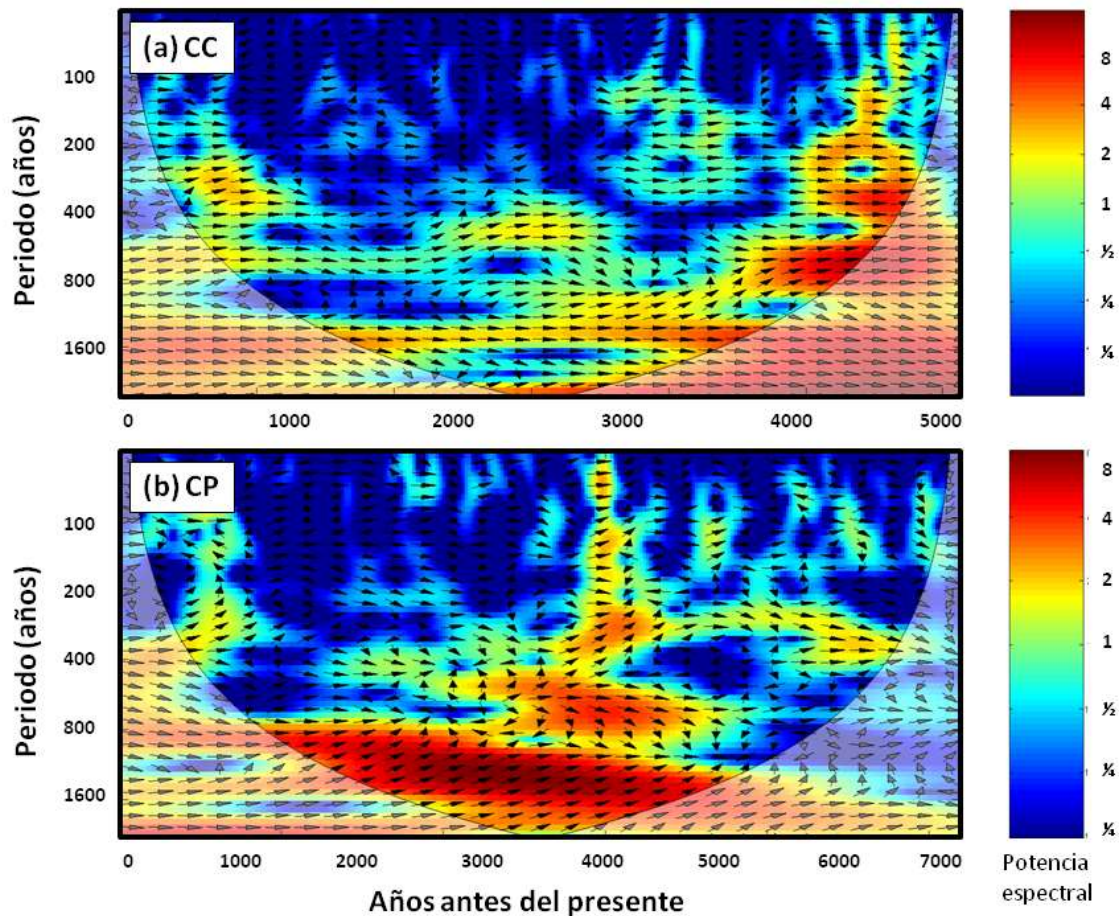


Figura 3.6 Espectro wavelet (TXW) comparando las tasas de acumulación de C_{org} vs Ti para (a) CC y (b) CP.

- 3) Adicional a esta tendencia de largo plazo, la climatología de la región sur del GC ha sido influenciada, a lo largo del Holoceno, por los ciclos de variabilidad solar conocidos como *Suess de Vries* y ciclos milenario y centenario de *Bond* (220 ± 20 , 348 ± 25 y 1370 ± 159 años, respectivamente) Para el caso específico del ciclo milenario, el análisis de la TXW sugiere que, para ambas cuencas, los componentes C_{org} , Fe y Ti responden de manera similar al forzamiento solar, ya que están en fase positiva.
- 4) La asociación directa entre estos elementos y el C_{org} son evidencia de la fertilización producida por el aporte de nutrientes y micronutrientes por escorrentías, las cuales responden al factor principal de variabilidad climática en la región sur del GC,

representado por el Monzón de Norte América, cuya precipitación asociada está manejada por la migración hacia el norte de la ZCIT.

3.6 Referencias

- Algeo, T. J., y Lyons, T. W. (2006). Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography*, 21(1), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2004PA001112>
- Algeo, T. J., y Maynard, J. B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3–4), 289–318. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009>
- Álvarez-borrego, S., y Lara-Lara, J. R. (1991). The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In *The Gulf and Peninsular Province of the Californias* (pp. 555–567). <http://doi.org/10.1007/978-1-60327-017-5>
- Baba, J., Peterson, C.D., Schrader, H.J., (1991). Fine-grained terrigenous sediment supply and dispersal in the Gulf of California during the last century. In: Dauphin, J.P., Simoneit, B.R.T. (Eds.), *The Gulf and Peninsular Province of Californias*. AAPG Mem., vol. 47, pp. 589–602.
- Badan-Dangon, A., Dorman, C. E., Merrifield, M. A., y Winant, C. D. (1991). The lower atmosphere over the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 96(No. C9), 16,877-16,896. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/91JC01433/full>
- Baker, P. a., Fritz, S. C., Garland, J., y Ekdahl, E. (2005). Holocene hydrologic variation at Lake Titicaca, Bolivia/Peru, and its relationship to North Atlantic climate variation. *Journal of Quaternary Science*, 20(7–8), 655–662. <http://doi.org/10.1002/jqs.987>
- Barron, J. a, Bukry, D., y Bischoff, J. L. (2004). High resolution paleoceanography of the Guaymas Basin, Gulf of California, during the past 15 000 years. *Marine Micropaleontology*, 50(3-4), 185–207. doi:10.1016/S0377-8398(03)00071-9
- Barron, J. a., Heusser, L., Herbert, T., y Lyle, M. (2003). High-resolution climatic evolution of coastal northern California during the past 16,000 years. *Paleoceanography*, 18(1), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2002PA000768>
- Barron, J. a., Metcalfe, S. E., y Addison, J. a. (2012). Response of the North American monsoon to regional changes in ocean surface temperature. *Paleoceanography*, 27(3), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2011PA002235>
- Barron, J. a., y Bukry, D. (2007). Solar forcing of Gulf of California climate during the past 2000 yr suggested by diatoms and silicoflagellates. *Marine Micropaleontology*, 62(2), 115–139. <http://doi.org/10.1016/j.marmicro.2006.08.003>

- Berelson, W. M. (1991). The Flushing of Two Deep-Sea Basins, Southern California Borderland. *Limnology and Oceanography*, 36(6), 1150–1166. <http://doi.org/10.4319/lo.1991.36.6.1150>
- Berelson, W. M., Prokopenko, M., Sansone, F. J., Graham, a. W., McManus, J., y Bernhard, J. M. (2005). Anaerobic diagenesis of silica and carbon in continental margin sediments: Discrete zones of TCO₂ production. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(19), 4611–4629. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2005.05.011>
- Blais, J. M., J. Kalff, R. J. Cornett y R. D. Evans, 1995. Evaluation of ²¹⁰Pb dating in lake sediments using stable Pb, Ambrosia pollen, and ¹³⁷Cs. *J. Paleolimnology*. 13: 169–78.
- Bond, G., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M. N., Showers, W., Hoffmann, S., Lotti-Bond, R., Hajdas, I., Bonani, G. (2001). Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5549), 2130–6. <http://doi.org/10.1126/science.1065680>
- Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., deMenocal, P.P., Cullen, H., Hajdas, I., y Bonani, G. (1997). A Pervasive Millennial-Scale Cycle in North Atlantic Holocene Glacial Climates. *Science (New York, N.Y.)*, 278(5341), 1257–1266.
- Bond, G.C., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M.N., Showers, W., Hoffmann, S., Lotti-Bond, R., Hajdas, I., Bonani, G. (2001). Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene. *Science* 294, 2130–2133.
- Böning, P., Cuypers, S., Grunwald, M., Schnetger, B., y Brumsack, H.-J. (2005). Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 220(1–4), 1–21. <http://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.07.005>
- Bordoni, S., Ciesielski, P. E., Johnson, Ri. H., y McNoldy, B. D. (2004). The low-level circulation of the North American Monsoon as revealed by QuikSCAT. *Geophysical Research Letters*, 31(L10109). <http://doi.org/10.1029/2004GL020009>
- Bordoni, S., y Stevens, B. (2006). Principal Component Analysis of the Summertime Winds over the Gulf of California: *American Meteorological Society*, 134, 3395–3414.
- Byrne, J. V. (1957). The marine geology of the Gulf of California: Ph.D. dissertation, Univ. Southern California, 289 p.
- Calvert, S. 1966. Accumulation of diatomaceous silica in the sediments of the Gulf of California. *Geological Society of America Bulletin*, 77(6), 569–596. [http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606\(1966\)77](http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(1966)77)
- Calvert, S. E., 1964. Factors affecting the distribution of laminated diatomaceous sediments in the Gulf of California, in Andel, Tj. H. Van and Shor, G. C., eds., *Marine*

- Geology of the Gulf of California: Am. Assoc. Petroleum Geologists Mem. 3. 311-330.
- Calvert, S., y Pedersen, T. . (1993). Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1-2), 67-88. [http://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90150-T](http://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-T)
- Campbell, I., Campbell, C., Apps, M., Rutter, N. W., y Bush, A. B. G. (1998). Late Holocene~ 1500 yr climatic periodicities and their implications. *Geology*, 26(5), 471-473.
- Canfield, D. E. (1994). Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, 114 (3-4), 315-329.
- Castro, R., Durazo, R., Mascarenhas, A., y Curtis, A. C. (2000). Variación Estacional De La Temperatura Y Salinidad En La Entrada Del Golfo De California, México. *Ciencias Marinas*, 26(4), 561-583.
- Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*. Academic Press, London, p. 506.
- Cruse, A. M., y Lyons, T. W. (2004). Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. *Chemical Geology*, 206(3-4), 319-345. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.010>
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., y Sage, D. (1996). Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science ...*, 146, 65-78.
- Dean, W. (2006). The geochemical record of the last 17,000 years in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Chemical Geology*, 232, 87-98. [doi:10.1016/j.chemgeo.2006.02.017](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.017)
- deMenocal, P., Ortiz, J., Guilderson, T., y Sarnthein, M. (2000). Coherent high- and low-latitude climate variability during the holocene warm period. *Science (New York, N.Y.)*, 288(5474), 2198-202.
- Douglas, M. W., Maddox, R. A., Howard, K., y Reyes, S. (1993). The Mexican Monsoon. *Journal of Climate*, 6, 1665-1677.
- Douglas, R., Gonzalez-Yajimovich, O., Ledesma-Vazquez, J., y Staines-Urias, F. (2007). Climate forcing, primary production and the distribution of Holocene biogenic sediments in the Gulf of California. *Quaternary Science Reviews*, 26(1-2), 115-129. <http://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.05.003>
- Erickson, B., y Helz, G. (2000). Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters:: stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7), 1149-1158.

- Fleury, S., Martinez, P., Crosta, X., Charlier, K., Billy, I., Hanquiez, V., ... Schneider, R. R. (2015). Pervasive multidecadal variations in productivity within the Peruvian Upwelling System over the last millennium. *Quaternary Science Reviews*, 125, 78–90. <http://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.08.006>
- G. R. Helz, C. V. Miller, J. M. Charnock, J. F W Mosselmans, R. A D Patrick, C. D. Garner, D. J. V. (1996). Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19), 3631–3642. doi:10.1016/0016-7037(96)00195-0 Get full text at journal
- Ganeshram, R. S., y Pedersen, F. (1998). Glacial-interglacial variability in upwelling and bioproductivity off NW Mexico: Implications for Quaternary paleoclimate. *Paleoceanography*, 13(6), 634–645.
- Gardner, J. V, Hemphill-haley, E., Survey, U. S. G., y Park, M. (1986). Geology Evidence for a stronger oxygen-minimum zone off central California during late Pleistocene to early Holocene Evidence for a stronger oxygen-minimum zone off central California during late Pleistocene to early Holocene. [http://doi.org/10.1130/0091-7613\(1986\)14<691](http://doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<691)
- González-Yajimovich, O. E., 2004. Holocene Sedimentation in the Southern Gulf of California and its climatic implications. Ph.D. Dissertation. University of Southern California, p. 232 p.
- Gonzalez-Yajimovich, O., Douglas, R. G., y Gorsline, D. S. (2004). Holocene record of Ocean-Climate Variation in the Gulf of California: rainfall and Productivity. *Proceedings of the Twenty-First Annual Pacific Climate Workshop*, (July), 59–68.
- González-Yajimovich, O., Douglas, R. G., y Gorsline, D. S. (2005). The preserved carbonate record in Holocene sediments of the Alfonso and Pescadero basins, Gulf of California, Mexico. *Proceedings of the Geologists' Association*, 116(3–4), 315–330. [http://doi.org/10.1016/S0016-7878\(05\)80050-1](http://doi.org/10.1016/S0016-7878(05)80050-1)
- Greene, A. M., Broecker, W. S., y Rind, D. 1999. Swiss glacier recession since the Little Ice Age: Reconciliation with climate records. *Geophysical Research Letters*, 26(13), 1909. <http://dx.doi.org/10.1029/1999GL900380>
- Haug, G. H., Hughen, K. a, Sigman, D. M., Peterson, L. C., y Röhl, U. (2001). Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science (New York, N.Y.)*, 293(5533), 1304–8. <http://doi.org/10.1126/science.1059725>
- Helly, J., y Levin, L. (2004). Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on continental margins. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research ...*, 51, 1159–1168. <http://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.03.009>
- Helz, G. R., y Adelson, J. M. (2013). Trace element profiles in sediments as proxies of dead zone history; rhenium compared to molybdenum. *Environmental Science & Technology*, 47(3), 1257–64. <http://doi.org/10.1021/es303138d>

- Hendy, I. L., y Pedersen, T. F. (2005). Is pore water oxygen content decoupled from productivity on the California Margin? Trace element results from Ocean Drilling Program Hole 1017E, San Lucia slope, California. *Paleoceanography*, 20(4), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2004PA001123>
- Hong, Y. T., Hong, B., Lin, Q. H., Zhu, Y. X., Shibata, Y., Hirota, M., ... Yi, L. (2003). Correlation between Indian Ocean summer monsoon and North Atlantic climate during the Holocene. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(3–4), 371–380. [http://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00207-3](http://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00207-3)
- Hong, Y. T., Jiang, H. B., Liu, T. S., Qin, X. G., Zhou, L. P., Beer, J., ... Leng, X. T. (2000). Response of climate to solar forcing recorded in a 6000-year d 18 O time-series of Chinese peat cellulose. *The Holocene*, 10(1), 1–7. <http://doi.org/10.1191/095968300669856361>
- Huerta-Diaz, M., y Morse, J. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2681–2702. doi:10.1016/0016-7037(92)90353-K
- Hurst, M. P., y Bruland, K. W. (2008). The effects of the San Francisco Bay plume on trace metal and nutrient distributions in the Gulf of the Farallones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 395–411. doi:10.1016/j.gca.2007.11.005
- Jones, P. D., y Moberg, a. 2003. Hemispheric and large-scale surface air temperature variations: An extensive revision and an update to 2001. *Journal of Climate*, 16(2), 206–223. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0442\(2003\)016<0206:HALSSA>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0442(2003)016<0206:HALSSA>2.0.CO;2)
- Kamykowski, D., Zentara, S.J. (1990). Hypoxia in the world ocean as recorded in the historical data set. *Deep-Sea Research I* (37), 1861– 1874.
- Kersten M. y Smedes F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 109–115.
- Lavín, M. F., y S. G. Marinone. (2003). An overview of the physical oceanography of the Gulf of California. In *Nonlinear Processes in Geophysics Fluid Dynamics* (pp. 173–204).
- Lean, J., Rottman, G., Harder, J., y Kopp, G. (2005). Change and Solar Variability. *Solar Physics*, 230, 27–53.
- Lean, J., y Rind, D. 1998. Climate forcing by changing solar radiation. *Journal of Climate*, 11(12), 3069–3094. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0442\(1998\)011<3069:CFBCSR>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0442(1998)011<3069:CFBCSR>2.0.CO;2)
- Leduc, G., Vidal, L., Tachikawa, K., y Bard, E. (2009). ITCZ rather than ENSO signature for abrupt climate changes across the tropical Pacific? *Quaternary Research*, 72(1), 123–131. <http://doi.org/10.1016/j.yqres.2009.03.006>

- Li, Y.H., Schoonmaker, J.E., 2003. Chemical Composition and Mineralogy of marine sediments in: Holland, H. D., Turekian, K. K. (Eds.), *Sediments, Diagenesis, and sedimentary Rocks*, 1st edn. *Treatise on Geochemistry, vol.7. Academic Press, Oxford*, pp. 1–35
- Lourens, L. J., Wehausen, R., y Brumsack, H. J. (2001). Geological constraints on tidal dissipation and dynamical ellipticity of the Earth over the past three million years. *Nature*, 409(6823), 1029–33. <http://doi.org/10.1038/35059062>
- Lyons, T. W., Werne, J. P., Hollander, D. J., y Murray, R. . (2003). Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology*, 195(1–4), 131–157. [http://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00392-3](http://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00392-3)
- Malhi, Y., y Wright, J. (2004). Spatial patterns and recent trends in the climate of tropical rainforest regions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 359(1443), 311–329. <http://doi.org/10.1098/rstb.2003.1433>
- Mayewski, P. a., Rohling, E. E., Stager, J. C., Karlén, W., Maasch, K. a., Meeker, L. D., ... Steig, E. J. 2004. Holocene climate variability. *Quaternary Research*, 62(3), 243–255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.yqres.2004.07.001>
- McManus, J.F., D.W. Oppo, and J.L. Cullen, 1999, A 0.5 million-year record of millennial-scale climate variability in the north Atlantic: *Science*, v. 283, p. 971-974. <http://dx.doi.org/10.1126/science.283.5404.971>
- Mejía-Piña, K. G., Huerta-Díaz, M. A., y González-Yajimovich, O. (2016). Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples. *Talanta*, 161, 359–367. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.066>
- Mitchell, D., Ivanova, D., y Rabin, R. (2002). Gulf of California sea surface temperatures and the North American monsoon: Mechanistic implications from observations. *Journal of Climate*, 15(17), 2261–2281. [http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0442\(2002\)015%3C2261:GOCSST%3E2.0.CO%3B2](http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0442(2002)015%3C2261:GOCSST%3E2.0.CO%3B2)
- Morford, J., y Emerson, S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11), 1735–1750. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670379900126X>
- Murray, D., y H. Schrader. (1982). The size distribution of centric diatom *C. nodulifer*, Site 480, Guaymas Basin slope, Golf of California, *Initial Rep. Deep Sea Dirll. Proj.*, 64, 1239-1249.
- Muscheler, R., Beer, J., Vonmoos, M., 2004. Causes and timing of the 8200 yrBP event inferred from the comparison of the GRIP 10Be and the tree ring D14C record. *Quaternary Science Reviews* 23, 2101–2111

- Nameroff, T., Balistrieri, L., y Murray, J. (2002). Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1139–1158
- Oppo, D. W., McManus, J. F., y Cullen, J. L. (2003). Deepwater variability in the Holocene epoch. *Nature*, 422(6929), 277–278. <http://doi.org/10.1038/422277a>
- Paillard, D., L. Labeyrie, and P. Yiou, 1996, Macintosh program performs time-series analysis: EOS Transactions, v. 77:379.
- Pahnke, K., J. P. Sachs, L. D. Keigwin, A. Timmermann, and S. P. Xie (2007), Eastern tropical Pacific hydrologic changes during the past 27,000 years from D/H ratios in alkenones, *Paleoceanography*, 22, PA4214, doi:10.1029/2007PA001468.
- Paulmier, a., y Ruiz-Pino, D. (2009). Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean. *Progress in Oceanography*, 80(3–4), 113–128. <http://doi.org/10.1016/j.pocean.2008.08.001>
- Pérez-Cruz, L. (2013). Hydrological changes and paleoproductivity in the Gulf of California during middle and late Holocene and their relationship with ITCZ and North American Monsoon variability. *Quaternary Research*, 79(2), 138–151. <http://doi.org/10.1016/j.yqres.2012.11.007>
- Peterson, L.C., Overpeck, J.T., Kipp, N.G., and Imbrie, J., 1991. A high-resolution late Quaternary upwelling record from the anoxic Cariaco Basin, Venezuela: Special section on Paleoceanography of marginal seas, v. 6, p. 99-119.
- Poore, R., Pavich, M., y Grissino-Mayer, H. (2005). Record of the North American southwest monsoon from Gulf of Mexico sediment cores. *Geology*.
- Pride, C., Thunell, R., y Sigman, D. (1999). Nitrogen isotopic variations in the Gulf of California since the last deglaciation: Response to global climate change, 14(3), 397–409. <http://doi.org/10.1029/1999PA900004/full>
- Raspopov, O. M., Dergachev, V. a., Esper, J., Kozyreva, O. V., Frank, D., Ogurtsov, M., ... Shao, X. (2008). The influence of the de Vries (~200-year) solar cycle on climate variations: Results from the Central Asian Mountains and their global link. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 259(1), 6–16. <http://doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.12.017>
- Ricaurte-Villota, C. (2013). Cambios en precipitación pluvial y sus efectos sobre la vegetación terrestre y la productividad marina del sur de Baja California, durante los últimos 5 ka. Universidad Autónoma de Baja California.
- Ricaurte-Villota, C., González-Yajimovich, O., y Sanchez, A. (2013). Respuesta acoplada de la lluvia y la desnitrificación al forzamiento solar durante el Holoceno en la cuenca Alfonso. *Ciencias Marinas*, 39(2), 151–164.

- Roden, G. I., 1964. Oceanographic aspects of Gulf of California. *Marine Geology in the Gulf of California*. In: Tj, H. Van Andel y G. G. Shor Jr., (editors), *Mem. Am. Petrol. Geol.*, 3:30-58
- Santamaría-del-Ángel, E., A. González-Silvera, R. Millán-Núñez, M. E. Callejas- Jiménez y R. Cajal-Medrano. 2011. Determining Dynamic Biogeographic Regions using Remote Sensing Data. En: *Handbook of Satellite Remote Sensing Image Interpretation: Applications for Marine Living Resources Conservation and Management*, Morales, J., Stuart, V., Platt, T., Sathyendranath, S. (Eds.), EU PRESPO and IOCCG, Dartmouth, Canada. 273-291 pp
- Schummelmann, A. y C.B. Lange. 1996. Tales of 1001 varves: A review of Santa Barbara basin sediment studies. P.p: 121-141, In Kemp, A.E.S. (ed.), *Palaeoclimatology and palaeoceanography from laminated sediments*. Special Publication, Geol. Soc. London. 52
- Scott, C., y Lyons, T. W. (2012). Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology*, 324–325, 19–27. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.012>
- Shindell, D., Rind, D., Balachandran, N., Lean, J., y Lonergan, P. (1999). Solar Cycle Variability, Ozone, and Climate. *Science*, 284(5412), 305–308. <http://doi.org/10.1126/science.284.5412.305>
- Staines-Urías, F., González-Yajimovich, O., y Beaufort, L. (2015). Reconstruction of past climate variability and ENSO-like fluctuations in the southern Gulf of California (Alfonso Basin) since the last glacial maximum. *Quaternary Research (United States)*, 83(3), 488–501. <http://doi.org/10.1016/j.yqres.2015.03.007>
- Thunell, R., Pride, C., Tappa, E., y Müller-Karger, F. E. (1993). Varve formation in the Gulf of California: insights from time series sediment trap sampling and remote sensing. *Quaternary Science Reviews*, 12, 451–464.
- Torrence, Christopher, Gilbert P. Compo, 1998: A Practical Guide to Wavelet Analysis. *Bulletin of American Meteorological Society.*, 79, 61–78. [http://doi/abs/10.1175/1520-0477\(1998\)079%253C0061:APGTWA%253E2.0.CO;2](http://doi/abs/10.1175/1520-0477(1998)079%253C0061:APGTWA%253E2.0.CO;2)
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., y Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232, 12–32. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Tribovillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T., y Baudin, F. (2004). Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology*, 213(4), 385–401. [doi:10.1016/j.chemgeo.2004.08.011](http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.011)

- Tribovillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T., y Baudin, F. (2004). Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology*, 213(4), 385–401. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.011>
- van Geen, a., Zheng, Y., Bernhard, J. M., Cannariato, K. G., Carriquiry, J., Dean, W. E., ... Pike, J. (2003). On the preservation of laminated sediments along the western margin of North America. *Paleoceanography*, 18(4), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1029/2003PA000911>
- Vasil'ev, S.S., Dergachev, V.A., Raspopov, O.M., 1999. Sources of the long-term variations of the radiocarbon concentration in the Earth's atmosphere. *Geomagnetism and Aeronomy* 39, 80–89.
- Wagner, G., Beer, J., Masarik, J., Muscheler, R., Kubik, P.W., Mende, W., Laj, C., Raibeck, G.M., Yiou, F., 2001. Presence of the solar de Vries cycle about 205 years during the last ice age. *Geophysical Research Letters* 28, 303–306
- Wiles, G. C., D'Arrigo, R. D., Villalba, R., Calkin, P. E., y Barclay, D. J. (2004). Century-scale solar variability and Alaskan temperature change over the past millennium. *Geophysical Research Letters*, 31(15), 2–5. doi:10.1029/2004GL020050
- Yu, Z., Campbell, I. D., Campbell, C., Vitt, D. H., Bond, G. C., y Apps, M. J. (2003). Carbon sequestration in western Canadian peat highly sensitive to Holocene wet-dry climate cycles at millennial timescales. *The Holocene*, 13(6), 801–808. <http://doi.org/10.1191/0959683603hl667ft>

4.0 CONCLUSIONES GENERALES

- 1) El XRF representa una herramienta confiable para la determinación de la composición elemental de muestras sólidas.
- 2) Las condiciones óptimas de análisis que se recomienda sean aplicadas para todos los análisis (estándares y muestras) son las siguientes: grosor de muestra >0.4 cm, contenedor especial para el XRF (e.g., Chemplex® de 6.4 cm) con película plástica especial (e.g., Mylar® Polyester de 3.6 μm de grosor), humedad <5% y tamaño de grano (o partícula) lo más homogénea posible.
- 3) La utilización de mezclas sólidas de CRMs para la calibración del equipo de XRF, permitió incrementar el número de estándares certificados disponibles y eliminar hiatus presentes en algunas curvas de calibración.
- 4) Se caracterizaron las condiciones redox de los sedimentos de la región sur del Golfo de California como generalmente anóxicas. De manera más específica, las condiciones en Cuenca Carmen son de anóxicas a euxínicas, mientras que las presentes en la Cuenca Pescadero son de óxicas a anóxicas.
- 5) Se utilizó una combinación de los parámetros DOP, FeHR/FeT y Mo para caracterizar el estado paleoredox de sedimentos modernos depositados bajo una zona de mínimo oxígeno.
- 6) Los esquemas DOP vs. Mo y Mo vs. FeHR/FeT fueron los más exitosos para determinar el estado redox de sedimentos modernos depositados bajo una zona de mínimo oxígeno.
- 7) La degradación de la materia orgánica (resultado de una productividad primaria favorecida) es la principal responsable de imprimir las características redox en los sedimentos, mientras que la lenta advección de las masas de agua con bajas concentraciones de oxígeno disuelto aparentemente no fue un factor importante.
- 8) Se identificaron cambios de condiciones cálidas y húmedas (Holoceno temprano) a condiciones áridas y frías (Holoceno tardío), como consecuencia de la migración hacia el sur de la Zona de Convergencia Intertropical la cual se da en respuesta a cambios en la insolación.

- 9) La estrecha relación encontrada entre el material detrítico (e.g., Ti) y el contenido de C_{org} sugieren que la productividad primaria en la región sur del Golfo de California se favorece con la fertilización producida por los flujos de material terrígeno de escorrentía.
- 10) La extensa influencia espacial en el sistema climático terrestre y la relación de los diferentes proxies mediante los cuales se han identificado las ciclicidades de 220 ± 20 , 348 ± 25 y 1370 ± 159 , sugieren que estos ciclos no son respuestas a forzamientos regionales, sino a un forzamiento externo a largo plazo como el causado por la variabilidad solar.