

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIA MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



Variación espacial y temporal de manganeso disuelto en la Bahía de Todos Santos (verano 2008-primavera 2009)

TESIS

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

RICARDO AARÓN GUTIÉRREZ

Ensenada, Baja California, México, 14 de enero del 2022

Resumen

El manganeso es un elemento altamente reactivo que participa en procesos redox en el ambiente marino y es de suma importancia para los productores primarios ya que estimula su crecimiento. A pesar de su relevancia biogeoquímica, los trabajos sobre el manganeso disuelto (Mn_d) son escasos a lo largo del Sistema de la Corriente de California. En este trabajo se estudió la variación espacial y temporal del Mn_d en la Bahía de Todos Santos (BTS), una bahía localizada en la porción sur del SCC que se caracteriza por su capacidad de retención del agua de mar. Durante el periodo de agosto del 2008 a junio del 2009, se llevaron a cabo cuatro campañas oceanográficas a bordo del BO Francisco de Ulloa. En cada campaña se visitaron veinte estaciones y se realizaron lances hidrográficos para registrar la temperatura, la salinidad y el oxígeno disuelto. En cinco de estas estaciones, ubicadas en un transecto trazado perpendicular a la costa, se recolectaron muestras de agua de mar para el análisis del Mn_d con técnicas de "ultralimpieza". Las muestras se tomaron desde la superficie (5 m) hasta el fondo, dependiendo de la batimetría en cada estación, por medio de botellas Go-Flo. La cuantificación del Mn_d se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito, antecedida por una preconcentración del Mn_d en cada muestra usando una resina de intercambio iónico Chelex-100. El análisis hidrográfico indicó que, durante el periodo de 2008 a 2009, hubo un predominio del agua del subártico y que la temperatura y la salinidad mostraron una variación estacional típica de esta masa de agua. En las campañas de primavera-verano se observaron las más altas temperaturas y una columna de agua estratificada; mientras que, en las campañas de otoño-invierno, la columna de agua se encontró fría y bien mezclada. La distribución superficial del Mn_d se caracterizó por presentar altas concentraciones en el interior de la BTS, con una clara tendencia de disminución al exterior de la bahía. Además, la distribución vertical del Mn_d en el interior de la BTS presentó concentraciones máximas en superficie, una disminución en aguas subsuperficiales y un posterior aumento hacia el fondo. Un balance de masas mostró que el enriquecimiento de Mn_d en el interior de la bahía se podría explicar por la señal de los aportes naturales y antropogénicos de este elemento a la bahía, así como a las características retentivas del agua en el sistema. En promedio, la mayor parte del ingreso de Mn_d a la bahía correspondió al flujo advectivo por la entrada norte (49%) y aportes bentónicos (31%), con una contribución menor de los flujos de la rada portuaria (17%) y de las aguas residuales de la ciudad de Ensenada (2.7 %). En contraste, los perfiles verticales del exterior de la bahía mostraron los valores del Mn_d más altos en la superficie y disminuyeron hacia el fondo, de manera similar a los reportados para la zona oceánica de la Corriente de

California. Se propone que una de las causas de la existencia del máximo superficial de Mn_d en la parte externa de la BTS, se debe al transporte advectivo de una pluma de agua de la bahía –rica en Mn_d – que se exporta al océano Pacífico, implicando que los flujos bentónicos son muy importantes en la movilización de este elemento, tanto en la propia bahía como en la zona oceánica adyacente.

Abstract

Manganese is a highly reactive element that participates in redox processes and in the marine environment it is of utmost importance for primary producers as it stimulates their growth. Despite its biogeochemical relevance, studies on the dissolved manganese (Mn_d) along the California Current System are scarce. In this work, the spatial and temporal variation of the Mn_d in the Bahía de Todos Santos (BTS), a bay located in the southern portion of the SCC that is characterized by its retentive seawater capacity. During the August 2008 to June 2009 period, four oceanographic campaigns were carried out on board the BO Francisco. In each campaign, twenty stations were visited and hydrographic sets were carried out to record temperature, salinity and dissolved oxygen. In five of these stations, located in a transect drawn perpendicular to the coast from the port roadstead inside the BTS to the outside of the bay through the southern mouth, seawater samples were collected for Mn_d analysis with “ultra-cleaning” techniques. The samples were taken from the surface (5 m) to the bottom, depending on the bathymetry at each station, using Go-Flo bottles. The Mn_d quantification was carried out by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, preceded by a preconcentration of Mn in each sample using a Chelex-100 ion exchange resin. The hydrographic analysis indicated that, during this period, there was a predominance of Subarctic Water and that both temperature and salinity showed a typical seasonal variation of this water mass. During the campaigns of spring and summer, stratified water column and the highest temperatures were observed, whereas that during the campaigns of fall and winter, the water column was cold and well mixed. The spatial distribution of surficial Mn_d showed higher concentrations inside the bay with a clear decreasing trend offshore. Moreover, outside the bay, the vertical profiles showed the highest Mn_d values on the surface and decreased with depth, like those reported for the open ocean of the California Current. In contrast, inside the bay, the vertical distribution of Mn_d presented the highest values in the surface, decreased in

subsurface waters and a subsequent increase towards the bottom. A mass balance showed that Mn_d enrichment within the bay is associated with the retentive characteristics of the water in the system and by the natural contributions of this element 49% for the advective flow and 31% for the benthic flux with respect to the total contribution of Mn_d , to a lesser extent, by anthropogenic contributions from the port harbor (17%) and Ensenada wastewater (2.7%). In contrast, the vertical profiles outside of the bay showed the highest Mn_d values on the surface and decreased towards the bottom, in a similar way to those reported for the oceanic zone of the California Current. It is proposed that one of the causes of the existence of the maximum surface of Mn_d in the external part of the BTS, is due to the advective transport of the water plume from the bay -rich in Mn_d - that is exported to the Pacific Ocean, implying that benthic fluxes are very important in the mobilization of this element, both in the bay itself and in the adjacent oceanic zone.

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

“Variación espacial y temporal de manganeso disuelto en la Bahía de Todos Santos
(verano 2008-primavera 2009)”

TESIS

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

PRESENTA

RICARDO AARÓN GUTIÉRREZ

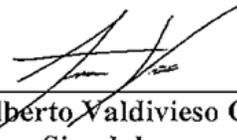
Aprobada por:



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa
Director de tesis



Dr. Armando Félix Bermúdez
Sinodal



Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda
Sinodal

Dedicatoria

Dedico este trabajo de investigación a todas las personas importantes para mí, tanto familia como amigos, han sido pieza fundamental para llevar a cabo esta tesis de maestría.

A mi madre Rosalía, que siempre me ha apoyado desde el momento que me tuvo, a pesar de buenos y malos momentos, siempre nos has sabido sacar adelante a mí y mis hermanos. Siempre estaré agradecido por todo y haberme inculcado ser la persona que soy. También a Noe, tu fiel compañero de vida que lo veo como un padre, gracias por sus consejos y el apoyo incondicional que me ha proporcionado.

A mi novia Selene, por siempre apoyarme en mis decisiones, impulsarme cuando estoy desanimado y motivarme a que siempre debemos ir más allá de nuestras metas. Gracias por el tiempo juntos, por los buenos y malos momentos, pero sobre todo los malos que son donde uno más aprende a mejorar y ser una mejor persona.

A mis hermanos Alejandro y Ana, que, aunque somos personas de pocas palabras, pero sabemos muy bien lo mucho el aprecio que nos tenemos uno al otro.

A mis abuelos que también son pieza fundamental en la forma de ver el mundo... siempre están en mis pensamientos.

A mis mejores amigos, Alanh, José, Luis, Brayan, Iván, Abraham, Tanya, que hemos pasado varios años compartiendo experiencias juntos y espero sigamos así muchos años más.

A mis compañeros de posgrado, gracias por el apoyo y los momentos divertidos que pasamos.

Agradecimientos

A mi director de tesis el Dr. Francisco Delgadillo por su apoyo, tiempo y trabajo invertido durante mis estudios y escritura del trabajo. Gracias por darme la oportunidad de enriquecerme una porción de este mundo tan vasto que es la ciencia. Además, gracias por su dirección y sus valiosas palabras que han sido parte importante para lograr culminar este trabajo de investigación.

A la M.C. Vanessa Torres, por su confianza y apoyo incondicional en los laboratorios. Gracias por sus consejos y el tiempo invertido en los datos para lograr plasmarlos en los resultados.

Al Dr. Armando Félix, por su valioso apoyo en la redacción del trabajo. Gracias por sus valiosos consejos para lograr pulir este trabajo de investigación. También gracias por su amistad y esos momentos divertidos en el laboratorio.

Al Dr. Jacob Valdivieso, por su apoyo en la escritura del trabajo. Agradezco mucho sus observaciones, comentarios y el tiempo invertido para poder lograr mejorar la tesis.

Gracias a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), Facultad de Ciencias Marinas (FCM) e Instituto de Investigaciones Oceanológicas por abrirme sus puertas y facilitarme el uso de sus instalaciones para lograr realizar y culminar este trabajo.

A todas las personas involucradas, integrantes y ex integrantes del Laboratorio de metales trazas del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO), por sus consejos y apoyo en el análisis químico. En especial al M.C. Mauricio Reyes, al M.C. Ricardo Mendieta y la Oc. Selene Andrade.

Índice

Resumen	2
Lista de Tablas.....	11
Lista de Figuras	12
1. Introducción.....	16
2. Hipótesis	19
3. Objetivo general.....	20
3.1 Objetivos particulares.....	20
4. Justificación.....	21
5. Área de estudio.....	21
5.1 Características generales de la BTS	21
5.2 Hidrografía de la porción sur del Sistema de la Corriente de California	22
5.3 Sistema de vientos y surgencias en la porción sur del SCC	23
5.4 Circulación superficial y características retentivas de la BTS	24
5.5 Influencia antropogénica en la BTS.....	25
6. Metodología	25
6.1 Limpieza de material bajo protocolos de ultralimpieza.....	25
6.2 Diseño experimental.....	27
6.3 Recolecta de muestras.....	30
6.3.1 Cruceros oceanográficos.....	30
6.3.1.1 Recolecta de muestras para el análisis de salinidad, oxígeno disuelto y lances de CTD.....	30
6.3.1.2 Recolecta de muestras de agua de mar para el análisis de Mn _d	31
6.3.2 Series de tiempo costeras	32
6.3.2.1 Recolecta de muestras de agua para el análisis de Mn _d en la rada portuaria	32
6.3.2.2 Recolecta de muestras de polvo para el análisis de Mn particulado	32
6.3.2.3 Recolecta de muestras de agua residual para el análisis de Mn _d	33
6.4 Análisis químicos.....	33
6.4.1 Cruceros oceanográficos	33
6.4.1.1 Análisis de salinidad y oxígeno disuelto.	33
6.4.1.2 Análisis y determinación de Mn _d en el laboratorio	34
6.4.2 Series de tiempo costeras	35

6.4.2.1	Procesamiento y cuantificación de Mn particulado en polvo	35
6.4.2.2	Procesamiento y cuantificación de Mn _d en agua residual.....	37
6.5	Procesamiento de datos.....	38
6.5.1	Análisis estadístico	38
6.5.2	Parámetro de estratificación	39
6.5.3	Balance de masas de Mn _d	39
6.5.3.1	Estimación del tiempo de residencia	42
6.5.3.2	Velocidad de corriente	43
6.5.3.3	Relación entre el tiempo de residencia del agua contra el enriquecimiento de Mn _d en la BTS.....	43
7.	Resultados	44
7.1	Análisis hidrográfico de la BTS.....	44
7.2	Variación estacional de la T _C y S _A en aguas superficial en la BTS	46
7.3	Variación estacional de la T _C y S _A en la columna de agua a lo largo del transecto sur de la BTS	49
7.4	Distribución y variación estacional del oxígeno disuelto en la sección en la columna de agua del transecto sur de la BTS	52
7.5	Variación estacional del Mn _d en la sección vertical del transecto sur de la BTS	55
7.6	Flujos de ingreso de Mn _d a la BTS	61
7.6.1	Flujo eólico de polvo y Mn	61
7.6.2	Flujo advectivo de entrada de Mn _d a la BTS.....	63
7.6.3	Flujo de Mn _d proveniente de la descarga de las aguas residuales hacia la BTS	63
7.6.4	Flujo de intercambio de Mn _d entre la rada portuaria y la BTS	64
7.7	Flujos de egreso de Mn _d de la BTS.....	68
7.7.1	Flujo advectivo de salida	68
7.7.2	Estimación del flujo de salida por parte de la oxidación del Mn ⁺² como especie principal de la fracción disuelta del Mn.....	68
7.7.3	Captación biológica	69
8.	Discusión	69
8.1	Análisis hidrográfico de la BTS.....	69
8.2	Características retentivas y condiciones hidrográficas en la BTS	71
8.3	Comparación de las concentraciones de Mn _d en la BTS con otros sistemas marinos.	73
8.4	Variación espacial y temporal de Mn _d en la BTS	75

8.5 Enriquecimiento de Mn_d en el interior de la BTS.....	77
8.6 Balance de masas de Mn_d en la BTS	79
9. Conclusiones	86
10. Referencias	88
11. Anexos.....	94

Lista de Tablas

Número		Página
Tabla I	Control de calidad del análisis de manganeso disuelto (Mn_d) utilizando Material de Referencia (MDR) de agua de mar costera del Conejo Nacional de Investigación de Canadá (CASS-5). Número de replicas = 3	35
Tabla II	Control de calidad del análisis de manganeso particulado (Mn_p) utilizando material de referencia de sedimento del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (MESS-3). Número de replicas = 10	37
Tabla III	Flujo promedio (\pm error estándar) de polvo, Mn Particulado (Mn_p) y Mn Soluble (Mn_s) durante verano, otoño, invierno y primavera del 2010 al 2014. El flujo de Mn_s se obtuvo multiplicando el flujo de Mn_T por la solubilidad del elemento (31 %) en agua de mar (Méndez et al., 2010; Buck et al., 2013).	63
Tabla IV	Tiempo de residencia del agua en el interior de la Bahía Todos Santos (BTS) durante las cuatro estaciones del año del periodo 2008 a 2009. El tiempo de residencia se calculó utilizando la ecuación 4.	72
Tabla V	Concentración promedio (\pm error estándar) de manganeso disuelto (Mn_d) de los primeros 20 m de la columna de agua del exterior e interior de la Bahía de Todos Santos (BTS) durante las cuatro campañas de este estudio. La cuarta columna presenta la razón (Mn_d Interior / Mn_d Exterior)	77
Tabla VI	Comparación de flujos bentónicos de manganeso disuelto (Mn_d) en la Bahía de Todos Santos (BTS) con otros sistemas en el Sistema de la Corriente de California (SCC).	83
Tabla VII	Balance de masas de los flujos promedio (\pm error estándar) entrantes y salientes de manganeso disuelto (Mn_d) en la Bahía de Todos Santos (BTS). La variación del % de importancia es el mínimo y máximo porcentaje observado temporalmente.	85

Lista de Figuras

Número		Página
Figura 1.	Ubicación del área de estudio (31.8° N, 116.7° W) y regiones de muestreo de las series de tiempo en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO; ●); polvos, Rada Portuaria; agua de rada (●), Arroyo El Gallo; agua residual (●) en la Bahía de Todos Santos (BTS). Mapa de referencia de la ubicación de la BTS (●)	22
Figura 2.	Ubicación de las estaciones hidrográficas (●), estaciones hidrográficas y recolecta de muestras de agua para el análisis de manganeso disuelto (Mn _d) (◆) durante los cruceros Metales-BTS realizados en el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009 en la Bahía de Todos Santos (BTS). También se indican las estaciones de recolecta de polvos en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO; ▲), de agua de mar en la Rada Portuaria (■) y de aguas residuales en el Arroyo El Gallo (▼). Las líneas continuas representan los contornos de la profundidad de 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750 y 1000 m	29
Figura 3.	Diagrama TS para los cuatro cruceros oceanográficos llevados a cabo en la región de la Bahía de Todos Santos (BTS) durante el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009. Los acrónimos representan las masas de agua: Agua del Subártico (ASA) y Agua Ecuatoria Subsuperficial (AESs). Los recuadros indican los límites de temperatura y salinidad de la clasificación de las masas de agua propuesta por Durazo (2015) y las líneas grises indican las anomalías de densidad potencial (σ_θ) calculadas en Ocean Data View (ODV) a partir de la Temperatura conservativa (T_C) y Salinidad absoluta (S_A).	45
Figura 4.	Temperatura conservativa (T_C) y Salinidad absoluta (S_A) superficial promedio (a, f; respectivamente) durante las cuatro temporadas de estudio. Distribución espacial de la T_C (b-e) y S_A (g-j) superficial (1 m) en la Bahía de Todos Santos (BTS) durante los cuatro cruceros oceanográficos realizados en el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009 (V-08; verano, O-08; otoño, I-09; invierno, P-09; primavera). Las líneas discontinuas indican el cambio en la T_C y S_A . Los puntos negros en cada mapa muestran la ubicación de estación de muestreo.	47
Figura 5.	Promedio del parámetro de estratificación en los primeros 20 m (ϕ_{20m}) de las veinte estaciones oceanográficas durante cada temporada de estudio (a). Secciones transversales de la	51

temperatura conservativa (T_C ; b-e) y salinidad absoluta (S_A ; f-i) a lo largo del transecto sur de la Bahía de Todos Santos (BTS) (rombos rojos en la Figura 2) durante cuatro cruceros oceanográficos realizados en el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009 (V-08; verano, O-08; otoño, I-09; invierno, P-09; primavera). Las líneas discontinuas muestran el cambio de la T_C y S_A . Los puntos negros de cada recuadro muestran la profundidad donde se obtuvo cada variable.

- Figura 6. Variación temporal de las concentraciones promedio del oxígeno disuelto (dO_2) en los primeros 20 m de la columna de agua (a). Secciones transversales de la concentración de oxígeno disuelto (dO_2 ; b-d) y el porcentaje de saturación de oxígeno disuelto (f-i) a lo largo del transecto sur de la Bahía de Todos Santos (rombos rojos; Figura 2) durante cuatro cruceros oceanográficos realizados en el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009 (V-08; verano, O-08; otoño, I-09; invierno, P-09; primavera). Las líneas discontinuas muestran el cambio del oxígeno disuelto y la saturación de oxígeno. Los puntos negros de cada recuadro muestran la profundidad donde se obtuvo cada variable. 54
- Figura 7. Perfiles verticales y secciones transversales de la concentración de manganeso disuelto (Mn_d) en el transecto sur de la Bahía de Todos Santos (BTS) (rombos rojos; Figura 2) durante verano (a) y otoño (b) del 2008. En el corte transversal las líneas discontinuas de color blanco muestran el cambio de la concentración de Mn_d y los puntos negros muestran la profundidad donde se obtuvo la muestra de agua. La línea discontinua color negro separa las dos zonas de la BTS (Exterior; E19, E11 e Interior; E9, E5, E1). La profundidad se indica como Z (m) para los perfiles y el corte transversal. 56
- Figura 8. Perfiles verticales y secciones transversales de la concentración de manganeso disuelto (Mn_d) en el transecto sur de la Bahía de Todos Santos (BTS) (rombos rojos; Figura 2) durante verano (a) y otoño (b) del 2008. En el corte transversal las líneas discontinuas de color blanco muestran el cambio de la concentración de Mn_d y los puntos negros muestran la profundidad donde se obtuvo la muestra de agua. La línea discontinua color negro separa las dos zonas de la BTS (Exterior; E19, E11 e Interior; E9, E5, E1). La profundidad se indica como Z (m) para los perfiles y el corte transversal. 60
- Figura 9. Variación temporal (verano; V-08, otoño; O-08, invierno; I-09, primavera; P-09) del manganeso disuelto (Mn_d) promedio en los primeros 20 m de la columna de agua. De abajo hacia arriba, la línea negra por debajo de las cajas indica el 25 % de los datos (primer cuartil), de la segunda línea a la tercera línea horizontal negra indica del 25 al 50 % de los datos (segundo cuartil), de la tercera (mediana) 61

a la cuarta línea indica del 50 al 75 % de los datos (tercer cuartil) y la segunda línea vertical de color negra indica del 75% al 100 % de los datos (cuarto cuartil). El punto negro en cada caja indica la mediana de los datos. Nota: no se tomaron en cuenta los valores atípicos.

- Figura 10. Flujo de polvos (●) depositados en la estación Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) y el flujo de manganeso soluble (Mn_s) (□) asociado a las partículas de polvo durante el periodo de 2010-2014 (a). Datos tomados de Félix-Bermúdez et al. (2017). Flujo de manganeso disuelto (Mn_d) asociado a la descarga de aguas residuales (◆) durante el periodo de primavera-verano del 2011 (b). Flujo de intercambio entre la rada portuaria y la BTS (▲) durante verano, otoño del 2008 e invierno y primavera del 2009. Nótese que las gráficas no están en la misma escala temporal en el eje X. 65
- Figura 11. Balance de masas de manganeso disuelto (Mn_d) para las cuatro campañas oceanográficas en la Bahía de Todos Santos (BTS) del periodo de agosto de 2008 a junio de 2009. (a) verano 2008, (b) otoño 2008, (c) invierno 2009 y (d) primavera 2009. Las unidades de los flujos presentados en la figura están dadas en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (\pm error estándar). 68
- Figura 12. Índice de surgencia (CUI; $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ por 100 m de costa) para la región cercana a la BTS ($30^\circ \text{N } 119^\circ \text{W}$, $33^\circ \text{N } 119^\circ \text{W}$) durante el periodo de enero de 2006 a diciembre del 2011 (<https://www.pfeg.noaa.gov/products/PFELData/upwell/monthly/upanoms.mon>). También se presenta el Índice del Niño Oceánico (ONI, por sus siglas en inglés) para el mismo periodo (https://origin.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/detrend.nino34.ascii.txt). El área azul representa el periodo de estudio de este trabajo. 70
- Figura 13. Gráfico de cajas de las concentraciones promedio de manganeso disuelto (Mn_d) en los primeros 20 m de la columna de agua medidos en las cuatro campañas oceanográficas en la Bahía de Todos Santos (BTS) durante verano 2008 (V-08), otoño 2008 (O-08), invierno 2009 (I-09), primavera 2009 (P-09) comparadas otros sistemas marinos. Las concentraciones promedio de Mn_d son en los primeros 20 m, cada sistema está organizado de izquierda a derecha de menor a mayor concentración de Mn_d : Pacífico Ecuatorial (PE); Chen y Wu, (2019), Pacífico Norte (PN); Golfo de California (GC); Delgadillo-Hinojosa et al. (2006); Bahía Monterey (BM); Chase et al. (2005); Delta del Río Colorado (DRC); Félix-Bermúdez, (2012); Bahía San Francisco (BSF); Roitz et al. (2002); Bahía de San Diego (BSD); Esser y Volpe, 2002; Bahía Tillamook (BT) Colbert y McManus, (2005). La línea discontinua representa el cambio con 73

sistemas de características estuarinas junto con el cambio en la escala de concentración de Mn_d en el eje Y del lado izquierdo.

- Figura 14. Distribución superficial (5 m) de manganeso disuelto (Mn_d) a lo largo del transecto sur de la Bahía de Todos Santos (BTS) durante el periodo 2008-2009. Cada punto representa el valor promedio (\pm error estándar) de los 4 cruceros llevados a cabo de verano del 2008 a primavera del 2009. La escala en el eje Y tiene un corte en las concentraciones de Mn_d debido a las altas concentraciones de las estaciones costeras: Rada Portuaria y Arroyo el Gallo. Las estaciones de la Rada Portuaria se realizaron en el periodo del 2008-2009 y los de la Rada Portuaria son en el periodo del 2011. 76
- Figura 15. Relación entre la diferencia de concentración de manganeso disuelto (Mn_d) entre el exterior e interior con respecto a las concentraciones del exterior para cada crucero y el tiempo de residencia del agua ($p < 0.05$). Los símbolos representan cada una de las campañas: verano 2008 (\blacktriangle), otoño 2008 (\blacklozenge), invierno 2009 (\blacksquare) y primavera 2009 (\blacklozenge). 79

1. Introducción

El manganeso (Mn) es un micronutriente esencial que estimula el crecimiento de algunos microorganismos marinos debido a su uso en el fotosistema II y a su participación como cofactor en algunas enzimas de gran importancia como la superóxido dismutasa (Peers y Price, 2004; Twining y Baines, 2013). La biodisponibilidad del Mn puede ser limitada, ya que es un elemento cuya solubilidad depende de las condiciones redox del agua de mar (Wuttig et al., 2013). Por ejemplo, en condiciones con bajo contenido de oxígeno disuelto el Mn predomina como ion libre Mn^{2+} ; mientras que, en condiciones bien oxigenadas, la especie termodinámicamente estable es la forma oxidada del Mn^{4+} , la cual se presenta como un óxido de Mn poco soluble (MnO_2 ; Sunda y Huntsman, 1994).

La distribución vertical del Mn disuelto (Mn_d) en la zona costera presenta altas concentraciones en superficie debido a la influencia de importantes fuentes de Mn tales como: deposición atmosférica (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006; Félix-Bermúdez et al., 2017), aportes fluviales (Wang et al., 2019), flujo desde los sedimentos (Roitz et al., 2002; Owings et al., 2021) y por procesos de fotoreducción (Sunda y Huntsman, 1994). En el Pacífico Nororiental suele observarse otro máximo de Mn_d en la zona mínimo de oxígeno, originado por la liberación de Mn desde las partículas por la remineralización de la materia orgánica y por la reducción de los óxidos de Mn (aceptores de electrones) bajo condiciones pobre en oxígeno (Johnson et al., 1992; 1996). En zonas profundas del océano alejadas de la influencia del fondo marino, las concentraciones de Mn_d son más bajas que en la superficie debido a que no existen fuentes externas.

Sin embargo, se ha evidenciado que la actividad hidrotermal en el fondo marino puede aumentar las concentraciones de Mn_d en aguas profundas (Resing et al., 2015; González-Santana et al., 2020).

En el Pacífico Nororiental, el Mn_d muestra una distribución típica de tipo scavenging (Johnson et al., 1996; Sim y Orians, 2019). No obstante, las concentraciones de Mn_d pueden verse afectadas por importantes procesos oceanográficos como surgencias (Chase et al., 2005; Sim y Orians, 2019), advección desde la costa (Sim y Orians, 2019, Owings et al., 2021), remolinos de mesoescala (Sim y Orians, 2019) y aporte por ríos (Wang et al., 2018). Por ejemplo, frente a Bahía de Monterey (California Central), la resuspensión de sedimentos desde la plataforma provocado por las surgencias, promueve el aumento de la concentración superficial de Mn_d (Chase et al., 2005). Esta región es parte del Sistema de la Corriente de California (SCC) uno de los sistemas de surgencias de frontera oriental más importantes en el océano global por su alta productividad (Checkley et al., 2009). En estos ecosistemas, el transporte vertical hacia la zona eufótica de aguas subsuperficiales ricas en nutrientes y metales traza, estimula la producción primaria (Kudela et al., 2008; Biller y Bruland et al., 2013). Posteriormente, después de que el agua de surgencia emerge a la superficie, el transporte de Ekman la acarrea hacia mar abierto donde se mezcla con el agua pobre en nutrientes, promoviendo una mayor producción primaria (Kudela et al., 2008).

Sin embargo, el agua de surgencia puede ser retenida en algunas zonas costeras, permitiendo el desarrollo de florecimientos fitoplanctónicos y como consecuencia modificando sus propiedades biogeoquímicas (Woodson et al.,

2009; Delgadillo-Hinojosa et al., 2015). Las áreas donde se retiene el agua de surgencia son conocidas como centros retentivos o centros de retención (CR) (Graham y Largier, 1997; Largier, 2004). Estos sitios suelen ser bahías semicerradas, puntas y cabos, cuya morfología permite la captura de masas de agua durante un tiempo que oscila entre 13 a 17 días (e.g., Bahía de Monterey; Woodson et al., 2009). El agua retenida dentro de estos cuerpos costeros se calienta por efecto de su confinamiento y la exposición a la irradiación solar, formando frentes térmicos con respecto a la zona oceánica adyacente (Graham y Largier, 1997; Woodson et al., 2009). Visto en una escala temporal, el confinamiento del agua de surgencia inicialmente fertiliza estos sistemas e intensifica la productividad primaria, con un posterior agotamiento de micronutrientes y declive de los productores primarios (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015).

La Bahía Todos Santos (BTS) es un cuerpo de agua semicerrado y relativamente somero (~40 m) ubicado en el sur del SS en las costas de la península de Baja California, (México). Esta bahía recibe la influencia de aguas de surgencia la mayor parte del año, aunque con mayor intensidad durante primavera-verano (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015). Las características térmicas de las aguas recién afloradas frente a la BTS suelen contrastar con las del interior de la bahía; es decir, la temperatura superficial suele ser mayor en el interior que en el exterior, lo cual es evidencia del confinamiento del agua en el sistema (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; 2020; Félix-Bermúdez, 2018). Las causas de esta conducta retentiva se deben a la morfología de la BTS (“C” invertida) y a la circulación superficial que es modulada por el forzamiento del viento. La

combinación de estas dos características da lugar a la formación de remolinos que recirculan el agua, incrementando su residencia en el interior de la bahía (Mateos et al., 2009). Este fenómeno de retención y aislamiento relativo del agua en el sistema es una condición muy favorable para la posterior modificación de las características químicas del agua capturada. Así, en este trabajo se estudió la distribución espacial y la variación temporal del Mn_d en la BTS, una bahía que presenta características de un centro de retención de agua de surgencia, las cuales hipotetizamos que pueden contribuir a influenciar la conducta de este elemento bioesencial.

2. Hipótesis

Considerando que la BTS es un sistema semicerrado, somero (<40m) y que se comporta como un centro de retención, los procesos de adición jugarán un papel importante en concentraciones de Mn_d . Se espera encontrar una mayor concentración de Mn_d en el interior de la bahía con respecto al mar adyacente durante primavera-verano cuando las características retentivas son mayores, promoviendo que el agua del interior mantenga una mayor interacción con los diferentes flujos de entrada. Mientras que en otoño-invierno, las concentraciones de Mn_d serán menores debido a que la circulación superficial se verá afectada por los vientos del noreste, disminuyendo la capacidad de retención de la BTS.

3. Objetivo general

Estudiar la distribución espaciotemporal de la concentración de Mn_d durante un ciclo anual en la BTS, un sistema costero semicerrado localizado en la zona de surgencias del sur del SCC que se caracteriza por su capacidad retentiva de agua recién afloradas que ingresa a la bahía y que además está influenciada por flujos de Mn_d de origen antropogénico de la ciudad de Ensenada.

3.1 Objetivos particulares

- Estudiar la variabilidad espacial de las concentraciones de Mn_d en el interior y exterior de la BTS durante el periodo de verano de 2008 a primavera del 2009.
- Estudiar la variabilidad temporal de las concentraciones de Mn_d de la BTS en un ciclo anual de verano de 2008 a primavera del 2009.
- Estimar el tiempo de residencia del agua en la BTS y su influencia en las concentraciones de Mn_d en el interior de la BTS.
- Estimar la influencia relativa de los procesos naturales (flujos eólicos, advección, bentónicos) y antropogénicos (aguas residuales y rada portuaria) que pudiesen estar afectando las concentraciones de Mn_d en la columna de agua de la Bahía de Todos Santos, Baja California.

4. Justificación

El desarrollo de esta investigación contribuirá en el conocimiento de las concentraciones del Mn_d , un elemento que es considerado un micronutriente esencial para los productores primarios. Además de conocer su distribución vertical, espacial y temporal de Mn_d en una región con características retentivas, influenciada por diferentes procesos naturales y antropogénicos. La estimación de los flujos ayudara en la comprensión de la importancia relativa de los diferentes procesos que adicionan y remueven las concentraciones de este elemento. Finalmente, con la estimación de los diferentes flujos se podrán desarrollar modelos para un mejor entendimiento de este metal y poder compararlos con los de otros sistemas similares a la bahía.

5. Área de estudio

5.1 Características generales de la BTS

La BTS se localiza en el noroeste de México, aproximadamente a 100 km al sur de la frontera con Estados Unidos, porción sur del SCC (Figura 1). Es una bahía semicerrada, con un área de $\sim 220 \text{ km}^2$ (Mateos et al., 2009). Es una bahía semicerrada con un promedio de 50 m en un 80 % de la BTS y cuenta con un cañón submarino de 350 m de profundidad en la boca sur (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015). Se encuentra conectada directamente con el Pacífico por medio de dos entradas que están separadas las Islas Todos Santos (Mateos et al., 2009). El clima de la región tipo mediterráneo, con una escasa precipitación anual (promedio de $\sim 300 \text{ mm a}^{-1}$) que se presenta principalmente durante la temporada invernal (Pavía y Graef, 2002).

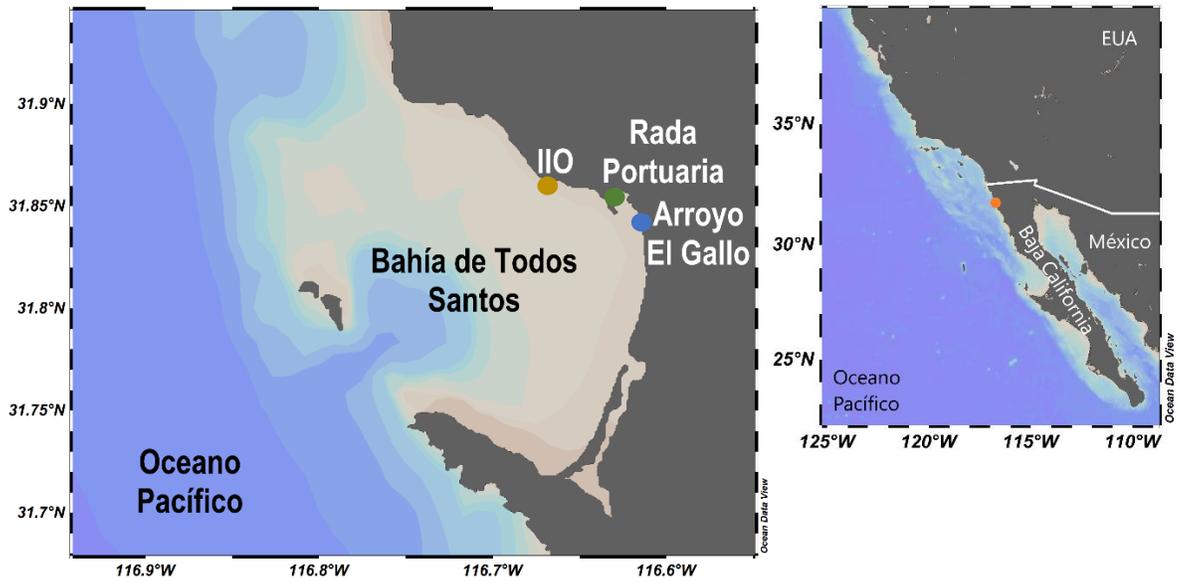


Figura 1. Ubicación del área de estudio (31.8° N, 116.7° W) y regiones de muestreo de las series de tiempo en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO; ●); polvos, Rada Portuaria; agua de rada (●), Arroyo El Gallo; agua residual (●) en la Bahía de Todos Santos (BTS). Mapa de referencia de la ubicación de la BTS (●)

5.2 Hidrografía de la porción sur del Sistema de la Corriente de California

La hidrografía del sur del SCC se caracteriza por dos corrientes presentes durante todo el año; la Corriente de California (CC) y la Contra Corriente de California (Durazo et al., 2010; Durazo, 2015; Kurczyn et al., 2019). La primera es un flujo superficial (0 a 100 m) de origen subártico con dirección hacia al ecuador y se caracteriza por ser fría (10.87 °C), bien oxigenada (~250 $\mu\text{mol/L}$) y de baja salinidad (33.86 g/kg) (Durazo et al., 2010; Durazo, 2015; Kurczyn et al., 2019). La segunda es una corriente subsuperficial (100 a 400 m) que fluye a lo largo del talud continental con dirección hacia el polo y se caracteriza por ser salada (34.36 g/kg) y rica en nutrientes (Durazo, 2015). En la región se encuentran presentes 3 diferentes masas de agua. En la superficie se encuentra el Agua del Subártico (ASA) que es transportada por la CC, mientras que por

debajo a profundidades subsuperficiales se encuentra el Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESs) que es acarreada por la Contra Corriente de California (Durazo, 2015; Kurczyn et al., 2019). Debajo de las dos masas de agua mencionadas anteriormente (370-900 m), se encuentra el Agua Intermedia de Pacífico (AIP) y por debajo del AIP (>900m) se encuentra el Agua Profunda del Pacífico (APP).

5.3 Sistema de vientos y surgencias en la porción sur del SCC

El sistema de vientos tiene una marcada influencia en la circulación superficial oceánica de la porción sur del SCC. Durante la primavera e inicio de verano el sistema de alta presión del Norte del Pacífico controla la dirección del viento de manera paralela a la costa con una intensidad promedio de 5.4 m s^{-1} (Castro y Martínez, 2010), promoviendo un transporte sustancial de la CC (Durazo, 2015). Además, la persistencia de los vientos promueve el bombeo de aguas subsuperficiales hacia la superficie desarrollando surgencias. Las surgencias se caracterizan por transportar aguas frías ($\sim 9.62 \text{ }^{\circ}\text{C}$), saladas ($\sim 34.36 \text{ g/kg}$) y ricas en nutrientes fertilizando las costas y promoviendo blooms fitoplanctónicos (Gaxiola-Castro et al., 2010; Kurczyn et al., 2017). También, el afloramiento de agua en la porción sur del SCC se describe como semipermanentes debido a que se encuentran presentes durante todo el año, sin embargo, su mayor intensidad es durante primavera-verano cuando la dirección del viento es paralela al continente (Pérez-Brunius et al., 2007). En otoño e invierno, el sistema de alta presión se desplaza hacia al sur disminuyendo su fuerza y la dirección del viento es predominante de continente a mar (Félix-Bermúdez et al., 2017). Durante estas temporadas se presentan

esporádicamente eventos de Santa Ana que se caracterizan por ser vientos fuertes de hasta 15 m s^{-1} (Félix-Bermúdez et al., 2017). Durante estos eventos el acarreo de material litogénico y su posterior deposición es importante ya que también transporta nutrientes y metales traza (Félix-Bermúdez et al., 2017; Navarro-Olache et al., 2020).

5.4 Circulación superficial y características retentivas de la BTS

La circulación superficial de la BTS modulada principalmente por el forzamiento de la intensidad del viento, las corrientes en el exterior y la morfología de la bahía en forma de “C” invertida (Argote-Espinosa et al., 1991; Mateos et al., 2009). La combinación de estos factores promueve la formación de remolinos (cyclónicos y anticiclónicos) en el interior de la BTS (Mateos et al., 2009), provocando un recirculamiento superficial del agua y, como consecuencia, aumentando su tiempo de residencia en la bahía (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015). La retención de agua se presenta principalmente durante la temporada de primavera y verano cuando los vientos están a favor del transporte de la CC (Durazo et al., 2010; Durazo, 2015). Al retenerse y por efecto de la irradiación solar, estas aguas incrementan su temperatura (Félix-Bermúdez, 2018). Esta característica genera una frontera de temperatura bien marcada entre aguas frías en el exterior y aguas cálidas en el interior de la BTS (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; 2020). Mientras que, durante otoño-invierno, la dirección del viento cambia de continente a mar, disminuyendo la retención de agua, provocando que el agua en el interior de la bahía no sea muy diferente con el agua del exterior (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; Félix-Bermúdez et al., 2017)

5.5 Influencia antropogénica en la BTS

La BTS se encuentra bajo una fuerte presión antropogénica (Tanahara et al., 2021). La bahía cuenta con uno de los 16 puertos más importantes de México (Vázquez-León y Ruíz-Ochoa, 2014), lo que implica una intensa actividad marítima, acumulando contaminantes y metales traza en su rada portuaria (Huerta-Díaz et al., 2008). Además, la BTS recibe descargas de aguas residuales durante todo el año (Muñoz-Barbosa et al., 2012; Tanahara et al., 2021) ya que cuenta con cuatro grandes plantas de tratamiento alrededor de la BTS con un flujo constante de descarga de hasta 866 L s^{-1} (Waller-Barrera et al., 2009; Rojas-Remis y Mendoza-Espinosa, 2015). A pesar de que no se han estudiado las concentraciones de Mn_d en las aguas residuales y no se ha evaluado su posible impacto en la BTS. Existen otros trabajos que han demostrado que las fuentes antropogénicas como puertos y descargas de aguas residuales son una fuente importante hacia sistemas costeros colindantes (Roitz et al., 2002; Díaz-de-Alba et al., 2016).

6. Metodología

6.1 Limpieza de material bajo protocolos de ultralimpieza

El material para la recolecta, procesamiento y análisis de muestras pasó por un estricto ciclo de ultralimpieza desarrollado por Bruland et al. (1979) y modificado por Delgadillo-Hinojosa et al. (2006). Las botellas de polietileno de baja densidad (LDPE; por sus siglas en inglés) utilizadas para almacenar muestras de agua de mar (1 L), para recuperar extractos (8 y 15 mL), así como las puntas para micropipetas, vasos de teflón para digestión y cajas Petri para los filtros pasaron por un lavado inicial con jabón libre de fosfatos (3%; Micro-90®).

Con la finalidad de remover la mayor cantidad de partículas contaminantes, todo el material se enjuagó con agua destilada (15 MΩ cm) y se sumergió en jabón libre de fosfatos durante una semana. Pasado ese tiempo, se enjuagó tres veces con agua destilada y cuatro veces con agua desionizada (18.2 MΩ cm). Posteriormente se sumergió durante un mes en HCl grado reactivo 1.2 M para la remoción de sales y al final se enjuagó cuatro veces con agua desionizada para remover el exceso de ácido. La limpieza con HCl tiene como principal objetivo la remoción de metales que pudiera estar adsorbidos en las paredes de las botellas. En el siguiente paso, el material se sumergió durante una semana en HNO₃ grado reactivo 0.8 M para eliminar la materia orgánica y metales asociados. A continuación, el material se enjuagó de nuevo cuatro veces con abundante agua desionizada y se dejó secar dentro de una campana de flujo laminar (ENVIRCO) con una atmósfera positiva para evitar el ingreso de partículas (Segovia-Zavala et al., 1998). Después de secarse completamente y aún en el interior de la campana de flujo laminar, las botellas LDPE (1 L) se llenaron con agua desionizada y se les agregó 1 mL de HNO₃ grado Ultrex®. Las botellas LDPE (1 L) donde se recuperaron las muestras sin filtrar y ya filtradas se utilizaron botellas que pasaron por el mismo protocolo de ultralimpieza. Finalmente, cada botella se introdujo en doble bolsa de plástico (Ziploc®) y todas se almacenaron en el interior de cubetas de plástico limpias y selladas con una tapa hermética. Para el caso de los filtros de policarbonato (0.45 μm de poro y 47 mm de diámetro) pasaron por un ciclo en el cual consistió sumergir los filtros en HCl 25% grado reactivo durante tres días. Posteriormente se enjuagaron con abundante agua

desionizada, se dejaron secar en una campana de flujo laminar y se resguardaron en cajas Petri dentro de pequeñas bolsas Ziploc®.

Las botellas Go-Flo (5 L) utilizadas para la recolecta de agua de mar pasaron por un tratamiento similar. Inicialmente, cada botella Go-Flo se llenó con la solución de jabón libre de fosfatos y se mantuvo así durante tres días. Enseguida se descartó la solución, se eliminó el exceso de jabón con agua destilada y se enjuagó nuevamente de agua desionizada. Posteriormente, se agregó suficiente HCl 1.2 M para llenar cada botella, manteniendo la solución ácida durante tres días. Se sustrajo el ácido, se lavó con agua desionizada y se repitió el paso anterior cambiando el tipo de ácido a HNO₃ grado reactivo 0.8 M. Finalmente, se enjuagó con agua desionizada, se dejó secar en el laboratorio ultralimpio y se introdujeron en una bolsa doble de plástico para su traslado al barco.

6.2 Diseño experimental

El diseño experimental para estudiar la distribución espacial y la variabilidad temporal de las concentraciones de Mn_d consideró la realización de cuatro cruceros oceanográficos a bordo del BO Francisco de Ulloa en la región sur del SCC (BTS y aguas costeras adyacentes). Para capturar la señal estacional de las condiciones hidrográficas de la zona de estudio, las campañas oceanográficas denominadas Metales-BTS se llevaron a cabo durante los meses de agosto y noviembre del 2008, febrero y junio del 2009 con la intención de capturar la señal estacional de las condiciones hidrográficas de la zona de estudio (en lo sucesivo denominados como verano, otoño, invierno y primavera). Cada campaña contempló una red de muestreo integrada por un total de 20 estaciones

hidrográficas dispuestas de tal manera que cubrieran el área de la bahía (Figura 2). El área de la bahía se separó en dos secciones: interior y exterior. El interior (estaciones 1-10) representó el área donde se esperaba una señal antropogénica mucho más definida debido a la presencia de las fuentes potenciales de manganeso (e.g., rada portuaria, Arroyo El Gallo), y a las características retentivas del agua que se presentan en esta parte de la bahía (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; Félix-Bermúdez, 2018), mientras que el exterior (estaciones 11-20) es la zona donde el agua presentaría propiedades fisicoquímicas más oceánicas. En particular, el estudio de la variabilidad espacial y temporal del Mn_d , consideró una selección de 5 estaciones ubicadas a lo largo de un transecto, el cual inicia frente a la rada portuaria y termina en la parte externa de la bahía, abandonando el sistema por la boca sur (rombos rojos; Figura 2). Adicionalmente, con el propósito de cuantificar los flujos de manganeso hacia la BTS asociados a los aportes eólicos, de aguas residuales y de la rada, se recolectaron muestras de polvo, muestras de agua residual del Arroyo El Gallo y muestras de agua de mar de la Rada Portuaria de Ensenada, respectivamente (Figura 2). Es importante mencionar que la recolecta de muestras de aportes eólicos, aguas residuales y de la rada son asincrónicos. El periodo de recolecta de polvos fue del 2010 al 2014 con una frecuencia de recolecta mensual. El periodo de muestreo de las aguas residuales fue de mayo a septiembre del 2011, con una frecuencia de manera quincenal obteniendo un total de 10 muestras de agua. Mientras que la recolecta de agua de la Rada Portuaria fue durante el 2008 al 2009 con una frecuencia mensual. Cabe mencionar que con ayuda de las diferentes fuentes se llevara a cabo un balance de masas para estimar la

importancia relativa de los diferentes flujos que añaden o sustraen Mn_d al sistema y, de esta manera, estimar su potencial impacto sobre las concentraciones de Mn_d de las aguas de la bahía. Sin embargo, el resultado final del balance de masas se verá limitado debido a que la información y valores recopilados se obtuvieron en diferentes periodos de tiempo. Es importante recalcar que para futuros estudios se recomienda realizar un balance de masas de Mn_d con las posibles fuentes de este elemento durante el mismo tiempo de muestreo debido a que el resultado final sería más preciso.

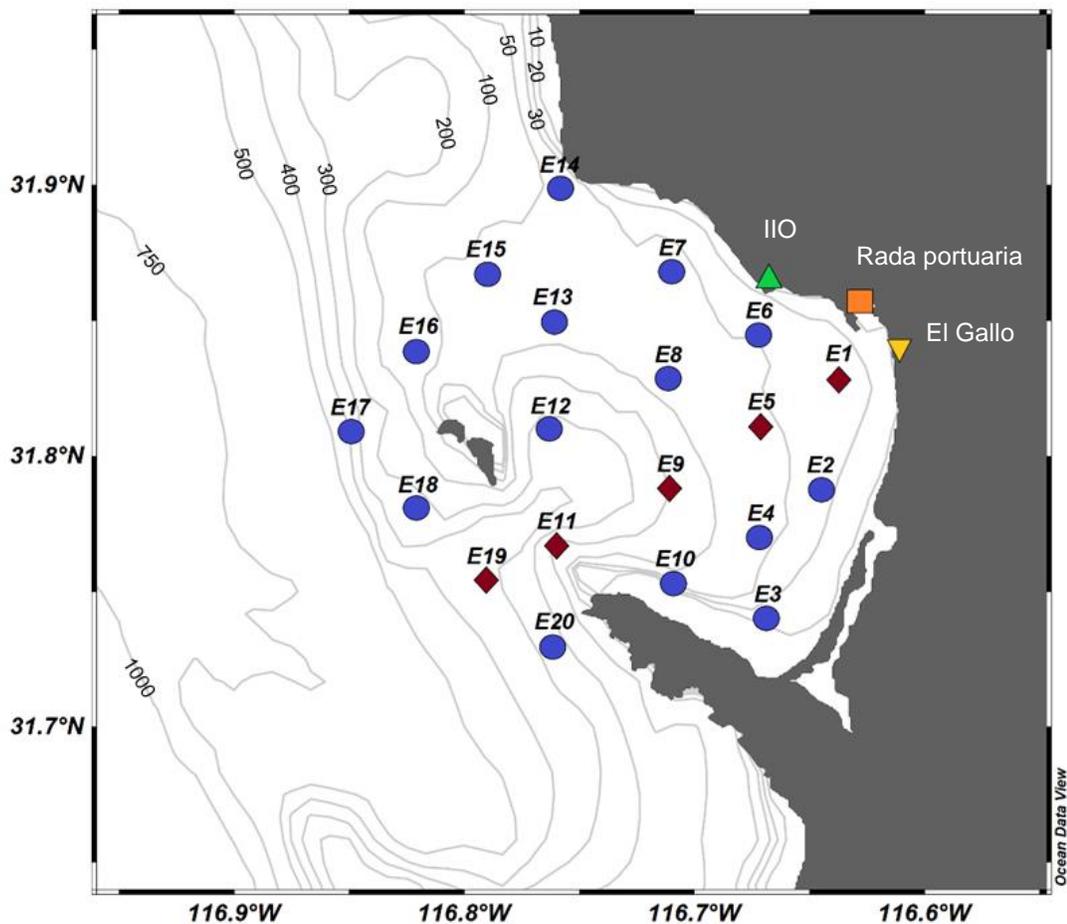


Figura 2. Ubicación de las estaciones hidrográficas (●), estaciones hidrográficas y recolecta de muestras de agua para el análisis de manganeso disuelto (Mn_d) (◆) durante los cruceros Metales-BTS realizados en el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009 en la Bahía de Todos Santos (BTS). También se indican las estaciones de recolecta de polvos en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO; ▲), de agua de mar en la Rada Portuaria (■) y de aguas residuales en el Arroyo El Gallo (▼). Las líneas continuas representan los contornos de la profundidad de 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750 y 1000 m

6.3 Recolecta de muestras

6.3.1 Cruceros oceanográficos

6.3.1.1 Recolecta de muestras para el análisis de salinidad, oxígeno disuelto y lances de CTD

En cada una de las 20 estaciones de muestreo se realizaron lances hidrográficos utilizando una roseta oceanográfica equipada con botellas Go-Flo de 5 L y un CTD modelo SBE 9/11. Para el análisis de la salinidad y del oxígeno disuelto (muestras almacenadas en botellas de borosilicato y DBO, respectivamente), se recolectaron muestras de agua en superficie y la máxima profundidad alcanzada por la roseta oceanográfica. También se recolectaron los datos del CTD, el cual se lanzó a diferentes profundidades dependiendo de la ubicación del fondo en cada estación, el cual fue recolectando los valores cada metro. Una vez capturada la información de cada variable (temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y pH) se construyeron curvas de regresión entre la variable medida en el laboratorio y la lectura del CTD. Los perfiles de salinidad absoluta ($g\ kg^{-1}$) y oxígeno disuelto ($\mu mol\ L^{-1}$) reportados aquí son provenientes del CTD a partir de los valores convertidos y corregidos por la pendiente de las curvas de regresión respectivas.

6.3.1.2 Recolecta de muestras de agua de mar para el análisis de Mn_d

En cada campaña, las muestras de agua de mar se recolectaron utilizando botellas Go-Flo de 5 L limpias, las cuales fueron instaladas en una roseta oceanográfica. Los perfiles verticales fueron construidos a partir de muestras tomadas a 5, 10, 20, 50, 150, y 200 m de profundidad, dependiendo de la batimetría en cada estación. En todo el proceso de recolección de muestras de agua de mar, se aplicaron las técnicas de ultralimpieza antes y después de cada lance para evitar cualquier tipo de contaminación. Después del lance, y una vez que las botellas Go-Flo estaban a bordo, individualmente se trasladaron a un “cuarto limpio” donde se les “ordeñó” recolectando muestras de agua de cada profundidad en botellas LDPE de 1 L, donde fue desechada el agua acidificada que contenían previamente. Posteriormente, en el laboratorio en tierra, el agua de mar se pasó por filtros de policarbonato (tamaño de poro de 0.2 µm y 47 mm de diámetro) montados en conos de polisulfona previamente limpios, conectados a una bomba de vacío. El agua de mar filtrada se recuperó en botellas LDPE de 1 L previamente limpias y se acidificó agregando 1 mL de HNO₃ Ultrex® (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006). Las botellas con muestra se resguardaron dentro de dos bolsas Ziploc® y finalmente se almacenaron dentro de cubetas limpias cubiertas con bolsas de polietileno.

6.3.2 Series de tiempo costeras

6.3.2.1 Recolecta de muestras de agua para el análisis de Mn_d en la rada portuaria

La recolección de agua para el análisis de Mn_d se realizó a bordo de una embarcación menor y utilizando técnicas de ultralimpieza. Para la recolección, se fijó una botella LDPE de 1 L en el extremo superior de un asa extensible de 3 m de longitud. Las muestras se recolectaron manteniendo la orientación de la botella siempre en contra de la corriente para evitar contaminación por parte de la embarcación. Antes de recolectar la muestra, la botella se enjuagó 3 veces con agua de mar del sitio de muestreo. Finalmente, las botellas cerradas se resguardaron dentro de dos bolsas Ziploc® y se almacenaron dentro de cubetas limpias recubiertas con bolsas de polietileno. En el laboratorio en tierra, las muestras se filtraron utilizando filtros de policarbonato (tamaño de poro de 0.45 µm y 47 mm de diámetro), utilizando una bomba de vacío. Finalmente, se recuperó la muestra de agua filtrada en una botella LDPE de 1 L previamente limpia y se acidificó el agua a un pH<2 añadiendo 1 mL de HNO₃ Ultrex®.

6.3.2.2 Recolecta de muestras de polvo para el análisis de Mn particulado

La recolección de polvos se realizó mediante la instalación de dos colectores de polvo a una altura aproximada de 10 m sobre el nivel del mar en la estación Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO; Figura 2). Los colectores que se utilizaron para la recolección de polvos siguieron los protocolos de ultralimpieza (Delgadillo-Hinojosa et al., 2006; Segovia-Zavala et al., 2009). Estos colectores son embudos de filtración de polisulfona Nalgene®, cada colector está constituido por tres partes: un embudo superior receptor (11 cm de diámetro), un portafiltros intermedio (~5 cm de diámetro) y un contenedor base en

la parte inferior (10 cm de diámetro). En la parte intermedia donde se encuentra el portafiltros se colocó el filtro de policarbonato (tamaño de poro de 0.45 μm y 47 mm de diámetro) previamente limpio, donde fueron retenidas las partículas. Una vez pasado el tiempo de recolecta, los colectores fueron trasladados al laboratorio donde los filtros con la muestra fueron pesados y guardados en cajas Petri limpias. Cada caja Petri fue cubierta con su respectiva tapa y se almacenó en el interior de una bolsa de plástico Ziploc® hasta el análisis químico de las muestras.

6.3.2.3 Recolecta de muestras de agua residual para el análisis de Mn_d

La recolecta de muestras de agua residual se realizó en el canal de desfogue de la planta de tratamiento en el Arroyo El Gallo, el cual se ubica a unos 20 m de Playa Hermosa (Figura 1). Durante el muestreo, se evitó el contacto directo con el agua residual utilizando guantes de látex y por encima otro par de guantes de polietileno para evitar contaminación de las botellas de almacenaje previamente limpias. Las muestras de agua se recolectaron usando botellas LDPE de 1 L de capacidad y se resguardaron en bolsas Ziploc®.

6.4 Análisis químicos

6.4.1 Cruceros oceanográficos

6.4.1.1 Análisis de salinidad y oxígeno disuelto.

La cuantificación de la concentración del oxígeno disuelto se llevó a cabo a bordo del BO utilizando el método Winkler (1888) y adaptado por Strickland y Parsons (1972). Consiste en la adición de una serie de reactivos (sulfato manganeso y solución de yoduro alcalino) a la muestra recolectada en la botella DBO para la fijación del oxígeno disuelto, para posteriormente ser titulada la muestra con tiosulfato de sodio y almidón. Por su lado, el análisis del agua del

mar para la determinación de la salinidad se realizó por medio de su conductividad utilizando un salinometro Guildline AutoSal 8400B previamente calibrado con estándares IAPSO.

6.4.1.2 Análisis y determinación de Mn_d en el laboratorio

El procesamiento de muestras para la preconcentración de Mn_d en agua de mar se realizó para el agua de mar de los cruceros oceanográficos y del agua de la Rada Portuaria. El procedimiento para su análisis se realizó bajo condiciones de ultralimpieza, dentro de una campana de extracción y flujo laminar (marca NuAir NU-156) instalada en un laboratorio de atmósfera limpia. La preconcentración de Mn_d se llevó a cabo utilizando la resina de intercambio iónico Chelex-100 de acuerdo con la metodología propuesta por Bruland et al. (1979) y modificada por Delgadillo-Hinojosa et al. (2001). La resina Chelex-100 preconcentra metales en un pH de 5.0-6.5 y los libera a pH < 4.5 (Kingston et al., 1978). Brevemente, se ajustó el pH de la muestra (~250 g) a 6.0 ± 0.5 utilizando NH_4OH Suprapur[®] y acetato de amonio limpio 1 M en caso de ser necesario para obtener el pH deseado. Una vez lista la muestra, se pasó a la activación de la resina Chelex-100, el cual constó de agregar 3 mL en una columna de polietileno previamente limpia. Se agregaron 5 mL de HNO_3 Ultrex[®] (para eliminar posibles metales en la resina). Después se enjuagó 3 veces con agua desionizada y se activó en la forma amonio al agregar NH_4OH Suprapur[®]. Al final de la activación de la resina, se agregó agua desionizada para ajustar el pH entre 6.5 y 7.0. Posteriormente, con ayuda de una bomba peristáltica, se pasó la muestra (0.8-1.0 mL min⁻¹) a través de la columna de polietileno con la resina Chelex-100 activa. Luego, la resina se enjuagó con acetato de amonio 1 M, seguido de HNO_3

2.5 M hasta alcanzar un pH de 5.0-5.5 e inmediatamente cada gota fue recolectada una botella LDPE de 8 mL previamente limpia. La recuperación final del extracto fue de 5 mL donde fueron preconcentrados los metales en una solución relativamente ácida.

Para el control de calidad del análisis se utilizó como material de referencia agua de mar (CASS-5) producida por el Consejo Nacional de Investigación de Canadá y blancos de procedimiento, para conocer la precisión y exactitud del análisis del Mn_d (Tabla I). El cual se obtuvo un porcentaje recuperación del metal de $96.9 \pm 2.8 \%$ y bajos valores en los blancos de procedimiento, indicando que se tuvo un procedimiento limpio y confiable. El límite de detección del método se calculó utilizando tres veces la desviación estándar de los blancos de procedimiento.

Tabla I. Control de calidad del análisis de manganeso disuelto (Mn_d) utilizando Material de Referencia (MDR) de agua de mar costera del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (CASS-5). Número de replicas = 3

Mn_d en MDR certificado Cass-5 (nmol/kg)	Mn_d medido (nmol/kg)	Porcentaje de recuperación (%)	Límite de detección (nmol/kg)
46.5 ± 3.5	45.1 ± 1.3	96.9 ± 2.8	0.21

6.4.2 Series de tiempo costeras

6.4.2.1 Procesamiento y cuantificación de Mn particulado en polvo

La extracción del Mn particulado (Mn_p) asociado a las partículas de polvo se realizó mediante a la metodología de digestión ácida propuesta por Landing y Lewis, (1991) y modificada por Delgadillo-Hinojosa et al. (2006). El procedimiento consistió en colocar los filtros con partículas de polvo en el interior de vasos de

teflón de 30 mL previamente limpios, se agregaron 3 mL de HNO₃ Ultrex® y se dejó reposar la solución en el interior del vaso tapado con una tapa de teflón durante 24 horas. Posteriormente, se taparon los vasos de teflón y se colocaron a reflujo durante 30 minutos a 250°C en una plancha de calentamiento con el propósito de comenzar la digestión del filtro de policarbonato. Después del tiempo transcurrido, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se volvió a calentar a una temperatura de 200°C de lo cual el ácido HNO₃ se evaporó hasta obtener aproximadamente el 10% del volumen inicial. Luego, se añadió 1 mL de ácido perclórico (HClO₄) Ultrex® y se calentó a reflujo a 250°C durante 30 minutos para eliminar la materia orgánica. Después, se dejó evaporar el HClO₄, se agregó 2 mL de ácido fluorhídrico (HF) y se calentó a 200°C durante 1 hora para disolver los silicatos de la muestra. Después del periodo de reflujo, la solución ácida se calentó a 200°C de nuevo y se llevó a sequedad. Por último, se adicionaron 8 mL de HNO₃ 0.8 M Ultrex®, se adicionaron 0.5 mL de ácido bórico (H₃BO₃) para neutralizar la muestra, recuperando el volumen total en una botella de plástico de 15 mL previamente limpia. Las concentraciones del Mn en los extractos se calcularon mediante la ecuación de la recta, la absorbancia medida, el peso inicial de la muestra y el peso del extracto. Cabe destacar, que se utilizó el método de adición de estándar para evitar interferencias al momento de analizar los extractos en el equipo. La absorbancia fue obtenida utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica con horno de grafito (Varian Spectra 280Z) equipado con corrección de fondo Zeeman. Una vez que se obtuvo la concentración de Mn_p, se multiplicó por la solubilidad en agua de mar del elemento (31 %; Méndez et al., 2010; Buck et al., 2013), con el cual nos

dirigiremos a partir de aquí como Mn soluble (Mn_s). Dicho ejercicio se realizó con el propósito de poder comparar el impacto de la deposición atmosférica con otras fuentes de Mn_d . El límite de detección del método se calculó utilizando tres veces la desviación estándar de los blancos de procedimiento.

Tabla II. Control de calidad del análisis de manganeso particulado (Mn_p) utilizando material de referencia de sedimento del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (MESS-3). Número de replicas = 10

Mn en MDR certificado MESS-3 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Mn medido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Porcentaje de recuperación (%)	Límite de detección (nmol g^{-1})
5.90 ± 0.22	5.44 ± 0.51	92.2 ± 4.9	0.35

6.4.2.2 Procesamiento y cuantificación de Mn_d en agua residual

El Mn_d en aguas residuales se cuantificó utilizando la metodología propuesta por Clescerl et al. (1998). Las muestras de agua residual fueron filtradas con filtros de policarbonato de $0.45 \mu\text{m}$ previamente limpios para obtener la fase disuelta. Luego, el metal se extrajo por medio de una digestión ácida HNO_3 (con el propósito de disminuir la cantidad de complejos orgánicos). Brevemente, se colocaron 20 mL del agua residual filtrada en un vaso de teflón de 30 mL, se calentaron en una plancha de calentamiento y se dejó evaporar hasta obtener un volumen ~ 10 mL. Posteriormente, se agregó 0.5 mL de HNO_3 grado omnitraza con el propósito de eliminar materia orgánica y se puso a reflujo a $<90^\circ\text{C}$ durante dos horas, evitando que llegue al punto de ebullición. Después, se dejó enfriar, posteriormente se llevó a calentarla y evaporarla hasta obtener un volumen de muestra de 1 a 2 mL. Se dejó enfriar nuevamente, se aforó con agua desionizada, seguido de 0.5 mL de HNO_3 para intentar eliminar la materia orgánica restante.

Posteriormente se puso a reflujó nuevamente durante dos horas más. Luego del reflujó, se evaporó hasta que se concentrara la muestra a 1 a 2 mL, quedando como una pequeña gota limpia de color amarillo. Finalmente, se agregaron 4 mL de agua desionizada, se recuperó la solución en una botella de polietileno de 8-10 mL previamente limpia y se repitió el paso del agua desionizada para recuperar sobrantes de la muestra quedando como un volumen final de 8 mL. La cuantificación del Mn_d se llevó a cabo mediante el método de adición de estándar utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica con horno de grafito (Varian Spectra 280Z) equipado con corrección de fondo Zeeman. La concentración de Mn_d se obtuvo mediante la absorbancia de la muestra, la ecuación de la recta, el volumen inicial de la muestra y el peso del extracto final.

6.5 Procesamiento de datos

6.5.1 Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó utilizando el software Minitab 19 (Minitab®). Con el propósito de conocer si la distribución de los datos era normal se realizó un gráfico cuantil-cuantil (Q-Q plot). Además, la igualdad de varianzas se probó mediante una prueba de Levene. Las pruebas mostraron que los datos de Mn_d no tienen una distribución normal con varianzas iguales. En consecuencia, se utilizaron pruebas estadísticas no paramétricas para buscar diferencias significativas de Mn_d entre el interior y exterior de la BTS durante las 4 campañas. Para ello, las diferencias se evaluaron utilizando la prueba U de Mann-Whitney con un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$).

6.5.2 Parámetro de estratificación

Con la finalidad de evaluar la mezcla vertical y evaluar la cantidad de energía requerida para homogenizar la columna de agua en los primeros 20 m se calculó el parámetro de estratificación (ϕ_{20m} : J m⁻³). El cálculo se realizó de acuerdo con la siguiente ecuación propuesta por Simpson, (1981):

$$\phi_{20m} = \frac{1}{h} \int_0^h (p - \bar{p}) g z dz \quad (1)$$

Donde p es la densidad del agua (kg m⁻³) en cada profundidad de recolecta, \bar{p} es la densidad promedio para el intervalo de profundidad de 0 a h . g es la aceleración gravitacional, z es la coordenada vertical (m) y dz es el incremento en la profundidad. Cuanto mayor sea ϕ_{20m} , más estratificada se encontrará la columna de agua. En este trabajo se seleccionó ϕ_{20m} con el propósito estandarizar una misma profundidad donde se obtuvieron más muestras de Mn_d que fue en los primeros 20 m de la columna de agua.

6.5.3 Balance de masas de Mn_d

Por último, se realizó un análisis de balance de masas para cada crucero con la finalidad de cuantificar la importancia relativa de los principales flujos de entrada y de salida de Mn_d en la BTS. Este análisis se realizó bajo las consideraciones de que la bahía se encuentra en estado de equilibrio dinámico y tomando en cuenta una profundidad de 20 m. Los principales flujos de Mn_d de aporte a la bahía que se consideraron fueron los siguientes: flujo advectivo de entrada ($^{advent}F_{Mnd}$), flujo atmosférico ($^{atm}F_{Mnd}$), flujo bentónico ($^{bent}F_{Mnd}$), flujo de aguas residuales ($^{resid}F_{Mnd}$) y flujo de intercambio con la rada portuaria ($^{rada}F_{Mnd}$). Estos dos últimos considerados antropogénicos. Es importante mencionar que

se descartaron flujos como la entrada de ríos o precipitación por ser muy pequeños (300 mm año⁻¹; Pavía y Graef, 2002). Por otro lado, los flujos de salida de Mn_d fueron: flujo advectivo de salida (^{adv}F_{Mnd}), captación biológica (^{capt}F_{Mnd}) y la tasa de oxidación (^{ox}F_{Mnd}). Así, la ecuación de balance de masas quedó de la siguiente manera:

$$\text{advent}F_{Mnd} + \text{atm}F_{Mnd} + \text{bent}F_{Mnd} + \text{resid}F_{Mnd} + \text{rada}F_{Mnd} = \text{adv}F_{Mnd} + \text{capt}F_{Mnd} + \text{ox}F_{Mnd} \quad (2)$$

Donde ^{advent}F_{Mn} se estimó utilizando el volumen de la bahía (4.4x10⁹ m³) a 20 m de profundidad, la longitud de entrada por la boca norte (11.3 km), el tiempo de residencia y la concentración de Mn_d en el exterior de la bahía de cada temporada. El ^{atm}F_{Mnd}, se estimó utilizando la concentración de Mn particulado encontrado en el flujo de partículas de polvo depositadas de manera mensual en los colectores, multiplicado por la solubilidad del Mn en el agua de mar (31 %; Méndez et al., 2010; Buck et al., 2013). El ^{resid}F_{Mnd} se calculó a partir del flujo de agua residual (0.81 m³ s⁻¹; Waller-Barrera et al., 2009; Rojas-Remis y Mendoza-Espinosa, 2015) de las plantas de tratamiento en Ensenada (El Gallo, El Naranjo y la del Sauzal), multiplicado por la concentración promedio de Mn_d encontrada en las muestras recolectadas (1307 ± 53 nmol/kg). El ^{rada}F_{Mnd} fue estimado utilizando el gradiente de concentración entre la Rada-BTS de cada temporada (Mn_{drada}-Mn_{dEstación1}). Debe aclararse que, el gradiente se calculó utilizando la concentración de Mn_d encontrada en la misma temporada (primavera, verano, otoño e invierno del 2011). Finalmente, el gradiente fue multiplicado por el flujo de intercambio de agua (45.14 m³ s⁻¹) que se obtuvo a partir del volumen (15.6 x 10⁶ m³) y el tiempo de residencia del agua en la rada (4.0 ± 0.4 días; Coronado

et al., 2011). En cuanto a los flujos de salida, el $^{adv}F_{Mnd}$ fue estimado utilizando el volumen de agua ($4.4 \times 10^9 \text{ m}^3$) transportado por la velocidad de corriente que vario a lo largo de las cuatro temporadas (verano, otoño, invierno, primavera; 0.02, 0.05, 0.07, 0.01 m s^{-1} , respectivamente) más el flujo de agua residual y la concentración promedio de Mn_d en el interior (E1, E5, E9) de la bahía en los primeros 20 m (verano, otoño, invierno, primavera; 3.49, 3.95, 6.63, 12.43 nmol/kg , respectivamente). El $^{capt}F_{Mnd}$ fue estimado utilizando la productividad primaria en la BTS (verano, otoño, invierno, primavera; 1.3, 0.3, 1.1, 2.1 $\text{g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente) reportada por Delgadillo-Hinojosa et al. (2015) y la razón Mn:C (3×10^{-5}) propuesta por Sunda y Huntsman (1996). El $^{ox}F_{Mnd}$ se obtuvo mediante la tasa de oxidación de Mn (II) propuesta por von Langen et al. (1997):

$$\text{Tasa de oxidación de Mn (II)} = K_0 [O_2][OH^-]^2[Mn^{2+}] \quad (3)$$

Donde la K_0 es la constante de la velocidad de oxidación de Mn^{2+} ($6.2 \times 10^{-4} \mu\text{M}^{-3} \text{ año}^{-1}$), por la concentración de oxígeno disuelto $[O_2]$. Por su parte, la concentración de oxidrilos $[OH^-]$ se estimó a partir del pH. También, se multiplicó por la concentración de Mn_d , esto debido a que se desconoce la concentración de iones libres de Mn^{2+} , pero se sabe que es la forma más abundante en la fracción disuelta (van Hulst et al., 2017). Finalmente, el $^{bent}F_{Mnd}$ se calculó a partir de la ecuación 3. Sin embargo, este flujo engloba otros aportes adicionales no considerados como la resuspensión del sedimento, fotoreducción, desadsorción que pueden contribuir en el aumento de las concentraciones de Mn_d . Así se presentará como $^{bent}F_{Mnd}$ ya que se espera que tenga una fuerte

influencia debido a que es una bahía relativamente somera (~40 m) y los $^{bent}F_{Mn_d}$ puedan representar una fuente importante para la BTS.

6.5.3.1 Estimación del tiempo de residencia

También se estimó el tiempo de residencia (R) del agua dentro de la BTS para conocer su impacto en el ciclo biogeoquímico del Mn_d y fue utilizado para conocer el flujo advectivo de agua para conocer su contribución de Mn_d hacia la BTS. Esto debido al posible cambio químico del agua que es confinada dentro de la BTS, en donde mayores R pueden estar asociadas a un mayor cambio en los niveles de Mn_d . El cálculo de R se realizó siguiendo el método de Graham y Largier (1997), Woodson et al. (2007) y adaptado por Félix-Bermúdez et al. (2018) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R = \frac{\rho \cdot C_p \cdot H \cdot \Delta T}{Q \cdot 0.73} \quad (4)$$

En donde $Q = 0.180 \text{ kW m}^{-2}$, suponiendo un flujo de calor superficial promedio en las costas de California (Send et al., 1987; Woodson et al., 2007), aproximadamente a 700 km de Baja California. ΔT es la diferencia entre la temperatura más baja de las estaciones externas a la bahía y la del agua más cálida dentro de ella. C_p es la capacidad calorífica del agua de mar ($3993 \text{ J C}^{-1} \text{ Kg}^{-1}$); ρ es la densidad del agua de mar (1026 Kg m^{-3}). H es la profundidad de la capa de mezcla el cual se determinó por el método propuesto por Holte y Talle (2009), dando como resultado un promedio de $14.3 \pm 0.6 \text{ m}$. Debido a que solo una estación del transecto sur se obtuvo muestra de agua de mar a los 15 m, se decidió escalar a 20 m donde se conoce en la mayoría de las estaciones la

concentración de Mn_d . Por lo cual, los valores utilizados de C_p , ρ y H fueron constantes para los cuatro cruceros oceanográficos.

6.5.3.2 Velocidad de corriente

Una vez conociendo R se cuantificó la velocidad de corriente de entrada a la BTS. Esto con el propósito de estimar la contribución por parte del flujo de advección de Mn_d en cada crucero. Esta corriente fue posible calcularla mediante la siguiente ecuación propuesta por Félix-Bermúdez et al. (2018):

$$V = \frac{V_{BTS}}{A_{Entrada} \cdot R} \quad (5)$$

Donde V_{BTS} es el volumen de la BTS, calculado multiplicando el área de la bahía (220 km^2) por la profundidad de la capa de mezcla (20 m). $A_{Entrada}$ es la longitud de la boca norte (11.3 km) multiplicado nuevamente por la profundidad y R es el tiempo de residencia.

6.5.3.3 Relación entre el tiempo de residencia del agua contra el enriquecimiento de Mn_d en la BTS

Con el propósito de identificar la relación del confinamiento del agua en la BTS con respecto a la diferencia de concentración de Mn_d entre el exterior e interior con respecto a las del exterior de manera temporal se realizó la Figura 14. Donde la diferencia de concentraciones de Mn_d se calculó mediante el siguiente cálculo:

$$\Delta Mn_d = \frac{(Mn_{dint} - Mn_{dext})}{Mn_{dext}} \quad (6)$$

Donde Mn_{dint} es la concentración promedio de Mn_d observada en el interior (Considerando las estaciones E1, E5, E9) de la BTS. Mn_{dext} es la concentración promedio de Mn_d observada en el exterior (Considerando las estaciones E11, E19) de la BTS.

7.Resultados

7.1 Análisis hidrográfico de la BTS

De acuerdo con la temperatura conservativa (T_C) y la salinidad absoluta (S_A) de la BTS y alrededores, durante las cuatro campañas oceanográficas las masas de agua dominantes fueron el ASA y el AESs (Figura 3). Como se puede apreciar en la figura, en todas las campañas la parte superior de la columna de agua (0-120 m) se encontró dominada por el ASA, con intervalos de T_C y S_A de 10 - 21 °C y 33.50 - 33.95 g/kg, respectivamente. En contraste, solo unos cuantos lances alcanzaron a detectar la señal del AESs a profundidades mayores de 191 m, con T_C menores de 11 °C y S_A mayores de 34.4 g/kg. En términos de variación temporal, el ASA mostró los mayores contrastes estacionales. En los muestreos de verano y primavera se registraron valores de T_C y S_A mayores que los límites establecidos para el ASA (Figura 3). Por ejemplo, en verano se detectaron temperatura arriba de 22 °C y en primavera salinidades >33.95 g/kg, evidenciando las modificaciones químicas del agua en el interior de la bahía. Temporalmente también se observa que sólo en algunos muestreos se detectó el AESs en invierno y primavera cuando disminuye su núcleo (Kurczyn et al., 2019).

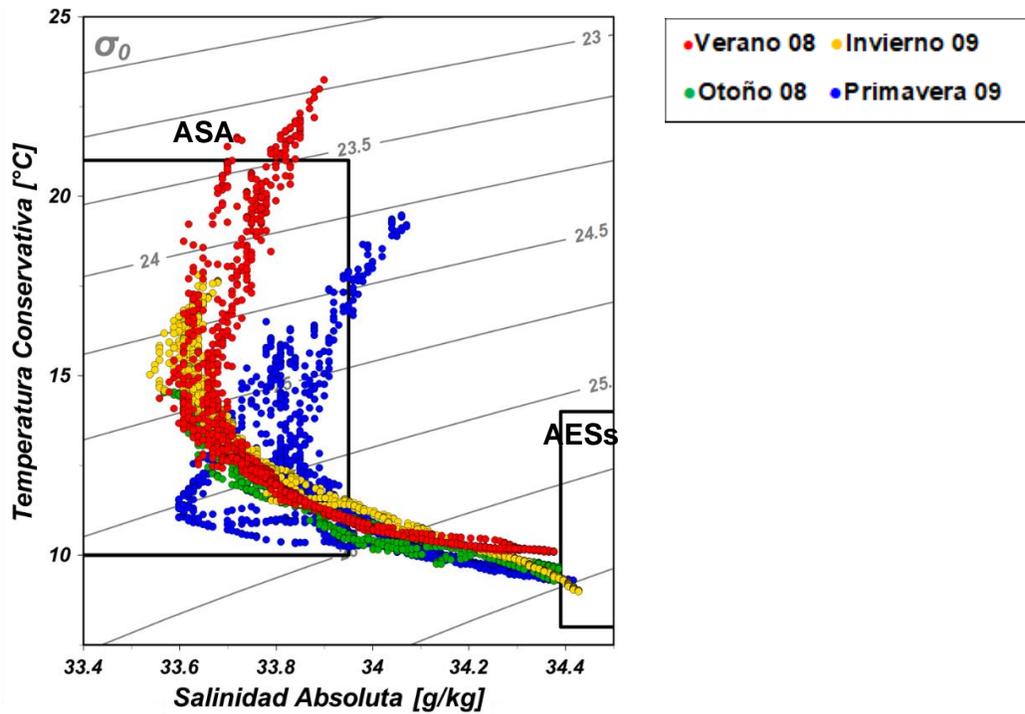


Figura 3. Diagrama TS para los cuatro cruceros oceanográficos llevados a cabo en la región de la Bahía de Todos Santos (BTS) durante el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009. Los acrónimos representan las masas de agua: Agua del Subártico (ASA) y Agua Ecuatoria Subsuperficial (AESs). Los recuadros indican los límites de temperatura y salinidad de la clasificación de las masas de agua propuesta por Durazo (2015) y las líneas grises indican las anomalías de densidad potencial (σ_0) calculadas en Ocean Data View (ODV) a partir de la Temperatura conservativa (T_c) y Salinidad absoluta (S_A).

7.2 Variación estacional de la T_C y S_A en aguas superficial en la BTS

La T_C superficial presentó una clara variación estacional, con valores promedio mayores (21.4 ± 0.2 °C) en verano y menores (14.2 ± 0.1 °C) en invierno (Figura 4a), significativamente diferentes ($p < 0.05$). Además, durante los cruceros de verano y primavera los gradientes espaciales de la T_C fueron claramente definidos (Figura 4b, e). En agosto, por ejemplo, el máximo superficial de la T_C alcanzó 23 °C en la parte más interna de la bahía y un mínimo de 20 °C en el exterior. En junio, este contraste espacial fue mayor, con una diferencia de hasta 6 °C entre el interior (20°C) y el exterior (14°C cerca de entrada norte) de la BTS. Por el contrario, durante las campañas de otoño e invierno, la T_C superficial fue muy homogénea en toda el área de estudio. En este par de campañas, el gradiente espacial de la T_C se redujo de manera significativa, ya que las diferencias entre el interior y el exterior de la bahía fueron < 1 °C (Figura 4c, d).

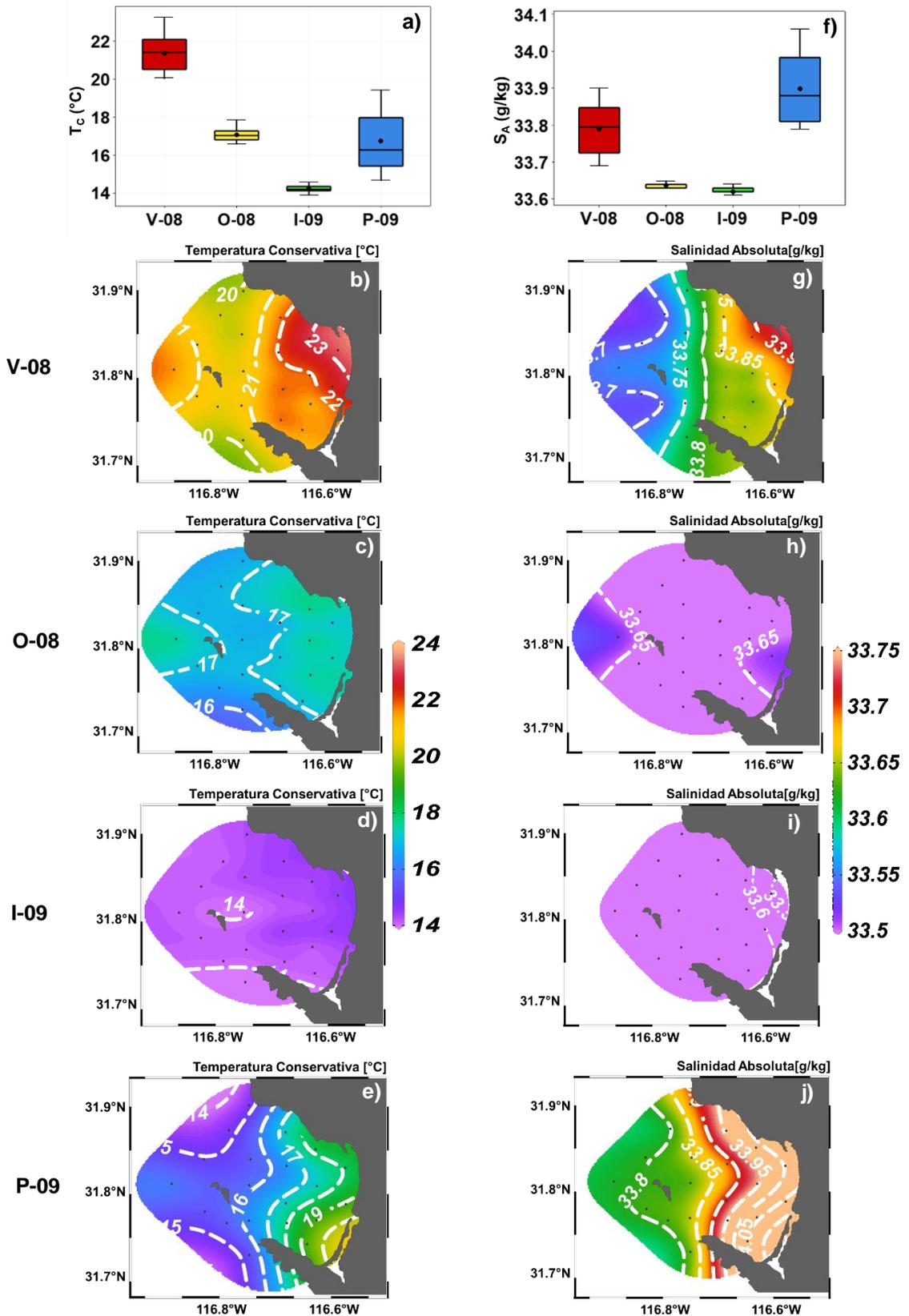


Figura 4. Temperatura conservativa (T_c) y Salinidad absoluta (S_A) superficial promedio (a, f; respectivamente) durante las cuatro temporadas de estudio. Distribución espacial de la T_c (b-e) y S_A (g-j) superficial (1 m) en la Bahía de Todos Santos (BTS) durante los

cuatro cruceros oceanográficos realizados en el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009 (V-08; verano, O-08; otoño, I-09; invierno, P-09; primavera). Las líneas discontinuas indican el cambio en la T_C y S_A . Los puntos negros en cada mapa muestran la ubicación de estación de muestreo.

La S_A también presentó una clara variación estacional, con los valores promedio más altos en primavera (33.9 ± 0.1 g/kg) y los menores en invierno (33.6 ± 0.0 g/kg) (Figura 4f), significativamente diferentes ($p < 0.05$). Al igual que la T_C , la S_A superficial mostró un claro gradiente espacial durante las campañas de verano y primavera (Figura 4g, j). Durante el verano, el máximo de S_A (33.90 g/kg) se detectó en la parte más interna de la bahía, mientras que el mínimo (33.70 g/kg) se registró en el exterior. En la primavera, los valores más altos (34.10 g/kg) se encontraron cerca del Estero de Punta Banda y el mínimo en la parte exterior de la bahía con una diferencia de 0.30 g/kg de S_A . A diferencia de primavera-verano, en las temporadas de otoño e invierno no se observaron gradientes de S_A tan claros (Figura 4h, i). Sin embargo, cabe destacar que en el invierno hubo una disminución de S_A donde se encuentra la desembocadura del Arroyo el Gallo (Figura 4i), posiblemente se deba a un evento de lluvia en los días previos a la salida al mar.

7.3 Variación estacional de la T_C y S_A en la columna de agua a lo largo del transecto sur de la BTS

Durante los cuatro cruceros, la T_C presentó una distribución vertical típica con valores altos en la superficie y una disminución conforme se avanza hacia la profundidad (Figura 5b-e). En verano, por ejemplo, la diferencia de temperatura entre la superficie y los primeros 20 m de profundidad fue de 6.84 ± 0.26 °C, mientras que primavera fue de 4.47 ± 0.36 °C. En contraste, en otoño e invierno este gradiente vertical de temperatura fue de 1.30 ± 0.14 °C y 0.89 ± 0.14 °C, respectivamente. Consecuentemente, la columna de agua se encontró mucho más estratificada durante las campañas de verano (Figura 5a; $\phi_{20m} = 28.77 \pm 1.24$ J m⁻³) y primavera ($\phi_{20m} = 15.85 \pm 1.50$ J m⁻³) que las de otoño ($\phi_{20m} = 4.42 \pm 0.48$ J m⁻³) e invierno ($\phi_{20m} = 2.76 \pm 0.45$ J m⁻³). Por otro lado, una característica sobresaliente es la variación estacional que mostró la profundidad de la isoterma de los 12 °C (Figura 5b-e). Durante el otoño se profundizó a 100 m, sugiriendo una mayor mezcla en la columna de agua, mientras que en la primavera se elevó a 20 m, apuntando a la existencia de una señal del ingreso de agua fría de surgencia a la bahía durante esa temporada.

La variación estacional de la distribución vertical de S_A mostró dos escenarios diferentes. El primero fue durante los cruceros de primavera-verano, cuando las mayores salinidades se registraron en la superficie, luego disminuyeron hasta un mínimo alrededor de los 20 m para posteriormente aumentar hacia el fondo (Figuras 5f, i). Este mínimo de S_A (entre 33.65 y 33.70

g/kg) posiblemente representa la señal del ASA que ingresa a la bahía durante estas estaciones del año. El segundo escenario se observó en las campañas de otoño-invierno cuando la S_A tendió a aumentar desde la superficie hacia la profundidad (Figuras 5g, h). En el otoño se observó una columna de agua más homogénea ya que la S_A presentó un cambio muy reducido en los primeros 40 m y la apertura de las isohalinas refleja la condición de alta mezcla durante este crucero (Figura 5g). En el invierno, en superficie se observó un mínimo de salinidad en el interior de la bahía en la parte más cercana al Arroyo El Gallo (Figura 5h), posiblemente por la descarga de agua dulce en los arroyos contiguos, producto de la precipitación que se presentó unos días antes de realizar la campaña. Además, durante el invierno la isohalina de S_A de 34 g/kg se elevó hasta los 60 m, posiblemente mostrando una señal del AESs, que suele disminuir su profundidad durante el invierno y la primavera (Kurczyn et al. 2019).

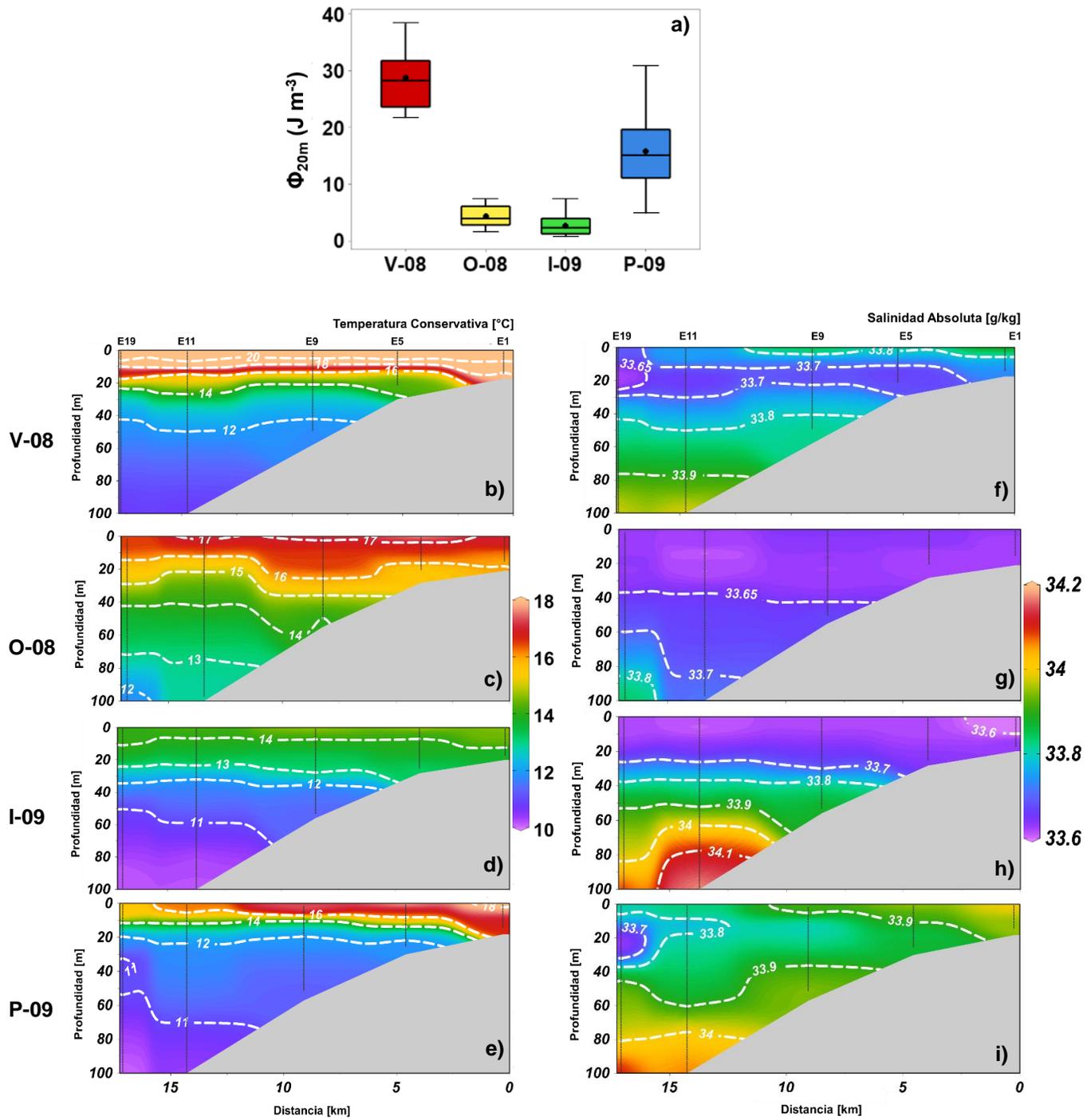


Figura 5. Promedio del parámetro de estratificación en los primeros 20 m (Φ_{20m}) de las veinte estaciones oceanográficas durante cada temporada de estudio (a). Secciones transversales de la temperatura conservativa (T_C ; b-e) y salinidad absoluta (S_A ; f-i) a lo largo del transecto sur de la Bahía de Todos Santos (BTS) (rombos rojos en la Figura 2) durante cuatro cruces

oceanográficos realizados en el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009 (V-08; verano, O-08; otoño, I-09; invierno, P-09; primavera). Las líneas discontinuas muestran el cambio de la T_C y S_A . Los puntos negros de cada recuadro muestran la profundidad donde se obtuvo cada variable.

7.4 Distribución y variación estacional del oxígeno disuelto en la sección en la columna de agua del transecto sur de la BTS

Las secciones transversales del oxígeno disuelto (dO_2) durante las cuatro campañas oceanográficas muestran los valores más altos en las aguas superficiales, los cuales disminuyen conforme aumenta la profundidad. Durante el verano, se observaron máximos subsuperficiales de dO_2 ($250-275 \mu\text{mol L}^{-1}$; Figura 6b) entre los 10 y 30 m, los cuales estuvieron asociados a la zona del mínimo de salinidad (Figura 5f). Por otro lado, en el otoño, se registraron valores relativamente homogéneos en la columna de agua y, consistente con los resultados de ϕ_{20m} , se observaron valores de $240 \mu\text{mol L}^{-1}$ de dO_2 desde la superficie hasta los 20 m (Figura 6c). En el invierno las concentraciones de dO_2 estuvieron por arriba de los $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 6d), posiblemente por el incremento de la solubilidad del oxígeno en las aguas frías de la temporada (Figura 4a). Finalmente, los valores de dO_2 registrados en primavera fueron de $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ en gran parte de las aguas superficiales de la BTS, incrementando a $275 \mu\text{mol L}^{-1}$ cerca de la estación E11 a las afueras de la bahía (Figura 6e), posiblemente por la presencia de un florecimiento fitoplanctónico con una elevada actividad fotosintética durante esa temporada.

La saturación de oxígeno también mostró un comportamiento estacional, con una sobresaturación en las aguas superficiales en verano, otoño y primavera.

Mientras que en el invierno el porcentaje máximo fue de 99 % en la parte superior de la columna de agua. Las condiciones sobresaturadas en verano (Figura 6f) se observaron en los primeros 20 m, con valores hasta de 110 % de saturación de oxígeno en la parte más interna de la bahía. Mientras que, en el otoño la saturación de oxígeno disminuyó a valores por debajo de 110 %. En el invierno, se contempló casi en equilibrio con la atmosfera y fue la única temporada donde no se observó sobresaturación (Figura 6h). En la primavera (Figura 6i), la sobresaturación ocurrió en los primeros 10 m (110 %), cerca de la boca sur de la bahía (E11, E9) posiblemente por la actividad fotosintética.

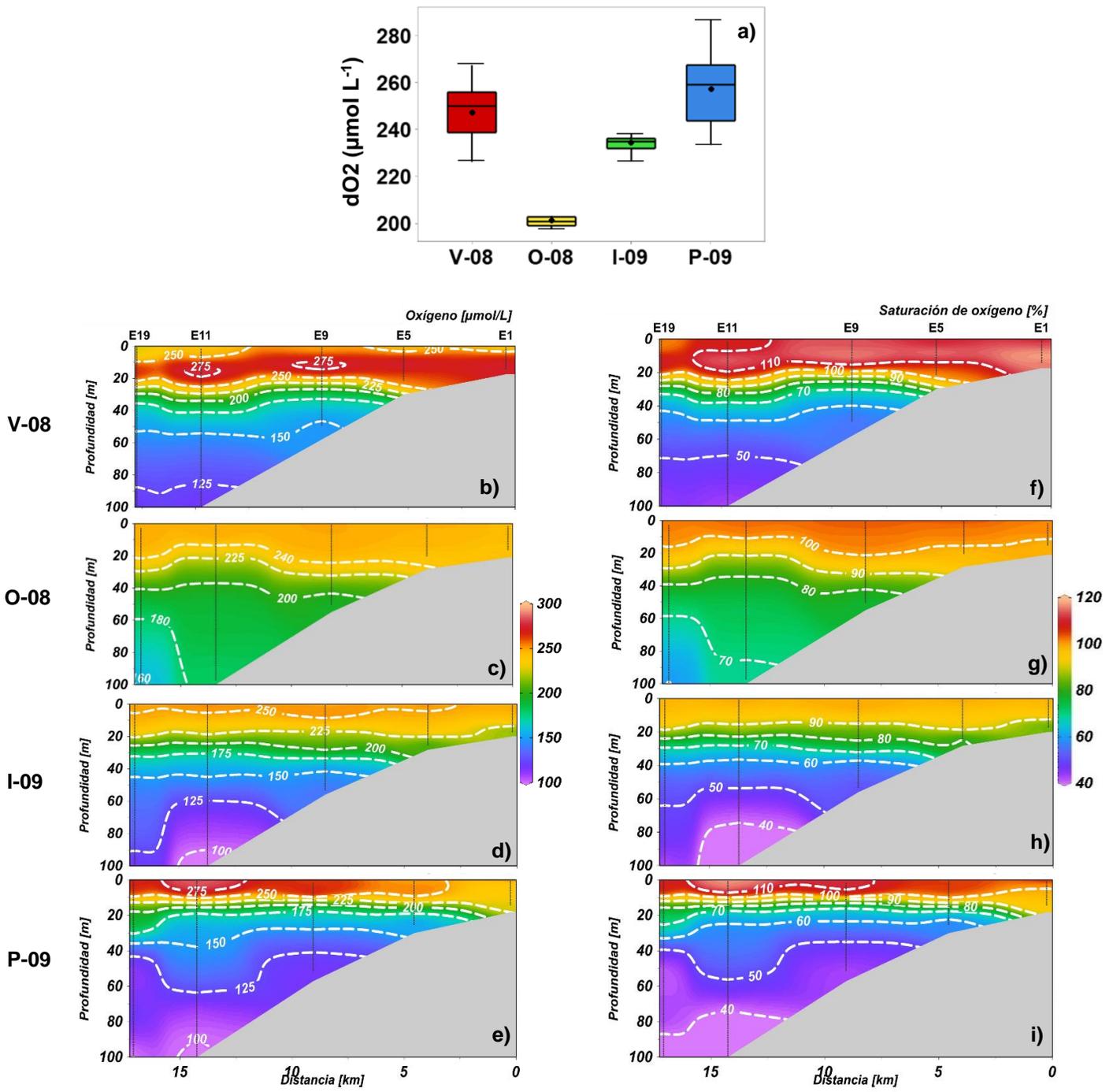


Figura 6. Variación temporal de las concentraciones promedio del oxígeno disuelto (dO_2) en los primeros 20 m de la columna de agua (a). Secciones transversales de la concentración de oxígeno disuelto (dO_2 ; b-d) y el porcentaje de saturación de oxígeno disuelto (f-i) a lo largo del transecto sur de la Bahía de Todos Santos (rombos rojos; Figura 2) durante cuatro cruces oceanográficos realizados en el periodo de verano del 2008 a primavera del 2009

(V-08; verano, O-08; otoño, I-09; invierno, P-09; primavera). Las líneas discontinuas muestran el cambio del oxígeno disuelto y la saturación de oxígeno. Los puntos negros de cada recuadro muestran la profundidad donde se obtuvo cada variable.

7.5 Variación estacional del Mn_d en la sección vertical del transecto sur de la BTS

Verano 2008

La distribución vertical del Mn_d fue muy heterogénea, con una tendencia al aumento en la concentración cerca del fondo de la bahía (Figura 7a). En verano, la concentración superficial (5 m) de Mn_d varió de 1.40 hasta 3.94 nmol/kg, encontrándose el máximo en el interior de la bahía (E9) y el mínimo en el exterior (E19). En contraste, a los 10 m de profundidad, la mayor concentración de Mn_d se detectó en el exterior (8.33 nmol/kg; E11), asociada a la presencia de una pluma con elevadas concentraciones de Mn_d que se proyecta desde el interior de la BTS (Figura 7a). La mayor diferencia se detectó a 20 m de profundidad, con una concentración de Mn_d de 0.69 nmol/kg en E19 y 10.47 nmol/kg en E5. Este último valor se encontró muy cercano al fondo, sugiriendo la presencia de una importante fuente de Mn_d hacia la columna de agua desde los sedimentos de la BTS (Figura 7a). Por último, los niveles más bajos de Mn_d (~2.0 nmol/kg) en este estudio se registraron en las profundidades de 30-200 m de la columna de agua del exterior de la BTS (Figura 7a).

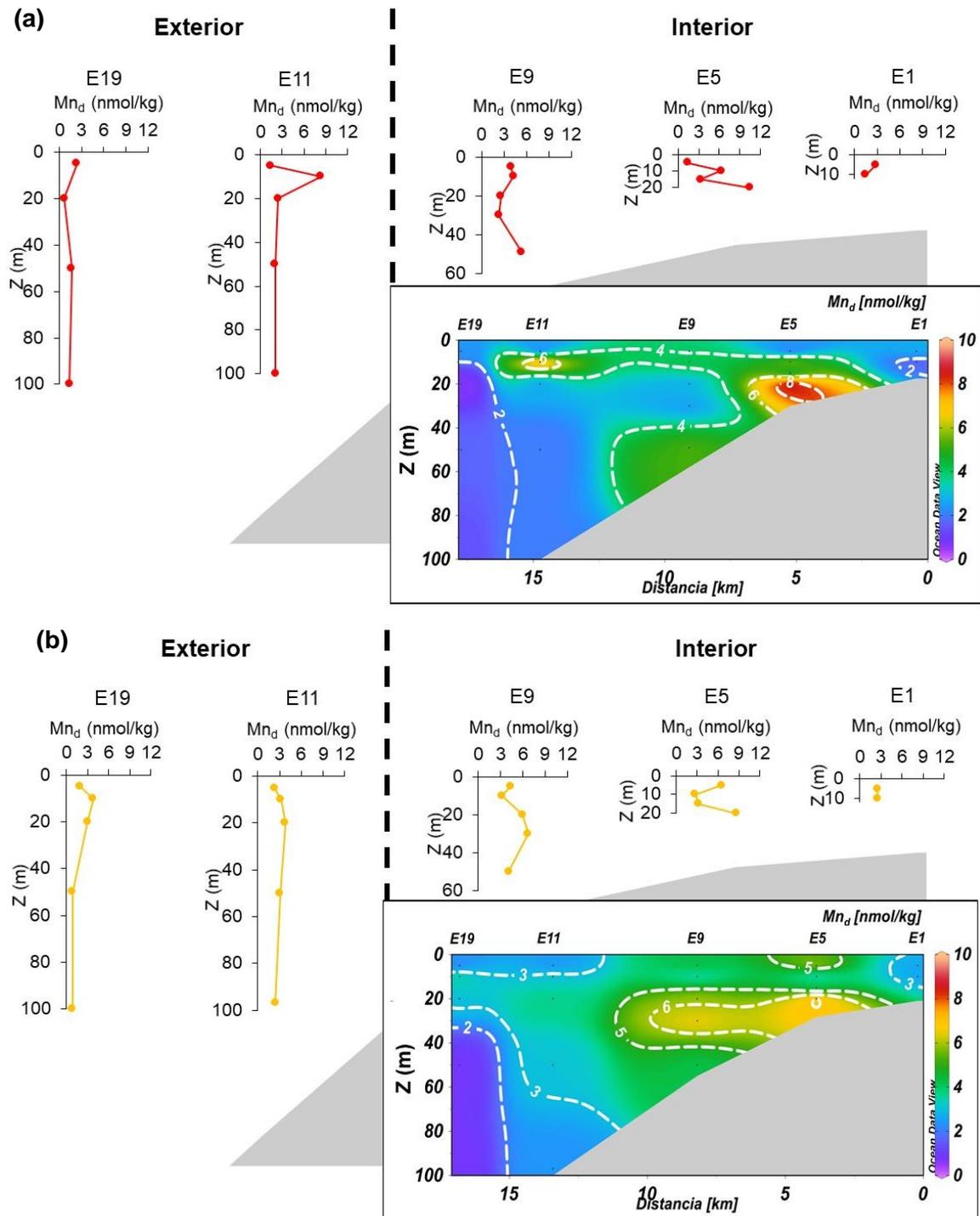


Figura 7. Perfiles verticales y secciones transversales de la concentración de manganeso disuelto (Mn_d) en el transecto sur de la Bahía de Todos Santos (BTS) (rombos rojos; Figura 2) durante verano (a) y otoño (b) del 2008. En el corte transversal las líneas discontinuas de color blanco muestran el cambio de la concentración de Mn_d y los puntos negros muestran la profundidad donde se obtuvo la muestra de agua. La línea

discontinua color negro separa las dos zonas de la BTS (Exterior; E19, E11 e Interior; E9, E5, E1). La profundidad se indica como Z (m) para los perfiles y el corte transversal.

Otoño 2008

Durante la campaña de otoño, la concentración de Mn_d superficial presentó un gradiente con valores altos (6.50 nmol/kg) en el interior de la BTS (E5) y menores (2.00 nmol/kg) en el exterior (E11). De la misma manera que en verano, se detectó la presencia de una pluma de elevada concentración de Mn_d que aparentemente se proyecta desde el interior de la BTS (hasta 8.70 nmol/kg; E5) hacia el exterior. Como se puede apreciar en la Figura 7b, la pluma nace en las cercanías de los sedimentos de la BTS, coincidiendo con la fuente betónica de Mn_d identificada en verano. En el exterior de la BTS, donde la batimetría es superior a 300 m y, en consecuencia, la influencia bentónica sobre la columna de agua es limitada, los valores altos de Mn_d se registraron únicamente en la superficie mientras que los más bajos (2.0 nmol/kg) se midieron a profundidades >30 m.

Invierno 2009

Durante la campaña de invierno se observó una pluma superficial de alta concentración de Mn_d en los primeros 20 m (Figura 8a), cuya procedencia parece corresponder con la región más somera de la BTS localizada frente a la desembocadura del Arroyo el Gallo. En esta zona interna se registró un máximo de Mn_d de 33.90 nmol/kg en la estación somera E1. Este valor es ~10 veces mayor que el registrado durante las temporadas previas en la misma estación. A

partir del invierno las concentraciones en los primeros 20 m en la parte interna de la bahía aumentaron sustancialmente (Figura 9). Las concentraciones de Mn_d de los perfiles verticales indican un máximo superficial con una disminución en las concentraciones de Mn_d por debajo de los 10 m, con excepción de la estación E9 que muestra un aumento en la concentración de Mn_d después de los 30 m. En cambio, en el exterior de la BTS, se distingue una clara disminución en la concentración de Mn_d por debajo de los 30 m, posiblemente como consecuencia de la presencia del máximo superficial generado por el transporte de Mn_d desde el interior de la BTS y una influencia reducida del flujo del metal desde los sedimentos.

Primavera 2009

Al igual que en el invierno, en la campaña de primavera se detectó una pluma superficial rica en Mn_d , solo que con la concentración máxima detectada en la estación E1 (79.50 nmol/kg; Figura 8b) fue mayor en un factor de 2 comparada con la de invierno (33.90 nmol/kg; Figura 8a). La figura 8b sugiere que la pluma superficial rica en Mn_d se extiende hasta alcanzar las estaciones E11 y E19, las cuales se ubican en el exterior de la BTS y llegan a presentar concentraciones de 7.32 y 6.79 nmol/kg, respectivamente. Estos niveles de Mn_d son altos comparados con los medidos en las mismas estaciones durante los tres cruceros anteriores ($p < 0.05$). En general, los perfiles verticales de Mn_d muestran una disminución con la profundidad de las concentraciones de Mn_d en estaciones externas e internas (E19, E11, E5). La excepción fue la estación E9, que al igual

que en invierno, presentó un aumento de la concentración de Mn_d en las proximidades del fondo marino, lo cual refleja la cercanía a una fuente potencial de Mn_d desde los sedimentos de la BTS. Considerando la variación temporal de las concentraciones promedio de Mn_d en los primeros 20 m, fue en la primavera del 2009 cuando se observaron las mayores concentraciones de Mn_d (Figura 9).

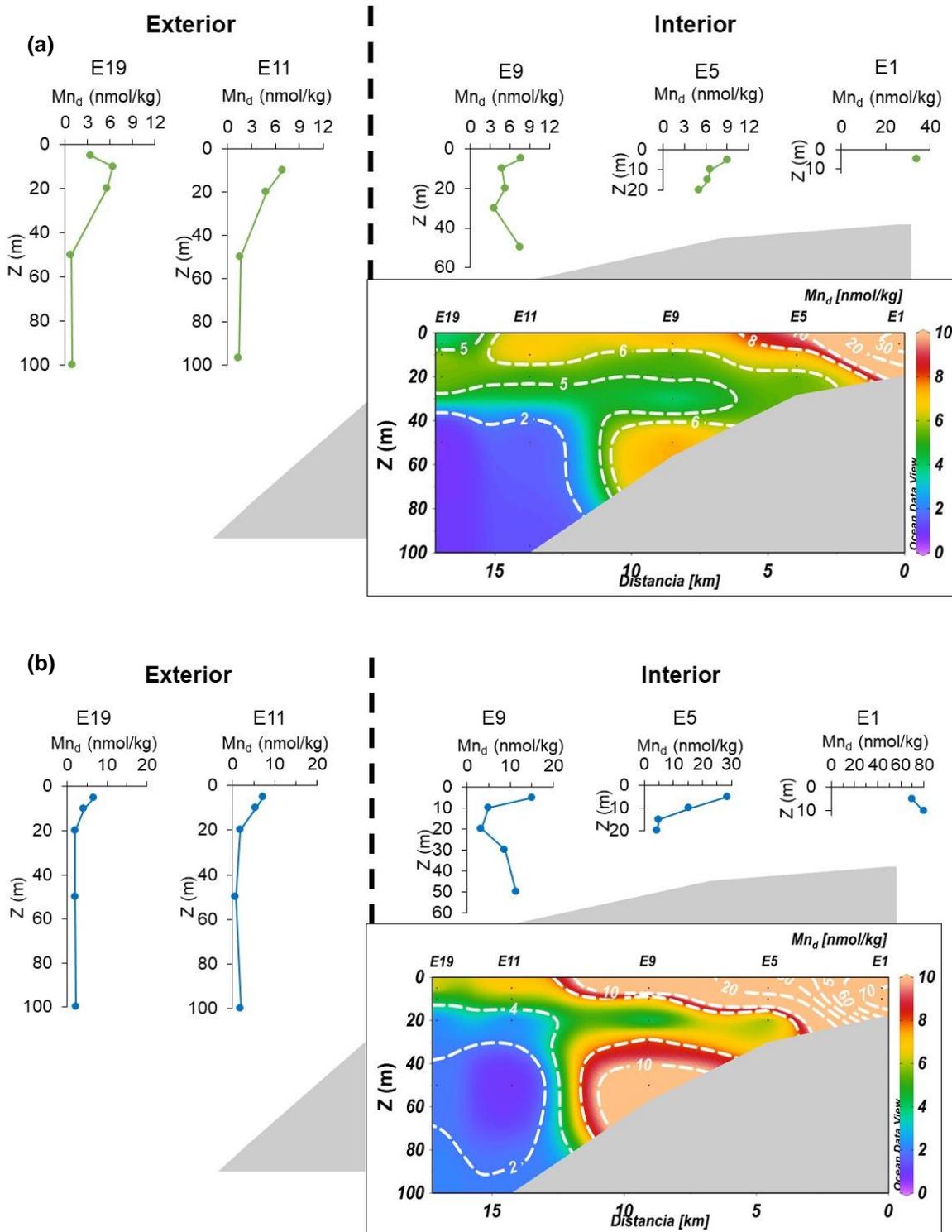


Figura 8. Perfiles verticales y secciones transversales de la concentración de manganeso disuelto (Mn_d) en el transecto sur de la Bahía de Todos Santos (BTS) (rombos rojos; Figura 2) durante verano (a) y otoño (b) del 2008. En el corte transversal las líneas discontinuas de color blanco muestran el cambio de la concentración de Mn_d y los puntos

negros muestran la profundidad donde se obtuvo la muestra de agua. La línea discontinua color negro separa las dos zonas de la BTS (Exterior; E19, E11 e Interior; E9, E5, E1). La profundidad se indica como Z (m) para los perfiles y el corte transversal.

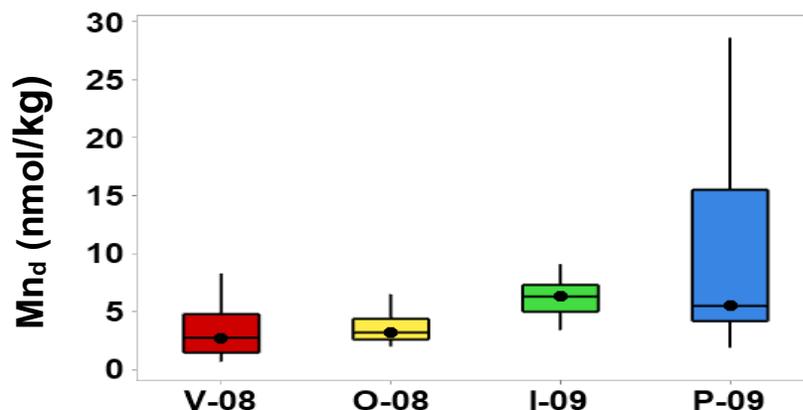


Figura 9. Variación temporal (verano; V-08, otoño; O-08, invierno; I-09, primavera; P-09) del manganeso disuelto (Mn_d) promedio en los primeros 20 m de la columna de agua. De abajo hacia arriba, la línea negra por debajo de las cajas indica el 25 % de los datos (primer cuartil), de la segunda línea a la tercera línea horizontal negra indica del 25 al 50 % de los datos (segundo cuartil), de la tercera (mediana) a la cuarta línea indica del 50 al 75 % de los datos (tercer cuartil) y la segunda línea vertical de color negro indica del 75% al 100 % de los datos (cuarto cuartil). El punto negro en cada caja indica la mediana de los datos. Nota: no se tomaron en cuenta los valores atípicos.

7.6 Flujos de ingreso de Mn_d a la BTS

7.6.1 Flujo eólico de polvo y Mn

El flujo de polvo depositado durante el periodo 2010-2014 en la estación IIO fue bastante heterogéneo, oscilando entre 1.9 hasta 67.6 $mg\ m^{-2}\ d^{-1}$ (Figura 10a). Las tasas de deposición de polvo mostraron una variación estacional clara (Tabla III). Como se puede apreciar en la tabla, los flujos promedio de polvo más altos se detectaron durante la primavera y el invierno, con valores de $23.7 \pm 1.9\ mg\ m^{-2}\ d^{-1}$ y $30.3 \pm 7.9\ mg\ m^{-2}\ d^{-1}$, respectivamente. Estos flujos fueron más altos

que los registrados en verano y otoño, con valores promedios de $17.2 \pm 0.7 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y $18.1 \pm 2.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente.

De igual forma, la variación temporal del flujo de Mn particulado (Mn_p) y Mn soluble (Mn_s) estuvo asociada a la variabilidad estacional del flujo de polvo (Figura 10a). Por ejemplo, durante la temporada de invierno (verano), los flujos más altos (bajos) de Mn_p y Mn_s se registraron cuando los flujos de polvo depositado fueron mayores (menores) (Figura 11). En el caso particular del flujo de Mn_s , los valores más bajos se detectaron en verano con $(23.0 \pm 4.6) \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, aumentaron hacia otoño $(35.4 \pm 8.5) \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e invierno $(43.1 \pm 12.8) \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y, finalmente, presentaron una ligera disminución durante la primavera $(33.1 \pm 2.4) \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Figura 11).

Tabla III. Flujo promedio (\pm error estándar) de polvo, Mn Particulado (Mn_p) y Mn Soluble (Mn_s) durante verano, otoño, invierno y primavera del 2010 al 2014. El flujo de Mn_s se obtuvo multiplicando el flujo de Mn_T por la solubilidad del elemento (31 %) en agua de mar (Méndez et al., 2010; Buck et al., 2013).

Periodo 2010-2014	Flujo de Polvo ($mg\ m^{-2}\ d^{-1}$)	Flujo de Mn_p ($\mu mol\ m^{-2}\ d^{-1}$)	Flujo de Mn_s ($\mu mol\ m^{-2}\ d^{-1}$)
Verano	17.2 ± 0.7	0.07 ± 0.015	$(23.0 \pm 4.6) \times 10^{-3}$
Otoño	18.1 ± 2.4	0.11 ± 0.027	$(35.4 \pm 8.5) \times 10^{-3}$
Invierno	30.3 ± 7.9	0.14 ± 0.027	$(43.1 \pm 12.8) \times 10^{-3}$
Primavera	23.7 ± 1.9	0.11 ± 0.0077	$(33.1 \pm 2.4) \times 10^{-3}$

7.6.2 Flujo advectivo de entrada de Mn_d a la BTS

Tomando en cuenta la velocidad promedio de la corriente de entrada de agua a la bahía por la boca norte ($0.04 \pm 0.01\ m\ s^{-1}$; ecuación 5), el flujo advectivo promedio de Mn_d fue de $12.5 \pm 6.4\ \mu mol\ m^{-2}\ d^{-1}$. En una escala estacional (Figura 11), el flujo más pequeño se observó en verano del 2008 ($2.28\ \mu mol\ m^{-2}\ d^{-1}$), aumentó para el otoño del 2008 ($12.81\ \mu mol\ m^{-2}\ d^{-1}$) y en invierno del 2009 se registró el valor más alto de todo el estudio ($30.42\ \mu mol\ m^{-2}\ d^{-1}$). Finalmente, el flujo advectivo de Mn_d disminuyó para la primavera del 2009 ($4.58\ \mu mol\ m^{-2}\ d^{-1}$).

7.6.3 Flujo de Mn_d proveniente de la descarga de las aguas residuales hacia la BTS

La descarga de aguas residuales del Arroyo El Gallo constituye una fuente potencialmente importante de Mn_d ya que la concentración promedio medida de Mn_d en estas aguas fue muy alta ($1307 \pm 53\ nmol/kg$) con respecto a la

concentración máxima observada en el interior de la bahía (79.50 nmol/kg). El flujo promedio de su descarga de agua es de $0.81 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Waller-Barrera et al., 2009; Rojas-Remis y Mendoza-Espinosa, 2015). Así, el flujo de Mn_d asociado a la introducción de aguas residuales a la BTS mostró una variación estacional desde $0.04 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en el mes de mayo hasta $0.60 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en el mes de junio de 2011 (Figura 10b). En general, los flujos fueron muy similares durante todo el periodo de muestreo, con valores de $\sim 0.50 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, excepto por los dos muestreos de mayo y agosto del 2011. Debido a que el flujo de agua que aporta las aguas residuales es pequeño con respecto al flujo de agua entrante por la boca norte de $(8.0 \pm 3.0) \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, el flujo de Mn_d por parte de las aguas residuales fue pequeño.

7.6.4 Flujo de intercambio de Mn_d entre la rada portuaria y la BTS

En general, se estimó un flujo promedio de intercambio de agua entre la rada y la bahía de $45.1 \pm 4.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. De acuerdo con este valor y la concentración promedio de Mn_d en aguas de la rada ($208 \pm 86 \text{ nmol/kg}$), el flujo promedio de Mn_d hacia la BTS fue de $3.29 \pm 1.27 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. El flujo de intercambio mostró un comportamiento estacional ya que se cuantificaron valores bajos en verano del 2008 ($1.47 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y otoño del 2008 ($1.03 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), mientras que los más altos se observaron en invierno del 2009 ($4.16 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y primavera del 2009 ($6.50 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (Figura 11, 10c).

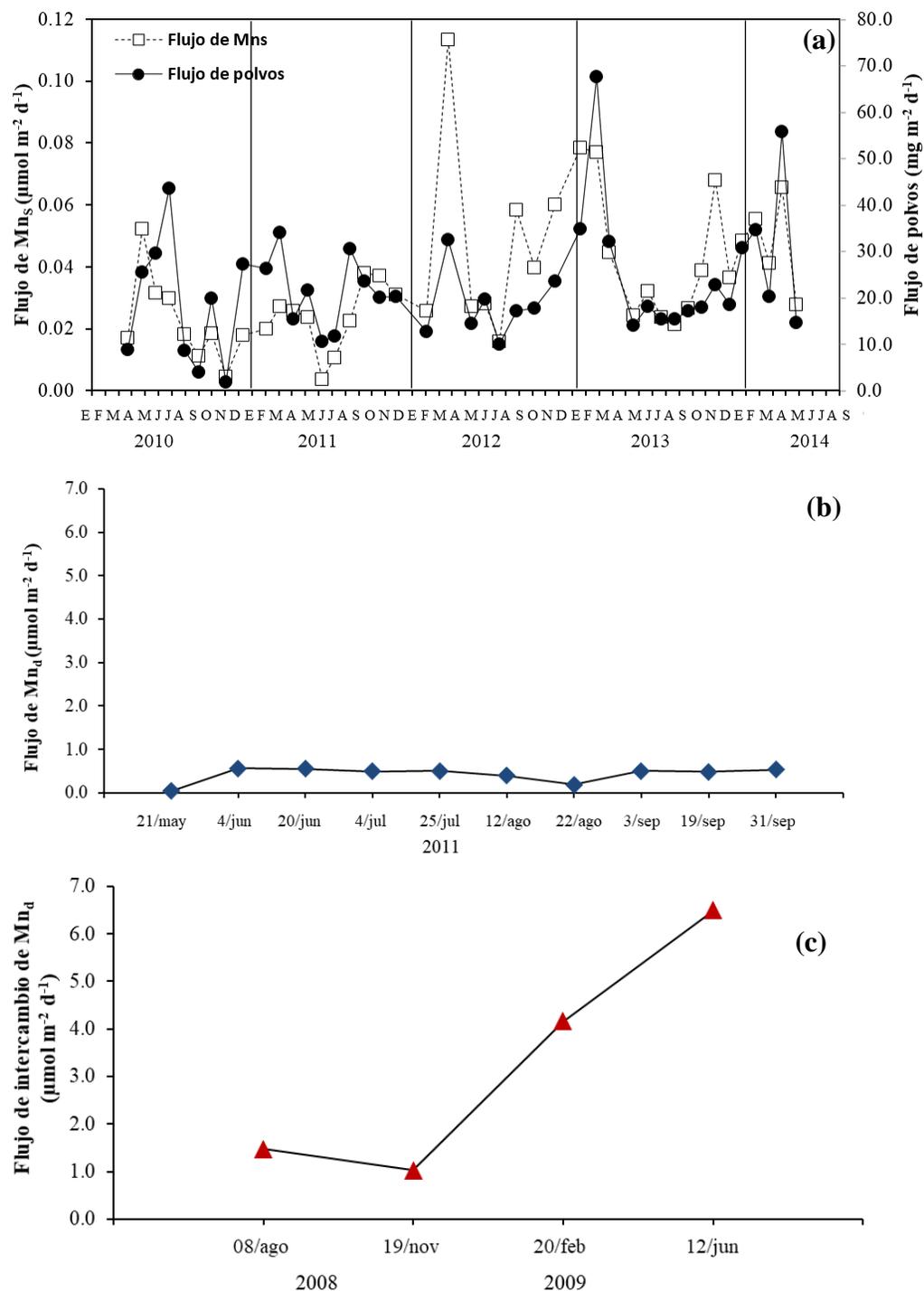


Figura 10. Flujo de polvos (●) depositados en la estación Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) y el flujo de manganeso soluble (Mn_s) (□) asociado a las partículas de polvo durante el periodo de 2010-2014 (a). Datos tomados de Félix-Bermúdez et al. (2017). Flujo de manganeso disuelto (Mn_d) asociado a la descarga

de aguas residuales (◆) durante el periodo de primavera-verano del 2011 (b). Flujo de intercambio entre la rada portuaria y la BTS (▲) durante verano, otoño del 2008 e invierno y primavera del 2009. Nótese que las gráficas no están en la misma escala temporal en el eje X.

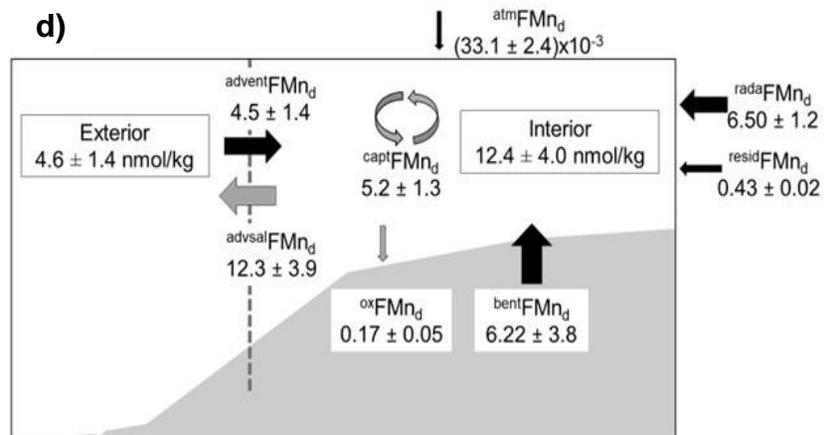
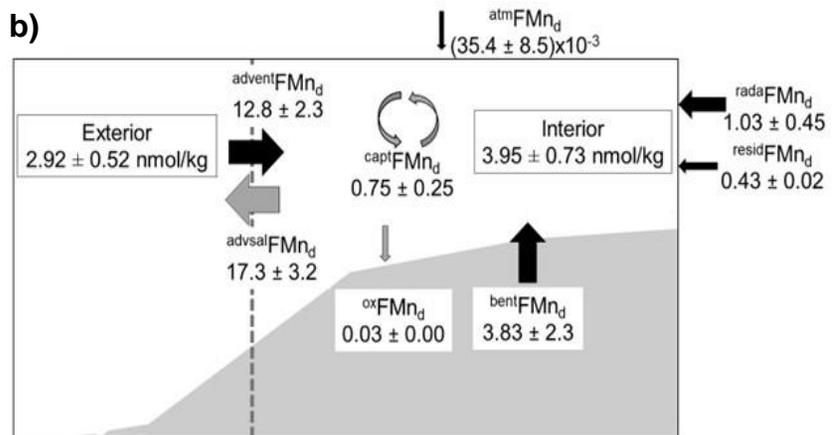
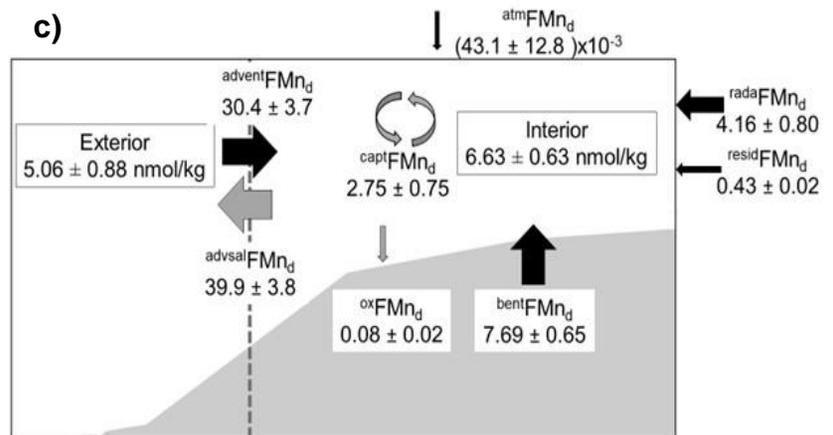
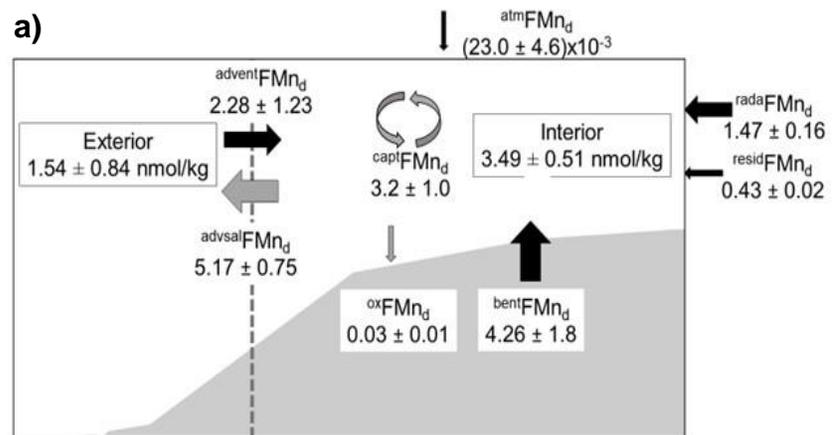


Figura 11. Balance de masas de manganeso disuelto (Mn_d) para las cuatro campañas oceanográficas en la Bahía de Todos Santos (BTS) del periodo de agosto de 2008 a junio de 2009. (a) verano 2008, (b) otoño 2008, (c) invierno 2009 y (d) primavera 2009. Las unidades de los flujos presentados en la figura están dadas en $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (\pm error estándar).

7.7 Flujos de egreso de Mn_d de la BTS

7.7.1 Flujo advectivo de salida

Considerando que la velocidad de salida del agua es la misma que la de entrada y sumando el flujo de agua residual, el flujo advectivo de salida promedio de Mn_d fue $18.70 \pm 7.50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. El valor menor ocurrió en verano del 2008 ($5.17 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y aumentó en el otoño del mismo año por un factor de 3.4 ($17.35 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). En invierno del 2009 también se observó un claro incremento del flujo de Mn_d ($39.91 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), el cual resultó 2.3 veces mayor que el de la temporada de otoño. Posteriormente, en la primavera del 2009 disminuyó nuevamente ($12.35 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), consistente con la disminución del flujo advectivo de entrada (Figura 11).

7.7.2 Estimación del flujo de salida por parte de la oxidación del Mn^{2+} como especie principal de la fracción disuelta del Mn

Se obtuvo el flujo saliente de Mn_d de acuerdo a la tasa de oxidación de Mn^{2+} , utilizando la ecuación 3. Así, el flujo resultante debido a la de los iones libres de Mn^{2+} fue pequeño comparado a con el flujo más alto de salida de Mn_d (flujo advectivo; 18.70 ± 7.50) de hasta ~ 242 veces menos. El flujo por parte de la oxidación tuvo un valor promedio de $0.08 \pm 0.03 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Durante el 2008, los valores de verano ($0.03 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) fueron muy similares a los de otoño

($0.03 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) (Figura 11). Posteriormente, en 2009, este flujo aumentó desde $0.08 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en invierno hasta $0.17 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ durante la primavera (Figura 11).

7.7.3 Captación biológica

El flujo promedio de Mn_d atribuido a la captación biológica fue de $3.00 \pm 0.92 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. De manera estacional, se observó un flujo de $3.25 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ durante la temporada de verano de 2008, mientras que en el otoño del mismo año se registró el valor más pequeño con $0.75 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, debido a la baja producción primaria de la temporada (Figura 11b). Posteriormente, hacia el invierno del 2009, la remoción biológica de Mn_d aumentó de nuevo hasta $2.75 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ y, finalmente, en la primavera del mismo año se registró el mayor flujo con $5.25 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, más del doble del elemento captado por parte de los productores primarios que la temporada anterior (Figura 11d).

8. Discusión

8.1 Análisis hidrográfico de la BTS

El análisis hidrográfico de la sección del transecto sur muestra que en los primeros 100 m ocurrió un claro dominio del ASA (Figura 3), similar a lo que han reportado otros autores para la zona costera del norte de la península de Baja California (Durazo et al., 2010; Durazo, 2015; Oliva-Méndez et al., 2018). Durante verano y primavera, una característica sobresaliente es el mínimo de S_A a los 10 m, debido al acercamiento de la CC a las costas de Baja California (Figuras 5f, i;

Durazo et al., 2010; Durazo, 2015). Por otro lado, en otoño se observó agua con valores bajos de T_c y S_A (Figuras 5c, g), sugiriendo la presencia del ASA sin modificar.

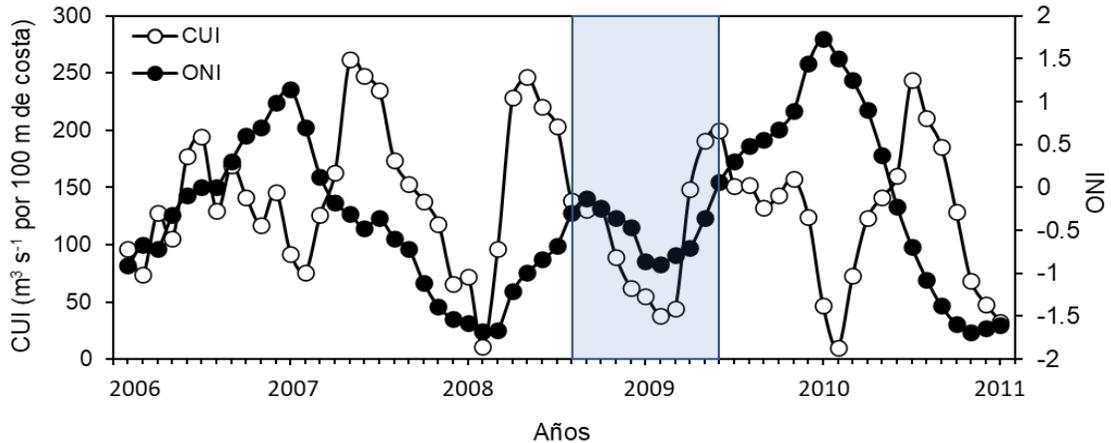


Figura 12. Índice de surgencia (CUI; $m^3 s^{-1}$ por 100 m de costa) para la región cercana a la BTS ($30^\circ N$ $119^\circ W$, $33^\circ N$ $119^\circ W$) durante el período de enero de 2006 a diciembre del 2011 (<https://www.pfeg.noaa.gov/products/PFELData/upwell/monthly/upanoms.mon>). También se presenta el Índice del Niño Oceánico (ONI, por sus siglas en inglés) para el mismo período (https://origin.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/detrend.nino34.ascii.txt). El área azul representa el período de estudio de este trabajo.

De acuerdo como otros autores han reportado (Radenac et al., 2012) y como se puede observar en la Figura 12 en el invierno del 2009 se presentó un evento débil de La Niña comparado con otros años (e.g., año 2008, 2011; Figura 12). Este fenómeno oceanográfico se encuentra relacionado con el asomeramiento de las masas de agua y aumento en la intensidad de surgencia (Oliva-Méndez et al., 2018). Consistente con esta observación, durante ese crucero se observó agua relativamente salada (> 34.1 g/kg) entre los 80 y 100 m en el exterior de la bahía, sugiriendo un levantamiento del AESs al ser acarreada hacia el norte en la parte superior del talud por la Contracorriente de California

(Durazo, 2015; Kurczyn et al., 2019). Mientras en la primavera del 2009, cuando se realizó el último crucero se intensificó la actividad de la surgencia en la región (Figura 12), consistente con la disminución en la profundidad de la isolínea de S_A de 34 g/kg (Figura 5i) y aumento en la intensidad de la surgencia, actividad que ha sido documentado previamente otros autores (Linacre et al., 2010; Delgadillo-Hinojosa et al., 2015).

8.2 Características retentivas y condiciones hidrográficas en la BTS

La T_C y S_A superficial en la BTS presentó fue muy variable en el ciclo anual de verano del 2008 a primavera del 2009 (Figuras 4a, 4f). Por ejemplo, en la primavera y verano se observaron mayores diferencias de T_C y S_A en el interior con respecto al exterior (Figuras 4b, e, g, j), de igual forma ha sido reportada una diferencia de temperatura entre estas dos zonas en la primavera y verano (Salamanca-Quevedo, 2013; Félix-Bermúdez, 2018; Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; 2020). Por el contrario, en otoño e invierno estos contrastes no fueron tan claros debido a que la T_C y la S_A superficiales fueron bastante homogéneas en el área de estudio en esas temporadas (Figuras 4c, d, h, i).

Las diferencias observadas de T_C y S_A son consistentes con la ocurrencia de procesos físicos que se presentan regularmente de manera estacional, como por ejemplo la dirección del viento hacia el sur (Castro y Martínez, 2010), mayor intensidad en el transporte de la CC (Durazo, et al., 2010; Durazo, 2015), así como surgencias más intensas en el exterior (Linacre et al., 2010). Estos forzamientos, junto con la morfología de la bahía, contribuyen el desarrollo de

remolinos que aumentan la recirculación del agua (Mateos et al., 2009; Delgadillo et al., 2015). La formación de gradientes de temperatura en zonas como cabos, puntas y bahías se puede considerar como un síntoma de la existencia de un centro de retención (Graham y Largier, 1997; Woodson et al., 2009; Harvey et al., 2021). Por ejemplo, en el SCC se encuentra Bahía de Monterey, un sistema que actúa como un centro de retención similar a la BTS y para la que se han estimado tiempos de residencia del agua que van de 13 a 17 días (Woodson et al., 2009). En las campañas oceanográficas realizadas en la BTS en el periodo 2008-2009, se estimó un tiempo de residencia promedio en la bahía de 10.6 ± 0.5 días (Tabla IV), el cual se compara favorablemente con valores reportados previamente (de 9 ± 2 a 12 días; Candela et al., 2010; Félix-Bermúdez, 2018). Además, como puede apreciarse en la tabla IV, el tiempo de residencia del agua varió estacionalmente, con los valores más altos durante las campañas de verano y primavera mientras que los menores se estimaron en otoño e invierno.

Tabla IV. Tiempo de residencia del agua en el interior de la Bahía Todos Santos (BTS) durante las cuatro estaciones del año del periodo 2008 a 2009. El tiempo de residencia se calculó utilizando la ecuación 4.

Temporada	Tiempo de residencia (días) del agua en la BTS
Verano 2008	13.8 ± 1.3
Otoño 2008	4.7 ± 1.4
Invierno 2009	3.4 ± 0.7
Primavera 2009	20.6 ± 0.7

8.3 Comparación de las concentraciones de Mn_d en la BTS con otros sistemas marinos.

Las concentraciones de Mn_d en la bahía son similares con respecto a las concentraciones observadas en otros sistemas marinos (e.g., Bahía de Monterey; Figura 13). De igual forma, las concentraciones durante las campañas de verano, otoño del 2008 e invierno del 2009 fueron comparables a las reportadas para algunos mares marginales (e.g., Golfo de California). La única excepción fue durante la primavera del 2009 que tuvo concentraciones de Mn_d por arriba, similares con sistemas con características estuarinas (e.g., Bahía de San Francisco).

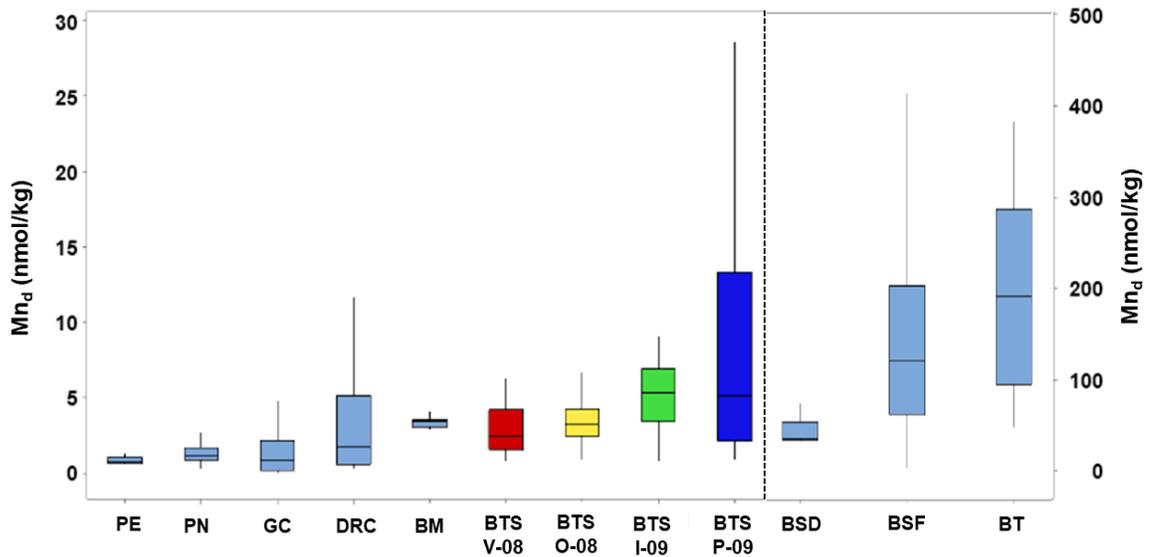


Figura 13. Gráfico de cajas de las concentraciones promedio de manganeso disuelto (Mn_d) en los primeros 20 m de la columna de agua medidos en las cuatro campañas oceanográficas en la Bahía de Todos Santos (BTS) durante verano 2008 (V-08), otoño 2008 (O-08), invierno 2009 (I-09), primavera 2009 (P-09) comparadas otros sistemas marinos. Las concentraciones promedio de Mn_d son en los primeros 20 m, cada sistema está organizado de izquierda a derecha de menor a mayor concentración de Mn_d : Pacífico Ecuatorial (PE); Chen y Wu, (2019), Pacífico Norte (PN); Golfo de California (GC); Delgadillo-Hinojosa et al. (2006); Bahía Monterey (BM); Chase et al. (2005); Delta

del Río Colorado (DRC); Félix-Bermúdez, (2012); Bahía San Francisco (BSF); Roitz et al. (2002); Bahía de San Diego (BSD); Esser y Volpe, 2002; Bahía Tillamook (BT) Colbert y McManus, (2005). La línea discontinua representa el cambio con sistemas de características estuarinas junto con el cambio en la escala de concentración de Mn_d en el eje Y del lado izquierdo.

Por ejemplo, la concentración máxima durante las tres primeras campañas la concentración de Mn_d varió desde 0.7 hasta 33.9 nmol/kg, similar a lo reportado en el Mar Amarillo (5.27 - 41.46 nmol/kg; Zhang et al., 2021) y el Golfo de California (0.7-10.2 nmol/kg; Delgadillo-Hinojosa et al., 2006). En cambio, durante la primavera alcanzó concentraciones similares a los registrados en sistemas con características dentro del SCC, como el Río Columbia (31.2 - 55.6 nmol/kg; Klinkhammer y McManus, 2001) y Bahía Tillamook (19.5 - 195.1 nmol/kg; Colbert y McManus, 2005). Una posible interpretación de los valores más altos en primavera del 2009, es que el tiempo de residencia del agua en la BTS fue mayor durante esta campaña (Tabla IV), sugiriendo que el agua en el interior se enriqueció, dando como resultado valores relativamente altos.

Considerando el área de estudio en dos regiones (exterior e interior), las concentraciones de Mn_d en la parte externa (3.5 ± 0.9 nmol/kg; Tabla V) de la bahía son comparables con las observadas en la CC (Bahía de Monterey; 3.32 ± 0.09 nmol/kg; Chase et al., 2005). Evidenciando que las concentraciones de Mn_d en la CC posiblemente sean similares y son alteradas una vez que el agua ingresa y se retiene en la BTS. En cambio, si se comparan las concentraciones de Mn_d de la parte interna de la BTS (6.6 ± 1.5 nmol/kg), son el doble,

asimilándose a las concentraciones promedio de otros sistemas (Delta del Río Colorado; 5.0 ± 1.4 nmol/kg; Félix-Bermúdez, 2012). Aunque son sistemas muy diferentes, las elevadas concentraciones promedio de Mn_d en el interior de la BTS muestran una clara modificación química en el agua que ingresa, por el cual se discutirán los posibles causantes del enriquecimiento de Mn_d en el interior de la BTS.

8.4 Variación espacial y temporal de Mn_d en la BTS

Las concentraciones superficiales promedio espaciotemporal de Mn_d muestran un claro aumento conforme se adentra a la BTS durante todo el ciclo anual de muestreo (Figura 14). Como se puede apreciar en las concentraciones promedio de las estaciones externas (E11, E19; círculos azules), tuvieron una menor concentración. La pluma rica en Mn_d (Figura 7, 8) no influyó en su totalidad en la parte externa de la bahía, siendo comparables las concentraciones promedio de Mn_d en el exterior de la BTS con otras regiones alejadas de costa como en California Central (3.3 ± 0.9 nmol/kg; Chase et al., 2005). Por su parte, las estaciones con mayores concentraciones promedio de Mn_d durante las cuatro temporadas se observaron en el interior (E1, E5, E9; círculos rojos). Estas estaciones, además de estar en la zona más somera de la BTS, recibe la influencia de potenciales fuentes antropogénicas de Mn_d como lo son la Rada Portuaria y el Arroyo el Gallo. Ambas fuentes se caracterizan por presentar altos valores de Mn_d (círculos amarillos; Figura 14). La entrada de metales trazas en zonas costeras urbanas por parte de aguas residuales y radas portuarias han

sido consideradas como fuentes importantes de metales traza (Puerto Maó; Martínez-Soto et al., 2016). En la BTS los altos valores de Mn_d en las estaciones más cercanas a la costa pueden ser las condiciones reductoras del puerto de Ensenada promovido por la descarga y acumulación de materia orgánica en los sedimentos (Díaz-De-Alba et al. 2016), aumentando el desarrollo de flujos bentónicos debido a que son utilizados los óxidos de Mn como aceptor de electrones en condiciones subóxicas (Owings et al., 2021).

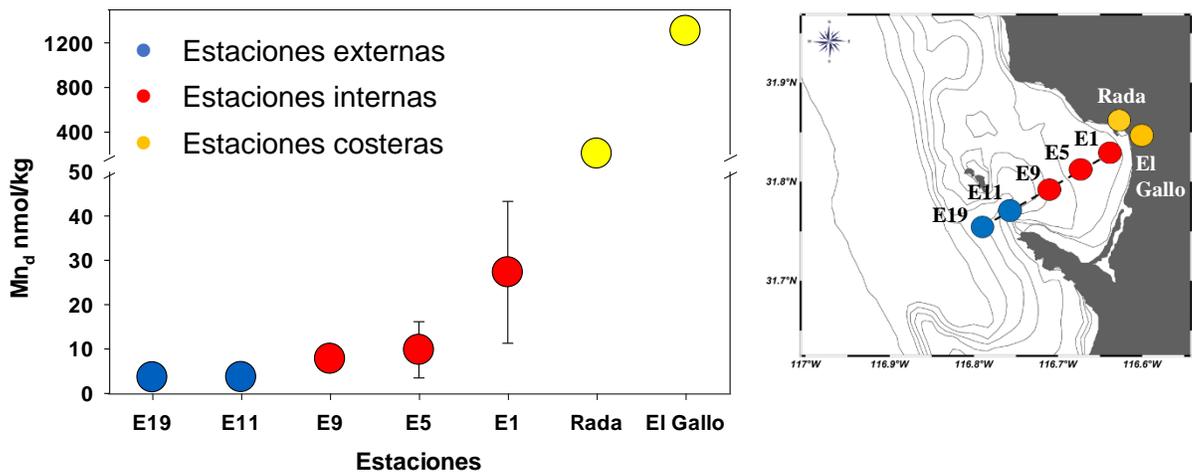


Figura 14. Distribución superficial (5 m) de manganeso disuelto (Mn_d) a lo largo del transecto sur de la Bahía de Todos Santos (BTS) durante el periodo 2008-2009. Cada punto representa el valor promedio (\pm error estándar) de los 4 cruceros llevados a cabo de verano del 2008 a primavera del 2009. La escala en el eje Y tiene un corte en las concentraciones de Mn_d debido a las altas concentraciones de las estaciones costeras: Rada Portuaria y Arroyo el Gallo. Las estaciones de la Rada Portuaria se realizaron en el periodo del 2008-2009 y los de la Rada Portuaria son en el periodo del 2011.

8.5 Enriquecimiento de Mn_d en el interior de la BTS

Se presentó un claro contraste entre las concentraciones de Mn_d del interior con respecto al exterior, sugiriendo un enriquecimiento de Mn_d en la parte interna de la BTS. Estas diferencias en las concentraciones entre las dos regiones se acentúan más en la temporada de verano del 2008 y en la primavera del 2009 (Tabla V; Razón Mn_d interior/Mn_d exterior).

Tabla V. Concentración promedio (\pm error estándar) de manganeso disuelto (Mn_d) de los primeros 20 m de la columna de agua del exterior e interior de la Bahía de Todos Santos (BTS) durante las cuatro campañas de este estudio. La cuarta columna presenta la razón (Mn_d Interior / Mn_d Exterior)

	Mn_d Exterior (nmol/kg)	Mn_d Interior (nmol/kg)	Mn_d Interior / Mn_d Exterior	Diferencias estadísticas
Verano 2008	1.54 \pm 0.84	3.49 \pm 0.51	2.3	p>0.05
Otoño 2008	2.92 \pm 0.52	3.95 \pm 0.73	1.4	p>0.05
Invierno 2009	5.06 \pm 0.88	6.63 \pm 0.63	1.3	p>0.05
Primavera 2009	4.6 \pm 1.4	12.4 \pm 4.0	2.7	p<0.05
Promedio	3.53 \pm 0.91	6.6 \pm 1.0	1.9	

De acuerdo al resultado del porcentaje de enriquecimiento calculado con la ecuación 6, el porcentaje de enriquecimiento de Mn_d en el interior de la bahía comparado con la región adyacente en promedio fue de 91 \pm 34 %. Sin embargo, este porcentaje fue muy variable, con un mínimo de 31 % en invierno y un máximo

de 169 % en primavera. Los porcentajes de enriquecimiento variaron con el tiempo, así como la magnitud de los flujos que aportan Mn_d hacia la BTS. En otros sistemas en el SCC el enriquecimiento de Mn_d (e.g. Bahía de San Francisco) se asocia fuertemente a los procesos que introducen Mn_d y al tiempo de residencia del agua (Roitz et al., 2002). La mayoría de los flujos cuantificados de Mn_d varió su magnitud en el tiempo, pero tres sobresalieron en las cuatro temporadas: el flujo advectivo, flujo bentónico y flujo desde la rada. Por otro lado, la retención de agua como ya se mencionó con anterioridad, promueve la capacidad de que el agua interactúe por un mayor tiempo con las diferentes fuentes, permitiendo el acumulamiento de Mn_d como sucede en Bahía de San Francisco (Roitz et al., 2002). En la Figura 15 se muestra el tiempo de residencia del agua contra la diferencia de concentración de Mn_d entre el interior y el exterior. Los resultados indican que, de acuerdo al aumento en el tiempo de confinamiento del agua, las diferencias entre las concentraciones del interior y el exterior son mayores. Esta tendencia en el aumento en el contraste de las concentraciones de Mn_d entre las dos regiones conforme aumenta el tiempo de residencia es consistente con otros sistemas con características retentivas (e.g., zona sur con respecto zona norte de Bahía de San Francisco; Roitz et al., 2002).

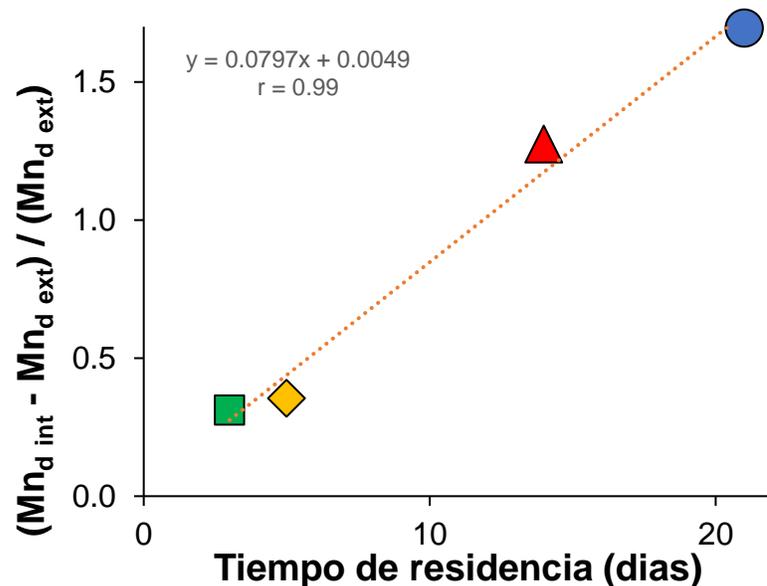


Figura 15. Relación entre la diferencia de concentración de manganeso disuelto (Mn_d) entre el exterior e interior con respecto a las concentraciones del exterior para cada crucero y el tiempo de residencia del agua ($p < 0.05$). Los símbolos representan cada una de las campañas: verano 2008 (▲), otoño 2008 (◆), invierno 2009 (■) y primavera 2009 (●).

8.6 Balance de masas de Mn_d en la BTS

Con el objetivo de evaluar la importancia relativa de los diferentes procesos que movilizan el Mn_d en la BTS, se realizó un análisis de balance de masas para cada una de las cuatro campañas. El propósito de esta aproximación fue para despejar una de nuestras preguntas que surgió: ¿cuáles son los principales factores o procesos responsables de este enriquecimiento de Mn_d en la BTS? conociendo que entre mayor es el tiempo de residencia del agua, mayor es la capacidad de acumulamiento de Mn_d en el interior de la BTS. Aunque este ejercicio numérico resulta muy ilustrativo por los resultados que arroja como veremos adelante; sin embargo, es importante enfatizar que los muestreos de

polvos, de las aguas residuales en el arroyo El Gallo y en la rada portuaria, se realizaron en años distintos a la de la recolecta de las muestras de agua en los cruceros del 2008 al 2009. También es importante destacar que los flujos bentónicos no se cuantificaron directamente sino se obtuvieron a partir del despeje de la ecuación 2 (los detalles se presentan en la sección de metodología). Así, el balance de masas indicó que la contribución de cada una de las entradas y salidas de Mn_d cambia en el tiempo.

El $^{atm}FMn_d$ puede ser una fuente importante de metales (e.g., Mn) en regiones áridas y semiáridas hacia las aguas superficiales (Félix-Bermúdez et al., 2017). La BTS se encuentra en una región semiárida (Pavía y Graef, 2002) por lo cual se esperaba como una de las principales fuentes de Mn. Sin embargo, al realizar la estimación de la entrada de Mn_s a nuestro sistema utilizando el porcentaje de solubilidad del Mn ($0.31 \pm 0.14 \%$; Mendez et al., 2010; Buck et al., 2013) el resultado de su contribución fue relativamente pequeño ($0.18 \pm 0.03 \%$). Esto debido a que la BTS es un sistema somero y propenso a diferentes entradas de Mn_d , dando como resultado que la deposición atmosférica tuviera una menor relevancia. Por otro lado, las entradas antropogénicas (rada portuaria y aguas residuales) tuvieron una contribución importante (17.3 ± 6.9 y $2.7 \pm 0.8 \%$, respectivamente), trabajos previos han descrito esta zona como una fuente importante de metales en el sedimento debido a que es una zona de baja energía y acumulación de diferentes elementos (Huerta et al., 2008; Díaz-de-Alba et al., 2016). Además, es un puerto importante y somero ($\sim 11m$; Diaz-de-Alba et al.,

2016) donde existe el movimiento de grandes barcos, favoreciendo la resuspensión de sedimento. Mientras que $^{resid}FMn_d$ fue de $0.43 \pm 0.02 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, un flujo pequeño comparado con otros flujos de entrada, las aguas residuales contienen altos niveles de materia orgánica, promoviendo condiciones favorables para los flujos bentónicos (Roitz et al., 2002). El $^{advent}FMn_d$ fue el flujo con mayor contribución de ($48.6 \pm 12.9 \%$). Aunque la concentración de Mn_d en el exterior de la bahía es baja, el transporte de Mn_d en un gran volumen de agua desarrolló que el flujo advectivo desde el exterior fuera el más importante. Este flujo contribuye con casi la mitad de los flujos al enriquecimiento en el interior de la bahía, sugiriendo que los altos valores en el interior de Mn_d se deba principalmente a flujos naturales. El segundo flujo más importante con la contribución entrante de Mn_d fue el $^{bent}FMn_d$ ($31.1 \pm 7.4 \%$). La entrada de Mn_d desde los sedimentos puede ser introducido mecanismos como la difusión y resuspensión de los sedimentos (Roitz et al., 2002; Owings et al., 2020). Nuestros resultados sugieren que existe una fuerte señal en el fondo de la bahía consistente en las cuatro temporadas (Figura 7, 8). Específicamente, los mayores flujos bentónicos observados fueron en invierno y primavera. Durante las condiciones de invierno, el comportamiento retentivo de la bahía fue mínimo (Figura 14), sin embargo, días previos de la salida del crucero oceanográfico se presentaron lluvias significativas, donde es posible el transporte de partículas ricas en Mn proveniente de los arroyos contiguos (e.g., El Gallo, Ensenada) como se ha evidenciado otros trabajos (Colbert y McManus, 2005). Asimismo, en la misma temporada se relaciona junto con los grandes flujos de intercambio de Mn_d

provenientes de la rada-BTS, (Figura 10), zona con condiciones bajas en oxígeno y la reducción de metales en el sedimento (Díaz-de-Alba et al., 2016). Mientras en la primavera, el comportamiento retentivo de la bahía fue el mayor (Tabla IV), relacionándose con los altos valores desde el fondo (Figura 8b), permitiendo la acumulación de Mn_d en el sistema y que el agua interactúe con los sedimentos que son fuente de Mn (Heggie et al., 1987; Martynova, 2014). También, la ubicación de los valores más altos observados (primavera; E1) coincide con una región de sedimento de grano fino (Smith et al., 2008), condiciones favorables en la liberación de iones de Mn^{2+} desde los sedimentos (Colbert y McManus, 2005). Otra característica sobresaliente en la temporada de invierno y primavera fue que se observaron bajos valores de dO_2 (6d, e; $200 \mu\text{mol L}^{-1}$) en el fondo de la BTS comparado con las temporadas de verano y otoño. Las condiciones con bajos valores de dO_2 dan como resultados ambientes favorables para disolución de óxidos de Mn, promoviendo flujos bentónicos de Mn_d (Martynova, 2014; McManus et al., 2012; Colbert y McManus, 2005). Los valores observados del $^{bent}FMn_d$ en la BTS son similares con los de otros sistemas costeros en el SCC (Tabla VI) como la Bahía Tillamook ($4.5 - 7.9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Colbert y McManus, 2005), Bahía Monterey ($3.0 - 17.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Berelson et al., 2003) y Bahía San Francisco ($60.0 - 250.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Roitz et al., 2002).

Tabla VI. Comparación de flujos bentónicos de manganeso disuelto (Mn_d) en la Bahía de Todos Santos (BTS) con otros sistemas en el Sistema de la Corriente de California (SCC).

Región	Método	Flujo $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Cita
Bahía de Bristol	Estimación	0.4-4.9	Heggie et al. 1987
Margen continental California central	Cámaras bentónicas	0.5-7.0	Johnson et al. 1992
Bahía de Monterey	Cámara bentónica	3.0-17.7	Berelson et al. 2003
Bahía de Tillamook	Estimación	4.5-7.9	Colbert y McManus, 2005
Bahía de Todos Santos, Baja California	Estimación	3.8-7.7	Este estudio
Margen continental de Oregón-California	Cámara bentónica	0.4-62.9	McManus et al. 2012
Bahía de San Francisco	Estimación	60-250	Roitz et al. 2002

Por el contrario, el $^{adv}FMn_d$ representó la mayor tasa de exportación de Mn_d fuera de la bahía ($79.9 \pm 8.6 \%$). Este flujo presentó un valor máximo durante el invierno ($39.91 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), posiblemente relacionado con un tiempo de residencia pequeño (Tabla IV) y una corriente de advección relativamente alta (0.07 m s^{-1}). Otro flujo importante que contribuyó en la disminución de las concentraciones de Mn_d fue la $^{capt}FMn_d$ por parte del fitoplancton ($19.6 \pm 8.5 \%$)

con las mayores tasas de remoción durante la primavera, cuando la productividad primaria es alta en la bahía (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; 2020). La alta productividad primaria se asocia muy bien a la intensificación de la surgencia (Figura 12), dicho evento logra fertilizar la BTS como ha sido documentado por otros autores (Linacre et al., 2010; Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; 2020). También, el Mn puede pasar a su forma oxidada, formando MnO_2 la cual es su forma insoluble (Roitz y Bruland, 1997), disminuyendo la concentración del Mn_d . La contribución por parte del $^{\text{ox}}\text{FMn}_d$ fue muy bajo ($0.4 \pm 0.2 \%$), mostrando que el mecanismo de la oxidación del Mn en la BTS no tiene un gran impacto. Un flujo que posiblemente sería importante agregar a nuestro balance de masas es el flujo hidrotermal debido a la existencia de actividad hidrotermal en el sur de la bahía (Playa La Jolla). Utilizando una aproximación para cuantificar la contribución de este flujo, se podría utilizar la cantidad de volumen de agua que emerge por parte de la actividad hidrotermal reportado por Carbajal-Martínez et al. (2021). Sin embargo, como no se reportaron valores de Mn_d provenientes de esta zona, se podrían utilizar las concentraciones reportadas en otras fuentes hidrotermales en Baja California ($12.43 \mu\text{mol}/\text{kg}$; Leal-Acosta et al., 2018). Considerando estos supuestos, el flujo hidrotermal ($^{\text{hidro}}\text{FMn}_d$) en la BTS podría aportar en promedio $1.6 \pm 0.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, representando $10.5 \pm 3.3 \%$ (Tabla A1). Este flujo puede ser importante de acuerdo a su aportación calculada, ocupando el tercer lugar del flujo más importante de Mn_d hacia la BTS, sin embargo, debe explorarse aún más esta fuente para conocer la magnitud de su influencia en el ciclo de Mn_d en la BTS.

Tabla VII. Balance de masas de los flujos promedio (\pm error estándar) entrantes y salientes de manganeso disuelto (Mn_d) en la Bahía de Todos Santos (BTS). La variación del % de importancia es el mínimo y máximo porcentaje observado temporalmente.

Flujo	Acrónimo	$\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	%	Variación del % de importancia
Entradas				
Atmosférico	^{atm} FMn _d	0.03 \pm 0.01	0.18 \pm 0.03	0.10 – 0.24
Agua residual	^{resid} FMn _d	0.43 \pm 0.02	2.7 \pm 0.8	1.0 – 5.0
Rada portuaria	^{rada} FMn _d	3.29 \pm 1.27	17.4 \pm 6.9	5.7 – 36.6
Advectivo entrada	^{advent} FMn _d	12.5 \pm 6.3	48.6 \pm 12.9	25.8 – 71.2
Bentónico	^{bent} FMn _d	5.5 \pm 1.7	31.1 \pm 7.4	18.0 – 50.4
Salidas				
Advectivo salida	^{advsal} FMn _d	18.7 \pm 7.5	79.9 \pm 8.6	61.2 – 95.7
Captación biológica	^{capt} FMn _d	3.0 \pm 0.9	19.6 \pm 8.5	4.1 – 38.4
Oxidación del Mn	^{ox} FMn _d	0.08 \pm 0.03	0.4 \pm 0.2	0.2 – 0.9

9. Conclusiones

La distribución espacial de la concentración superficial del Mn_d presentó altas concentraciones en el interior (E1; 27.3 ± 16.0 nmol/kg) de la BTS y una clara tendencia en disminución de las concentraciones de Mn_d hacia el mar abierto (E19; 3.6 ± 1.1 nmol/kg) durante las cuatro temporadas de estudio. La distribución vertical del Mn_d en el interior de la bahía presentó valores mayores en la superficie asociado a la pluma advectiva consistente en todo el ciclo anual de estudio, proveniente desde el fondo con altos valores y una disminución en aguas subsuperficiales, posiblemente por la intrusión del agua de la CC con bajos valores de Mn_d .

Las altas concentraciones de Mn_d en el interior de la bahía muestran un enriquecimiento del elemento de hasta 91 ± 34 % que se encuentra relacionado con las características retentivas del agua en el sistema. Este confinamiento de agua propicia una mayor acumulación del elemento debido a la existencia diferentes flujos de Mn_d . El resultado del balance de masas sugiere que los flujos de Mn_d que más contribuyen al acumulamiento del elemento se debe principalmente al flujo advectivo por la boca norte (49 %) y al flujo desde los sedimentos (31 %). Además, se deben considerar los flujos de Mn_d de la rada portuaria y aguas residuales ya que aportan hasta una quinta parte (20 %) del enriquecimiento observado.

En el océano adyante, los perfiles verticales de Mn_d en el exterior de la bahía mostraron altas concentraciones en superficie y una disminución hacia el

fondo (Figura 7, 8) como un perfil típico de Mn_d en el SCC. Estos altos valores en el exterior de la bahía fueron mayores cuando se observó una pluma advectiva más pronunciada (invierno, primavera) proveniente del fondo de la bahía posiblemente flujos bentónicos, influenciando en la distribución vertical del exterior. Así, los flujos bentónicos y el transporte advectivo son muy importantes en la movilización de este elemento, comportándose como una fuente de Mn_d la bahía para la zona oceánica adyacente.

10. Referencias

- Argote-Espinoza, LM, Medina, FG y Buenrostro, AA, (1991). Wind-induced circulation in Todos Santos bay, BC, Mexico. *Atmósfera*, 4(2), 101-115.
- Berelson, W, McManus, J, Coale, K, et al., (2003). A time series of benthic flux measurements from Monterey Bay, CA. *Continental Shelf Research*, 23(5), 457-481.
- Billler, DV, y Bruland, KW, (2013). Sources and distribution of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd relative to macronutrients along the central California coast during the spring and summer upwelling season.
- Bruland, KW, Franks, RP, Knauer, GA, y Martin JH, (1979). Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Analytic Chimica Acta*, 105(1979), 233-245.
- Buck, CS, Landing, WM, y Resing, J, (2013). Pacific Ocean aerosols: Deposition and solubility of iron, aluminum, and other trace elements. *Marine Chemistry*, 157, 117-130.
- Candela-Pérez, J, Pérez-Brunius, P, López, M, et al., (2010). Intercambio de agua en la Bahía de Todos Santos, Baja California [Resumen]. *GEOS*, Vol. 30, 70.
- Carbajal-Martínez, D, Peiffer, L, Hinojosa-Corona, A, et al., (2021). UAV-based thermal imaging and heat output estimation of a coastal geothermal resource: La Jolla beach, Baja California, Mexico. *Renewable Energy*, 168, 1364-1376.
- Castro R y Martínez A, (2010). Variabilidad espacial y temporal del campo de viento. En: Gaxiola-Castro G, Durazo R, *Dinámica del Ecosistema Pelágico frente a Baja California, 1997–2007: Diez años de Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California*. Editado por G. Gaxiola-Castro and R. Durazo, Instituto Nacional de Ecología—CICESE, México, Pp. 129-147.
- Chase, Z, Johnson, KS, Elrod, VA, Plant, JN, Fitzwater, SE, Pickell, L, y Sakamoto, CM, (2005). Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width. *Marine Chemistry*, 95(3-4), 235-254.
- Checkley Jr, DM, y Barth, JA, (2009). Patterns and processes in the California Current System. *Progress in Oceanography*, 83(1-4), 49-64.
- Chen, G, y Wu, J, (2019). Meridional distribution of dissolved manganese in the tropical and Equatorial Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 263, 50-67.
- Clescerl, L, Greenberg, A, Eaton, A, (1998). *Standard methods for water and wastewater analysis*. Washington, DC: American Public Health Association.
- Colbert, D, y McManus, J, (2005). Importance of seasonal variability and coastal processes on estuarine manganese and barium cycling in a Pacific Northwest estuary. *Continental Shelf Research*, 25(11), 1395-1414.

- Coronado, C, Czitrom, S, Imberger, J, y Ramírez, I, (2011). Three-Dimensional Modeling of a Wave-Driven Seawater Pump Inflow to the Port of Ensenada, Mexico. *Journal of Coastal Research*, 27(6A), 172-183.
- Delgadillo-Hinojosa, F, Macias-Zamora, JV, Segovia-Zavala, JA, y Torres-Valdés, S, (2001). Cadmium enrichment in the Gulf of California. *Marine chemistry*, 75(1-2), 109-122.
- Delgadillo-Hinojosa, F, Segovia-Zavala, JA, Huerta-Díaz, MA, y Atilano-Silva, H, (2006). Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California waters. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 53(8), 1301-1319.
- Delgadillo-Hinojosa, F, Camacho-Ibar, V, Huerta-Díaz, MA, et al., (2015). Seasonal behavior of dissolved cadmium and Cd/PO₄ ratio in Todos Santos Bay: A retention site of upwelled waters in the Baja California peninsula, Mexico. *Marine Chemistry*, 168, 37-48.
- Delgadillo-Hinojosa, F, Félix-Bermúdez, A, Torres-Delgado, et al., (2020). Impacts of the 2014–2015 Warm-Water Anomalies on Nutrients, Chlorophyll-a and Hydrographic Conditions in the Coastal Zone of Northern Baja California. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125(12), e2020JC016473.
- Díaz-de-Alba, M, Huerta-Díaz, MA, Delgadillo-Hinojosa, F, Hare, L, Galindo-Riaño, MD, y Siqueiros-Valencia, A, (2016). Trace metals partitioning among different sedimentary mineral phases and the deposit-feeding polychaete *Armandia brevis*. *Science of the Total Environment*, 543, 248-266.
- Durazo, R, Ramírez-Manguilar, AM, Miranda, LE, y Soto-Mardones, LA, (2010). Climatología de variables hidrográficas. *Dinámica del ecosistema pelágico frente a Baja California*, 2007, 25-57.
- Durazo, R, (2015). Seasonality of the transitional region of the California Current System off Baja California. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(2), 1173-1196.
- Esser, BK, y Volpe, A, (2002). At-sea high-resolution trace element mapping: San Diego Bay and its plume in the adjacent coastal ocean. *Environmental science & technology*, 36(13), 2826-2832.
- Federation, WE, y APH Association, (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA.
- Félix-Bermúdez, A, (2012). Biogeoquímica de Cu, Fe y Mn en el Delta del Río Colorado (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California.
- Félix-Bermúdez, A, Delgadillo-Hinojosa, F, Huerta-Díaz, MA, et al., (2017). Atmospheric inputs of iron and manganese to coastal waters of the southern California Current System: Seasonality, Santa Ana winds, and biogeochemical implications. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122(11), 9230-9254.
- Félix-Bermúdez, A, (2018). Balance de masas de hierro disuelto y su interacción biológica en la Bahía de Todos Santos: un sistema con características retentivas

- influenciado por la corriente de California y surgencias costeras (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California.
- Gaxiola-Castro, G, Lavaniegos, BE, Martínez, A, et al., (2010). Pelagic ecosystem response to climate variability in the Pacific Ocean off Baja California. *Climate Change and Variability*. Sciyo Books, 163-182.
- González-Santana, D, Planquette, H, Cheize, M, et al., (2020). Processes Driving Iron and Manganese Dispersal from the TAG Hydrothermal Plume (Mid-Atlantic Ridge): Results from a GEOTRACES Process Study. *Frontiers in Marine Science*, 7, 568.
- Graham, WM, y JL, Largier, (1997). Upwelling shadows as nearshore retention sites: The example of northern Monterey Bay. *Continental Shelf Research* 17: 509–532.
- Harvey, JB, Ryan, JP, y Zhang, Y, (2021). Influences of Extreme Upwelling on a Coastal Retention Zone. *Frontiers in Marine Science*, 8, 472.
- Heggie, D, Klinkhammer, G, y Cullen, D, (1987). Manganese and copper fluxes from continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5), 1059-1070.
- Holte, J, y Talley, L, (2009). A new algorithm for finding mixed layer depths with applications to Argo data and Subantarctic Mode Water formation. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 26(9), 1920-1939.
- Huerta-Díaz, MA, Delgadillo-Hinojosa, F, Hernández-Ayón, M, et al., (2008). Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the example of Ensenada and El Sauzal, two harbors in Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research*, 66(3), 345-358.
- Johnson, KS, Berelson, WM, Coale, KH, et al., (1992). Manganese flux from continental margin sediments in a transect through the oxygen minimum. *Science*, 257(5074), 1242-1245.
- Johnson, KS, Coale, KH, Berelson, WM y Gordon, RM, (1996). On the formation of the manganese maximum in the oxygen minimum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60(8): 1291-1299.
- Klinkhammer, GP, y McManus, J, (2001). Dissolved manganese in the Columbia River estuary: production in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(17), 2835-2841.
- Kudela, RM, Banas, NS, Barth, JA et al., (2008). New insights into the controls and mechanisms of plankton productivity in coastal upwelling waters of the northern California Current System. *Oceanography*, 21(4), 46-59.
- Kurczyn, JA, Perez-Brunius, P, Lopez, M, et al., (2019). Water Masses and Ocean Currents Over the Continental Slope off Northern Baja California. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124, 2803-2823.
- Landing, WM, y Lewis, BL, (1991). Collection, processing, and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals, in *Marine particles: Analysis*

- and characterization, edited by D. C. Hurd & D.W. Spencer, Geophysical Monograph. Washington, DC: American Geophysical Union, pp. 263–272.
- Largier, J, (2004). The importance of retention zones in the dispersal of larvae. In American Fisheries Society Symposium. (Vol. 42, pp. 105-122).
- Leal-Acosta, ML, Shumilin, E, Mirlean, N, et al., (2018). Intertidal geothermal hot springs as a source of trace elements to the coastal zone: A case study from Bahía Concepción, Gulf of California. *Marine pollution bulletin*, 128, 51-64.
- Linacre, L, Durazo, R, Hernández-Ayón, JM, et al., (2010). Temporal variability of the physical and chemical water characteristics at a coastal monitoring observatory: Station ENSENADA. *Continental Shelf Research*, 30(16), 1730-1742.
- Martínez-Soto, MC, Tovar-Sánchez, A, Sánchez-Quiles, D, et al., (2016). Seasonal variation and sources of dissolved trace metals in Maó Harbour, Minorca Island. *Science of the Total Environment*, 565, 191-199.
- Martynova, MV, (2014). Exchange of manganese compounds between bottom sediments and water: 2. Manganese flux from bed into water (a brief review of studies). *Water resources*, 41(2), 178-187.
- Mateos, E, Marinone, SG, y Pares-Sierra, A, (2009). Towards the numerical simulation of the summer circulation in Todos Santos Bay, Ensenada, B.C. México, *Ocean Modelling*, 27(2009), 107-112.
- McManus, J, Berelson, WM, Severmann, S, et al., (2012). Benthic manganese fluxes along the Oregon–California continental shelf and slope. *Continental Shelf Research*, 43, 71-85.
- Mendez, J, Guieu, C, y Adkins, J, (2010), Atmospheric input of manganese and iron to the ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American dusts, *Marine Chemistry*, 120, 34-43.
- Muñoz-Barbosa, A, Gutiérrez-Galindo, EA, Daesslé, LW, et al., (2012). Relationship between metal enrichments and a biological adverse effects index in sediments from Todos Santos Bay, northwest coast of Baja California, México. *Marine pollution bulletin*, 64(2), 405-409.
- Navarro-Olache, LF, Castro, R, Durazo, R, et al., (2020). Influence of Santa Ana winds on the surface circulation of Todos Santos Bay, Baja California, Mexico. *Atmósfera*, 34(1), 97-109.
- NOAA, (2020). Southern Oscillation Index (SOI). NOAA. Recuperado de <https://www.ncdc.noaa.gov/teleconnections/enso/indicators/soi/>
- Oliva-Méndez, N, Delgadillo-Hinojosa, F, Pérez-Brunius, P, et al., (2018). The carbonate system in coastal waters off the northern region of the Baja California Peninsula under La Niña conditions. *Ciencias marinas*, 44(3), 203-220.
- Owings, SM, Bréthous, L, Eitel, EM, et al., (2021). Differential manganese and iron recycling and transport in continental margin sediments of the Northern Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, 229, 103908.

- Pavia, EG, y Graef, F, (2002). The recent rainfall climatology of the Mediterranean Californias. *Journal of Climate*, 15(18), 2697-2701.
- Peers, G, y Price, NM, (2004). A role for manganese in superoxide dismutases and growth of iron-deficient diatoms. *Limnology and Oceanography*, 49(5), 1774-1783.
- Pérez-Brunius, P, López, M, Pares-Sierra, A, y Pineda, J, (2007). Comparison of upwelling indices off Baja California derived from three different wind data sources. *California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations Report*, 48, 204.
- Radenac, MH, Léger, F, Singh, A, y Delcroix, T, (2012). Sea surface chlorophyll signature in the tropical Pacific during eastern and central Pacific ENSO events. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C4).
- Resing, JA, Sedwick, PN, German, CR, et al., (2015). Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. *Nature*, 523(7559), 200-203.
- Roitz, JS, y Bruland, KW, (1997). Determination of dissolved manganese (II) in coastal and estuarine waters by differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 344(3), 175-180.
- Roitz, JS, Flegal, AR, y Bruland, KW, (2002). The biogeochemical cycling of manganese in San Francisco Bay: temporal and spatial variations in surface water concentrations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(2), 227-239.
- Rojas-Remis, R, y Mendoza-Espinosa, L, (2015). Plantas de tratamiento de aguas residuales: una visión como sistema complejo. *Ambiencs*, 1(1), 179-199.
- Salamanca-Quevedo, (2013). Distribución espacial y variabilidad temporal de Cadmio en la Bahía de Todos Santos: una región influenciada por la Corriente de California y el fenómeno de surgencias. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California.
- Segovia-Zavala, JA, Delgadillo-Hinojosa, F, y Álvarez-Borrogo, S, (1998). Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California–Mexico border. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46(4), 475-481.
- Segovia-Zavala, JA, Delgadillo-Hinojosa, F, Lares-Reyes, ML, et al., (2009). Atmospheric input and concentration of dissolved iron in the surface layer of the Gulf of California. *Ciencias Marinas*, 35(1), 75-90.
- Send, U, Beardsley, RC, y Winant, CD, (1987). Relaxation from upwelling in the coastal ocean dynamics experiment. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 92(C2), 1683-1698.
- Sim, N, y Orians, KJ, (2019). Annual variability of dissolved manganese in Northeast Pacific along Line-P: 2010–2013. *Marine Chemistry*, 216, 103702.
- Simpson JH, y Bowers D, (1981). Models of stratification and frontal movement. *Deep-Sea Res.* 28: 727–738.
- Strickland, JDH, y Parsons, TR, (1972). A practical handbook of seawater analysis. Fisheries research board of Canada. (p. 21-25).

- Sunda, WG, y Huntsman, SA, (1994). Photoreduction of manganese oxides in seawater. *Marine chemistry*, 46(1-2), 133-152.
- Sunda, WG, y Huntsman, SA, (1996). Antagonisms between cadmium and zinc toxicity and manganese limitation in a coastal diatom. *Limnology and Oceanography*, 41(3), 373-387.
- Tanahara, S, Canino-Herrera, SR, Durazo, R, et al., (2021), Spatial and temporal variations in water quality of Todos Santos Bay, northwestern Baja California, Mexico, *Marine Pollution Bulletin*, 173, doi:10.1016/j.marpolbul.2021.113148.
- Twining, BS, y Baines, SB, (2013). The Trace Metal Composition of Marine Phytoplankton *Annual Review of Marine Science* 2013 5:191-215.
- van Hulst, MV, Middag, R, Dutay, JC, et al., (2017). Manganese in the west Atlantic Ocean in the context of the first global ocean circulation model of manganese. *Biogeosciences*, 14(5), 1123-1152.
- Vázquez-León, CI, y Ruiz-Ochoa, W, (2014). Competitividad portuaria en el Pacífico mexicano, con especial referencia a Ensenada, Baja California. *Estudios fronterizos*, 15(30), 155-179.
- von Langen, PJ, Johnson, KS, Coale, KH, y Elrod, VA, (1997). Oxidation kinetics of manganese (II) in seawater at nanomolar concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23), 4945-4954.
- Waller-Barrera, C, Mendoza-Espinosa, L, Medellín-Azuara, J, y Lund, JR, (2009). Optimización económico-ingenieril del suministro agrícola y urbano: una aplicación de reúso del agua en Ensenada, Baja California, México. *Ingeniería hidráulica en México*, 24(4).
- Wang, Z, Ren, J, Xuan, J, et al., (2018). Processes controlling the distribution and cycling of dissolved manganese in the northern South China Sea. *Marine Chemistry*, 204, 152-162.
- Winkler, L, (1888). The determination of dissolved oxygen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21, 2-843.
- Woodson, CB, Washburn, L, Barth, JA, et al., (2009). Northern Monterey Bay upwelling shadow front: Observations of a coastally and surface-trapped buoyant plume. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 114(C12).
- Wuttig, K, Heller, MI, y Croot, PL, (2013). Reactivity of inorganic Mn and Mn desferrioxamine B with O₂, O₂⁻, and H₂O₂ in Seawater. *Environmental science & technology*, 47(18), 10257-10265.
- Zhang, Y, Li, L, Ren, J, et al., (2021). Distribution and influencing factors of dissolved manganese in the Yellow Sea and the East China Sea. *Marine Chemistry*, 234 (104002).

11. Anexos

Tabla A1. Balance de masas de los flujos promedio (\pm error estándar) entrantes y salientes de manganeso disuelto (Mn_d) en la Bahía de Todos Santos (BTS), incluyendo el flujo hidrotermal. La variación del % de importancia es el mínimo y máximo porcentaje observado temporalmente.

Flujo	Acrónimo	$\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	%	Variación del % de importancia
Entrada				
Atmosférico	^{atm} FMn _d	0.03 \pm 0.01	0.18 \pm 0.03	0.10 – 0.24
Agua residual	^{resid} FMn _d	0.43 \pm 0.02	2.7 \pm 0.8	1.0 – 5.0
Rada portuaria	^{rada} FMn _d	3.29 \pm 1.27	17.4 \pm 6.9	5.7 – 36.4
Advectivo entrada	^{advent} FMn _d	12.5 \pm 6.4	48.6 \pm 12.9	25.8 – 71.2
Bentónico	^{bent} FMn _d	3.9 \pm 1.7	20.7 \pm 4.5	12.0 – 30.8
Hidrotermal	^{hidro} FMn _d	1.65 \pm 0.22	10.5 \pm 3.3	3.9 – 19.5
Salida				
Advectivo salida	^{advsal} FMn _d	18.7 \pm 7.5	79.9 \pm 8.6	61.2 – 95.7
Captación biológica	^{capt} FMn _d	3.0 \pm 0.9	19.6 \pm 8.5	4.1 – 38.4
Oxidación del Mn	^{ox} FMn _d	0.08 \pm 0.03	0.4 \pm 0.2	0.2 – 0.9