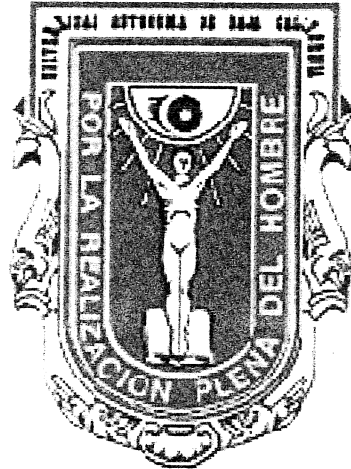


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS



**CONTRIBUCIÓN DE LAS INTERACCIONES
ABIÓTICAS A LOS FLUJOS NO-CONSERVATIVOS DEL
FÓSFORO INORGÁNICO DISUELTO EN LA BAHÍA DE
SAN QUINTÍN, B. C.**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
EN OCEANOGRAFÍA COSTERA
PRESENTA:
MARÍA CONCEPCIÓN ORTIZ HERNÁNDEZ**

RESUMEN

En el presente estudio se determinó el papel que juegan algunos procesos abióticos sedimentarios en la dinámica del PID en Bahía San Quintín, Baja California. Ya que se sabe que esta laguna costera es una generadora neta de PID que es exportado hacia el mar adyacente, se determinó experimentalmente la magnitud con la cual los procesos abióticos de adsorción-desadsorción contribuyen a los flujos no-conservativos del PID. Los resultados de estos experimentos de resuspensión con dos tipos de sedimento se presentan en el Capítulo 1

Debido a que se ha reportado una estacionalidad en los flujos no-conservativos del PID, con máximos en primavera-verano y mínimos en invierno, se estudió el papel que juegan los sedimentos superficiales de la bahía como un posible almacén temporal de fósforo orgánico (PO). Para dicho estudio se aplicó un método de extracción secuencial de P y los resultados se presentan en el Capítulo 2. Finalmente, también se estudió el papel que juega la difusión molecular en los flujos totales de P desde el sedimento hacia la columna de agua. Mediante análisis de los perfiles verticales de PID en agua intersticial de núcleos sedimentarios se cuantificaron los flujos difusivos y mediante análisis del P en diferentes fases geoquímicas se infirieron algunos procesos que controlan la magnitud de los flujos difusivos; estos resultados se presentan en el Capítulo 3.

Mediante experimentos de laboratorio y el análisis de isothermas se determinó la magnitud del proceso de adsorción-desadsorción de dos tipos (arena fina y limo arenoso) de sedimento superficial recolectados en la bahía. Los experimentos se efectuaron con diferentes concentraciones de partículas expuestas a diferentes concentraciones de PID. Los resultados mostraron que la remoción de PID de la columna de agua por adsorción es el efecto predominante que tendrían los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín si fueran sujetos a resuspensión. El sedimento limo arenoso mostró mayor capacidad que la arena fina para adsorber PID, aún desde los primeros momentos de la resuspensión

El tamaño de grano y la composición mineralógica fueron los factores que determinaron las diferencias en la capacidad para la adsorción entre tipos de sedimento ya que la presencia de agregados arcillosos y mayor contenido de oxihidróxidos de Fe y Mn amorfos le confieren un mayor número de sitios activos al limo arenoso..

Mediante extrapolación a partir de los datos experimentales se realizó un cálculo de la magnitud del proceso de adsorción de PID a escala de toda la Bahía San Quintín, con base en la concentración máxima de partículas en suspensión (14 mg L^{-1}) reportada para el sistema. El limo arenoso tendría la capacidad de remover ~ 1700 moles de PID por día; mientras que las partículas resuspendidas de arena fina tendrían la capacidad de remover ~ 450 moles de PID por día. La magnitud de dicho proceso abiótico se comparó con el flujo no-conservativos de PID registrado para el verano de 1996 (Camacho-Ibar *et al.*, 1997) y se concluye que bajo dichas condiciones, el exceso de PID generado por procesos biológicos (*i.e.*, por el predominio de la respiración sobre la producción primaria del sistema) podría estar subestimado en no más de 20% por efecto de la remoción abiótica debida a la adsorción. Sin embargo, para que se presente la remoción abiótica con la magnitud aquí calculada se requiere que la resuspensión de material fino ocurra durante un periodo de 10 h.

El estudio del papel de los sedimentos superficiales como almacén temporal de P, se realizó aplicando la técnica de extracción secuencial propuesta por Psenner *et al.* (1984), modificada por Jensen y Thandrum (1993) y Hupfer *et al.* (1995). Esta técnica permite extraer y diferenciar el P orgánico lábil y refractario. Los resultados sugirieron la influencia de la macrovegetación que se desarrolla dentro del sistema, así como los tiempos de residencia determinados por la fisiografía misma de la bahía. En las estaciones más alejadas de la boca (brazo BSQ) ocurrió lo contrario a la hipótesis planteada, ya que los valores de PO superficial (lábil y refractario), mostraron concentraciones más altas en el invierno, periodo en el cual la producción primaria tanto fitoplanctónica como de pastos es menor. A finales de verano y principios de otoño, las comunidades de *Zostera marina* comienzan a declinar y son fuentes de

material detrítico así como de PID por la remineralización. Es posible que en BSQ los altos tiempos de residencia en el interior favorezcan el almacenamiento observado en el invierno. El promedio de PO en BSQ fue de $\sim 9 \mu\text{mol/g}$, mientras que en verano (Sep 00) fue $\sim 4 \mu\text{mol/g}$ y se considera que el desprendimiento de las hojas y el decaimiento de las praderas de *Z. marina* favorecieron el almacenamiento de PO. También fue posible distinguir un pequeño incremento en el PO refractario con un promedio $\sim 5 \mu\text{mol/g}$ y $\sim 3 \mu\text{mol/g}$ en verano, la dinámica menos intensa de esta zona con tiempos de residencia entre 11 y 45 días también pueden influir en el almacenamiento temporal del PO.

Por otro lado, en las zonas cercanas a la boca (MoB) y el brazo Bahía Falsa (BaF) los niveles de P sedimentario fueron relativamente menores en las dos temporadas con valores $\sim 1 \mu\text{mol/g}$, esto puede deberse a que la intensa dinámica física evita la acumulación de detritus en los sedimentos permeables. En BaF se observó un decremento del PO lábil y refractario entre el verano y el invierno, posiblemente debido a que la cercanía a la boca favorece una mayor influencia de detritus fitoplanctónico, así como de detritus de macrofitas como *Ulva lactuca* cuyos tejidos son relativamente fáciles de descomponer por lo que su detritus presentaría una dinámica parecida a la del fitoplancton.

La magnitud de los flujos difusivos de PID se determinó a través de la generación de los perfiles de concentración de PID en el agua intersticial, de tres núcleos sedimentarios recolectados a lo largo de la bahía. Los resultados se muestran en el Capítulo 3. Los flujos difusivos representaron $\sim 10\%$ del flujo total. Con el análisis del P en diferentes fases geoquímicas se determinó que la degradación del PO lábil pudo generar los perfiles de PID en el agua intersticial. La fracción asociada a los oxihidróxidos de Fe fue la más abundante en la superficie de los núcleos, seguida de la asociada al PO lábil. El núcleo del brazo BSQ presentó sedimentos más finos, el PO fue $\sim 12 \mu\text{mol/g}$, correspondiente al 30% del PT; mientras que la mayor contribución respecto en la superficie fue del PRS-DB. El núcleo BSQ mostró un perfil poco perturbado que permitió observar con claridad que el método de extracción secuencial permite recuperar y separar adecuadamente el PO lábil. En BaF la

fracción HCl-PRS fue la más abundante a lo largo de todo el núcleo manteniendo una tendencia constante; su valor promedio fue de 8.2 $\mu\text{mol/g}$ (\sim 44% respecto al PT), por influencia de los desechos del ostricultivo. El núcleo MoB fue el que mostró las concentraciones más bajas de P, la fracción HCl-PRS contribuyó con el 60% respecto al PT, siendo la fracción DB-PRS la siguiente en concentración con un máximo en la superficie de 2.1 $\mu\text{mol/g}$ (17%).

Finalmente, a pesar de constituir $>$ 70% del PT en forma inorgánica (PI) la técnica empleada permitió diferenciar las fracciones de PO lábil y PO refractario que son subestimadas con el uso de otras técnicas más comúnmente utilizadas en ambientes oceánicos y puede llevar a conclusiones erróneas si se aplican a sistemas costeros cuya diagénesis temprana ocurre principalmente en los sedimentos superficiales.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

DOCTORADO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

**CONTRIBUCIÓN DE LAS INTERACCIONES ABIÓTICAS A LOS
FLUJOS NO-CONSERVATIVOS DEL FÓSFORO INORGÁNICO
DISUELTO EN LA BAHÍA DE SAN QUINTÍN, B. C.**

TESIS QUE PRESENTA:

MARÍA CONCEPCIÓN ORTIZ HERNÁNDEZ

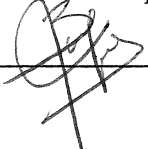
APROBADA POR:



Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar
DIRECTOR

Sinodales

Dr. José D. Carriquiry Beltrán



Dr. Francisco Correa Sandoval



Ensenada, Baja California

Dr. Walter Daesslé Heuser



Dra. Silvia E. Ibarra Obando



Marzo, 2006

AGRADECIMIENTOS

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo financiero de CONACYT al proyecto: Controles sobre las tasas de renovación del carbono, nitrógeno y fósforo en Bahía San Quintín (25030-T). Responsable: Dra. Silvia E. Ibarra Obando (CICESE).

Proyecto: Balances de nutrientes orgánicos disueltos en Bahía San Quintín (4029). Responsable: Dr. Víctor F. Camacho Ibar (IIO-UABC).

SEP-FOMES para la adquisición del espectrofotómetro UV Cary 50 y el analizador de tamaño de partículas Horiba LA-910

Beca doctoral CONACyT No. 57593.

Agradezco especialmente a mi Director de Tesis el Dr. Víctor F. Camacho Ibar por sus enseñanzas, orientación y apoyo en el desarrollo de este trabajo. Su disponibilidad y paciencia han sido fundamentales para lograr mi objetivo final y tiene mi agradecimiento infinito.

A mi Comité de Tesis: Dr. José Domingo Carriquiry Beltrán, Dr. Luis Walter Daesslé Heuser, Dr. Francisco Correa Sandoval y Dra. Silvia Emilia Ibarra Obando, por su apoyo, comentarios y recomendaciones que me permitieron mejorar de este trabajo.

A la M.C. Leslie Aveytua Alcázar, al M.C. Pedro Castro Castro, al M. C. Víctor Macías Carranza, al M. C. Eduardo Ortiz Campos, al M.C. Alberto Sánchez y al Ocean. Arturo Siqueiros Valencia por su apoyo, ayuda y compañía en el trabajo de campo, en el laboratorio y cubículo de estudiantes.

Al Sr. Vicente Guerrero de Agromarinos, por las facilidades otorgadas en el trabajo de campo.

A Doug Masten del Oceanographic Data Facility de SCRIPPS por el abastecimiento de agua de mar baja en nutrientes.

A la Facultad de Ciencias Marinas y del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California por las enseñanzas otorgadas para mi formación y a las autoridades por permitirme ser parte de su comunidad.

A El Colegio de la Frontera Sur, Unidad Chetumal por el apoyo permanente que me han brindado

Al personal administrativo, a las secretarías, al personal de la biblioteca, centro de cómputo, de vigilancia y limpieza por su apoyo y colaboración cotidianos.

Mi agradecimiento a todos aquellos que directa o indirectamente contribuyeron a la realización de este trabajo.

A mis padres y hermanos
que han sido siempre
mi punto de apoyo,
respaldo y refugio.

*.....cierto que no prescindí de ningún laberinto
que amenazara con un CALLEJÓN SIN SALIDA.*

- Luis E. Aute -

INDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ZONA DE ESTUDIO.....	6
3.	CAPÍTULO I.....	9
	3.1. Hipótesis.....	9
	3.2. Objetivo particular.....	9
	3.3. Marco de referencia.....	9
	3.3.1. Flujos no-conservativos de PID en sistemas costeros.....	9
	3.3.2. Mecanismo “Buffer” de fosfatos.....	12
	3.3.3. Isotermas de adsorción.....	14
	3.4. Materiales y métodos.....	20
	3.5. Resultados.....	23
	3.5.1. Composición mineralógica.....	23
	3.5.2. Experimentos de adsorción/desadsorción.....	25
	3.5.3. Extrapolación al sistema Bahía San Quintín.....	33
	3.6. Discusión.....	33
	3.7. Conclusión.....	43
	3.8. Referencias.....	44
4.	CAPÍTULO II.....	48
	4.1. Objetivo particular.....	48
	4.2. Marco de referencia.....	48
	4.3. Materiales y métodos.....	54
	4.3.1. Fraccionamiento del sedimento.....	56
	4.4. Resultados.....	59
	4.4.1. Características sedimentarias y contenido de Carbono Orgánico.....	59
	4.4.2. Contenido de P sedimentario. Extracción secuencial.....	62

4.5. Discusión.....	73
4.5.1. Variación estacional.....	81
4.5.2 Biodisponibilidad del P.....	91
4.6. Conclusión.....	94
4.7. Referencias.....	95
5. CAPÍTULO III	
5.1.Hipótesis III.....	100
5.2.Objetivo particular.....	100
5.3.Marco de referencia.....	101
5.3.1. Flujos difusivos.....	101
5.3.2. Perfiles de P sedimentario	103
5.4.Materiales y métodos.....	105
5.4.1. Muestreo de sedimento	105
5.4.2. Análisis de laboratorio	106
5.5. Resultados.....	108
5.5.1. Flujos difusivos.....	108
5.5.2. Características del sedimento.....	110
5.5.3. Fósforo particulado.....	114
5.5.4. Fósforo intersticial.....	118
5.6. Discusión.....	120
5.7. Conclusión.....	131
5.8. Referencias.....	133

LISTA DE FIGURAS

1. Ciclo del fósforo en zonas costeras marinas.....	1
2. Ciclo del fósforo (Compton <i>et al.</i> , 2000).....	3
3. La Bahía San Quintín y las 3 regiones principales conocidas como brazo Bahía San Quintín (BSQ), brazo Bahía Falsa (BaF) y boca (MoB).....	6
4. Representación esquemática de las reacciones de adsorción-desadsorción.....	15
5. Diagrama esquemático de la isoterma de adsorción.....	16
6. Ejemplo: gráfica de experimentos de adsorción-desadsorción.....	17
7. Sitios de muestreo en Bahía San Quintín para la colecta de sedimentos superficiales utilizados en los experimentos de adsorción-desadsorción.....	20
8. Histogramas de distribución granulométrica de sedimentos superficiales para los experimentos de adsorción-desadsorción.....	21
9. Variaciones de ΔP_d (μM) a través del tiempo con diferentes valores de C_p y fosfato disuelto inicial $[P_d]_{ini}$ para arena fina de Bahía San Quintín.....	27
10. Variaciones de ΔP_d (μM) a través del tiempo con diferentes valores de C_p y fosfato disuelto inicial $[P_d]_{ini}$ para limo arenoso de Bahía San Quintín.....	28
11. Isoterma de ΔP_s vs $[P_d]_{fin}$ a 10 h de resuspensión para arena fina con diferentes valores de concentración de partículas (C_p).....	30
12. Isoterma de ΔP_s vs $[P_d]_{fin}$ a 10 h de resuspensión para limo arenoso con diferentes valores de C_p	31
13. Comparación entre los valores observados y valores los predichos con el ajuste para una isoterma tipo Freundlich para arena fina.....	32
14. Comparación entre los valores observados y valores los predichos con el ajuste para una isoterma tipo Freundlich para limo arenoso.....	32
15. Relación entre el coeficiente de adsorción y la concentración de partículas (C_p) a 10 h de resuspensión para arena fina y limo arenoso.....	33
16. Isoterma de ΔP_d vs $[P_d]_{fin}$ a 10 h de resuspensión para arena fina.....	39
17. Sitios de muestreo de sedimento superficial colectados en Sep 00 y Mar 01.....	55

18. Contenido de CT y CO en sedimentos superficiales en Sep 00 y Mar 01.....	62
19. Distribución de las concentraciones de PT, PI y POT de los sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	63
20. Distribución de las fracciones inorgánicas (PRS) en los sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	68
21. Distribución de las fracciones orgánicas no reactivas (PNR) y de P residual en los sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	70
22. Variaciones en las concentraciones de POT, PO lábil y PO refractario en sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	72
23. Relación CO/POT para los sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	81
24. Tamaño de grano y área superficial en pares de muestras para el análisis de variación estacional de Sep 00 y Mar 01.....	84
25. Porcentaje de tamaño de grano de las estaciones utilizadas para el análisis de variación estacional en sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	85
26. Contenido de CT, CO, PT y PO para los sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01 utilizados para la variación estacional.....	86
27. Contenido y % de variación de PO lábil y PO refractario entre Sep 00 y Mar 01 utilizados para la variación estacional.....	86
28. Porcentaje de las variaciones de PO lábil y PO refractario entre los sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01 utilizados para la variación estacional.....	89
29. Comparación temporal de la relación CO/POT para Sep 00 y Mar 01.....	90
30. Valores comparativos de P biodisponible entre Sep 00 y Mar 01.....	92
31. Porcentaje de contribución de las fracciones del PRS el P potencialmente biodisponible para Sep 00 y Mar 01.....	93
32. Sitios de extracción de los núcleos de sedimentos BSQ, BaF y MoB	106
33. Perfiles de PID en el agua intersticial y los gradientes de concentración para los cálculos de flujos difusivos (J_D) en los núcleos BSQ, BaF y MoB	109
34. Perfiles sedimentarios CT y CO (%) en los núcleos BSQ, BaF y MoB	110
35. Perfiles sedimentarios con las concentraciones de PT, PI y PO en los núcleo BSQ, BaF y MoB.....	112

36. Perfiles sedimentarios de PO lábil y PO refractario en los núcleos BSQ, BaF y MoB.....	113
37. Perfil de las concentraciones del P sedimentario en diferentes fracciones geoquímicas de los núcleos en BSQ, BaF y MoB.....	115
38. Desglose de las fracciones orgánicas totales obtenidas de los perfiles sedimentarios de los núcleos BSQ, BaF y MoB.....	117
39. Perfiles de PID comparados con los perfiles de Fe determinados de la fracción DB para los núcleos BSQ, MoB y BaF.....	119
40. Perfiles de la relación CO:PO para los núcleos BSQ, MoB y BaF.....	130

TABLAS

1. Composición química y granulométrica de la arena fina (AF) y el limo arenoso (LA) de Bahía San Quintín.....	25
2. Valores de K_{ads} , EPC_0 y la capacidad de amortiguamiento (Ω) para arena fina (AF) y limo arenoso (LA).....	30
3. Parámetros utilizados en el cálculo de la contribución de la adsorción a los flujos no-conservativos de P en Bahía San Quintín,.....	38
4. Esquema de extracción secuencial de P y especies esperadas por fracción.....	56
5. Valores promedio y % recuperación de P sedimentario del MAG-1 aplicando el método de extracción secuencial utilizado en este trabajo.....	59
6. Tamaño de grano y CO (%) en sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	61
7. Valores de PT, PI y POT respecto al PT sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	64
8. Concentraciones y porcentajes de PRS, PNR y P residual en las fracciones sedimentarias del sedimentos superficial de Sep 00	65
9. Concentraciones y porcentajes de PRS, PNR y P residual en las fracciones sedimentarias del sedimentos superficial de Mar 01	66
10. Concentración de las fracciones orgánicas lábil y refractaria y su porcentaje respecto al POT en los sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	71
11. Valores del coeficiente de determinación mayores de 0.60 obtenidos entre CO y otras variables para Sep 00 y Mar 01.....	80
12. Características sedimentarias para la variación estacional de sedimentos superficiales de Sep 00 y Mar 01.....	84
13. Concentraciones de PID en los perfiles del agua intersticial de los núcleos BSQ, MoB y BaF.....	108
14. Parámetros utilizados para obtener los flujos difusivos (J_D) de los núcleos BSQ, MoB y BaF.....	109
15. Sumatoria y valores promedio de las concentraciones de CT, CO, PT, PI, POT, PO lábil y PO refractario en BSQ, BaF y MoB.....	111
16. Valores de PT, POT y desglose de las fracciones sedimentarias de PRS y PNR para los núcleos BSQ, BaF y MoB.....	116

17. Valores de flujos totales (J) y flujos difusivos (J_D) en distintos sistemas acuáticos
incluyendo la Bahía San Quintín.....121

1. INTRODUCCIÓN

En los sistemas estuarinos los procesos biogeoquímicos transforman la cantidad y composición de los nutrientes influyendo en su distribución dentro de la interfase tierra-océano. La principal fuente de fósforo (P) a los océanos son los ríos (Froelich *et al.*, 1982), pero en los estuarios pueden ocurrir variaciones del flujo riverino de P debido a diversos procesos y transformaciones (Fig 1). Es sabido que el P es un nutriente esencial utilizado por todos los organismos para su crecimiento y transporte de energía, y también es sabido que en ecosistemas acuáticos el fósforo inorgánico disuelto (PID) puede interactuar con material particulado (Froelich, 1988). Así, existe la posibilidad de que el flujo no-conservativo de P refleje no sólo el balance entre fotosíntesis y respiración, sino que también este influenciado por interacciones no-biológicas como los procesos de adsorción y desadsorción.

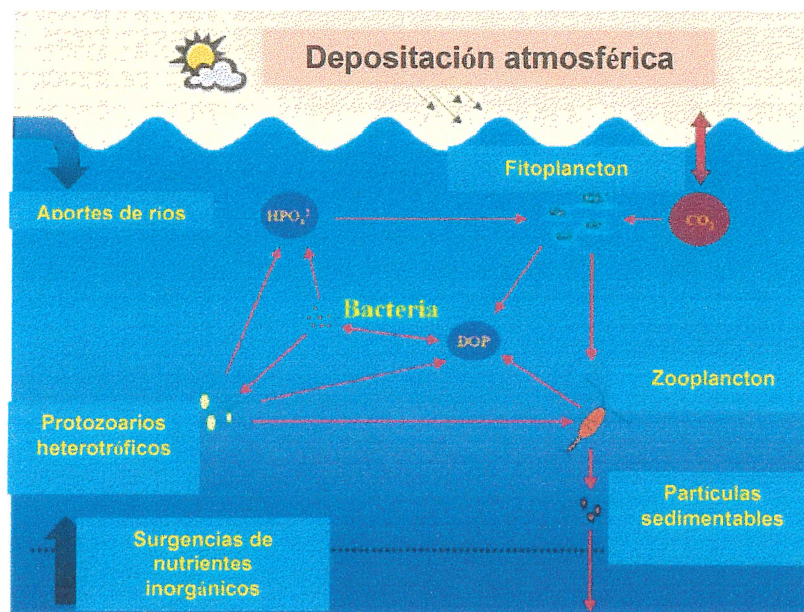


Figura 1. Ciclo del fósforo en zonas costeras marinas. (Tomado de Benítez-Nelson, 2000)

Según Chameides y Perdue (1997), en el mundo existen 6×10^{12} Tg de P, de los cuales sólo 2×10^9 Tg de P intervienen en el ciclo biogeoquímico. El P entra en las aguas costeras principalmente por los ríos y la cantidad de PID incorporado por productores primarios varía entre 3×10^{10} y 15×10^{10}

mol/año aproximadamente (Delaney, 1998). A pesar de que la atmósfera no se considera un almacén importante de P, el transporte y la depositación de P atmosférico que llega a ser soluble en agua es cada vez más reconocida como un factor importante en el océano abierto. Se estima que existe un flujo atmosférico global de P hacia el océano entre $1-2 \times 10^{10}$ mol/año (Benítez-Nelson, 2000). Cerca del 90% del P erosionado queda atrapado en fases minerales, quedando disponible la fracción disuelta para los ciclos biológicos o puede reaccionar con material particulado.

En aguas superficiales en el océano el PID (o más apropiadamente fósforo reactivo soluble, PRS) disminuye debido al consumo por el fitoplancton que lo incorpora al reservorio de materia orgánica sedimentable. Esta materia particulada es remineralizada y el PID regresa a la superficie debido a la mezcla física (corrientes verticales, difusión). En ambientes marinos costeros la fracción de PRS oscila entre 50 y 100% respecto al P total (PT); mientras que en el océano abierto el PRS representa menos del 25% (Karl y Yanagi, 1997).

En las zonas costeras con aportes terrestres limitados el reciclamiento en la columna de agua y sedimentos son los procesos que mantienen la productividad. Aproximadamente 25% de la producción primaria marina global ocurre en la zona costera, que representa menos del 10% del área oceánica total; es en esta zona costera donde la materia orgánica constituye la fuente de energía para casi todas las transformaciones que tienen lugar en los sedimentos (Hallberg, 1992; Schlesinger, 1997). Los márgenes continentales tienen una tasa de acumulación de P mucho mayor que en los océanos abiertos ($90-8,000 \mu\text{mol P cm}^{-2} \text{ky}^{-1}$ y $2-75 \mu\text{mol P cm}^{-2} \text{ky}^{-1}$, respectivamente); el principal parámetro que determina la tasa de acumulación y/o enterramiento del P en los sedimentos marinos, es la tasa de sedimentación. Los sedimentos de la margen continental son un sumidero significativo de P reactivo del océano, de hecho, el 50% del P perdido por enterramiento a nivel global, se entierra en esta zona (Filippelli, 1997).

Entre los procesos biogeoquímicos que intervienen en el ciclo del P se encuentran la adsorción a oxihidróxidos de Fe, Al, y minerales de carbonato; la precipitación/co-precipitación con minerales que contienen Ca, Fe y Al; y la captación por microorganismos y plantas. En ecosistemas acuáticos las concentraciones de PID pueden ser controladas no solo por procesos biológicos de consumo (fotosíntesis) o adición (respiración), sino también por procesos abióticos como la adsorción o la desadsorción. A estos flujos internos de adición y remoción se les conoce como flujos no-conservativos. Considerar que los flujos no-conservativos de PID representan un balance exclusivamente entre el consumo por fotosíntesis y su regeneración por respiración de la comunidad, limita los balances globales del P (Fig 2).

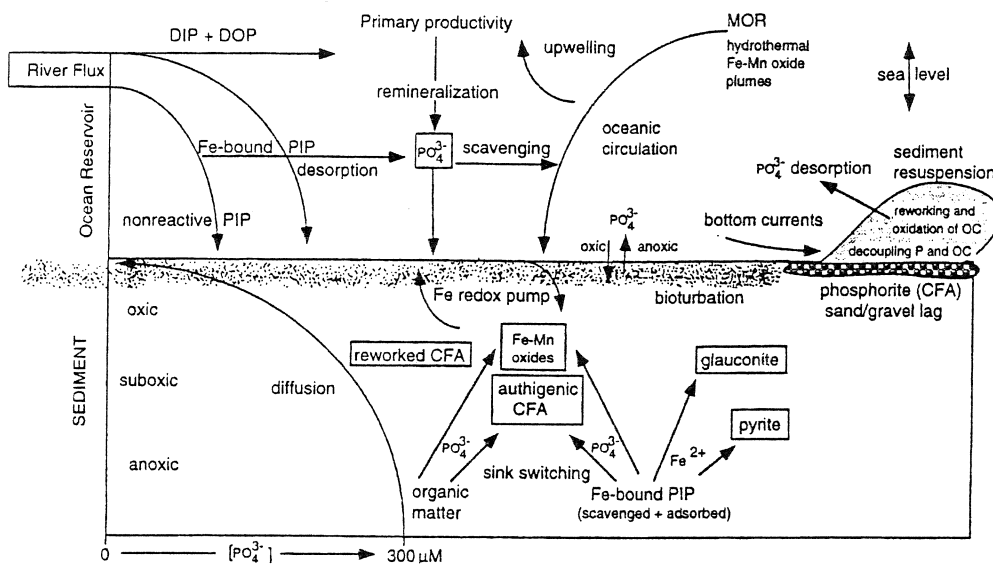


Figura 2. Ciclo del fósforo (Compton *et al.*, 2000)

El P en la hidrosfera de la zona costera ocurre en forma disuelta y particulada (P particulado $37 \mu\text{mol/g}$, P disuelto $0.8 \mu\text{M}$, en promedio) y puede ser de origen orgánico o inorgánico. Estas formas provienen de la disolución de rocas continentales y de vegetación terrestre transportada por los ríos. Cerca del 90% del P erosionado queda atrapado en fases minerales del material particulado y la fracción disuelta queda disponible como ortofosfato (PID) para los ciclos biológicos o puede reaccionar con material

particulado. El gradiente de salinidad creado por la mezcla de agua dulce y marina, puede también favorecer la incorporación por adsorción de las formas disueltas a las partículas y su posterior sedimentación, o por el contrario liberar el P de las formas particuladas. Una vez alcanzado el sedimento, el P es objeto de diversas transformaciones mediadas por procesos químicos y biológicos que lo pueden llevar a su depositación permanente (sumidero) o ser re-liberado a la columna de agua vía el agua intersticial durante la diagénesis temprana (Compton *et al.*, 2000).

En resumen, son tres las formas en que el P reactivo puede ser procesado en los estuarios en su ruta hacia el océano: 1) captación biológica por organismos o liberación por descomposición de la materia orgánica; 2) adsorción-desadsorción desde o hacia la superficie de arcillas suspendidas regulando las concentraciones de PID; y 3) transformación de P particulado no-reactivo hacia formas reactivas solubles por medio de disolución lenta, desadsorción y regeneración (Froelich *et al.*, 1982). Las fases particulada y sedimentaria óxicas se consideran un sumidero de P (Mortimer, 1971) ya que se adsorbe y se precipita a formas minerales como oxihidróxidos de Fe, Al y Mn.

La Bahía San Quintín, una laguna costera hipersalina del NW de México y los estudios que se han realizado en la bahía principalmente han sido en columna de agua, generando información que permite tener un panorama general del metabolismo neto de este sistema. Mediante la aplicación de un modelo de balances biogeoquímicos propuesto por el Proyecto de Interacciones Tierra-Océano en la Zona Costera (LOICZ por sus siglas en inglés) se puede hacer un cálculo del Metabolismo Neto del Ecosistema (MNE = fotosíntesis bruta - respiración total) mediante la relación C:P. Este modelo asume que los procesos que modifican los flujos no-conservativos de nutrientes están relacionados con procesos biológicos de fotosíntesis y respiración (Gordon *et al.*, 1996). La aplicación del modelo de LOICZ en un sistema somero como la Bahía de San Quintín (BSQ) ha permitido clasificar al sistema como productor neto de PID, es decir, la bahía

es un sistema que remineraliza materia orgánica en mayor proporción de la que produce y esta condición se intensifica durante el verano. Se considera que el exceso de producción de nutrientes es resultado de la respiración (remineralización) de la materia orgánica generada (Camacho-Ibar *et al.*, 1997; 1999); sin embargo, no se ha cuantificado el efecto abiótico que los sedimentos puedan tener en la heterotrofia neta del sistema.

El objetivo central de este trabajo fue estudiar las interacciones no-biológicas y determinar su magnitud dentro del flujo no-conservativo del PID en la Bahía de San Quintín. Adicionalmente para mejorar el conocimiento de la biogeoquímica del P se analizó la distribución del P particulado entre diversos compartimientos y sus transformaciones.

El presente trabajo se enfoca en cuantificar la magnitud de los procesos que involucran a los sedimentos y que afectan a los flujos no – conservativos de PID. El escrito está estructurado en 3 capítulos con base en 3 hipótesis de trabajo planteadas:

HIPÓTESIS I: “Las interacciones no-biológicas contribuyen de manera poco significativa a los flujos no-conservativos de PID en BSQ”.

HIPÓTESIS II: “Los sedimentos superficiales de BSQ actúan como almacén temporal de P de origen orgánico y muestran variaciones estacionales en su concentración”.

HIPÓTESIS III: “La magnitud de los flujos difusivos de PID hacia la columna de agua son menores en comparación con los flujos advectivos”.

2. ZONA DE ESTUDIO.

La Bahía de San Quintín (Fig 3) es una laguna costera hipersalina localizada en la costa W de la Península de Baja California, México ($30^{\circ}24' - 30^{\circ}30' \text{ N}$ y $115^{\circ}56' - 116^{\circ}02' \text{ W}$). Presenta una orientación N-S con una forma de 'Y' y comunicación permanente con el mar en la base de la 'Y' en la zona llamada Boca (MoB), el brazo oriental es denominado Bahía San Quintín (BSQ) y el occidental Bahía Falsa (BaF). El área total de la bahía es de 42 km^2 y una profundidad promedio de $\sim 2 \text{ m}$ (volumen $\cong 90 \times 10^6 \text{ m}^3$), los canales raramente exceden 8 m de profundidad. La bahía es muy somera y en mareas bajas algunas porciones del fondo quedan expuestas. El promedio de salinidad es de 34.7 ‰ en verano y 33.8 ‰ en invierno (Camacho-Ibar *et al.*, 1997).



Figura 3. La Bahía San Quintín y las 3 regiones principales conocidas como brazo Bahía San Quintín (BSQ), brazo Bahía Falsa (BaF) y boca (MoB). La delimitación mostrada se basa en el Modelo de Balances Biogeoquímicos de LOICZ (Land-Ocean Interactions Coastal Zone) (Camacho-Ibar *et al.*, 2003).

Diversos estudios se han realizado en esta bahía principalmente por el interés de ser utilizada para el maricultivo; así, Alvarez-Borrego y Chee-Barragán (1976) determinaron las concentraciones de diversos nutrientes disueltos entre ellos ortofosfatos y encontraron que hacia el interior se incrementan las concentraciones haciendo de este cuerpo de agua un productor de nutrientes inorgánicos. Además, estos autores consideraron que el material en suspensión, orgánico e inorgánico, al depositarse en el fondo enriquece los sedimentos hacia los brazos interiores. Las mayores concentraciones de PID se presentaron en julio frente a la boca de la bahía, posiblemente debido a las surgencias presentes entre finales de primavera y verano. Esto se corrobora por la alta biomasa de fitoplancton en la boca de la bahía; sin embargo, las poblaciones de fitoplancton acarreadas de la zona oceánica al interior por las corrientes de marea, disminuyen en biomasa, provocando una gran depositación orgánica y oxidación posterior (Álvarez-Borrego y Chee-Barragán, 1976).

Millán-Núñez *et al.* (1982) registraron valores de PID entre 0.36-2.86 μM , mientras que Lara-Lara *et al.* (1980) efectuaron series de tiempo y obtuvieron un intervalo de concentración de PID entre 0.7-4.4 μM . Lara-Lara *et al.* (1980) durante el último período de surgencia en su serie de tiempo, encontraron que el valor máximo de PID (entre las 288 y 336 h) fue ligeramente precedido por el máximo de seston (entre las 250 y 310 h). La fracción inorgánica del seston determinó el pico máximo de seston total; así, los intervalos para seston total fueron de 0.4-14.8 mg/l, siendo 0.2-7.6 mg/l para la fracción orgánica y 0.0-11.6 mg/l para la fracción inorgánica. Lara-Lara *et al.* (1980) también concluyeron que algunos máximos de PID pudieron ser causados por la intensificación de los vientos, los cuales agitaron los sedimentos del fondo; así mismo dicen que los ciclos de marea diurna y semi-diurna fueron completamente opacados por estos eventos de resuspensión de sedimentos inducidos por el viento; sugiriendo que el fosfato liberado por los sedimentos puede ser una fuente adicional además del P “nuevo” proveniente de las surgencias.

Como ya se mencionó BSQ se ha clasificado como un 'sistema heterótrofo', lo cual implica que el metabolismo neto de este sistema está gobernado por los procesos de respiración u oxidación de la materia orgánica. Camacho-Ibar *et al.* (1997) observaron variaciones estacionales del MNE con $\cong -1 \text{ mmol C/m}^2/\text{d}$ para invierno y en verano $\cong -18 \text{ mmol C/m}^2/\text{d}$. Esto significa que los flujos de nutrientes no están balanceados y que hay un exceso de nutrientes; la fuente considerada hasta ahora como la más probable en el control de estas condiciones es la degradación del fitoplancton oceánico importado hacia el sistema. Además, el P orgánico proveniente de la degradación del fitoplancton puede favorecer su almacenamiento temporal en la superficie de los sedimentos. Cuantificar las variaciones estacionales de este P orgánico permitirá tener un panorama adicional del papel que juegan los sedimentos superficiales en las fases sedimentarias del P. Por otro lado, también es importante la aplicación de metodologías que permitan separar y cuantificar las fases lábiles del P particulado que pueden llegar a ser disponibles para los productores primarios.

Para cumplir con el objetivo particular de cada hipótesis planteada, en la sección de Materiales y Métodos se señalarán los sitios específicos de muestreo, fechas, tipo de material colectado y las técnicas analíticas aplicadas.

3. CAPÍTULO I

3.1. Hipótesis

Se ha determinado que la Bahía San Quintín es un sistema donde existe un desbalance entre los procesos no-conservativos que añaden y los que remueven PID de la columna de agua, de tal manera que ocurre una adición neta y, por lo tanto, una acumulación de PID en el agua. Se ha sugerido que esta acumulación se debe a que la respiración de la comunidad (i.e. la remineralización de PID) excede la fotosíntesis, lo cual implica que los procesos abióticos que añaden o remueven PID serían despreciables. Por otro lado, está documentado que las partículas presentes en la columna de agua de sistemas costeros someros pueden añadir PID a la solución mediante la desadsorción, o removerlo de la solución mediante la adsorción, y que estos procesos abióticos pueden ser importantes controles de las concentraciones de PID en algunos estuarios.

Con base en estas observaciones y considerando que las concentraciones de material suspendido en la columna de agua de la laguna suelen ser relativamente bajas (< 15 mg/L), se planteó la siguiente hipótesis de trabajo:

“Las interacciones no-biológicas asociadas a los procesos de adsorción-desadsorción en la columna de agua contribuyen de manera poco significativa a los flujos no-conservativos de PID observados en BSQ”.

3.2. Objetivo particular

Mediante experimentos controlados de adsorción-desadsorción, determinar la contribución potencial de sedimentos superficiales resuspendidos a los flujos no-conservativos de PID en BSQ.

3.3. Marco de referencia

3.3.1. Flujos no-conservativos de PID en sistemas costeros

El fósforo inorgánico disuelto (PID) es uno de los nutrientes esenciales que controlan la productividad primaria en ecosistemas acuáticos,

como ocurre en muchos lagos (e.g. Golterman *et al.*, 1998; Webster *et al.*, 2001; Frankowski *et al.*, 2002) y algunos ecosistemas costeros (Paludan y Morris, 1999; Shenau y De Lange, 2001; Coelho, *et al.*, 2004) donde el PID constituye el nutriente limitante de la producción orgánica primaria. Para entender el potencial productivo de los ecosistemas costeros es importante, entonces, entender los factores que controlan la disponibilidad de PID en la columna de agua. En el caso de la Bahía San Quintín en la zona cercana a la boca, se han reportado valores relativamente altos de productividad orgánica primaria para el fitoplancton ($\sim 100 \text{ mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$; Lara-Lara *et al.*, 1980) así como para macrofitas como el pasto marino *Zostera marina* ($\sim 250\text{-}300 \text{ mmol C m}^{-2}\text{d}^{-1}$; Ibarra-Obando y Huerta-Tamayo, 1987). Esta productividad primaria debe ser sustentada por una alta disponibilidad de nutrientes esenciales incluyendo PID. En esta laguna costera el PID parece no ser limitante para la producción primaria ya que sus concentraciones en la columna de agua suelen ser mayores que $1 \mu\text{M}$ y el valor promedio para todo el sistema es de alrededor de $2 \mu\text{M}$ (Camacho-Ibar *et al.*, 2003). De hecho, estudios en esta laguna costera (Alvarez-Borrego y Chee-Barragán, 1976; Zertuche-González y Alvarez-Borrego, 1978; Lara-Lara *et al.*, 1980; Camacho-Ibar *et al.*, 2003) indican que las concentraciones de PID son típicamente mayores que las del océano adyacente y existe un incremento en sus valores desde la boca hacia los extremos internos. Esta acumulación al interior de la laguna indica que los procesos de remoción de PID dentro del sistema son menos intensos que los procesos internos de adición de este nutriente, y que el excedente de PID es exportado hacia el mar adyacente durante la mezcla por mareas.

A los flujos internos de adición y remoción de nutrientes determinados exclusivamente por procesos biológicos (como la fotosíntesis y la respiración) y procesos fisicoquímicos (como la adsorción y la desadsorción) se les conoce como flujos no-conservativos. Camacho-Ibar *et al.* (2003) calcularon los flujos no-conservativos de PID en Bahía San Quintín mediante la aplicación de un modelo de balances biogeoquímicos

(Gordon *et al.*, 1996) propuesto por el Proyecto de Interacciones Tierra-Océano en la Zona Costera (LOICZ por siglas en inglés). El flujo neto de PID en verano para toda la laguna fue de alrededor de $+ 0.25 \text{ mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$, lo que equivale a una adición interna diaria de $\sim 1 \times 10^4$ moles de PID. Mediante una aproximación estequiométrica, los flujos no-conservativos de PID fueron utilizados para determinar el metabolismo neto del ecosistema (MNE = producción primaria bruta menos respiración de la comunidad), y siendo este sistema un generador neto de PID (i.e., los flujos no-conservativos de PID son positivos), se ha concluido que Bahía San Quintín es un sistema heterótrofo neto (Camacho-Ibar *et al.*, 2003). Sin embargo, esta conclusión presupone que los flujos no-conservativos de PID representan un balance entre el consumo de PID por fotosíntesis y su regeneración por respiración de la comunidad. Esto implica que interacciones no-biológicas del PID como la adsorción hacia o la desadsorción desde las partículas en suspensión se consideran despreciables comparadas con los procesos biológicos.

Las concentraciones de PID en ecosistemas acuáticos pueden ser controladas no solo por procesos biológicos de consumo (fotosíntesis) o adición (respiración), sino también por procesos abióticos como la adsorción o la desadsorción. Desde hace dos décadas la importancia de la desadsorción ha sido considerada en los cálculos de la magnitud de los aportes al océano de P asociado a partículas de ríos y estuarios. Para el Amazonas, Fox *et al.* (1986) reportaron una liberación al estuario, de ortofosfato proveniente de sedimentos suspendidos, de 23×10^6 moles día⁻¹; de esta cantidad más de la mitad parece ser liberada en la zona de máxima turbidez estuarina. Froelich *et al.* (1982) estimaron un flujo global de P 'reactivo' (i.e. potencialmente disponible para los productores primarios) proveniente de ríos, de $\sim 4.0 \pm 2.0 \times 10^{10}$ moles año⁻¹, indicando que el P reactivo incluye no solo las formas disueltas sino también las formas potencialmente solubilizables que están adsorbidas a arcillas, óxidos de Fe y Al y del P orgánico particulado.

Con base en los flujos del río Amazonas, Berner y Rao (1994) estimaron que el flujo de P solubilizado proveniente de partículas de ríos en el mundo es de $3.5-6.13 \times 10^{10}$ moles de P año⁻¹. Ellos sugieren que los balances globales de P en el océano deben incluir no solo los aportes continentales del PID provenientes en fase disuelta en el agua de los ríos, sino que una considerable cantidad de P continental es añadida a los océanos por descomposición bacteriana de materia orgánica transportada por los ríos y por la desadsorción de P asociado a oxihidróxidos de Fe. Froelich (1988) sugirió que, a escala global, la reliberación de PID procedente de material particulado suspendido puede incrementar el flujo de P de los estuarios hacia el océano entre 2-5 veces, en relación a los valores del PID marino.

3.3.2. Mecanismo “buffer” de fosfatos

Si bien el P puede ser aportado al agua por desadsorción en algunos estuarios, también se ha reportado que el proceso opuesto, la adsorción, es un mecanismo importante en otros sistemas estuarinos incluyendo algunos del norte de Europa y Estados Unidos de América donde se remueve entre 30 y 80% del PID que llega vía fluvial (Lebo y Sharp, 1992). El control que ejercen las partículas en las concentraciones de PID en sistemas acuáticos ha sido ampliamente estudiado con el fin de entender las condiciones bajo las cuales dichas partículas remueven o añaden P a la solución; este proceso que regula las concentraciones de PID en ríos, estuarios y océanos ha sido denominado mecanismo ‘buffer’ o de amortiguamiento de fosfatos. Froelich (1988) postuló que el ión ortofosfato interactúa con la superficie de las partículas en suspensión, de tal forma que cuando las concentraciones de PID se elevan, las partículas lo adsorben, mientras que cuando las concentraciones de PID bajan, el P de las partículas se desadsorbe para compensar la disminución en la fase disuelta. Este proceso puede ser importante en ríos donde en algunos casos las pérdidas de PID por consumo algal son compensadas por una liberación desde las partículas, lo cual

permite mantener la productividad primaria de estos sistemas (Carignan y Vaithyanathan, 1999; Webster *et al.*, 2001).

La importancia del mecanismo de amortiguamiento de fosfatos también es conocida en ecosistemas estuarinos. Con base en un estudio de adsorción-desadsorción, Pratska *et al.* (1998) analizaron el papel de los estuarios como fuentes o sumideros de PID, y reportaron que la concentración de ortofosfato disuelto en los ríos es un importante regulador del comportamiento del PID en los estuarios. Estos autores sugieren que en los últimos 50 años, la condición de algunos sistemas estuarinos cambió de sumideros a fuentes de PID, debido al incremento en los aportes de P asociado a sólidos suspendidos originados por actividades antropogénicas. Por otro lado, en sistemas como el Estuario Scheldt (Holanda), los flujos no-conservativos de PID pueden ser totalmente controlados por procesos de adsorción-desadsorción, en alguna sección del estuario y/o durante alguna época del año (Zwolsman, 1994).

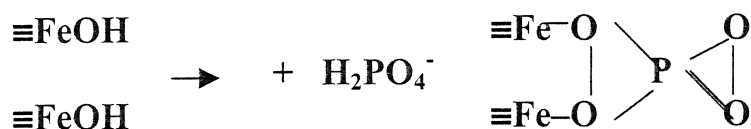
La intensidad de las reacciones de adsorción o desadsorción de P está controlada por variables como el pH, la salinidad, el potencial redox, la concentración de PID, y el tipo y cantidad de sedimento en suspensión (Pomeroy *et al.*, 1965; Froelich, 1988; Zwolsman, 1994; Chambers *et al.*, 1995). El papel que algunas de estas variables juegan en la dinámica del PID puede ser ejemplificado con el caso del Estuario Scheldt reportado por Zwolsman (1994). En este estuario, el comportamiento espacial y temporal del PID está influenciado por los gradientes y las variaciones del O₂ disuelto, el pH y la actividad fitoplanctónica. Durante el otoño e invierno, cuando la actividad del fitoplancton es casi nula, los perfiles del ortofosfato indican una adición a la fase disuelta por desadsorción del P particulado, mientras que durante la primavera y verano, en la parte media del estuario se observa una captación biológica. Sin embargo, en la parte alta del estuario existe un intenso gradiente en el potencial redox, lo que permite que en la parte riverina, con condiciones anóxicas, el PID se encuentre en concentraciones altas mientras que en la zona donde inicia la mezcla con agua de mar y

aumenta la oxigenación, el PID se remueve por adsorción a los coloides de oxihidróxidos de Fe y Mn recientemente producidos por lo oxidación de estos elementos.

En la zona de mezcla de agua dulce y marina, el incremento del pH, concurrente con el aumento en la salinidad, favorece un cambio en la proporción de las especies químicas del ortofosfato, disminuyendo el H_2PO_4^- e incrementando el HPO_4^{2-} . La adsorción del P sobre los oxihidróxidos de Fe disminuye ya que al aumentar el HPO_4^{2-} se incrementan las cargas negativas generando una repulsión electrostática con los oxihidróxidos de Fe, en los que también incrementan los sitios con carga negativa (Zwolsman, 1994).

3.3.3. Isotermas de Adsorción

El principal mecanismo que gobierna las reacciones de adsorción del P es el intercambio de ligandos donde los grupos hidroxilo presentes sobre las partículas de oxihidróxidos de Fe y Al son reemplazados por grupos fosfato (Stumm, 1992). Por ejemplo, la adsorción de fosfato sobre los óxidos de hierro se esquematiza de la siguiente manera:



La retención y liberación del P asociado a partículas han sido descritas por Barrow (1983) como un mecanismo en dos etapas:

Etapla 1: Una reacción inicial ‘rápida’ de adsorción (o desadsorción) hacia (o desde) los sitios activos superficies, en un tiempo de pocos minutos a horas. Este proceso se considera reversible.

Etapla 2: Un proceso de difusión ‘lenta’ desde la superficie hacia los espacios subsuperficiales de la partícula que puede ocurrir en escala de días a meses. Esta reacción se considera irreversible.

Este proceso abiótico actúa como un regulador de las concentraciones de PID en la columna de agua, ya que las partículas liberan (o captan) el P retenido conforme se requiera para mantener las concentraciones en

equilibrio (Sundby *et al.*, 1992). Existe una concentración en equilibrio del P en la cual los sólidos despliegan su máxima capacidad de amortiguamiento que se denomina, por sus siglas en inglés, como EPC₀ (zero equilibrium phosphate concentration). La EPC₀ se determina a partir de experimentos de adsorción-desadsorción en condiciones controladas de laboratorio; en estos experimentos una masa conocida de sedimentos se añade a una solución con una concentración conocida de PID y se determinan las variaciones en la concentración de PID a lo largo del tiempo (Froelich, 1988).

En la figura 4 se muestra una representación esquemática del proceso de captación y liberación de P entre la fase disuelta y particulada, que se puede describir como una reacción química en equilibrio. En este esquema, P_s representa el fósforo adsorbido sobre superficies sólidas, P_d es el fósforo disuelto y EPC es la “concentración de fosfato en equilibrio”. Si la concentración de P_d se incrementara, más P se adsorbería a la superficie para restablecer el equilibrio; si por el contrario disminuyera P_d las partículas liberarían P.

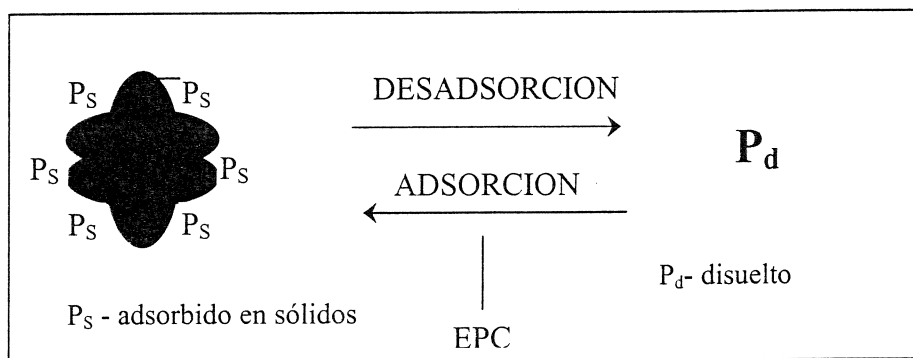


Fig. 4. Representación esquemática de las reacciones de adsorción-desadsorción (Froelich, 1988).

La diferencia entre P_d inicial y P_d final ($\Delta P_d = [P_d]_{\text{inicial}} - [P_d]_{\text{final}}$) es la cantidad adsorbida (diferencia positiva) o desadsorbida (diferencia negativa) de fósforo. Esta cantidad de P transferido hacia o desde la fase sólida se puede normalizar con respecto a la masa de sólidos (M_s) para obtener ΔP_s

$$\Delta P_s (\mu\text{mol/g}) = \Delta P_d / M_s$$

que representa la cantidad de fósforo adsorbido o desadsorbido por unidad de masa de las partículas.

Las isotermas de adsorción son una representación gráfica del proceso de adsorción-desadsorción y muestran la relación entre la concentración del adsorbato y la cantidad adsorbida, a temperatura constante. Graficando los valores de ΔP_s o ΔP_d vs $[P_d]_{final}$ (Fig 5), se puede determinar la ‘concentración cero de fosfato en equilibrio’ (EPC_0) que representa la concentración en la cual los sólidos despliegan su máxima capacidad de amortiguamiento. EPC_0 es el valor de $[P_d]_{final}$ donde $\Delta P_s = 0$, lo que quiere decir que la concentración de $[P_d]_{final}$ es igual a $[P_d]_{inicial}$ y no hay adsorción a sólidos ($\Delta P_s = 0$). El EPC_0 también se conoce como concentración ‘crossover’ y es interpretada como la condición de equilibrio para sistemas naturales. Como en el caso de una solución amortiguadora, al incrementar o disminuir las concentraciones de PID la capacidad de neutralizar las concentraciones de P_d disminuye para la mayoría de los sólidos, creando una característica forma de “S” en la curva.

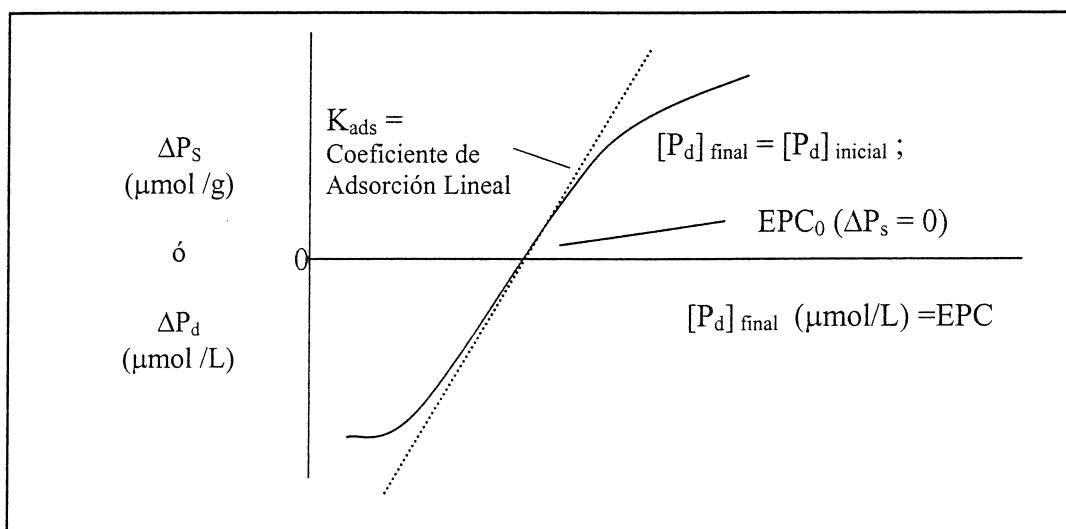


Fig. 5. Diagrama esquemático de la isoterma de adsorción. (Froelich. 1988).

La relación entre ΔP_s (o ΔP_d) y $[P_d]_{final}$ cerca del punto EPC_0 es lineal (Fig. 5), y la pendiente de la recta se define como el coeficiente de adsorción lineal K_{ads} . Este coeficiente representa el número de moles de fósforo añadido o extraído del sistema que se requieren para cambiar la concentración de fosfato en solución en un mol/L.

Sus dimensiones son: $K_{ads} = (\mu\text{mol/g}) / (\mu\text{mol/L})$; los sólidos con alta capacidad de amortiguamiento tienen un valor alto de K_{ads} (Froelich, 1988).

La intensidad de amortiguamiento de los sedimentos se puede representar graficando el valor de ΔP_d vs $[P_d]_{inicial}$ ó $[P_d]_{final}$, la pendiente de un sedimento perfectamente amortiguado es $PBS = \Delta P_d / [P_d]_{inicial} = 1$ y cruzará en el punto EPC_0 . En la figura 6 se observa un ejemplo de esta aplicación (Sundby *et al.*, 1992) para experimentos de adsorción-desadsorción con sedimentos del Canal St. Lawrence con los que se obtuvo un valor de $EPC_0 = 21 \mu\text{mol P/L}$ y de $PBS = 0.90$. La gráfica muestra los sedimentos expuestos a concentraciones de $[P_d]_{inicial}$ entre 0 y $8.7 \mu\text{mol P/L}$ para 5 días de equilibrio y para 7 días una $[P_d]_{inicial}$ entre 22-596 $\mu\text{mol P/L}$. La desadsorción inició a concentraciones $<20 \mu\text{mol P/L}$ y la adsorción a concentraciones $>40 \mu\text{mol P/L}$. Los autores consideran que estos sedimentos tienen una alta capacidad de amortiguamiento y que las condiciones de estado estable fueron alcanzadas después de un día.

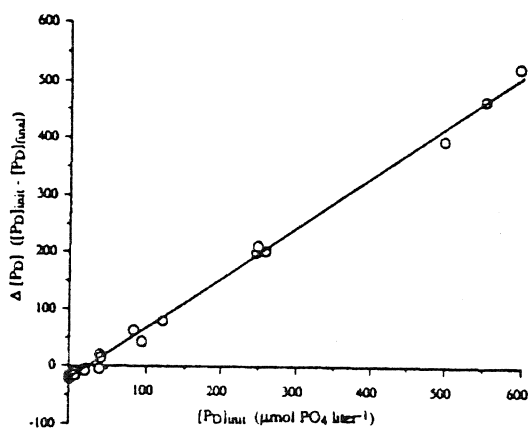


Figura 6. Ejemplo: gráfica de experimentos de adsorción-desadsorción. La intersección con la abscisa es $EPC_0 = 21 \mu\text{mol P/L}$ y una pendiente, $PBS = 0.9$ (Sundby *et al.* 1992).

En la mayoría de las arcillas naturales, la reacción 'rápida' cubre del 50-90% de la respuesta total (Froelich, 1988). En experimentos de un día o menos, las gráficas de tiempo vs % P adsorbido generalmente son lineales; la reacción lenta (en horas) se observa como parábola sugiriendo un proceso controlado por la difusión. El paso de adsorción inicial es dependiente del

área superficial y del balance de cargas y el segundo paso de difusión lenta es dependiente de la composición de la fase sólida.

Los sedimentos de lagos, ríos o estuarios pueden ser ricos en P si presentan una fracción importante de limos y arcillas, ya que los óxidos de Fe y Al que las recubren son capaces de adsorber grandes cantidades de P (Sharp *et al.*, 1982; Fox *et al.*, 1986; McManus *et al.*, 1997; Prastka *et al.*, 1998). Cuando los óxidos de Fe adsorbidos son amorfos, los sedimentos tendrán una mayor afinidad por el P ya que dichos óxidos (oxihidróxidos) son más reactivos al presentar una mayor área superficial que los óxidos de Fe cristalinas (Dannen-Louwerse *et al.*, 1993; Langmuir, 1997; Sei *et al.*, 2002). Por lo tanto, la capacidad de adsorción o desadsorción a sedimentos naturales depende tanto de la composición como de la morfología y propiedades de los cristales hacia los que el P tiene afinidad.

Los datos de las isothermas de adsorción comúnmente se ajustan ya sea al modelo de Langmuir o al de Freundlich (Stumm, 1992; Langmuir, 1997) descritos más adelante. De manera teórica se ha explicado que para que los datos se ajusten a una isoterma de adsorción tipo Langmuir se requiere de la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie de adsorción, y que la energía de adsorción sea igual en todos los sitios superficiales sin variar con el grado de saturación superficial. Ya que se supone que los sitios de adsorción son ocupados por el adsorbato en una relación estequiométrica 1:1, la isoterma de Langmuir supone un número limitado de sitios activos de adsorción. En contraste, el comportamiento tipo Freundlich que es común de materiales de los sistemas naturales, sugiere que el número de sitios activos no es limitante del proceso de adsorción (Stumm, 1992; Langmuir, 1997) ya que por sus características heterogéneas existe adsorción en sitios múltiples hacia el interior de las partículas (Sposito, 1989). La transición entre un comportamiento tipo Langmuir a uno tipo Freundlich puede no ser abrupto y puede darse con la formación de un complejo superficial (debido a la afinidad entre el anión fosfato y un ion metálico), y llegar a la precipitación superficial (McKinley y Jenne, 1991;

Stumm, 1992). Los modelos de Langmuir y Freundlich se describen de la siguiente manera.

ECUACIÓN TIPO LANGMUIR ECUACIÓN TIPO FREUNDLICH

$$\Delta P_s = \frac{P_{\text{máx}} K_{\text{ads}} P_d}{1 + K_{\text{ads}} P_d}$$

$$\Delta P_s = A P_d^B$$

donde,

ΔP_s = concentración de P adsorbido, normalizado a la cantidad de sedimento ($\mu\text{mol g}^{-1}$).

$[P_d]_{\text{ini}} - [P_d]_{\text{fin}} = \Delta P_d$ / concentración de sólidos = ($\mu\text{mol l}^{-1}$) / (g l^{-1}) = ΔP_s ($\mu\text{mol g}^{-1}$).

P_d = concentración de P disuelto en condiciones de equilibrio ($\mu\text{mol l}^{-1}$).

$P_{\text{máx}}$ = capacidad máxima de adsorción ($\mu\text{mol g}^{-1}$).

K_{ads} = constante de adsorción = $\Delta P_s / P_d = \text{l g}^{-1}$

A y B = constantes

Para la ecuación de Langmuir, los valores de K_{ads} y $P_{\text{máx}}$ se pueden obtener graficando los inversos de ΔP_s y P_d (K_{ads} = pendiente y $P_{\text{máx}}$ = intercepto). Para la ecuación de Freundlich se pueden graficar el log de ΔP_s vs log de P_d y obtener A (intercepto) y B (pendiente) con un ajuste de mínimos cuadrados (Stumm, 1992; Webster y Grace, no publicado).

La cantidad de sedimento resuspendido (C_p) es una variable importante asociada al proceso de adsorción-desadsorción, ya que C_p es un indicador de la concentración de los sitios superficiales activos disponibles para la adsorción. Si bien podría esperarse una relación ideal 1:1 entre la tasa de adsorción y la concentración de sitios superficiales representada por C_p (Nyffeler *et al.*, 1986), se ha observado una relación no-lineal que indica que la capacidad de amortiguamiento de las partículas decrece al aumentar C_p , lo cual ha sido denominado “efecto de concentración de las partículas” (Di Toro *et al.*, 1986; Honeyman *et al.*, 1988; Herut *et al.*, 1999). Por ejemplo, Herut *et al.* (1999) encontraron que la capacidad de adsorción de P en concentraciones bajas de partícula (1 y 0.17 mg l^{-1}) fue aproximadamente el doble que la capacidad de adsorción con 10 y 90 mg l^{-1} ; además, el

tiempo para el equilibrio fue inverso a la C_p . Dicho efecto se puede deber a: 1) que el equilibrio entre las fases disuelta y particulada no se ha alcanzado; 2) la competencia entre las partículas para ocupar sus sitios activos con el PID, ó; 3) la presencia de coloides en la fase determinada como disuelta (Stumm, 1992).

3.4. Materiales y métodos

Mediante buceo autónomo se recolectaron, con un nucleador de plexiglas, sedimentos superficiales en seis puntos de la bahía (Fig 7). Para los experimentos se preparó una muestra compuesta mezclando los 2 cm superficiales de sedimentos de tres sitios aparentemente arenosos y otra muestra mezclando sedimentos de tres sitios aparentemente limosos.

Con un analizador de partículas Horiba LA-910 y según la descripción de Folk (1974) se determinó que la composición granulométrica de las mezclas correspondió a “arena fina” (media = 140 μm) y “limo arenoso” (media = 80 μm) respectivamente.

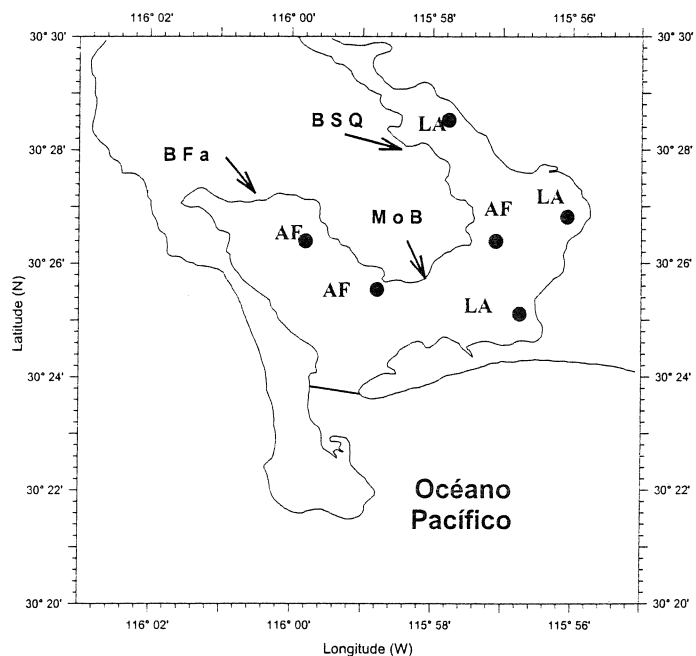


Figura 7. Mapa de los sitios de muestreo en Bahía San Quintín para la colecta de sedimentos superficiales utilizados en los experimentos de adsorción-desadsorción. AF = Arena Fina, LA = Limo Arenoso.

Los histogramas con la distribución granulométrica para cada una de las mezclas se presentan en la figura 8.

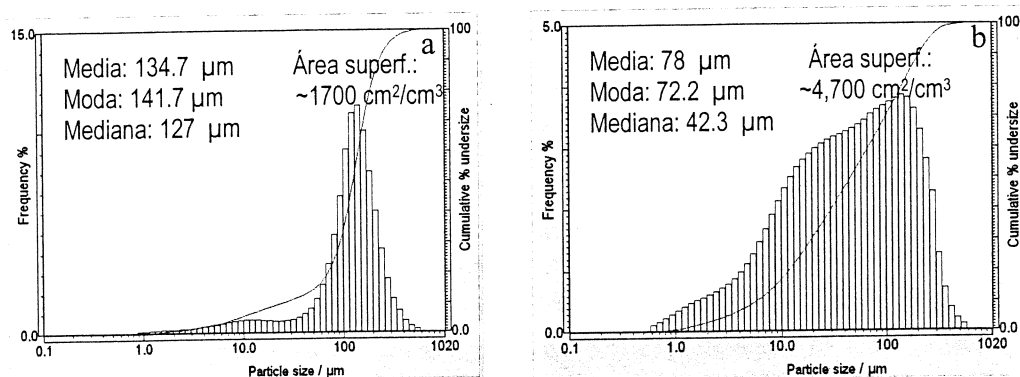


Figura 8. Histogramas de distribución granulométrica de sedimentos superficiales para los experimentos de adsorción-desadsorción, a) Arena fina (AF); y b) Limo arenoso (LA).

La información generada con el analizador de partículas incluye el área superficial específica, la cual representa la suma total del área superficial de las partículas en una muestra, por unidad de volumen, suponiendo que las partículas son esféricas y con superficie lisa.

Se realizaron experimentos de adsorción-desadsorción con ambos tipos de sedimento utilizando las siguientes C_p de sedimento seco: 1, 0.5, 0.25 y 0.1 g L⁻¹. El sedimento se añadió en húmedo a 200 ml de agua de océano abierto, baja en nutrientes ($0.2 \pm 0.03 \mu\text{M}$ de PID), filtrada ($0.2 \mu\text{m}$), esterilizada con UV y con pH ~ 8.0 (proporcionada por el Dr. Douglas Masten, ODF-SCRIPPS). El agua de mar se fortificó previamente con una solución estándar de KH_2PO_4 para obtener concentraciones aproximadas de 0, 0.5, 1, 2, 4 y 8 μM de PID y se añadió azida de sodio (concentración final de 0.1%; Morin y Morse, 1999) para evitar cambios en las concentraciones de PID asociados con la actividad bacteriana. Los matraces se mantuvieron en un baño con temperatura controlada a 20 °C, en agitación constante a 150 rpm y el pH osciló a lo largo de los experimentos entre 7.9 y 8.2.

De cada experimento se extrajo una alícuota inicial ($[\text{P}_d]_{\text{ini}}$) al tiempo 0 ($t = 0$) y posteriormente alícuotas de 20 ml a los 5, 10, 15, 30, 180 y 600 min, correspondientes a la PID final ($[\text{P}_d]_{\text{fin}}$); para los experimentos con 1 g L⁻¹ y 0.25 g L⁻¹ se extrajeron muestras adicionales a las 24 (1440 min) y 48

(2880 min) horas. Las muestras fueron filtradas con filtros de fibra de vidrio Whatmann GF/F y el PID fue determinado por colorimetría (Strickland y Parsons, 1972) con un espectrofotómetro UV/visible Cary 50 utilizando una celda de 10 cm (límite de detección de 0.03 μM).

Con los resultados de los experimentos se determinaron los valores de ΔP_d , ΔP_s , EPC_0 y K_{ads} y se obtuvieron las isothermas de adsorción a las que se les ajustó el modelo de Freundlich. Así como una estimación de la capacidad de las partículas para amortiguar el P mediante el cálculo de $\Omega = 1 + C_p * K_{ads}$, donde Ω (adimensional) describe la capacidad de respuesta de las partículas para proveer o remover PID, y es función de las características texturales y mineralógicas de las partículas y las condiciones fisicoquímicas del sistema. Un valor de $\Omega = 1$ implica que los sedimentos resuspendidos no tienen efecto en la concentración de PID (Webster *et al.*, 2001).

De acuerdo con la tendencia de los datos en la relación de K_{ads} vs C_p , como se explica en la sección de resultados se obtuvo por extrapolación el valor de K_{ads} para una C_p de 0.01 g L^{-1} , valor cercano al máximo observado en BSQ de $\sim 0.014 \text{ g L}^{-1}$ (Lara-Lara *et al.*, 1980). En la sección de discusión se muestra cómo a partir de dicho valor de K_{ads} se calcularon los valores de P_d para la C_p de 0.01 g L^{-1} . La extrapolación fue necesaria porque no fue posible realizar experimentos de adsorción-desadsorción con valores de C_p similares a las condiciones naturales ya que el límite de detección del método para determinar PID no hubiera permitido observar cambios de PID durante los experimentos.

Adicionalmente, para cada muestra compuesta se determinó el contenido total de carbono con un analizador elemental LECO-CNHS y se realizó una descripción mineralógica mediante la observación al microscopio petrográfico de frotis preparados con la técnica descrita por Rothwell (1989). Además, se determinó el contenido total de hierro y manganeso (Fe-T y Mn-T) tras una digestión con ácido nítrico, fluorhídrico y perclórico (Thompson y Walsh, 1989), así como el hierro y manganeso extraíbles con bicarbonato-

ditionito (Fe-BD y Mn-BD), presentes como oxihidróxidos amorfos (Hupfer *et al.*, 1995).

Las determinaciones de Fe y Mn en los extractos se hicieron a la flama con un espectrómetro de absorción atómica Varian Spectr AA 220FS. También se determinó el contenido total de P, así como el asociado a las fracciones lábiles (fracciones extraíbles con cloruro de amonio y bicarbonato -ditionito) según el protocolo de extracción secuencial de fósforo particulado descrito por Hupfer *et al.* (1995) (ver sección de métodos del Capítulo II).

3.5. Resultados

3.5.1. Composición mineralógica

La descripción mineralógica de los sedimentos se realizó mediante la observación de láminas delgadas. Para facilitar la comprensión de los resultados es importante comentar que los factores que determinan la abundancia y tipo de minerales en sedimentos marinos son: la fuente de minerales detritales, las condiciones físico-químicas ambientales, la resistencia del mineral al rompimiento mecánico, la estabilidad química y la tasa de sedimentación (Rothwell, 1989). Uno de los rasgos fisiográficos mas notorios alrededor del área de estudio son los conos ¿?? de composición calcico-alkalina (tipo basalto de isla oceánica) del campo volcánico de San Quintín, que representa una fuente potencial de partículas sedimentarias a la bahía (Juárez-Aguilar, 1996).

El sedimento tipo 'arena fina' se compone de cristales de cuarzo (~60%), ortoclasas (15-20%). Los feldespatos (y plagioclasa) son inestables bajo la mayoría de las condiciones y junto con las biotitas se intemperizan fácilmente para formar arcillas. La presencia de feldespatos en sedimentos marinos puede deberse a vulcanismo marino e intemperismo continental. Así mismo se observaron plagioclasas (tipo oligoclasas) en ~7%. Este mineral contiene ~90% de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albita) y es considerado más inestable que las ortoclasas. La albita proviene de vulcanismo marino de composición intermedia a cálcica (Rothwell, 1989). La composición mineralógica de la

arena fina restante fue biotita (6%), piroxeno (5%), horblenda (5%), fragmentos de roca (3-4%) y magnetita (3%).

La composición del 'limo arenoso' consistió principalmente de cuarzo (70%), limos y arcillas (8%) probablemente producto de la alteración de biotitas [$K_2(Mg,Fe)_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$], biotitas (8%), magnetita (4%), piroxeno (2%) y exo-esqueletos de microorganismos (2%).

La diferencia fundamental entre ambos tipos de sedimento fue el tamaño de las partículas y la abundante presencia de aglomerados de material limo-arcilla en el limo arenoso. Estas características se reflejaron en el área superficial promedio de $\sim 1,500 \text{ cm}^2\text{cm}^{-3}$ para arena fina y $\sim 5,000 \text{ cm}^2\text{cm}^{-3}$ para limo arenoso. El contenido de carbono orgánico mostró una diferencia de 1 orden de magnitud, siendo para arena fina $\sim 0.2\%$ y para el limo arenoso $\sim 2\%$.

La composición química y granulométrica de los sedimentos se presenta en la tabla 1. En ambos casos el contenido de arcillas fue $< 8\%$, pero el contenido total de lodos (fracción de limos + arcillas) fue cuatro veces mayor en el limo arenoso. En consecuencia, el área superficial, el contenido de carbono orgánico, así como las concentraciones de P, Fe y Mn en la fase lábil del limo arenoso fueron mayores que en la arena fina. Sin embargo, las concentraciones totales de P, Fe y Mn fueron similares en ambos tipos de sedimento y mucho mayores que en la fase reactiva, lo que indica que del total, la mayor parte de estos elementos se asocia a las fases no reactivas.

En resumen, mineralógicamente la arena fina estuvo compuesta principalmente por cuarzo >> plagioclasa (predominantemente cálcica como oligoclasa) > ortoclasa > biotita, así como fragmentos de roca y abundantes minerales pesados, especialmente horblenda, piroxenos y magnetita. El limo arenoso se distinguió de la arena fina por mostrar mayor abundancia relativa de biotita, magnetita, y por la presencia de agregados limo-arcillosos, estos últimos ausentes en la arena fina.

Tabla 1. Composición química y granulométrica de la arena fina (AF) y el limo arenoso (LA) de Bahía San Quintín. P-T, Fe-T y Mn-T son los contenidos totales de P, Fe y Mn. P-BD es el contenido de P extraído con cloruro de amonio y bicarbonato-ditionito. Fe-BD y Mn-BD son los contenidos de Fe y Mn presentes en la fase sensible a redox extraíble con bicarbonato-ditionito.

	Arcillas (%)	Lodos (%)	Área sup. (cm ² cm ⁻³)	C T (%)	P-T (μg g ⁻¹)	P-BD (μg g ⁻¹)	Fe-T (μg g ⁻¹)	Fe-BD (μg g ⁻¹)	Mn-T (μg g ⁻¹)	Mn-BD (μg g ⁻¹)
AF	2	15	~ 1600	0.2	18.6	3.1	37,000	1,600	880	24
LA	7	60	~ 4500	2.1	18.8	3.4	39,000	2,400	770	120

3.5.2. Experimentos de adsorción-desadsorción

Las variaciones en la concentración de PID (ΔP_d) observadas en los experimentos de adsorción-desadsorción para arena fina resuspendida se muestran en la figura 9 y para limo arenoso en la figura 10. Cabe hacer notar que dado que la escala en el eje de tiempo en las figuras 9 y 10 es lineal, el detalle de la cinética de la adsorción-desadsorción durante los primeros 30 minutos se representa en los recuadros. El proceso de desadsorción a lo largo del experimento, y aún a las 48 horas de resuspensión, se observó únicamente en los experimentos con 1 g L⁻¹ de arena fina y concentraciones de PID <1 μM (ver Fig. 9a donde los valores negativos de ΔP_d indican desadsorción). La adsorción fue el proceso dominante en todos los experimentos con arena fina y valores de $[P_d]_{ini} > 2\mu M$ (Fig. 9), así como para todos los experimentos realizados con limo arenoso (Fig 10), aún con los valores más bajos de $[P_d]_{ini}$.

Para limo arenoso con 1 g L⁻¹ (Fig. 10a) los valores de ΔP_d variaron en el intervalo de 0 a 6 μM, lo que indica que el proceso de adsorción fue más intenso bajo estas condiciones experimentales. En los experimentos con 0.1 g L⁻¹, para ambos tipos de sedimento (Figs 9d y 10d), los valores de ΔP_d son, en general, más cercanos al cero comparados con los valores observados para 1 g L⁻¹; es decir, la magnitud de la adsorción y la desadsorción decrece y es más constante cuando C_p disminuye.

Con el tiempo los valores de ΔP_d mostraron un incremento para ambos tipos de sedimento, esto se pudo observar en los experimentos a 24 y 48 horas efectuados con 1 g/L y con 0.25 g/L (Figs. 9a,c y 10a,c). Para limo arenoso la magnitud del valor máximo de ΔP_d fue ~5 veces mayor que para el máximo en arena fina, obteniéndose un valor de $\Delta P_d = 6 \mu M$ para C_p de 1 g/L de limo arenoso, mientras que el valor máximo de adsorción para arena fina fue de $\Delta P_d = 1.3 \mu M$ que se registró para una C_p de 0.25 g/L.

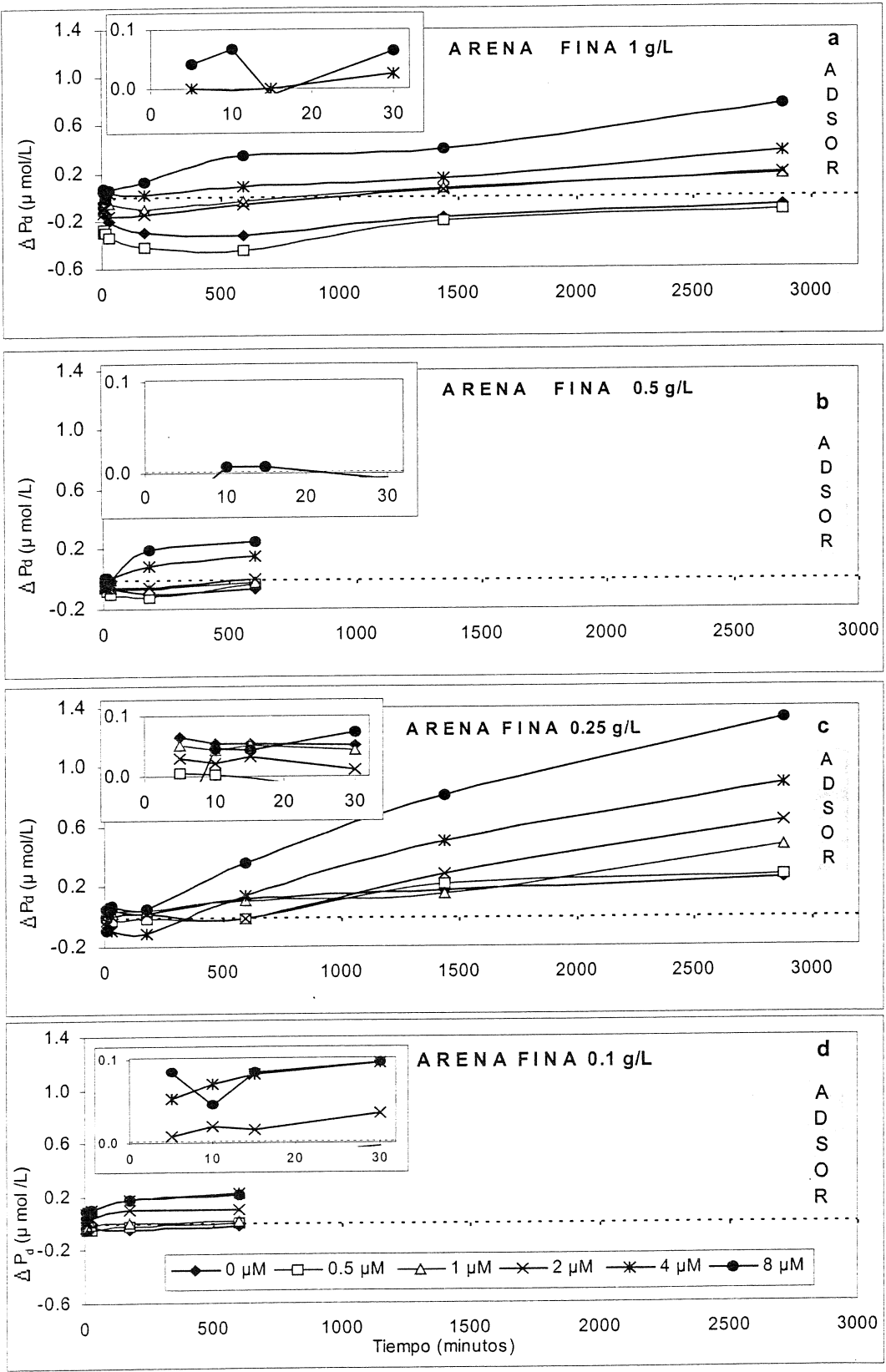


Figura 9. Variaciones de ΔP_d (μM) a través del tiempo con diferentes valores de concentración de partículas (C_p) y fosfato disuelto inicial $[P_d]_{ini}$ para arena fina de BSQ. En los recuadros se muestra el detalle de las variaciones en los primeros 30 minutos de cada experimento.

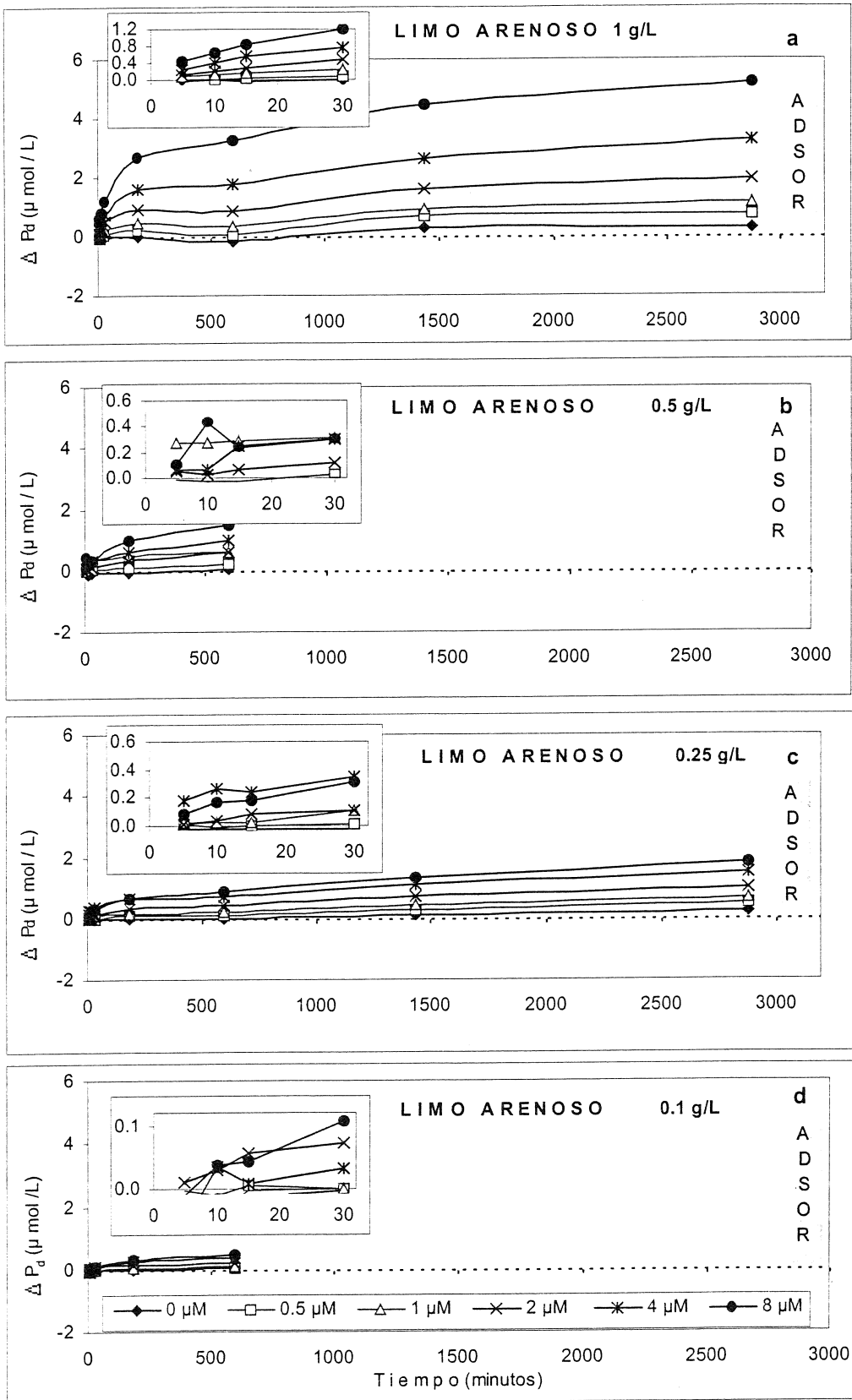


Figura 10. Variaciones de ΔP_d (μM) a través del tiempo con diferentes valores de concentración de partículas (C_p) y fósforo disuelto inicial $[P_d]_{ini}$ para limo arenoso de BSQ. En los recuadros se muestra el detalle de las variaciones en los primeros 30 minutos de cada experimento.

En las gráficas se observa que la pendiente de los datos cambió notoriamente entre los 180 y los 600 minutos en muchos de los experimentos. Este cambio fue particularmente claro en los experimentos con 1 g L^{-1} de limo arenoso (Fig 10a) e indica que la etapa rápida del proceso de adsorción concluye entre las 3 y las 10 h. Considerando que el tiempo de equilibrio se pudo alcanzar en un tiempo cercano a las 10 horas de experimentación, los resultados de ΔP_d para las 10 horas, para ambos tipos de sedimento, fueron normalizados por la concentración de partículas obteniéndose así los valores de ΔP_s .

Así, las isothermas de adsorción (Figs 11 y 12) fueron construídas con los datos de ΔP_s vs $[P_d]_{\text{final}}$ obtenidos a las 10 horas. Con ambos tipos de sedimento se observa que al disminuir la C_p , las isothermas de adsorción mostraron un comportamiento tendiente a asintótico bajo concentraciones mayores que $4 \text{ } \mu\text{M}$; esta tendencia no se observó para las C_p de 1 g L^{-1} .

La intensidad de amortiguamiento de los sedimentos se puede representar graficando el valor de ΔP_d vs $[P_d]_{\text{inicial}}$ ó $[P_d]_{\text{final}}$, la pendiente de un sedimento perfectamente amortiguado ó $\text{PBS} = \Delta P_d / [P_d]_{\text{inicial}} = 1$ y cruzará en el punto EPC_0 . En general, los valores de EPC_0 para arena fina decrecen al decrecer C_p ; por ejemplo, los valores de EPC_0 para arena fina con 1 g L^{-1} y 0.1 g L^{-1} fueron, respectivamente, $\sim 3 \text{ } \mu\text{M}$ y $\sim 0.6 \text{ } \mu\text{M}$ (Fig. 11a, d) y para limo arenoso los valores de EPC_0 son muy similares (Tabla 2). En el caso del limo arenoso con 0.1 g L^{-1} no se obtuvo el valor de EPC_0 ya que ningún valor de ΔP_s intersectó la abscisa.

Con la disminución de C_p los valores de K_{ads} para arena fina se incrementaron en todos los experimentos, mientras que para limo arenoso las K_{ads} variaron poco entre el experimento con 1 g L^{-1} y el experimento con 0.1 g L^{-1} . Al disminuir C_p de 1 a 0.1 g L^{-1} los valores de Ω para arena fina se mantuvieron constantes, ~ 1.1 , mientras que para limo arenoso disminuyeron de 1.9 a 1.0 (Tabla 2). Más adelante se explica cómo se obtuvieron los valores extrapolados para las condiciones de BSQ con una $C_p = 0.01 \text{ g L}^{-1}$ presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de K_{ads} , EPC_0 y la capacidad de amortiguamiento (Ω) para arena fina (AF) y limo arenoso (LA).

C_p (g L ⁻¹)	EPC_0 (μ M)		K_{ads} (L g ⁻¹)		Ω	
	AF	LA	AF	LA	AF	LA
1	3.0	0.5	0.06	0.92	1.1	1.9
0.5	1.5	0.4	0.11	0.68	1.1	1.3
0.25	2.4	0.3	0.26	0.99	1.1	1.3
0.1	0.6	n.d.	0.62	0.93	1.1	1.1
0.01	0.3	n.d.	6.3	0.94	1.1	1.0

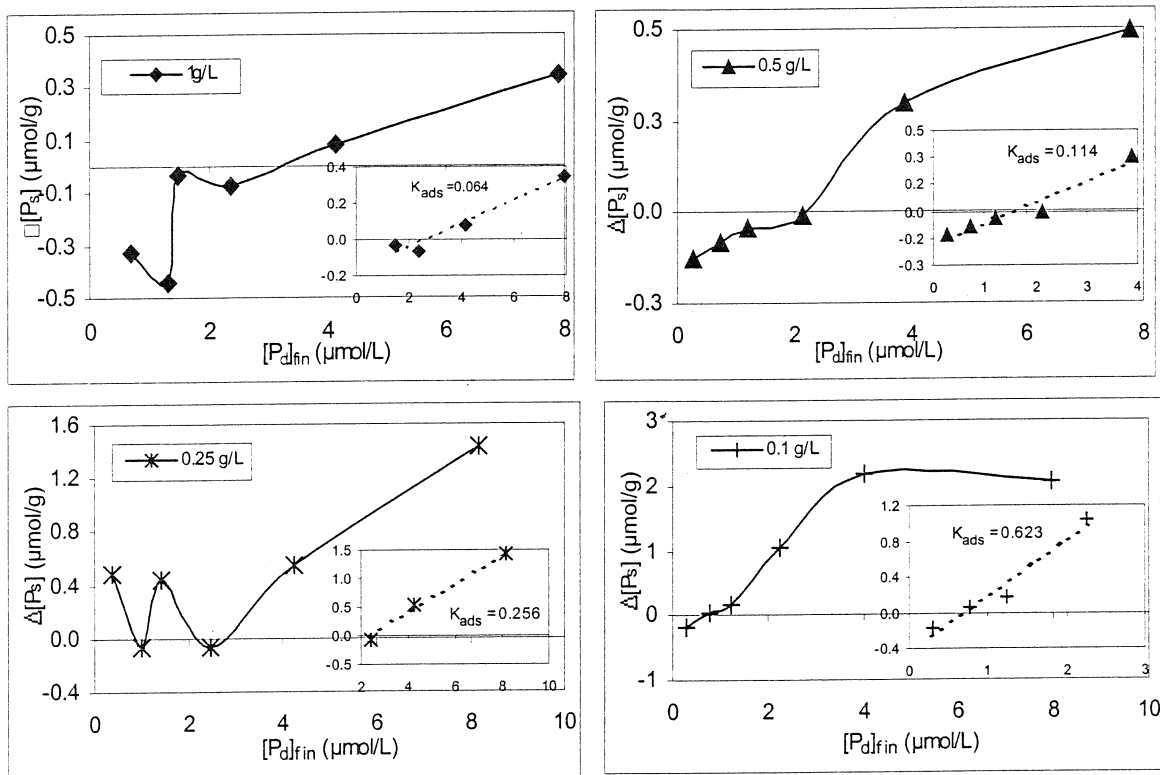


Figura 11. Isothermas de ΔP_s vs $[P_d]_{fin}$ a 10 h de resuspensión para arena fina con diferentes valores de concentración de partículas (C_p). Los recuadros muestran el ajuste lineal y la pendiente (K_{ads}) de la isoterma en la etapa rápida, cerca de la EPC_0 .

Se realizó el ajuste de las isothermas de las figuras 11 y 12 para la ecuación de Freundlich comparando los valores predichos con los observados (Figs 13 y 14). El mejor ajuste fue para el sedimento limo arenoso con $r^2 = 0.98$ y $r^2 = 0.91$ para 0.1 g L^{-1} y 1 g L^{-1} , respectivamente. Para arena fina el mejor ajuste fue $r^2 = 0.86$ para el experimento con 0.25 g

L^{-1} , seguido del experimento con 0.1 g L^{-1} cuyos datos presentaron una $r^2 = 0.54$ al ajustarseles el modelo de Freundlich. Los valores negativos de la ΔP_s en arena fina con 1 g L^{-1} y 0.5 g L^{-1} no permitieron realizar el ajuste completo para este caso. El hecho que la isoterma tipo Freundlich considera que no hay límite en el número de sitios de adsorción puede explicar los mejores ajustes para el sedimento limoso.

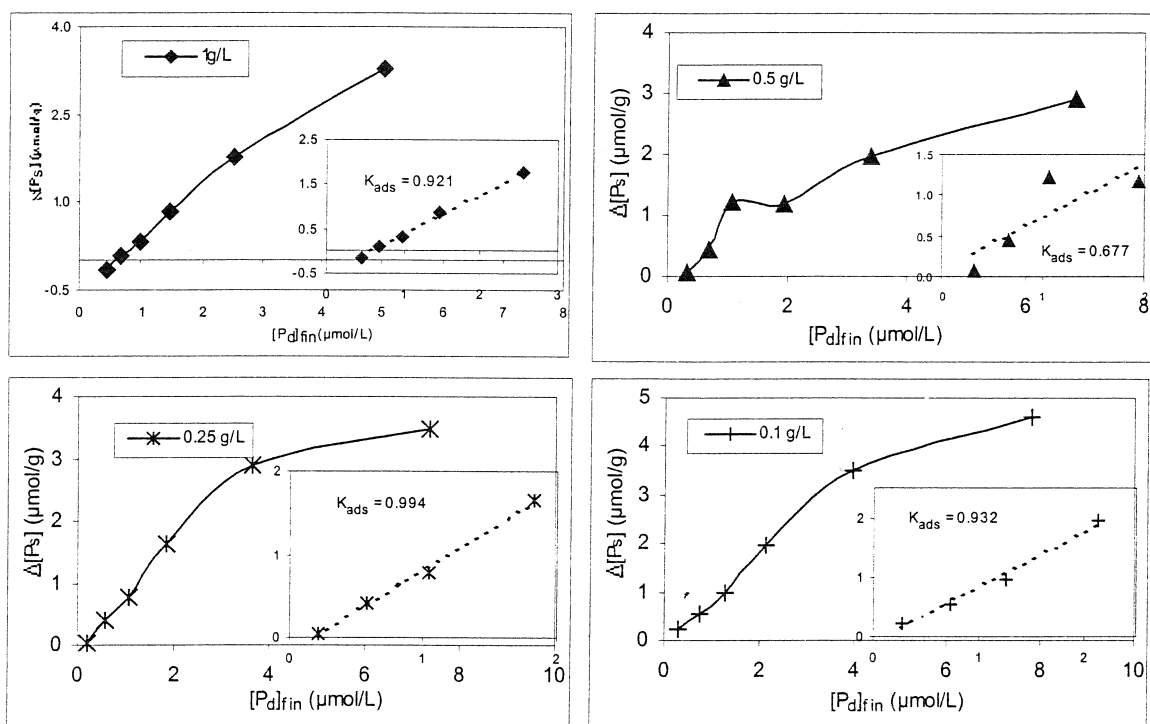


Figura 12. Isothermas de ΔP_s vs $[P_d]_{\text{fin}}$ a 10 h de resuspensión para limo arenoso con diferentes valores de concentración de partículas (C_p). Los recuadros muestran el ajuste lineal y la pendiente (K_{ads}) de la isoterma en la etapa rápida, cerca de la EPC_0 .

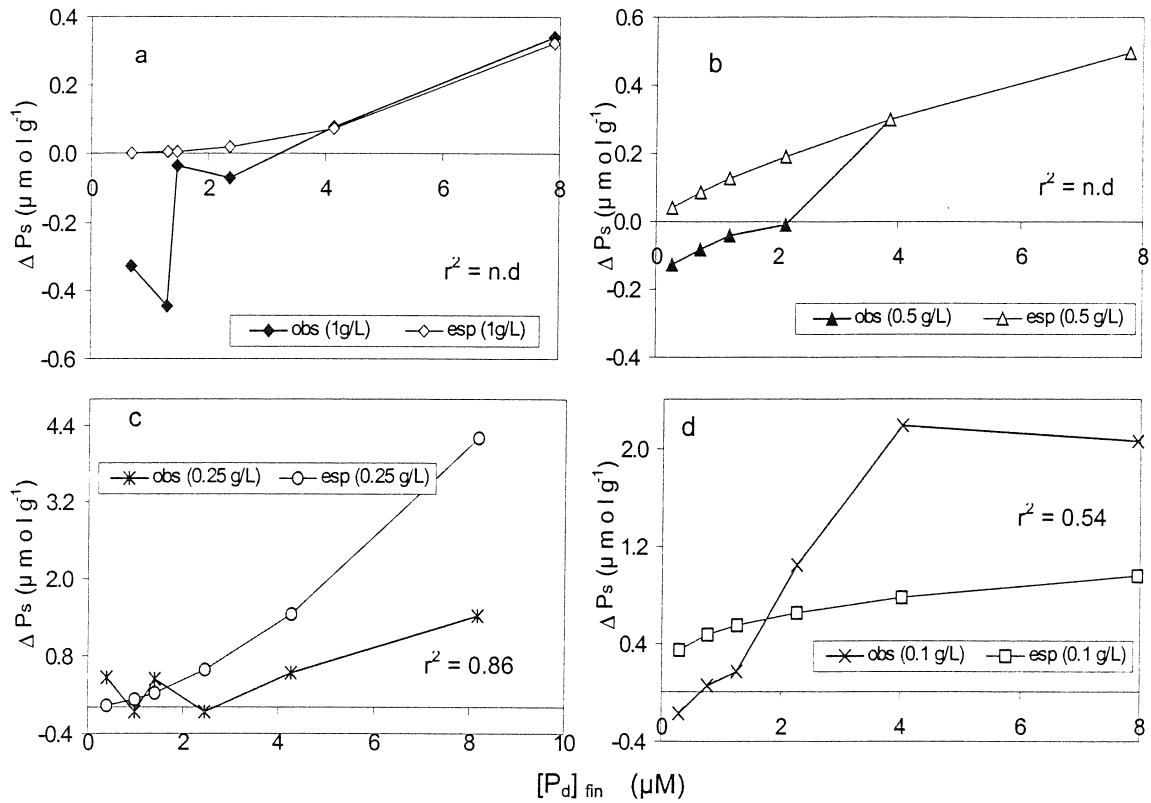


Figura 13. Comparación entre los valores observados de y los valores predichos con el ajuste para una isoterma tipo Freundlich para arena fina.

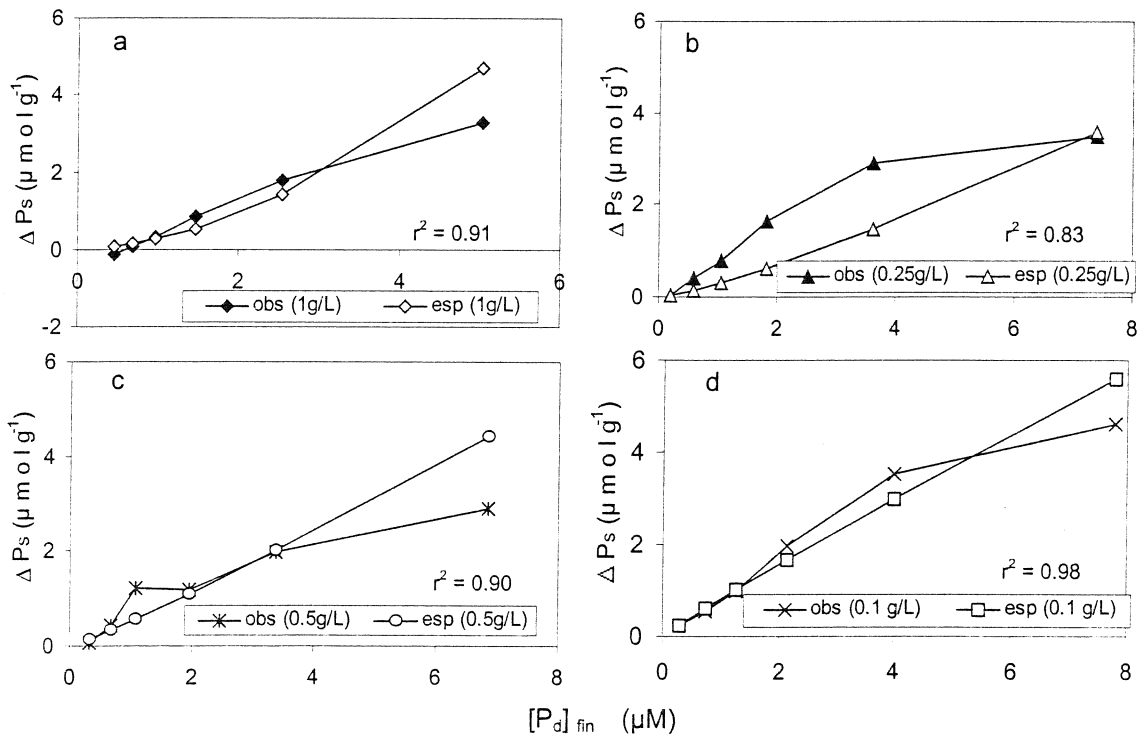


Figura 14. Comparación entre los valores observados de y los valores predichos con el ajuste para una isoterma tipo Freundlich para limo arenoso.

3.5.3. Extrapolación al sistema Bahía San Quintín

La extrapolación para una C_p de 0.01 g L^{-1} se hizo sobre la base de los valores máximos de concentración de partículas reportadas para la zona; en la boca de la bahía y al N de Bahía Falsa se han registrado hasta $\sim 0.014 \text{ g L}^{-1}$ (Lara-Lara *et al.*, 1980; García-Esquivel, *et al.*, 2004). Con la disminución de C_p los valores de K_{ads} para arena fina se incrementaron, mientras que para limo arenoso las K_{ads} fueron muy similares (Tabla 2). La tendencia de los valores de las K_{ads} , obtenidos para todas las C_p (Fig. 15) se utilizó para calcular la K_{ads} correspondiente a una C_p de 0.01 g L^{-1} . La K_{ads} calculada para arena fina fue 6.28 L g^{-1} , mientras que para limo arenoso los valores de K_{ads} fueron casi constantes, por lo que la K_{ads} estimada fue 0.91 L g^{-1} (Fig 15, Tabla 2). Los detalles del uso de estos valores de K_{ads} para estimar los flujos no conservativos asociados con la adsorción y su posterior comparación con los flujos no-conservativos estimados para Bahía San Quintín se presentan en la sección de discusión.

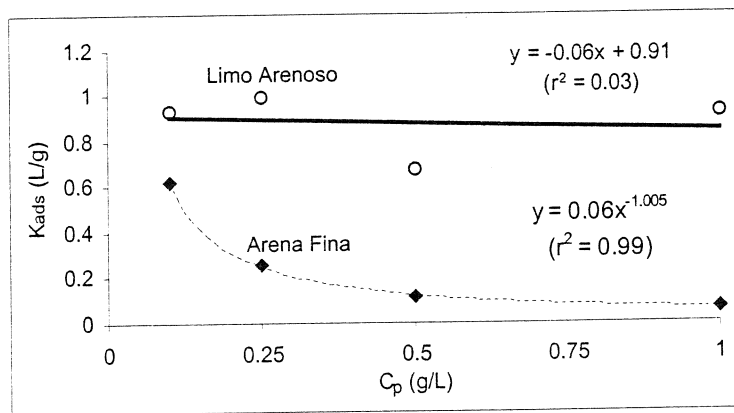


Figura 15. Relación entre el coeficiente de adsorción (K_{ads}) y la concentración de partículas (C_p) a 10 h de resuspensión para arena fina y limo arenoso. La tendencia de cada relación se describe con la línea de regresión y la ecuación correspondiente

3.6. Discusión

Los resultados obtenidos mostraron que bajo la mayoría de las condiciones experimentales, los sedimentos que se resuspendieron tienden a adsorber PID mas que a desadsorberlo (Fig. 9 y 10). Aún desde los primeros 30 minutos de resuspensión, los sedimentos finos que incluyen partículas del tamaño mas probable de resuspenderse bajo condiciones naturales, y

mantenerse en resuspensión por periodos prolongados (varias horas) adsorbieron PID.

Esta es una de las observaciones mas relevantes en este estudio, en cuanto al entendimiento del ciclo del P en Bahía San Quintín, ya que indica que las partículas sedimentarias superficiales que son puestas en resuspensión tienden a contribuir a los flujos no-conservativos “consumiendo” (adsorbiendo), mas que añadiendo PID hacia la columna de agua. Al momento de plantear la hipótesis de trabajo era difícil establecer el sentido que este flujo tendría, ya que las propiedades del sedimento superficial en Bahía San Quintín, que controlan (entre otras variables) los procesos de adsorción-desadsorción, eran desconocidas y los resultados observados para otros sitios no eran fáciles de extrapolar, *a priori*, a Bahía San Quintín. Por ejemplo, Chambers *et al.* (1995) reportaron que, para la Bahía de Tomales, los sedimentos resuspendidos en condiciones óxicas presentan una tendencia a la adsorción, aunque la magnitud de dicho proceso ($< 1 \mu\text{mol g}^{-1}$) es pequeña en comparación con la magnitud de la desadsorción presentada por los sedimentos anóxicos ($< 3 \mu\text{mol g}^{-1}$). Por otro lado, Slomp *et al.* (1998) realizaron experimentos de adsorción-desadsorción con sedimentos de cuatro ambientes depositacionales del margen continental del Mar del Norte. Estos experimentos indicaron que en tres de los cuatro ambientes los sedimentos óxicos superficiales controlaron, mediante la adsorción, los flujos de PID del sedimento hacia la columna de agua mientras que en una de las estaciones la desadsorción fue el fenómeno predominante.

Se obtuvo una estimación de la capacidad de las partículas para amortiguar el P mediante el cálculo de $\Omega = 1 + C_p * K_{\text{ads}}$, donde Ω describe la capacidad de respuesta de las partículas para proveer o remover PID, y es función de las características texturales y mineralógicas de las partículas y las condiciones fisicoquímicas del sistema. Un valor de $\Omega = 1$ implica que los sedimentos resuspendidos no tienen efecto sobre las variaciones en la concentración de PID (Webster *et al.*, 2001). En la tabla 2, el valor

relativamente alto de Ω para limo arenoso con C_p de 1 g L^{-1} ($\Omega = 1.92$) indica una mayor capacidad de respuesta para el amortiguamiento de PID debido al mayor número de sitios activos disponibles. Sin embargo, con valores bajos de C_p (i.e. 0.1 g L^{-1} y el extrapolado a 0.01 g L^{-1}) se observaron valores de $\Omega \sim 1$, sugiriendo una probable saturación de los sitios activos. En contraste con los resultados para el limo arenoso, los valores de Ω para arena fina son similares para todas las C_p , lo cual indica una capacidad menor para responder (amortiguar) a las variaciones de PID, independientemente de la cantidad de partículas que se resuspendan. En este caso, las arenas finas tienen un área superficial menor y un número más limitado de sitios activos que se saturan rápidamente.

Los resultados de los experimentos sugieren que para que se presente en Bahía San Quintín una adición significativa de PID vía la desadsorción, tendrían que combinarse la resuspensión de sedimentos arenosos en concentraciones elevadas (1 g L^{-1}), con concentraciones de PID menores a $2 \mu\text{M}$ durante periodos menores de 10 h (Fig 9a). Sin embargo, es poco probable que en BSQ se presente de manera natural una concentración de arenas finas tan elevada en la columna de agua, ya que la cantidad máxima reportada de sólidos suspendidos es $\sim 0.014 \text{ g L}^{-1}$ (Lara-Lara *et al.*, 1980; García-Esquivel, *et al.*, 2004), registrada en el extremo interno de Bahía Falsa, área donde la turbidez muy probablemente es debida a la presencia de partículas pequeñas. Lo anterior sugiere que el proceso de desadsorción de P a partir de las partículas resuspendidas, contribuye poco a mantener las concentraciones de PID en el intervalo de $1\text{-}5 \mu\text{M}$, comúnmente observado en la columna de agua de esta laguna costera (Camacho-Ibar *et al.*, 2003).

Los datos experimentales sugieren que la etapa rápida del proceso de adsorción ocurrió durante las primeras 10 h de resuspensión (Figs 9 y 10). Desde los primeros minutos de los experimentos, el limo arenoso con C_p de 1 g L^{-1} presentó una mayor capacidad para adsorber PID; después de 10 h se observó un claro incremento en los valores de ΔP_d (Fig. 9a), lo cual sugiere que la capacidad de amortiguamiento de los sedimentos resuspendidos fue

rebasada, y que dio inicio la etapa lenta del proceso de adsorción. Durante esta etapa, el P adsorbido en los sitios activos superficiales se moviliza por difusión lenta hacia el interior de las partículas (Froelich, 1988).

Para limo arenoso los valores máximos de ΔP_d observados durante la etapa lenta fueron a las 48 h, con una magnitud ~ 5 veces mayor que para la arena fina (Figs 9a y 10a). Sin embargo, es poco probable que en BSQ ocurra una adsorción de esta magnitud, ya que se requeriría mantener en resuspensión partículas en una concentración de 1 g L^{-1} durante mas de 10 h.

En general, los experimentos con C_p de 0.1 g L^{-1} para ambos tipos de sedimento (Figs 9d y 10d), mostraron valores positivos de ΔP_d pero muy cercanos a cero, comparados con los datos para C_p mayores. En estos casos, el efecto de la concentración de PID en la magnitud de la adsorción fue menos evidente. Por ejemplo, para el limo arenoso durante los primeros 30 minutos de resuspensión las concentraciones de PID en solución se redujeron en no mas que $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 10d). Esta observación, así como el valor de Ω cercano a 1 para los sedimentos limosos, indican que el número de sitios activos fue menor y en consecuencia estaban más cercanos a la saturación que en los experimentos con C_p elevadas. Con estos resultados se infiere que la magnitud de la adsorción es aún menor bajo concentraciones de partículas similares a las encontradas naturalmente en Bahía San Quintín.

Este trabajo representa una aproximación empírica para evaluar la magnitud de los procesos de adsorción-desadsorción de P en Bahía San Quintín. Hasta este punto se han explicado las diferencias en la capacidad de adsorción entre ambos tipos de sedimento únicamente en función de sus diferencias en el tamaño de grano, variable a partir de la cual se calculó el área superficial. Sin embargo, es importante aclarar que el área superficial disponible para la adsorción no sólo es función del tamaño de grano, sino también de la composición mineralógica de las partículas sedimentarias. Es decir, sedimentos con un tamaño nominal de partícula similar pueden tener diferentes valores de área superficial. Por ejemplo, se ha documentado que, en contraste con la caolinita, otras arcillas como la illita y la montmorilonita

tienen una mayor capacidad para adsorber P, ya que estas últimas tienen una mayor área superficial por su mayor contenido de oxihidróxidos amorfos de Fe (Edzwald *et al.*, 1976; Sei *et al.*, 2002).

Gorsline y Stewart (1962) indicaron que los minerales de arcilla en la bahía están conformados por illita y montmorilonita, lo que sugiere una mayor concentración de óxidos amorfos de Fe en los sedimentos finos de este estudio. Si bien es común encontrar correlaciones lineales entre el contenido de arcillas y los óxidos amorfos (Pant y Reddy, 2001), también es necesario tener en mente que, aún entre sedimentos dominados por un mismo tipo de arcilla, pueden presentarse diferencias en la capacidad de adsorción de P en función del diferente contenido de óxido de Fe entre depósitos sedimentarios (Sei *et al.*, 2002).

En este trabajo, el contenido total de P, Fe y Mn fue similar en ambos tipos de sedimentos (Tabla 1), lo cual indica que el contenido total de P y Fe no ayuda a explicar las diferencias en la capacidad de adsorción observadas; esto se debe probablemente a que un alto porcentaje (> 80%) del total de estos elementos se encuentra asociado a las fases minerales refractarias que no participan en los procesos de adsorción-desadsorción. En contraste, el limo arenoso presentó 50% más Fe y 3 veces más Mn en la fase sensible a redox (fracción DB) que la arena fina. Esto indica que la mayor concentración de óxidos amorfos de Fe en los sedimentos finos de este estudio puede ayudar a explicar cualitativamente, más no cuantitativamente, las diferencias en la capacidad de adsorción observadas en los experimentos de adsorción-desadsorción. Ya que el proceso dominante en este estudio fue la adsorción, el contenido ligeramente mayor de P en el extracto de DB (bicarbonato-ditionito) del limo arenoso (Tabla 1) no ayuda a explicar la mayor capacidad de adsorción de PID de este tipo de sedimentos. Pant y Reddy (2001) sugirieron que la capacidad de adsorción de P en sedimentos lagunares (i.e. mezcla compleja de diferentes tipos de partículas) refleja el efecto colectivo de la capacidad de adsorción diferenciada de minerales pobremente cristalinos y amorfos de Fe y Al, y de carbonatos de Ca y Mg.

Las isotermas de adsorción de las figuras 11 y 12 muestran el denominado “efecto de concentración de las partículas” (Honeyman *et al.*, 1988). Este efecto fue más evidente para arena fina, ya que los valores de K_{ads} fueron aproximadamente 10 veces mayores con 0.1 g L^{-1} que con 1 g L^{-1} (Figs. 11d,a). En este caso la adsorción por unidad de masa de sedimento se favoreció al disminuir la cantidad de sedimento presente, lo cual indica una posible competencia entre las partículas por el PID. En contraste, el limo arenoso presentó K_{ads} similares, lo que indica que no hubo diferencias claras en la capacidad de adsorción de P al variar la C_p (Fig. 12). Los mejores ajustes de la isoterma tipo Freundlich para el sedimento limo arenoso (Fig 14), se pueden explicar debido a que éste modelo considera que no hay límite en el número de sitios activos para la adsorción, y se ajusta mejor a partículas heterogéneas de sistemas naturales (Stumm, 1992).

Efecto de la adsorción extrapolado para toda la BSQ

La contribución de la adsorción a los flujos no-conservativos de P en escala de toda la bahía fue calculada a partir del valor de K_{ads} estimado para una concentración de partículas, C_p , de 0.01 g L^{-1} (Tabla 3). Con estos valores de K_{ads} y C_p , se calculó ΔP_d a partir de la relación $\Delta P_d = \Delta P_s * C_p$, donde ΔP_s se obtiene, a su vez, a partir de $\Delta P_s = K_{ads} * [P_d]_{fin}$. En este cálculo se utilizó un valor de $[P_d]_{fin}$ de $2 \text{ } \mu\text{M}$, ya que este representa una concentración promedio razonable de PID en la columna de agua a escala de toda la Bahía San Quintín (Camacho-Ibar *et al.*, 2003).

Tabla 3. Parámetros utilizados en el cálculo de la contribución de la adsorción a los flujos no-conservativos de P en Bahía San Quintín. Se compara el flujo no conservativo a escala de toda la laguna, asociado con el proceso de adsorción (ΔPID_{ads}) con el flujo no-conservativo total (ΔPID_{tot}) obtenido con el modelo de LOICZ para gusto de 1996 (Camacho-Ibar *et al.*, 1997)

<i>Tipo de sedimento</i>	K_{ads} (L g^{-1})	$[P_d]_{fin}$ (μM)	ΔP_s ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	ΔP_d (mmol m^{-3})	(ΔPID_{ads}) (10^3 mol d^{-1})	(ΔPID_{tot}) (10^3 mol d^{-1})	<i>aporte abiótico</i>
Arena fina	6.3	0.08	0.5	0.005	- 0.45	+ 7	~ 6 %
Limo arenoso	0.94	2.0	1.9	0.02	- 1.7	+ 7	~ 24 %

Para el limo arenoso, el valor utilizado de K_{ads} fue de 0.91 L g^{-1} , ya que para este tipo de sedimento la K_{ads} es aparentemente independiente del valor de C_p (Fig 15). En contraste, con la arena fina se observó un incremento en K_{ads} al disminuir C_p (Fig 15), obteniéndose por extrapolación un valor de K_{ads} de 6.3 L g^{-1} para una C_p de 0.01 g L^{-1} .

Cabe hacer notar que los cambios en K_{ads} para valores de C_p menores que 0.1 g L^{-1} con las arenas finas son drásticos (Fig. 15), y que pequeños cambios en el valor del exponente en la ecuación pueden resultar en cambios importantes en el valor extrapolado de K_{ads} . Por lo tanto, el valor de K_{ads} extrapolado para 0.01 g L^{-1} puede tener una alta incertidumbre en el caso de las arenas finas. Sin embargo, esta observación no afecta las conclusiones pues es necesario notar también que, si bien la K_{ads} incrementa al disminuir C_p , el valor de EPC_0 decrece al disminuir C_p debido a la saturación de los sitios activos de estas partículas.

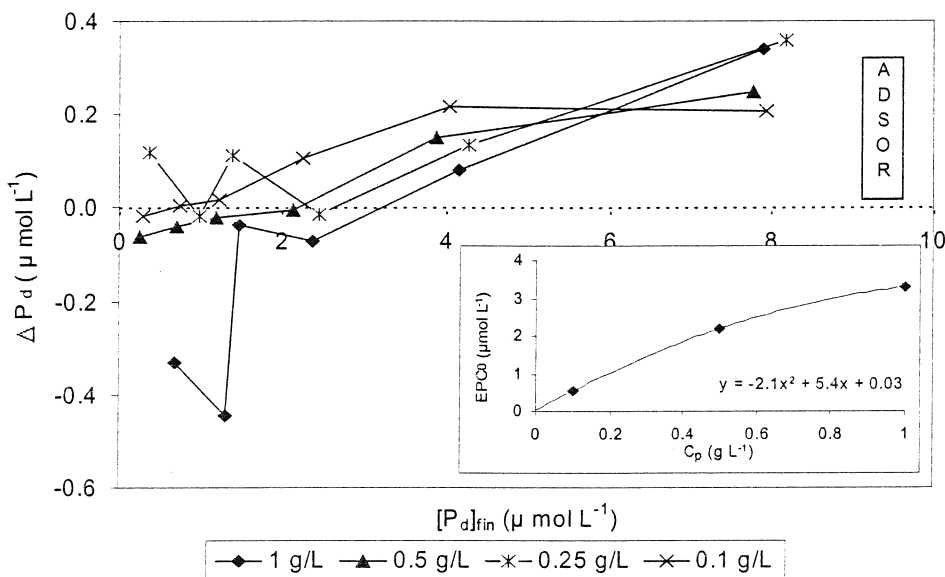


Figura 16. Isotherma de ΔP_d vs $[P_d]_{fin}$ a 10 h de resuspensión para arena fina. El recuadro muestra el comportamiento de EPC_0 con relación a C_p .

En la figura 16 se observa que el valor de EPC_0 para una C_p de 0.1 g L^{-1} es $\sim 0.6 \mu\text{M}$, mientras que el valor de EPC_0 extrapolado para una C_p de 0.01 g L^{-1} fue $\sim 0.08 \mu\text{M}$ (recuadro Fig. 16). Esta observación indica que con valores de PID de $\sim 0.1 \mu\text{M}$ las partículas de arena fina se saturan, por lo que

es poco probable que con concentraciones de PID $\sim 2 \mu\text{M}$, típicas de Bahía San Quintín, dichas partículas adsorban PID al resuspenderse. Debido a esto, el valor de $[\text{P}_d]_{\text{fin}}$ utilizado para calcular el efecto de la resuspensión de arena fina fue $0.08 \mu\text{M}$.

El valor calculado de ΔP_d para arena fina fue 0.005 mmol m^3 mientras que para limo arenoso fue 0.02 mmol m^3 (Tabla 3). En términos prácticos, esto significa que las partículas resuspendidas de limo arenoso en Bahía San Quintín pueden contribuir en mayor medida que las arenas finas a la adsorción de PID, y tendrían la capacidad de remover de la columna de agua ~ 0.02 milimoles de fosfato por cada metro cúbico. Siendo el volumen total de la bahía $\sim 90 \times 10^6 \text{ m}^3$, las partículas de limo arenoso tendrían la capacidad de remover ~ 1700 moles de PID por día; esto ocurriría si el evento de resuspensión se mantuviera a lo largo de toda la bahía durante ~ 10 h y con una C_p de 0.01 gL^{-1} . En cambio, las partículas resuspendidas de arena fina tendrían la capacidad de remover ~ 450 moles de PID por día bajo las mismas condiciones de C_p en resuspensión y tiempo.

Para el limo arenoso, la cantidad de PID potencialmente removida por adsorción representa $\sim 25\%$ del flujo no-conservativo de PID de $\sim +7,000 \text{ mol d}^{-1}$, calculado con el Modelo de LOICZ para datos de verano de 1996 (Camacho-Ibar *et al.*, 1997), mientras que para arena fina corresponde a $\sim 6\%$ de dicho flujo. El signo positivo en el flujo refleja una adición neta de P inorgánico a la columna de agua, e indica que la suma de todas las reacciones internas de adición de PID (i.e. remineralización por respiración y desadsorción) es mayor que la suma de las reacciones internas de remoción (i.e. fotosíntesis y adsorción).

Al excluir del flujo no-conservativo total durante el verano la remoción potencial de PID asociada con la adsorción a limo arenoso, se obtiene un flujo no-conservativo $\sim +8,700 \text{ mol d}^{-1}$ asociado “exclusivamente” con procesos biológicos; la eliminación del efecto de la adsorción sobre arena fina resulta en un flujo $\sim +7,450 \text{ mol d}^{-1}$. La implicación de estos cálculos es que, por efecto de la adsorción, los flujos

no-conservativos de PID utilizados hasta ahora como indicadores del metabolismo neto del ecosistema (Camacho-Ibar *et al.*, 2003), hubiesen conducido a una subestimación máxima de la magnitud de la heterotrofia neta de Bahía San Quintín para verano de ~ 20%.

Probablemente el efecto en los flujos no-conservativos de PID, de la adsorción hacia sedimentos superficiales que han sido resuspendidos durante primavera-verano, sea menor en condiciones naturales de la bahía que los estimados experimentalmente en el presente estudio. La magnitud de la adsorción estimada experimentalmente con este estudio, se calculó con referencia en el valor máximo de concentración de material particulado suspendido de ~ 14 mg L⁻¹ reportado para la bahía (García-Esquivel *et al.*, 2004), con el supuesto que la resuspensión dura 10 horas y se presenta en toda la columna de agua del sistema. Sin embargo, dicho valor máximo de seston se reportó específicamente para el extremo interno de Bahía Falsa y bajo condiciones de marea viva, y es poco probable que represente una condición que se pueda presentar simultáneamente a lo largo de toda la bahía. Esto es debido a que, durante las recolectas de muestras en campo se observó que, si bien en los extremos internos de la bahía se presentan sedimentos predominantemente lodosos, donde la resuspensión puede causar “alta” turbidez, en la mayoría de la superficie de la laguna se observaron sedimentos aparentemente mas arenosos (i.e. arenas finas). Recientemente, Daesslé-Heuser (com. pers., 2006) observaron que mas del 50% de los sedimentos de la bahía pueden clasificarse como arenas y arenas limosas, y que aún en la mayoría de los sedimentos lodosos, las arcillas se encuentran en muy baja proporción (<10%).

El efecto limitado de la adsorción sobre las concentraciones de PID en la columna de agua de Bahía San Quintín también se puede inferir de los datos reportados por Hernández-Ayón *et al.* (2004). En las series de tiempo de nutrientes en Bahía Falsa reportadas por dichos autores, se observan concentraciones máximas de amonio cuando se presenta la velocidad máxima de las corrientes durante el reflujó. Esto sugiere que este nutriente,

que es principalmente regenerado y acumulado en los sedimentos, es “inyectado” hacia la columna de agua por efecto de la resuspensión de sedimentos durante lapsos breves del flujo y reflujo mareal. En contraste, las series de tiempo de Hernández-Ayón *et al.* (2004) no muestran una relación clara de las concentraciones de PID con la altura (y por lo tanto la velocidad) de la marea, o en todo caso un ligero incremento. Esta observación indica que en todo caso, la resuspensión causa una ligera “inyección” de PID desde las aguas intersticiales, mas que una adición por desadsorción, y por lo tanto, la remoción de PID por adsorción a partículas resuspendidas (i.e. el proceso dominante observado experimentalmente) no se manifiesta de manera significativa como control de las concentraciones de PID en la columna de agua de Bahía San Quintín. Además, en contraste con los estuarios, Bahía San Quintín es una laguna costera hipersalina donde los gradientes en las propiedades fisicoquímicas del agua no favorecen los flujos no-conservativos abióticos del P en la columna de agua.

En un estuario típico donde se mezcla agua dulce con agua de mar, se presentan intensos gradientes en variables fisicoquímicas como el pH, el Eh y la salinidad, los cuales inducen la adsorción o la desadsorción de PID (Benitez-Nelson, 2000). Por ejemplo, la desadsorción del P se favorece por el incremento del pH porque induce un aumento en la repulsión electrostática debido a los cambios en la especiación del P de H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} y cambios en la carga de los oxihidróxidos de Fe (Zwolsman, 1994). En contraste, la mezcla por mareas, la carencia de aportes de un río, y la permanente oxigenación de la columna de agua (y los sedimentos superficiales) en Bahía San Quintín minimizan los gradientes horizontales y verticales de pH, Eh y salinidad, limitando su contribución como variables importantes en los procesos de adsorción-desadsorción.

3.7. CONCLUSION

La adsorción es el proceso dominante cuando los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín son sujetos a resuspensión. Es poco probable que bajo condiciones naturales, durante los eventos de resuspensión, las partículas sedimentarias aporten fósforo inorgánico a la columna de agua de esta laguna costera vía la desadsorción. Este proceso solo se observó en los experimentos con alta concentración de arena fina (1 g L^{-1}) que es poco probable que ocurra en condiciones naturales.

Al resuspenderse los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín, el equilibrio del proceso de adsorción de P (EPC_0) ocurre entre las 3 y las 10 horas. El limo arenoso adsorbe PID inmediatamente después de iniciada la resuspensión y muestra una capacidad de adsorción ~ 5 veces mayor que la arena fina. Además de la mayor area superficial, esta mayor capacidad de adsorción se debe probablemente a la presencia de agregados arcillosos y la mayor concentración de oxihidróxidos amorfos de Fe y Mn en el sedimento limo arenoso.

Los flujos no-conservativos de PID en Bahía San Quintín, calculados mediante el modelo de LOICZ son positivos, lo que indica que los procesos de adición de P hacia la columna de agua son mas intensos que los procesos de remoción. Los datos de los experimentos de este estudio, extrapolados para toda la bahía, indican que la contribución abiótica, vía la adsorción, a los flujos no-conservativos de PID en Bahía San Quintín es pequeña. Esta observación, a su vez, indica que la magnitud de los flujos no-conservativos de PID en Bahía San Quintín está determinada principalmente por procesos biológicos, por lo que la magnitud de la heterotrofia neta estimada mediante el modelo de LOICZ (a partir de los flujos no-conservativos de PID), para la época de verano, pudiera ser subestimada en un máximo de 20% por la remoción potencial de PID causada por la resuspensión de sedimentos tipo limo arenoso.

3.8. REFERENCIAS

- Alvarez-Borrego, S y A. Chee-Barragán (1976). Distribución superficial de fosfatos y silicatos en bahía San Quintín, B.C. *Ciencias Marinas*, 3(1): 51-61.
- Barrow, N.J. (1983). A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.*, 34: 733-750.
- Benitez-Nelson, C.R. (2000). The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Science Rev.*, 51: 109-135.
- Berner, R y J. Rao (1994). Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(10): 2333-2339.
- Camacho-Ibar, V.F., J.D. Carriquiry y S.V. Smith (1997). Bahía San Quintín, Baja California (a teaching example). Comparison of carbon, nitrogen and phosphorus fluxes in Mexican coastal lagoons. *LOICZ Reports and Studies No.10*, pp 9-15.
- Camacho-Ibar, V.F., J.D. Carriquiry y S.V. Smith (1999). Bahía San Quintín, Baja California: N/P budgets within compartments in a coastal lagoon in: *Mexican and Central American Coastal lagoon Systems: Carbon, Nitrogen and Phosphorous Fluxes. LOICZ Reports and Studies No. 13*, pp 65-78.
- Camacho-Ibar, V.F., J.D. Carriquiry y S.V. Smith (2003). Non-conservative P and N fluxes and net ecosystem production in San Quintín Bay, Mexico. *Estuaries* 26(5):1220-1237.
- Carignan, R. y P. Vaithyanathan (1999). Phosphorus availability in the Paraná floodplain lakes (Argentina): influence of pH and phosphate buffering by fluvial sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 44(6): 1540-1548.
- Coelho, J.P., M.R. Flindt, H.S. Jensen, A.I. Lillebø y M.A. Pardal (2004). Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 61(4): 583-590.
- Compton, J., D. Mallison, C.R. Glenn, G. Filipelli, K. Föllmi, G. Shields y Y. Zanin (2000). Variations in the global phosphorus cycle. *Marine Authigenesis: From Global to Microbial. SEPM Special Publication*, 66: 21-33.
- Chambers, R.M., J.W. Fourqrean, J.T. Hollibaugh y S.M. Vink (1995). Importance of terrestrially-derived, particulate phosphorus to phosphorus dynamics in a West coast estuary. *Estuaries*, 18(3): 518-526.
- Chameides, W.L. y E.M. Perdue (1997). The Earth system. En: *Biogeochemical cycles. Capítulo 3*, pp 41-75. Oxford University Press.
- Dannen-Louwerse, H., Lijklema, L. y Coenraats, M. (1993). Iron content of sediment and phosphate adsorption properties. *Hydrobiologia*, 253: 311-317.
- Delaney, M.L. (1998). Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 12: 563-572.
- Di Toro, P.M., Mahony, J.D., Kirchgraber, P.R., O'Byrne, A.L., Pasquale, L.R. y Piccirilli, D.C. (1986). Effects of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 20:55-61.
- Edzwald, J.K., D.C. Toensing y M. C. Leung (1976). Phosphate adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 10(5): 485-490.
- Filippelli, G.M., 1997. Controls on phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments. *Mar. Geol.*, 139: 231-240.
- Fox, L.E., S. Sager y F. Wofsy (1986). The chemical control of soluble phosphorus in the Amazon estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50:783-194.

- Frankowski, L., J. Bolalek y A. Szostek. (2002). Phosphorus in bottom sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic-Poland). *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 54: 1027-1038.
- Froelich, P.N. (1988). Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers: a primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 649-668.
- Froelich, P.N., M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath y T. DeVries (1982). The marine phosphorus cycle. *Am. J. Sci.*, 282: 474-511.
- García-Esquivel, M.A. González-Gómez, F. Ley-Lou y A. Mejía-Trejo (2004). Potencial ostrícola del brazo oeste de Bahía San Quintín: Biomasa actual y estimación preliminar de la capacidad de carga. *Ciencias Marinas*, 30(IA):61-74.
- Golterman, H., J. Paing, L. Serrano y E. Gomez (1998). Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments. *Hydrobiologia*, 364: 99-104.
- Gordon, D.C., P.R. Boudreau, K.H. Mann, J.E. Ong, W. Silvert, S.V. Smith, G. Wattayakorn, F. Wulff y T. Yanagi (1996). LOICZ (Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone) biogeochemical modelling guidelines. LOICZ Reports and Studies No. 5, pp. 1-96.
- Gorsline, D.S. y R.A. Stewart (1962). Benthic marine exploration of Bahia de San Quintin, Baja California, 1960-61. *Marine and Quaternary geology. Pacific Naturalist*, 3(8): 281-319.
- Hallberg, R.O. 1992. Sediments: Their interaction with biogeochemical cycles through formation and diagenesis. En: *Global Biogeochemical Cycles*. (S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians y G.V. Wolfe, eds.) Capítulo 8, pp 155-174. *International Geophysics Series Vol. 50*. Academic Press.
- Hernández-Ayón, J.M., S. Galindo-Bect, V. Camacho-Ibar, Z. García-Esquivel, M.A. González-Gómez y F. Ley-Lou. (2004). Dinámica de los nutrientes en el brazo oeste de Bahía San Quintín, Baja California, México, durante y después de El Niño 1997/98. *Ciencias Marinas*, 30(IA): 119-132.
- Herut, B., T. Zohary, R.D. Robarts y N. Kress (1999). Adsorption of dissolved phosphate onto loess particles in surface and deep Eastern Mediterranean water. *Mar. Chem.*, 64: 253-265.
- Honeyman B.D., L.S. Balistrieri y J.W. Murray (1988). Oceanic trace metal scavenging: the importance of particle concentration. *Deep-Sea Res.*, 35(2): 227-246.
- Hupfer, M., R. Gächter y R. Giovanoli (1995). Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquatic Sciences*, 57(4): 305-324.
- Ibarra-Obando, S.E. y R. Huerta-Tamayo (1987). Blade production of *Zostera marina* L. during the summer-autumn period on the Pacific coast of Mexico. *Aquatic Botany*, 28: 301-315.
- Ibarra-Obando, S.E., C.F. Boudouresque y M. Roux. (1997). Leaf dynamics and production of a *Zostera marina* bed near its southern distribution limit. *Aquatic Botany*, 58(2): 99-112.
- Ibarra-Obando, S., S.V. Smith, M. Poumian-Tapia, V. Camacho-Ibar, J.D. Carriquiry y M. Montes-Hugo (2004) Benthic metabolism in San Quintin Bay, Baja California, Mexico. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 283: 99-112.

- Juárez-Aguilar L. (1996). Estudio geoquímico, geocronológico y geológico del campo volcánico de San Quintín, Baja California, México. Tesis de maestría. CICESE, México. Pp: 147.
- Karl, D.M. y K. Yanagi (1997). Partial characterization of the dissolved organic phosphorus pool in the oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 42: 1398-1405.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, Inc., 560 pp.
- Lara-Lara, J.R., S. Alvarez-Borrego y L.F. Small (1980). Variability and tidal exchange of ecological properties in a coastal lagoon. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 2: 613-617.
- Lebo, M.E. y J.H. Sharp (1992). Modelling Phosphorus cycling in a well mixed coastal plain estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, Vol. 35: 235-252.
- McKinley J.P. y E.A. Jenne, (1991). Experimental investigation and review of the "solids concentration" effect in adsorption studies. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25(12): 2082-2087.
- McManus J., W.M. Berelson, K.H. Coale, K.S. Johnson y T.E. Kilgore (1997). Phosphorus regeneration in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(14): 2891-2907.
- Millán-Nuñez, R., S. Alvarez-Borrego y D. Nelson, 1982. Effects of physical phenomena on the distribution of nutrients and phytoplankton productivity in a coastal lagoon. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 15: 317-335.
- Morin, J. y J.W. Morse (1999). Ammonium release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary. *Mar. Chem.*, 65: 97-110.
- Mortimer, D.H. (1971). Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes -speculations on probable regulatory mechanisms. *Limnol. Oceanogr.* 16: 387-404.
- Nyffeler U.P., P.H. Santschi y Y.H. Li (1986). The relevance of scavenging kinetics to modeling of sediment-water interactions in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 31(2): 277-292.
- Ortiz-Hernández, M. C., V.F. Camacho-Ibar, J.D. Carriquiry, S.E. Ibarra-Obando y L.W. Daesslé (2004) Contribución de la resuspensión de sedimentos a los flujos no conservativos de fósforo inorgánico disuelto en Bahía San Quintín, Baja California: Una estimación experimental. *Ciencias Marinas*, 30 (1A): 75-88.
- Paludan, C. y J.T. Morris (1999). Distribution and speciation of phosphorus along a salinity gradient in intertidal marsh sediments. *Biogeochemistry*, 45: 197-221.
- Pant, H.K y K.R. Reddy (2001). Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions. *J. Environ. Qual.*, 30: 1474-1480.
- Pomeroy, L.R., E.E. Smith y C.M. Grant (1965). The exchange of phosphate between estuarine water and sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 10(2): 167-172.
- Pratska, K., R. Sanders y T. Jickells (1998). Has the role of estuaries as sources or sinks of dissolved inorganic phosphorus changed over time? Results of a K_d study. *Mar. Poll. Bull.*, 36(9): 718-728.
- Rothwell, R.G. (1989). *Minerals and Mineraloids in Marine Sediments. An optical identification guide*. Elsevier Applied Science, USA., 279 pp.
- Shenau, S.J. y G.J. De Lange (2001). Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea. *Mar. Chem.*, 75: 201-217.
- Schlesinger, W.H. (1997). Biogeochemical cycling on land. En: *Biogeochemistry. An analysis of global change*. Capítulo 6, pp173-234. Academic Press. 2da. Edición.

- Sei, J., J.C. Jumas, J. Oliver-Fourcade, H. Quiquampoix y S. Staunton (2002). Role of iron oxides in the phosphate adsorption properties of kaolinites from the Ivory Coast. *Clays Clay Min.* 50(2): 217-222.
- Sharp, J.H., C.H. Culberson y T.M. Church (1982). Chemistry of the Delaware estuary. General considerations. *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 26: 1015-1028.
- Slomp, C.P., J.F.P. Malschaert y W. Van Raaphorst (1998). The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 43(5): 832-846.
- Sposito, G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford University Press, USA. Pp.: 277.
- Strickland, J.D.H. y T.R. Parsons (1972). *A manual of sea water analysis*. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa. 2nd.ed, 310 pp.
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water interface in natural systems*. John Wiley y Sons, Inc. USA., 428 pp.
- Sundby, B., Ch. Gobeil, N. Silverberg y A. Mucci (1992). The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 37(6): 1129-1145.
- Thompson, M., y J.N. Walsh (1989). *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry* (2nd ed.): Glasgow (Blackie).
- Webster, I.T., P.W. Ford y G. Hancock (2001). Phosphorus dynamic in Australian lowland rivers. *Mar. Freshwater Res.*, 52: 127-137.
- Zertuche-González, J. A. y S. Alvarez-Borrego (1978). Series de tiempo de variables fisicoquímicas en las bocas de dos antiestuarios de Baja California. *Ciencias Marinas*, 5: 91-103.
- Zwolsman, J. (1994). Seasonal variability and biogeochemistry of phosphorus in the Scheldt Estuary, south-west Netherlands. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 39: 227-248.

4. CAPÍTULO II

4.1. Hipótesis

La Bahía San Quintín es un sistema costero hipersalino prácticamente sin aporte de ríos, por lo que la principal fuente externa de nutrientes proviene de los flujos de material orgánico particulado desde el océano. En ecosistemas costeros someros una mayor parte de la producción orgánica primaria alcanza el fondo y el reciclamiento de los nutrientes ocurre principalmente en los sedimentos. La importancia del reciclamiento de los nutrientes en los sedimentos de Bahía San Quintín ha sido documentada, ya que donde cerca del 70% de la respiración total del ecosistema ocurre en el bentos (Ibarra-Obando *et al.*, 2004). Además, la aparente variación estacional en los flujos no conservativos de PID reportados por Camacho-Ibar *et al.* (2003) y la tendencia hacia flujos bentónicos relativamente bajos en invierno y relativamente altos en verano reportados por Ibarra-Obando *et al.* (2004), permiten plantear la siguiente hipótesis de trabajo:

Los sedimentos superficiales de BSQ actúan como almacén temporal de P de origen orgánico y muestran variaciones estacionales en su concentración.

4.2. Objetivo particular

Cuantificar el P asociado a diferentes fracciones sedimentarias y determinar si existen variaciones estacionales que indiquen que el sedimento superficial actúa como un almacén temporal del P.

4.3. Marco de referencia

En las márgenes continentales, los ecosistemas someros como las lagunas costeras se caracterizan por ser zonas con una alta producción orgánica primaria. Suelen ser sitios cuyas condiciones favorecen el crecimiento de diversos productores primarios que incluyen no solo comunidades del fitoplancton como diatomeas o dinoflagelados sino también vegetación bentónica como los pastos marinos, las macroalgas y el microfitobentos (McLusky y Elliot, 2004). La distribución espacial de la

vegetación acuática sumergida puede estar controlada por diversos factores abióticos como la luz y factores que modifican su disponibilidad (i. e. profundidad, sólidos suspendidos, fitoplancton, epifitas); también la hidrodinámica (i.e. oleaje, velocidad de las corrientes, mareas), factores geológicos (tamaño de grano, contenido de materia orgánica) y geoquímicos (i.e. contenido de sulfuros) son parámetros que pueden modificar su distribución (Duarte, 1991; Koch, 2001; Fourqurean *et al.*, 2003, Charpentier *et al.*, 2005). En algunos casos la vegetación puede ocupar la zona intermareal, desarrollarse en zonas rocosas o directamente sobre la superficie de planicies lodosas (Olsen y Sand-Jensen, 1994; Duarte, 1995; Alongi, 1998; Valiela *et al.*, 2001). La presencia de macrovegetación como los pastos marinos permite, a su vez, el desarrollo de comunidades faunísticas diversas ya que las praderas representan no solo fuentes de alimento para organismos herbívoros, sino también sirven como hábitat que provee refugio para diferentes especies de peces, crustáceos, etc. (Wetzel y Neckles, 1986; Porting *et al.*, 1994; Philippart, 1995; Nelson, 1997; Percival y Evans, 1997).

El potencial productivo y la dinámica estacional de la producción primaria en estos ecosistemas someros dependen, entre otros factores, de la disponibilidad de los nutrientes esenciales para el desarrollo de los productores primarios. Mientras que en los sistemas estuarinos los aportes de los ríos constituyen con frecuencia la fuente externa mas importante de nutrientes, en lagunas costeras hipersalinas como la Bahía San Quintín los aportes continentales suelen ser limitados y los flujos desde el océano representan el abasto principal de nutrientes externos. De manera análoga con el mar abierto, la “producción nueva” (producción primaria sustentada por los aportes externos de nutrientes; Dudgale y Goering, 1967) en las lagunas costeras y estuarios está determinada, entre otros factores, por la magnitud de los flujos de nutrientes desde fuentes externas. Si los aportes externos son relativamente limitados y el tiempo de residencia relativamente alto, entonces la producción primaria del sitio estará principalmente sustentada por los nutrientes reciclados dentro del sistema.

En contraste con los sistemas oceánicos donde la mayoría del reciclamiento de la materia orgánica tiene lugar en la columna de agua (Anderson y Sarmiento, 1994; Millero, 1996), conforme disminuye la profundidad de los ecosistemas costeros el reciclamiento de los nutrientes en los sedimentos se torna cada vez más importante ya que una fracción mayor de la producción orgánica primaria alcanza el fondo. En las lagunas costeras y estuarios donde la luz con frecuencia penetra hasta el fondo, permitiendo el desarrollo de vegetación bentónica, los sedimentos pueden constituir el compartimiento más importante para el reciclamiento de los nutrientes (McLusky y Elliot, 2004). Tal es el caso de Bahía San Quintín que, como se ha mencionado ~70% de la respiración total del ecosistema ocurre en el bentos (Ibarra-Obando *et al.*, 2004), constituyendo así la fuente más importante de nutrientes reciclados hacia la columna de agua.

Con base en lo anterior, resulta claro que el conocimiento del metabolismo de los ecosistemas costeros someros requiere entender la dinámica de los nutrientes tanto en la columna de agua como en los sedimentos. En el caso específico del P, Camacho-Ibar *et al.* (2003) reportaron que Bahía San Quintín es una fuente neta de PID hacia el mar adyacente. El enriquecimiento del PID en la columna de agua hacia el interior de esta laguna costera ha sido documentado (Alvarez-Borrego y Chee Barragán, 1976; Lara-Lara *et al.*, 1980; Camacho-Ibar *et al.*, 2003) e indica que ocurre un reciclamiento interno del P que debe ser balanceado por aportes externos de materia orgánica, muy probablemente por material fitoplanctónico particulado acarreado desde el mar adyacente (Aveytua Alcázar, 2002; Camacho-Ibar *et al.*, 2003; Ibarra-Obando *et al.*, 2004). Recientemente, Ibarra-Obando *et al.* (2004) reportaron flujos bentónicos de nutrientes en esta laguna costera, estimados mediante incubaciones con cámaras bentónicas, con un valor promedio para toda la laguna de $+ 0.114 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para el PID que es muy parecido al valor promedio anual de $+ 0.128 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para los flujos no conservativos (i.e. aportes internos) del PID calculados por Camacho-Ibar *et al.* (2003). Esta similitud, así como la

cercanía en los valores calculados para agosto y febrero en ambos estudios permite confirmar que en esta laguna costera los procesos bentónicos juegan un papel muy importante en el reciclamiento y aporte de PID hacia la columna de agua y, por consecuencia, en el control de la producción primaria del sistema.

Aunque la transferencia del P desde la columna de agua hacia los sedimentos ocurre principalmente en forma orgánica, el P orgánico representa menos del 25% del P total que es finalmente enterrado en los sedimentos marinos (Ruttenberg y Berner, 1993). El desbalance entre la importancia del P orgánico como una fuente de P a los sedimentos y las fases inorgánicas como un sumidero, refleja la transferencia diagenética del P orgánico hacia las fases inorgánicas (Fillipelli, 1997; Bizsel y Bizsel, 2001; Faul *et al.*, 2005).

La aparente variación estacional en los flujos no conservativos de PID reportados por Camacho-Ibar *et al.* (2003) y la tendencia hacia flujos bentónicos relativamente bajos en invierno y relativamente altos en verano reportados por Ibarra-Obando *et al.* (2004), permiten plantear la hipótesis de que los sedimentos superficiales en Bahía San Quintín representan un almacén temporal de P. Este almacenamiento temporal ha sido reportado para otros ecosistemas costeros como la Bahía de Seine (costa norte de Francia), donde se ha propuesto que durante la época de mayor producción primaria fitoplanctónica existe un flujo y acumulación de fósforo orgánico particulado en los sedimentos superficiales, que es remineralizado en periodos cortos de tal manera que tal acumulación no es evidente durante la época del año con menor producción primaria (Andrieux y Aminot, 1997).

Probar la hipótesis sobre la estacionalidad en el almacenamiento del P en sedimentos superficiales no es un reto trivial ya que la dinámica biogeoquímica del P sedimentario es compleja y requiere de la aplicación de técnicas de extracción secuencial relativamente laboriosas. El desarrollo de métodos de extracción secuencial del P sedimentario ha permitido determinar que, una vez sedimentado, el P orgánico puede redistribuirse en

diferentes compartimientos o “fases sedimentarias”. Diversos métodos han sido utilizados para determinar la biodisponibilidad/movilidad del P en sedimentos, tales como bioensayos con algas, resinas de intercambio con aniones, electrodiálisis, intercambio isotópico y fraccionamiento químico. De estos métodos, el fraccionamiento químico involucra procedimientos de extracción secuencial basados en la diferencia de reactividad de las fases sólidas a diferentes soluciones extractantes. El principal problema en el uso de extracciones secuenciales es la limitación en la selectividad de los reactivos extractantes, por lo cual las fracciones obtenidas son definidas operacionalmente y los datos obtenidos dependerán de las condiciones experimentales (López, 2004).

El primer método de fraccionamiento de P en suelos utilizando extractantes químicos fue propuesto por Chang y Jackson en 1957. Este procedimiento fue modificado por Williams *et al.* (1976) y a su vez ha sido modificado por Hieltjes y Leijklema (1980), Psenner *et al.* (1984) y Ruttenberg (1992) entre otros. En la actualidad, el método SEDEX propuesto por Ruttenberg (1992) es el procedimiento utilizado con más frecuencia en sedimentos marinos y costeros (Filipelli y Delaney, 1996; Louchouran *et al.*, 1997; Vink *et al.*, 1997). Este método permite una buena separación entre las formas de P asociadas a la fluorapatita biogénica, autigénica y asociada a CaCO_3 (CFAP) y la apatita detrital de origen ígneo o metamórfico (FAP). Con este método se han estudiado las variaciones geoquímicas del P a lo largo de la columna sedimentaria, con particular énfasis en las fases inorgánicas. Sin embargo, para estudios de diagénesis temprana y remineralización de formas orgánicas del P, la principal limitación del método SEDEX es que no permite discriminar entre las formas orgánicas lábiles y las refractarias y, de hecho, algunas formas orgánicas lábiles no son recuperadas. Tal recuperación, así como la distinción entre P orgánico lábil y P orgánico refractario, son importantes debido a que las formas lábiles de PO pueden ser fuentes de PID, mientras

que las refractarias suelen ser un sumidero (Gächter y Mayer, 1993; Jensen *et al.*, 1995)

En el presente trabajo se aplicó la técnica de extracción secuencial propuesta por Psenner *et al.* (1984), modificada por Jensen y Thandrum (1993) y Hupfer *et al.* (1995). Esta técnica laboriosa es adecuada para el estudio de la posible variación estacional del P orgánico en sedimentos superficiales pues permite extraer y diferenciar el P orgánico lábil y refractario. El método consiste en la separación de las siguientes 5 fracciones operacionales: 1) P fácilmente disponible o intercambiable; 2) P sensible a cambios redox (asociado a oxi-hidróxidos de Fe y Mn); 3) P extraíble con NaOH (asociado a Al, minerales de Fe y ácidos húmicos; 4) P de apatita extraída con HCl (asociado a Ca); y 5) P residual o refractario extraída por digestión ácida total (materia orgánica refractaria).

En analogía con el método SEDEX, con este procedimiento se obtienen las formas de P reactivo soluble (PRS, esencialmente inorgánico) en las primeras cuatro fases y el P residual o refractario en el último paso. Sin embargo, en contraste con el método SEDEX, con el método aquí usado en cada uno de estos primeros cuatro pasos se recuperan también las formas de P no-reactivo (PNR) consideradas esencialmente como P orgánico. El P orgánico de las tres primeras etapas de la extracción está aparentemente conformado por especies lábiles de donde el P se moviliza hacia otras fases sedimentarias y/o al agua intersticial (Hupfer *et al.*, 1995).

Con los resultados de la extracción secuencial es posible cuantificar el P sedimentario “potencialmente” biodisponible a través de algún proceso diagenético (Paludan y Morris, 1999). En este trabajo, el P biodisponible es considerado como la suma del PRS y PNR contenido en las fracciones 1, 2 y 3, las cuales constituyen un reservorio que por su reactividad con los extractantes utilizados se infiere contienen el P que puede ser remineralizado o removilizado por algún medio (Pacini y Gächter, 1999). La fracción NH_4Cl es completamente intercambiable y, por lo tanto es una fase biodisponible en su totalidad; mientras que las otras fases están sujetas a

mecanismos que regulan su disponibilidad como la asociada a oxihidróxidos de Fe amorfo que es uno de los reservorios más importante en sedimentos superficiales (Jensen y Thamdrup, 1993; Rozan *et al.*, 2002). La remineralización microbiana del P orgánico reciente o su disolución a partir de la reducción de los complejos de Fe, dependerá de las condiciones locales de temperatura, concentración de oxígeno y su penetración en el sedimento, intensidad del viento, capacidad de adsorción-desadsorción de las partículas, etc. (Lucotte y d'Anglejan, 1983; Froelich, 1988; Lebo y Sharp, 1992; McManus *et al.*, 1997).

4.3. Materiales y métodos

Los sedimentos superficiales (~2 cm) fueron colectados en septiembre de 2000 (Sep 00) que corresponde al período de verano y en marzo de 2001 (Mar 01) que corresponde a finales de invierno. Dado que la ubicación geográfica en algunas de las estaciones no coincide, las estaciones de Sep 00 se identificaron con números cardinales (Fig 17a) y las de Mar 01 con letras (Fig 17b). Las muestras se colectaron con base en la subdivisión de la bahía en tres áreas utilizada por Camacho-Ibar *et al.* (2003), en estudio de balances de nutrientes en la columna de agua. El brazo del este es denominado BSQ y presenta una cobertura de pastos > 50% (Ward *et al.*, 2003) y tiempos de residencia del agua típicamente mayores que una semana (Camacho-Ibar *et al.*, 2003). La zona más cercana a la boca, denominada MoB, presenta una mayor influencia marina y tiempos de residencia del agua relativamente bajos (< 3 días) mientras que el brazo del oeste, denominado BaF (Bahía Falsa), es una zona caracterizada por la presencia de cultivos de ostión, tiempos de residencia intermedios (~ 4-6 días) y una menor cobertura de pastos que en las dos áreas anteriores (Camacho-Ibar *et al.*, 2003).

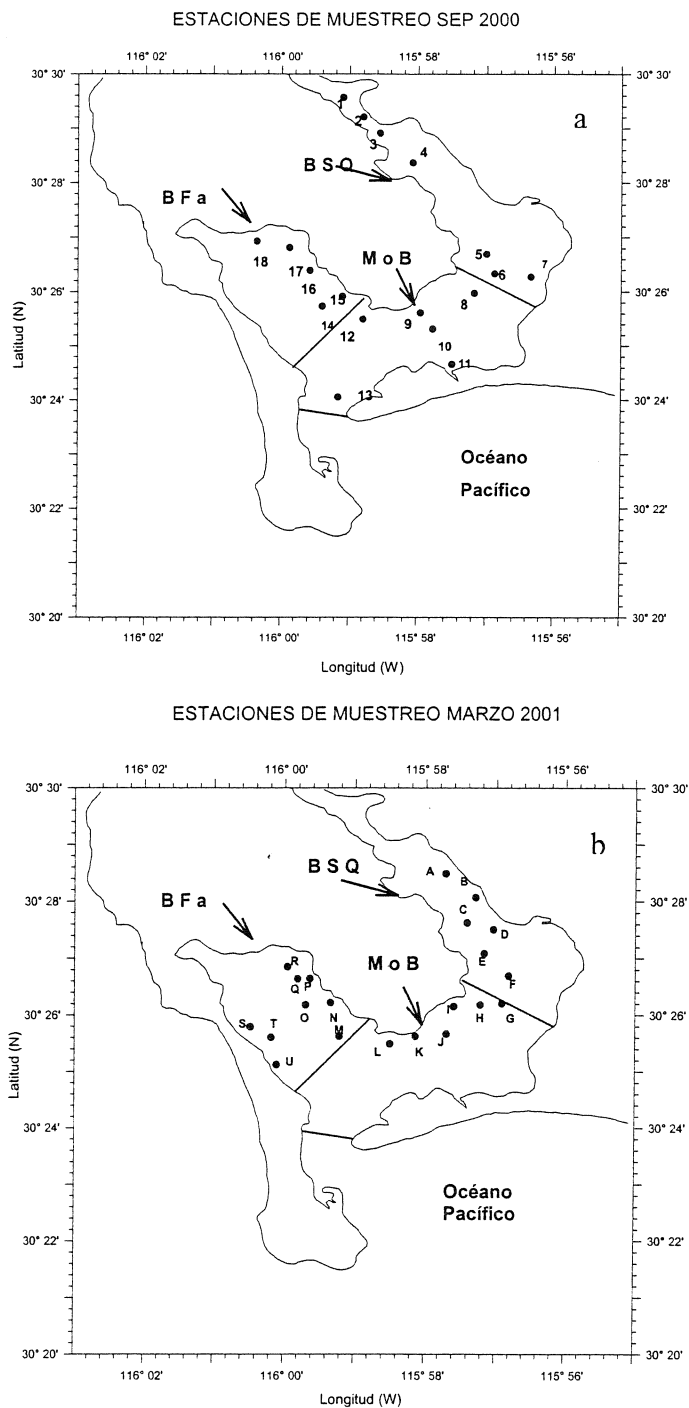


Figura 17 . Localización de los sitios de muestreo de sedimento superficial colectados en a) Septiembre de 2000 y b) Marzo de 2001.

Los sedimentos se congelaron para su preservación y traslado. Ya en el laboratorio se realizaron análisis de granulometría con un analizador de distribución de tamaño de grano Horiba LA-910. Se determinó el contenido de agua por diferencia de peso entre el sedimento húmedo y seco. La

densidad y la porosidad se determinaron por las siguientes las ecuaciones (Percival & Lindsay, 1997):

$$\text{Porosidad: } \Phi = 100/\rho_w \times (M_{ws} - M_{ds}) / V_{ws}$$

$$\Phi = \rho_{wb} \times \Theta_w$$

donde, Φ = porosidad (%), ρ_w = densidad del agua (1.0 g cm^{-3}), M_{ws} = masa del sedimento húmedo (g), M_{ds} = masa del sedimento seco (g), V_{ws} = volumen del sedimento húmedo (cm^3), ρ_{wb} = densidad total del sedimento (g cm^{-3}) y Θ_w = contenido de agua (%).

$$\text{Densidad: } \rho_{wb} = M_{ws} / V_{ws}$$

$$\text{Contenido de agua: } \Theta_w = M_w / M_{ws} \times 100 = M_{ws} - M_{ds} / M_{ws} \times 100$$

El volumen de la muestra de sedimento se determinó con una jeringa graduada con la punta cortada enterrandola en el sedimento homogeneizado. Un volumen conocido de la muestra se pesó y se seco a 105° C por 24 h; se enfrió en un desecador por 2 horas y se volvió a pesar.

4.3.1. Fraccionamiento del P sedimentario

Se aplicó el esquema de extracción secuencial de 5 pasos propuesto por Hupfer *et al.* (1995), obteniéndose las fracciones descritas en la Tabla 4.

Tabla 4. Secuencia del esquema de extracción secuencial de P y las especies esperadas en cada fracción. Según la adaptación de Hupfer *et al.* (1995) a la técnica propuesta por Psenner *et al.*, (1984).

EXTRACTANTE	Tiempo (horas)	Especies de P	Descripción de las formas de P
NH_4Cl (1 M)	3 + 1	¹ PRS/ ² PNR	P levemente adsorbido a superficies
DB (ditionito/bicarbonato) (0.11 M)	2 + 2	PRS PNR	P sensible al redox (asociado a P-oxi hidróxidos de Fe y Mn) P orgánico
NaOH (1M)	16 + 2	PRS PNR	P asociado a óxidos de Al y Fe P-microorg, Poli-P, PO detrital, húmico
HCl (0.5 M)	16 + 2	PRS PNR	P asociado a carbonatos y apatita P orgánico
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10 %)	2	Refractario orgánico y mineral (³ P-res)	

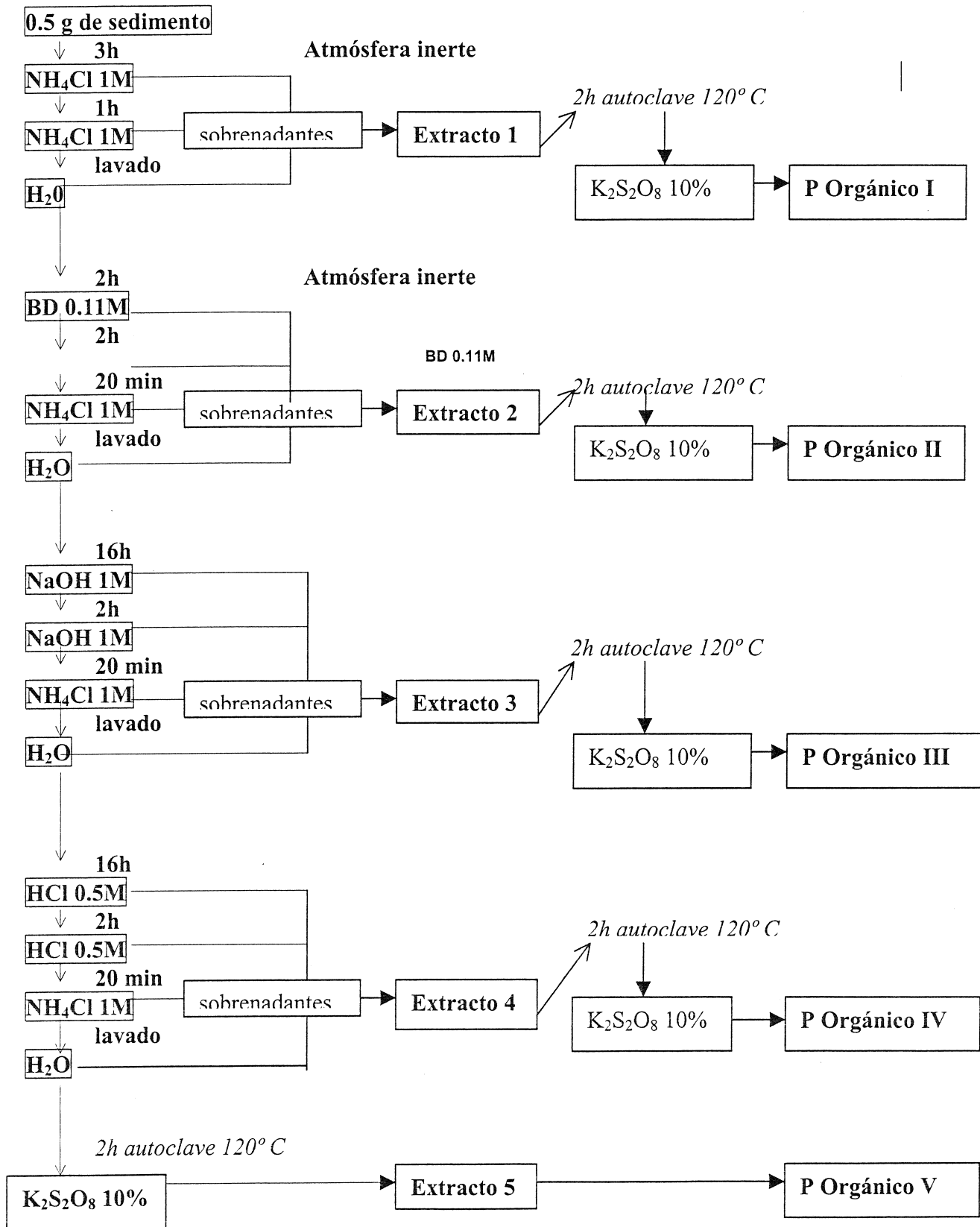
¹ PRS= Fósforo reactivo soluble

² PNR= Fósforo no-reactivo

³ P-res= Fósforo residual

Los análisis se realizaron por duplicado, en muestras de sedimento húmedo equivalente a 0.5 g de peso seco y 25 ml de solución extractante. Se usaron tubos de centrifuga de 50 ml y se mantuvieron en agitación constante. A continuación se muestran la secuencia y procedimiento utilizados, las extracciones de las fracciones I y II se realizaron bajo atmósfera inerte.

Esquema de extracción secuencial para fósforo orgánico



Todos los pasos de la extracción se efectuaron dos veces, limitando la segunda extracción a 1 ó 2 horas. Después de la aplicación de cada extractante el residuo se lavó durante 20 min con NH_4Cl (1 M) para prevenir una readsorción de P (Ruttenberg, 1992), y posteriormente un lavado por 20 min con H_2O para evitar una reacción química del extractante con el del paso anterior. Cada extractante y solución de lavado se separaron de los residuos por centrifugación a 5000 rpm durante 10 min, se decantaron, se filtraron (GF/F, 0.7 μm) y se preservaron a 4° C hasta su análisis.

De cada fracción fueron determinadas las formas de fósforo reactivo soluble (PRS) y fósforo soluble total (PT) mediante la técnica colorimétrica de Strickland y Parsons (1972) utilizando una celda de 10 cm. El PT se obtuvo después de la digestión de los extractos con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en autoclave a 120° C por 2 horas y el fósforo soluble no-reactivo (PNR) se determinó por la diferencia entre PT y PRS. Dado que se considera que la suma de PNR representa esencialmente a los compuestos orgánicos, a esta fracción también se denomina en el texto P orgánico total (POT) y se distinguen las formas orgánicas lábiles (PNR de NH_4Cl , DB y NaOH) y refractarias (PRN de HCl y residual del persulfato). El PRS también es denominado P inorgánico (PI).

Para confirmar la calidad de las extracciones y asegurar la confiabilidad de la técnica, en cada corrida se incluyeron blancos por duplicado y una muestra con réplica de sedimento marino certificado MAG-1 (USGS). Este sedimento contiene 0.16% \pm 0.021% de P_2O_5 y fue sometido al procedimiento y condiciones del esquema de extracción secuencial aplicado a las muestras.

Se procesaron un total de 18 muestras del material certificado incluyendo las analizadas inicialmente para estandarizar la técnica y las procesadas en paralelo con las muestras de sedimento de la bahía. El porcentaje de recuperación del P total obtenido en promedio fue > 80% (Tabla 5), lo cual se considera satisfactorio dada la complejidad del método y el número de extracciones independientes que fueron sumadas. La

precisión global de la extracción fue alrededor de 10%, variando entre 6% para la fase de NH₄Cl y 29% para la extracción con persulfato (Tabla 5).

Tabla 5. Valores promedio y recuperación de P sedimentario del material de referencia MAG-1 aplicando el método de extracción secuencial utilizado en este trabajo.

MAG-1 n = 18	NH ₄ Cl μmol P /g	DB μmol P /g	NaOH μmol P /g	HCl μmol P /g	K ₂ S ₂ O ₈ μmol P /g	TOTAL μmol P /g	Recuper %
Promedio	2.15	2.09	4.57	7.02	2.59	18.47	82.39
Desv. Std	± 0.13	± 0.24	± 0.30	± 1.03	± 0.77	± 1.63	± 7.24

En cuanto a los análisis de CT y CO se utilizó la cistina como material certificado de referencia para el control de los resultados. Se analizaron 7 muestras del material estándar para el CT y 7 para el CO, en ambos casos la desviación estándar relativa fue ±0.2% y una recuperación promedio del 100%.

4.4 Resultados

En la figura 17a se muestran las estaciones de muestreo para la temporada de septiembre de 2000 (Sep 00) donde se colectaron muestras en 18 sitios. En marzo de 2001 (Mar 01) fueron 21 las estaciones de muestreo (Fig 17b), aunque en este caso las estaciones en BSQ no incluyeron sitios del extremo norte.

4.4.1. Características sedimentarias y contenido de carbono orgánico

No se observó un patrón espacial muy claro en el tamaño de grano de los sedimentos superficiales recolectados aunque si existe una tendencia en dicha composición. En general, para Sep 00 se observa mayor contenido de lodos (limos + arcillas) en BSQ (58% en promedio), disminuyendo en BaF (40% en promedio) y en las estaciones mas cercanas a la boca los porcentajes fueron menores de 36% (Tabla 6). En el caso de Mar 01 el contenido de lodos presentó una distribución espacial aún mas heterogénea, aunque el promedio fue mayor en BSQ con 41% y en el resto de las estaciones fue ~ 32% (Tabla 6). Las estaciones P, Q y R, localizadas en la zona más interna de BaF, mostraron % de lodos similares que en BSQ.

En cuanto a contenido de C total (CT) y C orgánico (CO), se observaron las mayores concentraciones en las estaciones de BSQ para ambos períodos de muestreo (Fig 18). En Sep 00 (Fig 18a) el valor promedio de CT fue 1573 $\mu\text{mol/g}$ (1.89%) y de CO fue 1069 $\mu\text{mol/g}$ (1.28 %). En Mar 01 (Fig 18b) el CT fue de 1565 $\mu\text{mol/g}$ (1.88%) y de CO 1077 $\mu\text{mol/g}$ (1.29%). Para el resto de las estaciones (MoB + BaF) los valores promedio para Sep 00 fueron: CT \sim 418 $\mu\text{mol/g}$ (0.50%) y CO de 373 $\mu\text{mol/g}$ (0.47%), en este caso se excluyó la estación 18 ya que presentó un valor de CT de 3806 $\mu\text{mol/g}$ y CO de 2681 $\mu\text{mol/g}$. Para Mar 01 el valor promedio para MoB + BaF fue: CT de 440 $\mu\text{mol/g}$ (0.53%) y CO de 394 $\mu\text{mol/g}$ (0.47%).

Los valores más altos de CO en Sep 00 se observaron en las estaciones 1, 4 y 6 de BSQ que, junto con la 18 de BaF, promediaron 2.6% de CO; adicionalmente, estas estaciones coincidieron en presentar el mayor porcentaje de lodos (Tabla 6). Para Mar 01 las estaciones con los valores más altos de CO también estuvieron en BSQ (D y E), así como los mayores porcentajes de lodos con 57% y 68%, respectivamente (Tabla 6). Siguieron las estaciones I y J (MoB) con porcentaje de lodos \sim 50%; sin embargo las estaciones P, Q y R (BaF) que mostraron porcentajes relativamente elevados de lodos (\sim 55%), no coincidieron con valores tan altos de CO. La correlación entre el contenido de CO y el contenido de lodos en Sep 00 fue baja ($r^2 = 0.39$) sugiriendo que no existe un efecto de tamaño de grano en el contenido de CO durante este periodo. Sin embargo, durante Mar 01 se observó una relación clara entre el tamaño de grano y el CO, al presentarse un valor de $r^2 = 0.59$ incluyendo todos los datos y de $r^2 = 0.83$ excluyendo los dos valores mas altos de CO. Los resultados se presentarán sin normalizar ya que no hubo efecto por el tamaño de grano.

Tabla 6. Porcentajes de tamaño de grano y C orgánico (CO) en sedimentos superficiales. Sep 00 y Mar 01.

Septiembre de 2000

Sitios	Estación	% arena	% limo	% arcilla	% lodos	C T %	CO %
BSQ 1	1	37	57	5	63	3.82	2.88
BSQ 2	2	45	40	15	55	0.89	0.59
BSQ 3	3	41	49	10	59	1.70	0.34
BSQ 4	4	22	69	9	78	2.72	1.90
BSQ 5	5	73	23	4	27	0.46	0.30
BSQ 6	6	32	62	6	68	2.74	2.44
BSQ 7	7	46	46	8	54	0.89	0.54
MoB 1	8	50	44	5	50	0.72	0.64
MoB 2	9	82	16	2	18	0.33	0.24
MoB 3	10	38	50	12	62	0.60	0.49
MoB 4	11	80	17	2	19	0.22	0.21
MoB 5	12	52	44	4	48	0.73	0.70
MoB 6	13	65	31	4	35	0.51	0.40
BaF 1	14	77	21	2	23	0.26	0.32
BaF 2	15	74	21	5	26	0.32	0.30
BaF 3	16	55	40	6	45	0.99	0.83
BaF 4	17	57	36	7	43	0.35	0.35
BaF 5	18	43	53	4	57	4.57	3.22
Promedio		54	40	6	46	1.27	0.93

Marzo de 2001

Sitios	Estación	% arena	% limo	% arcilla	% lodos	C T %	CO %
BSQ A	A	77	21	3	24	0.27	0.32
BSQ B	B	86	13	2	14	0.30	0.25
BSQ C	C	38	57	5	62	1.22	1.18
BSQ D	D	43	52	4	57	4.09	2.81
BSQ E	E	32	63	5	68	5.03	2.84
BSQ F	F	76	21	3	24	0.37	0.36
MoB B	G	85	14	2	15	0.24	0.22
MoB A	H	76	21	3	23	0.39	0.31
MoB C	I	52	44	4	48	1.14	1.04
MoB D	J	51	45	4	49	1.24	1.07
MoB E	K	70	26	3	29	0.44	0.33
MoB F	L	80	18	2	20	0.28	0.24
BaF A	M	89	10	1	11	0.17	0.16
BaF B	N	87	12	1	13	0.18	0.17
BaF C	O	63	33	4	37	0.54	0.46
BaF D	P	47	49	4	53	0.89	0.85
BaF E	Q	44	52	4	56	0.76	0.64
BaF F	R	42	54	4	58	0.68	0.69
BaF G	S	76	22	2	24	0.28	0.26
BaF H	T	66	32	2	34	0.55	0.55
BaF I	U	90	9	1	10	0.13	0.11
Promedio		65	32	3	35	0.97	0.73

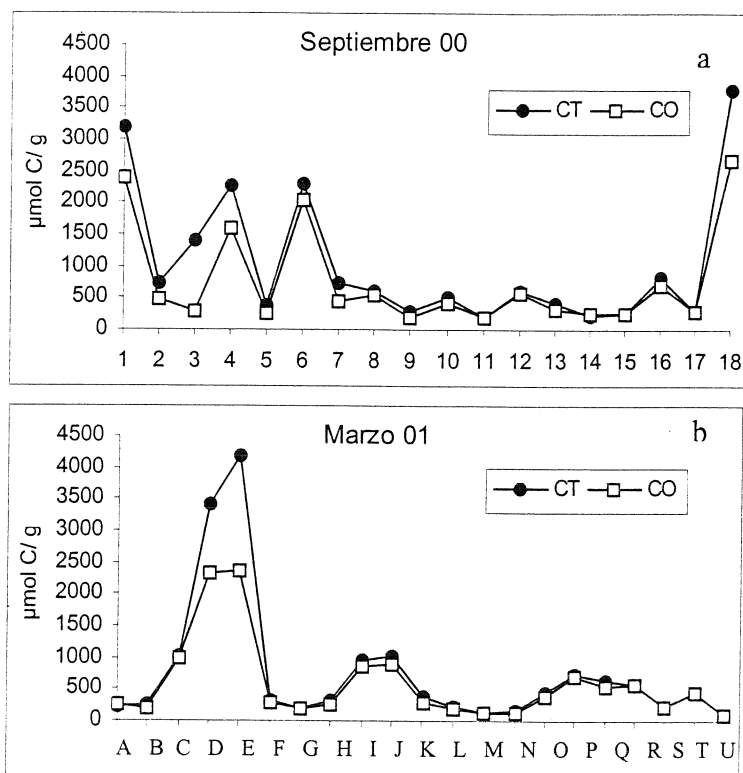


Fig 18. Contenido de C total (CT) y C orgánico (CO) en sedimentos superficiales colectados en a) Septiembre de 2000 y b) Marzo de 2001.

4.4.2. Contenido de P sedimentario. Extracción secuencial

Las concentraciones de P total (PT), PI y POT se muestran en la figura 21 y la tabla 7. En general, se observa que los valores de PT son mayores en Mar 01 y se incrementan al interior de BSQ. Con algunas excepciones, las concentraciones de PT son mas bajas y menos variables hacia MoB y BaF en los dos períodos de muestreo. En Sep 00 (Fig 19a) el valor promedio de PT para BSQ fue 19.0 µmol/g, mientras que las muestras de MoB y BaF se mantuvieron en un promedio de 14.1 µmol/g, excluyendo a la estación 18 que presentó la concentración máxima para este muestreo de 30.8 µmol/g. En Mar 01 (Fig 19b), el valor promedio de PT para BSQ fue 36.2 µmol/g; mientras que para el resto de las estaciones fue 14.2 µmol/g, exceptuando la estación H (MoB) con 41.9 µmol /g. Los valores máximos de PT en Sep 00 correspondieron a las estaciones 18 (BaF) y 6 (BSQ) con 30.8 µmol /g y 28.5 µmol /g, respectivamente y para Mar 01 los máximos fueron para las estaciones D y E con 53.7 µmol/g y 52.1 µmol/g, (Tabla 7).

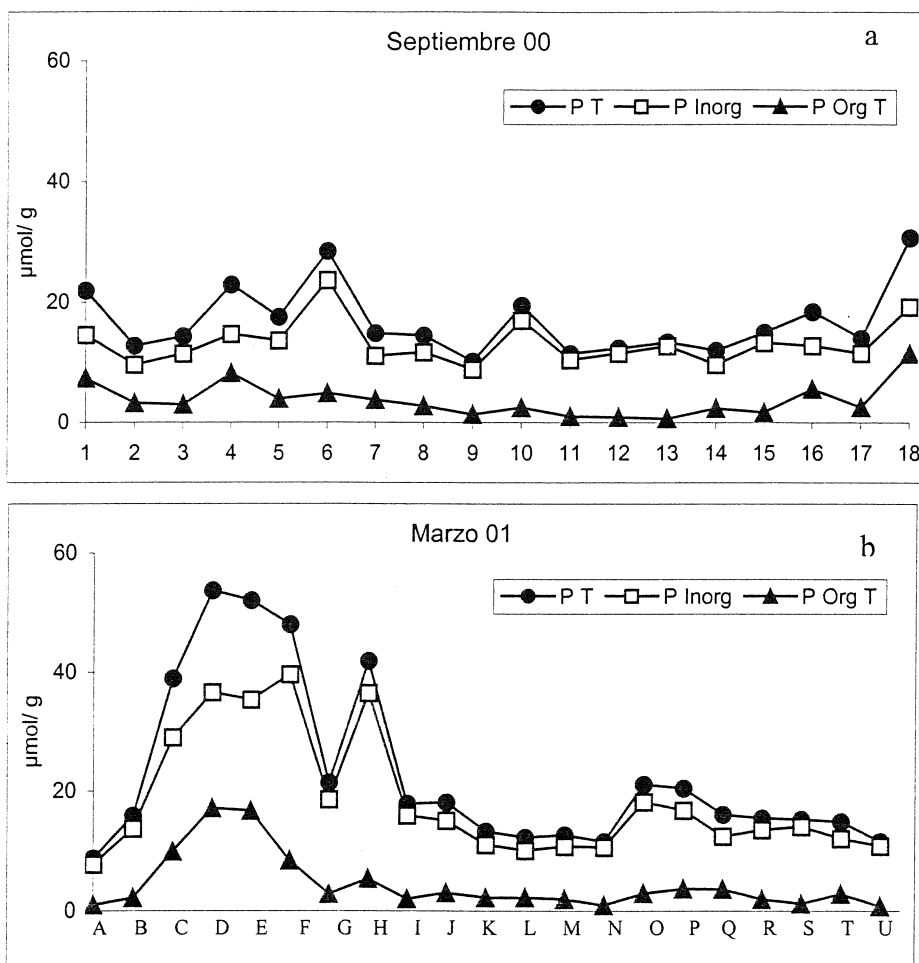


Figura 19. Distribución de las concentraciones de P total (PT), P inorgánico (PI) y P orgánico total (POT) de los sedimentos superficiales colectados en a) Septiembre de 2000 y en b) Marzo de 2001.

El PT en el sedimento superficial para ambos períodos estuvo constituido en su mayoría por PI con ~75% o más (Tabla 7). Los porcentajes promedio más bajos de PI se presentaron en BSQ con 74% (Sep 00) y 78% (Mar 01), correspondientes a 14.1 μmol/g y 27.0 μmol/g, respectivamente; el PI promedio en las estaciones MoB + BaF fue de 83% en Sep 00 (12.6 μmol/g) y 86% para Mar 01 (15.1 μmol/g).

En cuanto al POT, su proporción promedio respecto al PT para Sep 00 (Fig 19a) fue 26% (4.88 μmol/g) en BSQ, y para el resto de las estaciones fue de 17% (2.97 μmol/g). El valor más alto de POT en esta temporada correspondió a la estación 18 (BaF) con 37% (11.47 μmol/g) seguida de las estaciones 1 y 4 (BSQ) con 33% (7.34 μmol/g) y 36% (8.21 μmol/g),

respectivamente (Tabla 7); estos puntos coinciden en tener elevados % CO (Tabla 6). En Mar 01 (Fig 19b) el valor promedio de POT para BSQ fue 22%, correspondiente a 9.21 $\mu\text{mol/g}$, y el resto de las estaciones promediaron 14% (2.50 $\mu\text{mol/g}$); los valores más altos de POT se presentaron en las estaciones D y E (BSQ) con 17.12 $\mu\text{mol/g}$ y 16.68 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente (Tabla 7).

Tabla 7. Valores de PT, PI, POT y la proporción de PI y POT respecto a PT en sedimentos superficiales colectados en Septiembre 2000 y Marzo de 2001.

Septiembre de 2000

Estación	P Total $\mu\text{mol/g}$	P Inorg $\mu\text{mol/g}$	POT $\mu\text{mol/g}$	PI/PT %	POT/PT %
1	21.95	14.61	7.34	67	33
2	12.78	9.58	3.20	75	25
3	14.33	11.40	2.93	80	20
4	22.92	14.71	8.21	64	36
5	17.56	13.62	3.94	78	22
6	28.49	23.66	4.83	83	17
7	14.85	11.11	3.74	75	25
8	14.46	11.71	2.75	81	19
9	10.19	8.86	1.32	87	13
10	19.45	16.99	2.47	87	13
11	11.50	10.48	1.02	91	9
12	12.38	11.51	0.87	93	7
13	13.38	12.75	0.63	95	5
14	12.01	9.64	2.37	80	20
15	14.99	13.30	1.69	89	11
16	18.43	12.84	5.59	70	30
17	14.03	11.53	2.50	82	18
18	30.76	19.29	11.47	63	37

Marzo de 2001

Estación	P Total $\mu\text{mol/g}$	P Inorg $\mu\text{mol/g}$	POT $\mu\text{mol/g}$	PI/PT %	POT/PT %
A	8.74	7.76	0.99	89	11
B	15.89	13.72	2.17	86	14
C	38.95	29.05	9.90	75	25
D	53.72	36.60	17.12	68	32
E	52.07	35.38	16.68	68	32
F	48.01	39.64	8.37	83	17
G	21.40	18.57	2.82	87	13
H	41.89	36.52	5.38	87	13
I	17.90	15.92	1.98	89	11
J	18.11	15.06	3.05	83	17
K	13.25	11.04	2.21	83	17
L	12.25	10.05	2.20	82	18
M	12.69	10.76	1.93	85	15
N	11.56	10.61	0.94	92	8
O	21.11	18.17	2.94	86	14
P	20.45	16.78	3.67	82	18
Q	16.08	12.43	3.65	77	23
R	15.48	13.52	1.96	87	13
S	15.25	14.08	1.17	92	8
T	14.88	12.08	2.80	81	19
U	11.57	10.81	0.75	93	7

El contenido de P en las fracciones inorgánicas (PRS) se muestra en la figura 20 y en las tablas 8 y 9 para cada temporada respectivamente. En ambos períodos, el PRS del extracto HCl mostró la contribución más alta en todas las estaciones con ~40% o más. El valor promedio de esta fracción para Sep 00 fue 8.2 $\mu\text{mol/g}$, con los valores más altos observados en la estación 18 con 13.8 $\mu\text{mol/g}$, y la estación 6 (BSQ) con 13.7 $\mu\text{mol/g}$.

En Mar 01 el promedio fue 13.6 $\mu\text{mol/g}$ con el máximo en la estación F (BSQ) de 31.6 $\mu\text{mol/g}$, seguido de las estaciones H (MoB) y D (BSQ) con

28.3 y 27.9 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. La fracción PRS del DB es la siguiente en importancia con una contribución $\sim 15\text{-}20\%$; en Sep 00 el promedio de todas estaciones fue 2.9 $\mu\text{mol/g}$ (17%) sin mostrar un patrón definido en su distribución espacial. En Mar 01 los valores más altos se observaron en BSQ con 4.8 $\mu\text{mol/g}$ (14%) en promedio y un máximo de 9.1 $\mu\text{mol/g}$ (17%) en la estación E; mientras que el resto de las estaciones promediaron 1.9 $\mu\text{mol/g}$ (11%). Finalmente, las fracciones NH_4Cl y NaOH de PRS presentaron el porcentaje más bajo en ambos períodos de muestreo, registrando entre 7% y 6% ($\sim 1 \mu\text{mol/g}$), respectivamente.

Tabla 8. Concentraciones y porcentajes de P reactivo soluble (PRS), P no-reactivo (PNR) y residual (Persulf) en las fracciones sedimentarias del sedimento superficial. Septiembre de 2000.

Septiembre de 2000

Estación	NH_4Cl ($\mu\text{mol/g}$)		DB ($\mu\text{mol/g}$)		NaOH ($\mu\text{mol/g}$)		HCl ($\mu\text{mol/g}$)		Persulf ($\mu\text{mol/g}$)
	PRS	PNR	PRS	PNR	PRS	PNR	PRS	PNR	
1	0.37	0.18	3.98	0.42	1.20	2.57	9.06	0.68	3.49
2	0.65	0.00	2.56	0.65	1.05	0.83	5.33	0.78	0.94
3	0.67	0.00	2.78	0.64	1.30	0.39	6.65	0.52	1.38
4	0.37	0.00	3.07	1.11	2.02	2.26	9.24	1.69	3.15
5	0.41	0.00	1.57	0.44	1.13	0.20	10.51	2.53	0.76
6	1.72	0.22	5.61	0.00	2.64	1.33	13.69	1.99	1.28
7	0.64	0.00	3.78	0.93	1.02	1.47	5.67	0.54	0.81
8	1.29	0.00	2.61	0.00	0.28	0.80	7.53	1.27	0.68
9	1.19	0.00	1.46	0.39	0.29	0.17	5.93	0.52	0.25
10	0.91	0.02	3.36	0.00	1.65	0.65	11.07	0.88	0.92
11	1.50	0.00	1.45	0.00	0.25	0.17	7.28	0.65	0.20
12	1.30	0.00	1.60	0.00	0.32	0.55	8.29	0.00	0.31
13	1.78	0.00	4.37	0.00	0.87	0.34	5.73	0.00	0.30
14	1.51	0.04	1.82	0.55	0.24	0.25	6.08	1.25	0.28
15	2.05	0.00	3.26	0.00	0.51	0.56	7.48	0.82	0.31
16	2.01	0.17	2.25	2.10	1.74	1.17	6.83	0.98	1.17
17	0.92	0.00	2.03	0.67	0.94	0.00	7.64	1.15	0.68
18	0.12	0.26	3.82	1.58	1.60	3.33	13.75	3.24	3.06

Septiembre de 2000

Estación	NH ₄ Cl (%)		DB (%)		NaOH (%)		HCl (%)		Persulf (%)
	PRS	PNR	PRS	PNR	PRS	PNR	PRS	PNR	
1	2	1	18	2	5	12	41	3	16
2	5	0	20	5	8	6	42	6	7
3	5	0	19	4	9	3	46	4	10
4	2	0	13	5	9	10	40	7	14
5	2	0	9	3	6	1	60	14	4
6	6	1	20	0	9	5	48	7	4
7	4	0	25	6	7	10	38	4	5
8	9	0	18	0	2	6	52	9	5
9	12	0	14	4	3	2	58	5	2
10	5	0	17	0	8	3	57	5	5
11	13	0	13	0	2	1	63	6	2
12	11	0	13	0	3	4	67	0	3
13	13	0	33	0	7	3	43	0	2
14	13	0	15	5	2	2	51	10	2
15	14	0	22	0	3	4	50	5	2
16	11	1	12	11	9	6	37	5	6
17	7	0	15	5	7	0	54	8	5
18	0	1	12	5	5	11	45	11	10

Tabla 9. Concentraciones y porcentajes de P reactivo soluble (PRS), P no-reactivo (PNR) y residual (Persulf) en las fracciones sedimentarias del sedimento superficial. Marzo de 2001.

Marzo de 2001

Estación	NH ₄ Cl (μmol/g)		DB (μmol/g)		NaOH (μmol/g)		HCl (μmol/g)		Persulf (μmol/g)
	PRS	PNR	PRS	PNR	PRS	PNR	PRS	PNR	
A	0.87	0.00	1.31	0.01	0.43	0.00	5.15	0.00	0.97
B	1.54	0.11	3.03	1.11	1.06	0.22	8.09	0.00	0.74
C	1.32	0.30	4.81	1.09	1.95	3.15	20.97	2.48	2.88
D	0.15	0.23	6.41	2.10	2.19	6.18	27.85	3.25	5.35
E	0.26	0.24	9.06	3.13	1.58	5.53	24.49	2.07	5.72
F	1.34	0.16	4.09	0.99	2.65	1.24	31.56	4.37	1.61
G	0.87	0.01	1.96	0.53	1.61	0.24	14.14	1.16	0.88
H	1.04	0.12	3.63	0.31	3.54	0.74	28.31	1.66	2.55
I	0.85	0.06	2.27	0.82	1.29	0.00	11.50	0.00	1.09
J	0.91	0.07	2.47	0.90	1.13	1.02	10.55	0.00	1.05
K	1.28	0.46	1.13	0.72	0.52	0.34	8.11	0.00	0.69
L	1.63	0.24	0.98	0.64	0.29	0.34	7.15	0.58	0.39
M	1.31	0.11	1.14	0.40	0.32	0.21	7.99	0.00	1.22
N	1.41	0.06	1.31	0.31	0.42	0.02	7.47	0.17	0.38
O	0.72	0.00	2.43	0.69	1.30	0.52	13.72	1.13	0.61
P	1.77	0.19	3.56	0.74	0.69	0.96	10.76	1.11	0.67
Q	0.76	0.02	2.52	0.67	0.69	0.57	8.46	1.89	0.50
R	0.96	0.00	2.21	0.58	0.62	0.67	9.73	0.05	0.65
S	1.70	0.15	1.04	0.40	0.38	0.18	10.96	0.00	0.44
T	1.28	0.19	1.49	0.62	0.44	0.42	8.87	1.04	0.53
U	0.85	0.01	0.91	0.30	0.30	0.11	8.75	0.00	0.32

Marzo de 2001

Estación	NH ₄ Cl (%)		DB (%)		NaOH (%)		HCl (%)		Persulf (%)
	PRS	PNR	PRS	PNR	PRS	PNR	PRS	PNR	
A	10	0	15	0	5	0	59	0	11
B	10	1	19	7	7	1	51	0	5
C	3	1	12	3	5	8	54	6	7
D	0	0	12	4	4	12	52	6	10
E	0	0	17	6	3	11	47	4	11
F	3	0	9	2	6	3	66	9	3
G	4	0	9	2	8	1	66	5	4
H	2	0	9	1	8	2	68	4	6
I	5	0	13	5	7	0	64	0	6
J	5	0	14	5	6	6	58	0	6
K	10	3	9	5	4	3	61	0	5
L	13	2	8	5	2	3	58	5	3
M	10	1	9	3	3	2	63	0	10
N	12	1	11	3	4	0	65	1	3
O	3	0	12	3	6	2	65	5	3
P	9	1	17	4	3	5	53	5	3
Q	5	0	16	4	4	4	53	12	3
R	6	0	14	4	4	4	63	0	4
S	11	1	7	3	3	1	72	0	3
T	9	1	10	4	3	3	60	7	4
U	7	0	8	3	3	1	76	0	3

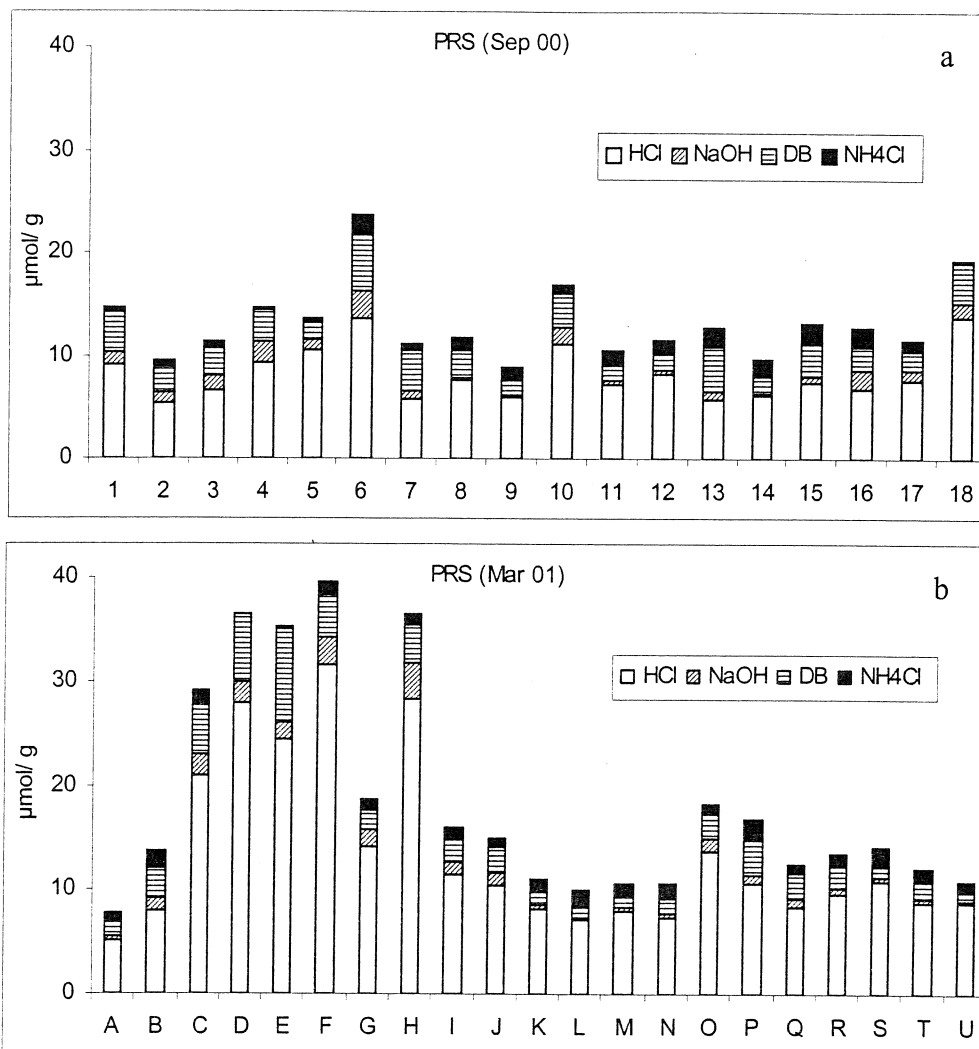


Fig 20. Distribución de las fracciones inorgánicas (PRS) en los sedimentos superficiales colectados en a) Septiembre de 2000 y b) Marzo de 2001.

Las fracciones no-reactivas (PNR), esencialmente consideradas de tipo orgánico, así como la residual (extraída con persulfato o Persulf), se muestran en las tablas 8 y 9 y la figura 21. Para Sep 00 (Tabla 8, Fig 21a) se observa que en general la concentración de PNR de todas las fracciones disminuye en las estaciones de MoB, incluso en algunas fracciones (NH₄Cl) el PNR fue indetectable. La fracción Persulf en las estaciones 1, 4 y 18 (que mostraron las concentraciones más altas de POT) fue la de mayor concentración con 3.49 μmol/g, 3.15 μmol/g y 3.06 μmol/g, respectivamente.

Las fracciones de PNR extraídas con HCl y NaOH siguieron en importancia, registrando para HCl un máximo de 3.24 $\mu\text{mol/g}$ en la estación 18, aunque el promedio para todas las estaciones de esta fracción fue 1.08 $\mu\text{mol/g}$. La fracción NaOH mostró concentraciones máximas en la estación 18 con 3.33 $\mu\text{mol/g}$, seguida de la 1 y 4 con 2.42 $\mu\text{mol/g}$ en promedio. La contribución promedio para todas las estaciones fue 6% proveniente de las fracciones Persulf y HCl, 5% de NaOH y 3% de la fracción DB.

Los resultados de PNR y residual en Mar 01 (Tabla 9, Fig 21b) mostraron que los valores altos se registraron principalmente en las estaciones de BSQ. La fracción NaOH en la estación D presentó el valor más alto con 6.18 $\mu\text{mol/g}$, seguida de la E con 5.53 $\mu\text{mol/g}$; y la fracción Persulf registró los valores máximos en las estaciones D y E con 5.35 $\mu\text{mol/g}$ y 5.72 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. La contribución promedio de la fracción NaOH en BSQ fue 6% y para el resto de las estaciones fue 2%. De la fracción Persulf la contribución promedio en las estaciones de BSQ fue 8% y en el resto de las estaciones 4%, mientras que para las fracciones HCl y DB la contribución promedio para todas las estaciones fue 4% ($\sim 1 \mu\text{mol/g}$) y para NH_4Cl fue de 1% ($\sim 0.15 \mu\text{mol/g}$).

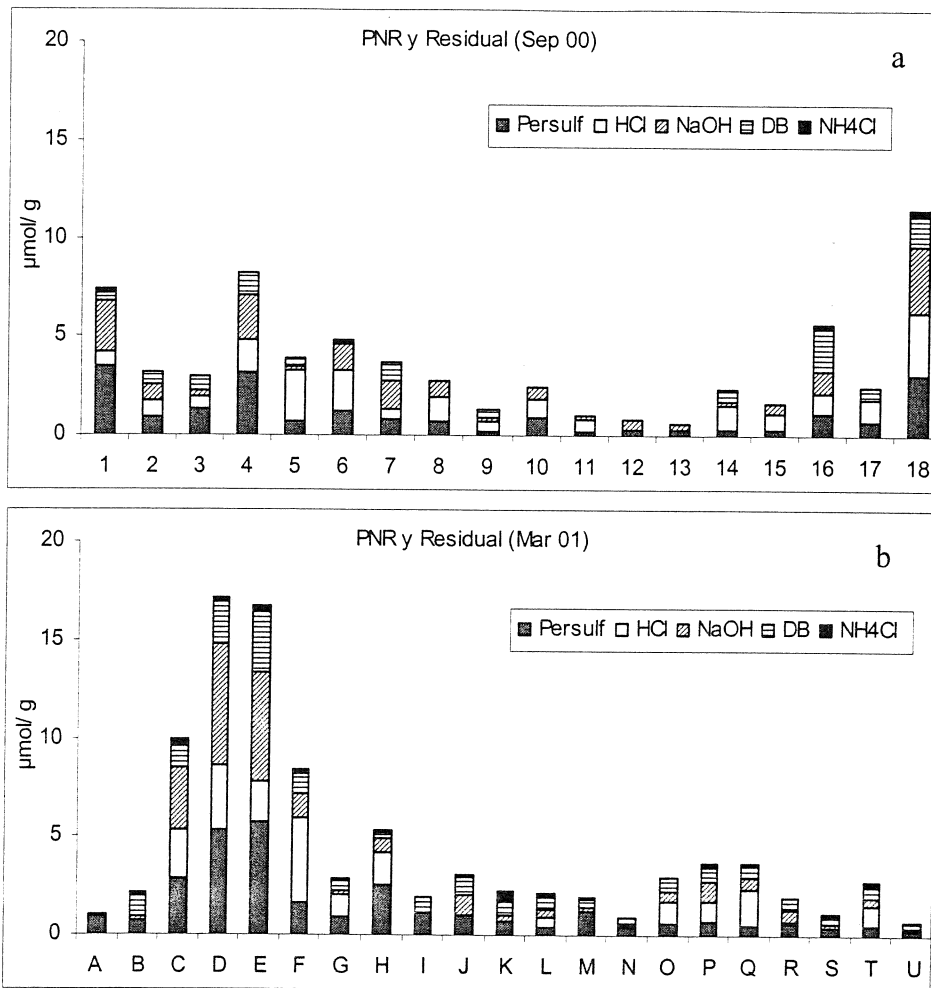


Figura 21. Distribución de las fracciones orgánicas no-reactivas (PNR) y la residual en los sedimentos superficiales colectados en a) Septiembre de 2000 y b) Marzo de 2001.

Las formas orgánicas de P se agruparon en lábiles (PO lábil) y refractarias (PO refc), siendo las primeras correspondientes a la sumatoria de los extractos PNR de NH₄Cl, DB y NaOH; y las refractarias la suma de los extractos de HCl y Persulf. Los contenidos de PO lábil, PO refc así como su porcentaje respecto al POT se muestran en la tabla 10 y la figura 24. En Sep 00, el contenido de PO lábil representó en promedio 40% con una evidente disminución en las estaciones de MoB; las estaciones 1, 4, 16 y 18 fueron las que mostraron las concentraciones más altas de PO lábil, promediando 3.78 µmol/g; mientras que el resto de las estaciones promediaron 0.88 µmol/g. La fracción refractaria mostró mayor consistencia en cuanto a su presencia en las estaciones de BSQ, promediando 2.94 µmol/g y para el resto de las

estaciones 1.72 $\mu\text{mol/g}$; aunque la más alta concentración se registró en la estación 18 con 6.30 $\mu\text{mol/g}$ (Tabla 10, Fig 22a).

Para Mar 01 correspondió al PO lábil un promedio de 46% y 54% al PO refc. Se mantuvo el patrón de altas concentraciones en las estaciones de BSQ (excepto A y B), con un promedio para PO lábil de 4.30 $\mu\text{mol/g}$ y 1.11 $\mu\text{mol/g}$ para el resto de las estaciones.

Los valores máximos de PO lábil se registraron en las estaciones D y E con 8.52 y 8.90 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. En cuanto al PO refc en BSQ promedió 4.91 $\mu\text{mol/g}$, con 8.61 $\mu\text{mol/g}$ como máximo en la estación D; y para el resto de las estaciones fue 1.39 $\mu\text{mol/g}$ (Tabla 10, Fig 22b).

Tabla 10. Concentración de las fracciones orgánicas lábil y refractaria y su porcentaje respecto al POT en los sedimentos superficiales colectados en Septiembre de 2000 y Marzo de 2001.

Septiembre 2000							Marzo 2001						
Estación	P O T $\mu\text{mol/g}$	PO lábil $\mu\text{mol/g}$	PO refc. $\mu\text{mol/g}$	PO lab/		PO refc/	Estación	P O T $\mu\text{mol/g}$	PO lábil $\mu\text{mol/g}$	PO refc. $\mu\text{mol/g}$	PO lab/		PO refc/
				POT/PT	POT	POT					POT/PT	POT	POT
				%	%	%				%	%	%	
1	7.34	3.16	4.18	33	43	57	A	2.17	1.43	0.74	14	66	34
2	3.20	1.48	1.72	25	46	54	B	0.99	0.01	0.97	11	1	99
3	2.93	1.03	1.90	20	35	65	C	9.90	4.55	5.36	25	46	54
4	8.21	3.37	4.84	36	41	59	D	17.12	8.52	8.61	32	50	50
5	3.94	0.64	3.30	22	16	84	E	16.68	8.90	7.78	32	53	47
6	4.83	1.56	3.27	17	32	68	F	8.37	2.39	5.98	17	29	71
7	3.74	2.39	1.35	25	64	36	G	2.82	0.79	2.04	13	28	72
8	2.75	0.80	1.95	19	29	71	H	5.38	1.17	4.21	13	22	78
9	1.32	0.56	0.76	13	42	58	I	1.98	0.89	1.09	11	45	55
10	2.47	0.67	1.80	13	27	73	J	3.05	2.00	1.05	17	65	35
11	1.02	0.17	0.85	9	17	83	K	2.21	1.52	0.69	17	69	31
12	0.87	0.55	0.31	7	64	36	L	2.20	1.23	0.97	18	56	44
13	0.63	0.34	0.30	5	53	47	M	1.93	0.71	1.22	15	37	63
14	2.37	0.84	1.53	20	35	65	N	0.94	0.39	0.55	8	42	58
15	1.69	0.56	1.13	11	33	67	O	2.94	1.20	1.74	14	41	59
16	5.59	3.44	2.15	30	61	39	P	3.67	1.89	1.79	18	51	49
17	2.50	0.67	1.83	18	27	73	Q	3.65	1.26	2.39	23	34	66
18	11.47	5.17	6.30	37	45	55	R	1.96	1.26	0.70	13	64	36
							S	1.17	0.73	0.44	8	63	37
							T	2.80	1.23	1.57	19	44	56
							U	0.75	0.43	0.32	7	57	43

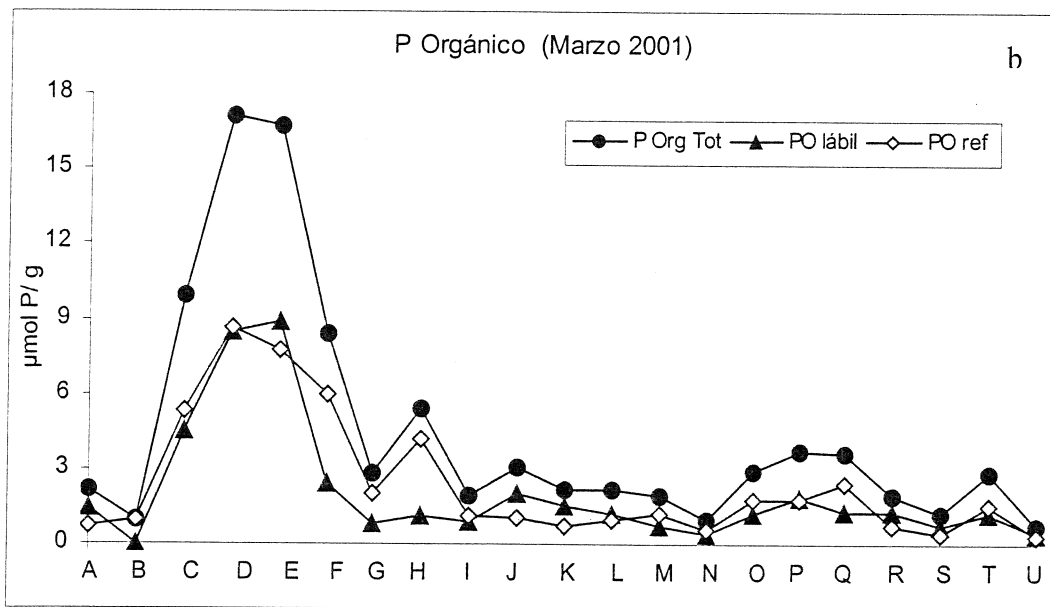
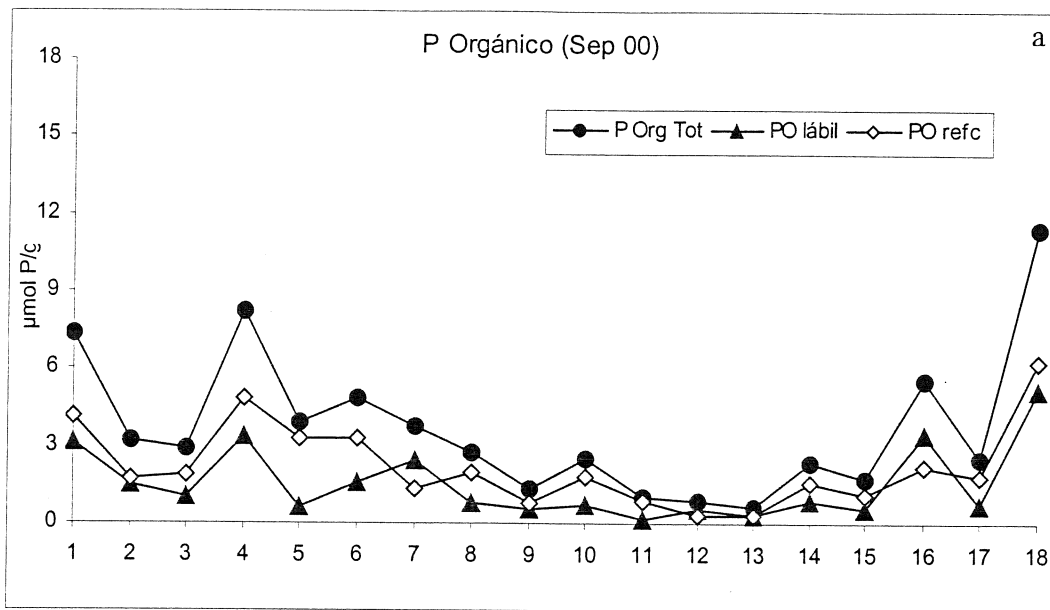


Figura 22. Variaciones en las concentraciones de POT, PO lábil, y PO refractario en muestras de sedimento superficial colectadas durante las temporadas a) Sep 00 y b) Mar 01.

4.5. DISCUSIÓN

PT y PI en sedimentos superficiales de Bahía San Quintín

El presente estudio se diseñó para entender la dinámica estacional del PO en los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín, ya que se esperaba, de acuerdo con la hipótesis planteada, que dicha fracción del P sedimentario reflejara el almacenamiento temporal del P que es acarreado de la columna de agua hacia los sedimentos por la depositación del detritus de los productores primarios. Por esa razón fue seleccionado un método de extracción secuencial que permitiera una buena recuperación tanto del PO lábil como el refractario. Sin embargo, antes de discutir los resultados correspondientes al fósforo orgánico sedimentario, se discuten brevemente los resultados correspondientes de las fracciones inorgánicas, con el fin de ubicar el PO en el contexto del total del fósforo presente en los sedimentos y entender así, el papel que juega el PO sedimentario en el ciclo general del P en Bahía San Quintín.

La distribución espacial del PT en los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín fue heterogénea. Con excepción de la notoria acumulación de PT en BSQ durante Mar 01, no hubo una tendencia espacial clara en el contenido superficial de fósforo sedimentario. El 80% del total de las 39 muestras recolectadas durante ambos periodos mostraron concentraciones entre 10 y 25 $\mu\text{g/g}$ de PT; las muestras dentro de este intervalo mostraron una correlación significativa ($r^2 = 0.52$; $n = 31$) entre el contenido de PT y el porcentaje de lodos. Esto significa que, para la mayoría de las muestras, la distribución espacial está controlada, al menos en parte, por la composición granulométrica.

Las concentraciones de PT en Bahía San Quintín se encuentran dentro del intervalo de concentraciones observadas para otros ecosistemas marinos. Por ejemplo, López (2004) reportó un intervalo de ~ 10 a 23 $\mu\text{mol/g}$ para sedimentos de la laguna costera Albufera d'es Grau (España), Liu *et al.* (2004) reportaron un intervalo de 7.5 a 18 $\mu\text{mol/g}$ para sedimentos costeros de los mares Bohai y Amarillo (China); Frankowsky *et al.* (2002)

reportaron un intervalo entre 3 y 20 $\mu\text{mol/g}$ para sedimentos de la Bahía Pomeranian (Mar Báltico), mientras que Faul *et al.* (2005) reportaron un intervalo de 13 a 35 $\mu\text{mol/g}$ para diversos ambientes oceánicos incluyendo sedimentos de océano abierto, ambientes polares y costeros. Las concentraciones más altas observadas en este estudio durante Mar 01 en la región BSQ (39-54 $\mu\text{mol/g}$) son similares a las más altas también reportadas para otros sistemas costeros como los estuarios del Golfo de México (max = 46 $\mu\text{mol/g}$; Huanxin *et al.*, 1994), el Mar Archipiélago en el Báltico (45-74 $\mu\text{mol/g}$; Virtasalo *et al.*, 2005) y la margen continental del Atlántico Canadiense (max = 45 $\mu\text{mol/g}$; Anschutz *et al.*, 1998).

El PT en los sedimentos superficiales analizados en este estudio estuvo conformado principalmente por especies de PI; estas constituyeron en promedio $\sim 80\%$ del PT en Sep 00 y $\sim 84\%$ en Mar 01. Es común observar la dominancia de las fracciones inorgánicas del P en sedimentos marinos superficiales, aún con contribuciones tan altas como las observadas en este estudio cerca de la boca de la bahía durante Sep 00 (90-95%; Tabla 7). Salvo pocas excepciones, en la mayoría de los estudios publicados se reportan contribuciones del PI mayores que 60% (Fillipelli y Delaney, 1996; Andrieux y Aminot, 1997; Romero-González *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2004). En pocos casos, se han reportado contenidos de PI en sedimentos marinos similares o menores que el 50% como los observados en el Estuario Loire (Andrieux-Loyer y Aminot, 2001) y en sedimentos superficiales del Mar del Sur (Faul *et al.*, 2005).

La dominancia de las fracciones inorgánicas de P en los sedimentos superficiales de ambientes acuáticos puede ser explicada, por un lado, por la rápida movilización diagenética del P orgánico depositado en la superficie de los sedimentos, como la observada en este estudio (ver Capítulo 3). Por otro lado, los sedimentos superficiales están constituidos por una mezcla de partículas con diferente origen, que antes de depositarse pudieron acarrear una proporción elevada de PI. De hecho, aún en sistemas marinos se ha documentado que las partículas en sedimentación colectadas con trampas de

sedimentos pueden contener una fracción de PI > 50% (Faul *et al.*, 2005), aun cuando se consideren dichas partículas como el material predominantemente orgánico que representa la principal ruta de salida del P de la columna de agua hacia los sedimentos.

Durante ambos periodos de muestreo, el PI se constituyó en un alto porcentaje por la fracción extraída con HCl (Fig. 22), que representa al P asociado a carbonatos de calcio. De hecho, en los sedimentos costeros el fósforo asociado con esta fase se presenta en sólidos de Ca de diferentes tipos y orígenes, incluyendo fluorapatita detrítica de origen ígneo y metamórfico, así como otros tipos de fosfato de Ca como desechos biogénicos de esqueletos, P incorporado a CaCO₃ y carbonato de fluorapatita autigénico (Ruttenberg, 1992; Berner *et al.*, 1993). Cualquiera de las asociaciones con Ca en que se presente el P en este extracto, se puede considerar prácticamente inmóvil por lo que esta fracción se clasifica como refractaria (Andrieux y Aminot, 1997).

El P asociado a carbonatos contribuyó al PT entre 37% - 67% en Sep 00 y en Mar 01 entre 47% - 76%, en concordancia con lo observado para sedimentos superficiales costeros en varios sitios (e.g., Moutin *et al.*, 1993; Paludan & Morris, 1999; Coelho, 2004). Para la Bahía de Seine, por ejemplo, Andrieux y Aminot (1997) reportaron que en casi todas sus muestras dicha fracción representó más del 50% del PT, y que en los sedimentos arenosos pobres en materia orgánica representó hasta 70-80%. También en Bahía San Quintín se observa una tendencia a aumentar la fracción de PRS-HCl con el incremento de arenas, aunque la tendencia mostró un coeficiente de determinación bajo ($r^2 = 0.36$; $n=39$). Se requiere de información mineralógica para determinar el tipo de mineral o minerales de Ca en los que el P está asociado en sedimentos de Bahía San Quintín. Es posible que, al menos en parte, el P esté presente como fluorapatita detrítica de origen ígneo, ya que el P es abundante en el material volcánico de la región (Dásele com. pers. 2006) y se ha confirmado la presencia de material volcanoclástico en los sedimentos de la bahía (Navarro *et al.*, 2006). Sin

embargo, cabe aclarar que Moutin *et al.* (1993) sugirieron que el alto contenido de P asociado a calcio en dos lagunas costeras pequeñas del Mediterráneo francés (Etang du Prevost y Etang de l'Or) se podía explicar, en parte, por la precipitación de fosfato de calcio en la columna de agua y su posterior depositación.

Una vez depositado en los sedimentos, parte del P orgánico es remineralizado y liberado hacia el agua intersticial donde se puede asociar a iones metálicos y, con el tiempo y la profundidad, formar fases geoquímicamente estables como la apatita, llegando a dominar en los sedimentos (Frankowski *et al.*, 2002; Faul *et al.*, 2005). En la ruta a su inmovilización, el P puede pasar por diferentes fases inorgánicas que se pueden considerar lábiles (Slomp *et al.*, 1996). En el caso de Bahía San Quintín, la fase lábil de PI mas abundante fue, en general, la extraída con DB (Fig. 22) que en la mayoría de las muestras en ambos periodos constituyó entre 10 y 20% del PT. Este P está asociado esencialmente con oxihidróxidos de Fe amorfo, y su abundancia es dependiente de las condiciones redox (de Jonge *et al.*, 1993), por lo que la dominancia del P asociado a óxidos amorfos de Fe suele ser alta en la capa superficial óxica del sedimento y baja que en los sedimentos superficiales o subsuperficiales anóxicos, tanto en sedimentos finos como en planicies sedimentarias sin vegetación (Coelho *et al.*, 2004).

Las rocas volcánicas en Bahía San Quintín se clasifican como del tipo basalto-alcalinas por su origen (Juárez-Aguilar, 1996). Esto les provee características diferenciales con las rocas ígneas del resto de la península; entre dichas características está el alto contenido de Fe que llega a > 8% (Luhr *et al.*, 1995), mientras que las rocas de granito contienen ~1%. Si una fracción de este Fe es lixiviable una vez en el medio marino, entonces en Bahía San Quintín la fuente volcánica de Fe móvil puede ser importante. El contenido de Fe en la fracción DB fue determinado para algunas estaciones del muestreo de Mar 01 (Navarro *et al.*, 2006), encontrándose una correlación con el DB-PRS de $r^2 = 0.54$. Esta observación sugiere que el P

en esta fase está notoriamente asociado a oxihidróxidos de Fe, mas que a óxidos reducibles de otros elementos como el Al y el Mn.

Como se indicó en el Capítulo I, en los sedimentos costeros la capacidad de adsorber o desadsorber P en las partículas depende de la disponibilidad de los sitios activos para que dichas reacciones ocurran (Ortiz-Hernández *et al.*, 2004). También se comentó que los óxidos amorfos de Fe suelen ser los proveedores principales de dichos sitios activos en medios ambientes óxicos. Otra evidencia de que los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín tienen mayor probabilidad de adsorber PID al ser resuspendidos se puede obtener de la razón Fe:P de los extractos de DB. De acuerdo con Chambers y Prepas (1994), una relación molar Fe/P mayor que 1.8 indica que existe un “excedente” de sitios para la adsorción del P, mientras que valores menores indican que los sitios activos se han saturado y que es probable que al resuspenderse ocurra un proceso de desadsorción. Con los datos de Fe-DB obtenidos para algunas de las muestras de Mar 01 (Navarro-Valenzuela, 2005) se calcularon razones DB-Fe:DB-PRS entre 5.8 y 34, lo que confirma que los sedimentos superficiales tienen potencialmente una alta capacidad de adsorción de P (Ortiz-Hernández *et al.*, 2004).

Distribución espacial de PO en sedimentos de Bahía San Quintín

Las concentraciones de POT en los sedimentos de Bahía San Quintín oscilaron, en su mayoría (mas del 85% de las muestras), entre 1 y 10 $\mu\text{mol/g}$. Las concentraciones de POT dentro de este intervalo son comunes para sedimentos superficiales de muchos ambientes costeros (ver síntesis en Andrieux y Aminot, 1997). Sedimentos relativamente ricos en POT pueden contener entre 20 y 30 $\mu\text{mol/g}$ (Virtasalo *et al.*, 2005), valores mayores a los mas altos ($\sim 17 \mu\text{mol/g}$) observados en Bahía San Quintín. Las concentraciones de POT corresponden a una fracción entre 7 y 37% del PT en los sedimentos de la bahía.

Se sabe que la mayoría de la materia orgánica depositada en la interfase agua-sedimento es remineralizada y liberada hacia la columna de

agua (Anderson *et al.*, 2001). Sin embargo, el hecho de que mas del 10%, y cerca de un tercio en algunos casos, del P sedimentario se encuentre en forma orgánica no implica que todo este P sea susceptible de degradarse en escalas temporales cortas debido a que existen componentes lábiles y componentes refractarios del PO sedimentario. Por tal razón, ya que en este estudio se planteó la hipótesis de que el PO en sedimentos superficiales reflejaría el efecto de la estacionalidad en los aportes de detritus de los productores primarios así como su remineralización, fue necesaria la aplicación de un método de extracción secuencial que permitiera la recuperación y la separación de estas fases orgánicas.

Los valores mas altos de POT se observaron en general hacia el interior de los brazos BSQ y BaF, aunque esta acumulación fue particularmente notoria durante Mar 01 en BSQ. Esta tendencia general se observó también en el contenido de CO, aunque es importante aclarar que no se presentó una correlación entre ambas variables. La acumulación preferencial de materia orgánica en sedimentos del brazo BSQ se debe posiblemente a la combinación de varios factores. Por un lado, las praderas de *Zostera marina* pueden llegar a tener una cobertura de ~ 50% (Talley *et al.*, 2000) en este brazo, constituyéndose posiblemente como los productores primarios con mayor biomasa de la zona. Puede inferirse que parte de la biomasa de los pastos es depositada en los sedimentos superficiales como detritus orgánico, por lo que los sedimentos en las praderas de pastos marinos suelen considerarse como almacenes importantes del exceso de carbono fijado por estas macrofitas (Gattuso *et al.*, 1998). Sin embargo, es necesario notar que las praderas de pastos son áreas de depositación de partículas en general, y que pueden acumular no solo detritus de los pastos sino detritus de otras fuentes. Gacia *et al.* (2002) reportaron que el carbono depositado dentro de una pradera de *Posidonia oceanica* en el Mediterráneo se originó en un 70% del seston procedente del exterior de la pradera y estaba constituido principalmente por diatomeas bentónicas, algas filamentosas y, en ocasiones fitoplancton; en dicha pradera, el material

orgánico que se depositó correspondió únicamente al 30% del detritus del pasto (Gacia *et al.*, 2002). De hecho, aunque en una pradera llegue a dominar el detritus del pasto, la respiración en los sedimentos dentro de la pradera puede ser alimentada principalmente por fuentes externas (Bouillon *et al.*, 2004). El enriquecimiento de material orgánico en el brazo BSQ se debe seguramente también, a la dinámica menos intensa de esta zona de la bahía para la que se han reportado tiempos de residencia entre 11 y 45 días, en contraste con las regiones de BaF y MoB donde se estimaron tiempos de residencia menores que 6 días y en algunos casos cercanos a 1 día (Camacho-Ibar *et al.*, 1999; Hernández-Ayón *et al.*, 2004).

El POT estuvo constituido por proporciones muy similares de PO lábil y PO refractario, aunque hubo una ligera tendencia a un mayor contenido de PO refractario en los sedimentos de BSQ (Fig.22). La fracción dominante del PO lábil en la mayoría de los sedimentos fue la extraída con NaOH aunque en mayor concentración para las estaciones del brazo BSQ. Esta fracción podría estar compuesta de polifosfatos esencialmente, ya que según Uhlmann *et al.* (1990), estos son altamente solubles en medio alcalino y su presencia se ha confirmado mediante resonancia magnética nuclear. Adicionalmente, Pacini y Gächter (1999) han sugerido que existe una correlación entre el contenido de materia orgánica y el PNR-NaOH; correlación que fue confirmada en este estudio al observarse coeficientes de determinación para Sep 00 y Mar 01, respectivamente, de $r^2 = 0.83$ y $r^2 = 0.88$ (Tabla 11). Sin embargo, a diferencia de las fracciones orgánicas restantes, también el PO extraído con persulfato mostró altas correlaciones con el CO durante los dos muestreos (Tabla 11).

La fracción PNR-HCl, operacionalmente catalogada junto con el extracto de persulfato como PO refractario, osciló desde niveles no detectables hasta $4.37 \mu\text{mol/g}$ (cerca del 10% del PT; Tabla 9). El PO extraído en esta fracción podría estar específicamente asociado a carbonatos biogénicos, más que a minerales de apatita como lo observó López (2004) al analizar por separado ambas fracciones de carbonatos. La presencia

heterogénea del PNR-HCl en Bahía San Quintín puede explicarse entonces por la distribución en parches de desechos de conchas de moluscos y foraminíferos en los sedimentos a lo largo de la bahía (Gorsline y Stewart, 1962); estos autores detectaron que aparentemente el mayor contenido CaCO_3 correspondía a depósitos sedimentarios de tamaño de grano fino (tipo limo y arcillas) pero de origen biológico.

Tabla 11. Valores del coeficiente de determinación mayores de 0.60 obtenidos entre CO y otras variables para Sep 00 y Mar 01.

<i>Variables</i>	<i>Sep-00</i>	<i>Mar-01</i>
CO vs PNR-NaOH	0.83	0.88
CO vs PNR-DB	0.10	0.81
CO vs P-Res (Persulf)	0.75	0.80
CO vs POT	0.74	0.79
CO vs PO lábil	0.63	0.90
CO vs PO refract	0.71	0.61

Si bien podría suponerse que el contenido de CO y el contenido de POT en sedimentos marinos debieran presentar una correlación alta, cabe señalar que los coeficientes de determinación tan altos como los observados en este estudio están influenciados por las muestras con valores más altos de POT. Como se nota en la figura 23, muchas de las muestras presentaron valores para la relación molar CO/POT, durante ambas temporadas, cercanos al valor de la proporción de Redfield de 106:1. La razón CO/POT podría sugerir la fuente principal del POT en sedimentos superficiales y/o el estado diagenético de la materia orgánica. Las razones C/P se han utilizado en estudios oceanográficos para describir el reciclamiento del P a lo largo de núcleos sedimentarios (Anderson *et al.*, 2001). Sin embargo, la dinámica biogeoquímica del C y del P puede desacoplarse de tal manera que en un sitio en particular puede ser difícil interpretar las razones C/P. Las razones C/P en Sep 00 oscilaron entre 63 y 674, mientras que en Mar 01 oscilaron entre 36 y 436 (Fig. 23), aunque en más del 50% de las muestras la razón osciló entre 90 y 200. La dispersión observada para sedimentos de Bahía San Quintín es típica de sedimentos costeros; en una pradera de pastos Gacia *et al.* (2002) observaron valores tan bajos como 78, hasta valores > 2000 (con

una media de 295 ± 64) mientras que Virtasalo *et al.* (2005) reportaron razones entre 50 y 242. En Mar 01 las razones C/P tendieron a ser menores que en Sep 00, y podría indicar que en invierno el P es reciclado con menor intensidad y que en columna de agua puede no ser limitante (Hupfer *et al.*, 1995), mientras que en verano las razones C/P mas altas podrían indicar un mayor reciclamiento del P y por lo tanto un menor almacenamiento (Figura 23).

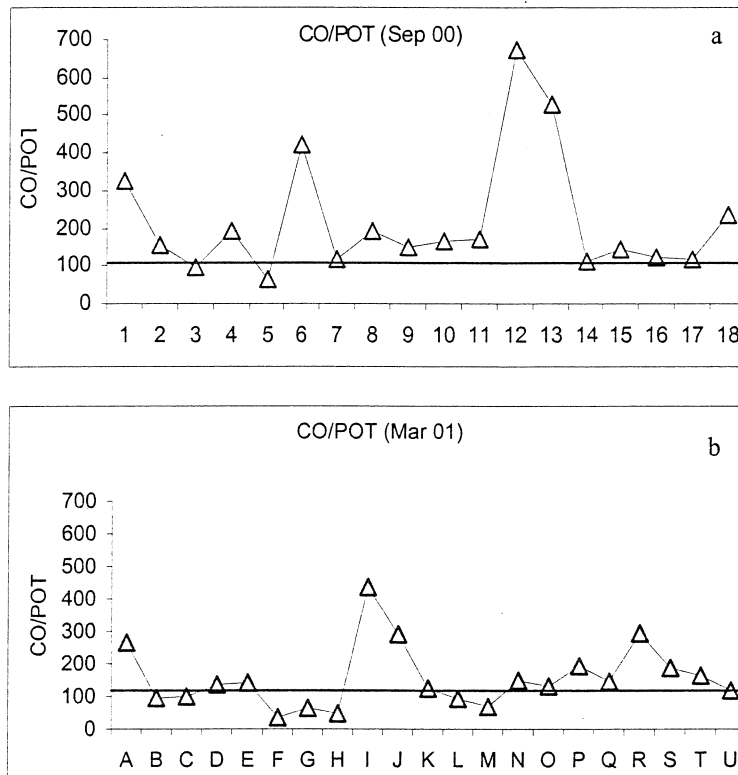


Fig 23. Relación CO/POT para las estaciones de a) Sep 00 y b) Mar 01, señalando el valor de la relación Redfield 106:1.

4.5.1. Variación estacional.

La segunda hipótesis de este trabajo se planteó con el objetivo de determinar si los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín actúan como almacén temporal de P orgánico, y se esperaba observar un mayor contenido de PO en las muestras recolectadas en verano que las recolectadas en invierno. Esta hipótesis se planteó con base en observaciones previas de que los sedimentos en zonas costeras pueden acumular materia orgánica, incluyendo PO durante el periodo de mayor productividad (primavera-

verano), y que los sedimentos de estos sitios degradan dicho material de tal forma que en invierno se observan las menores concentraciones de material orgánico. Este acoplamiento béntico-pelágico ha sido documentado, sin embargo, en sitios donde la producción primaria es dominada por el fitoplancton más que por macrifitas. Tal es el caso de la Bahía de San Francisco, donde Lesen (2006) reportó que el brazo del sur, que tiene un comportamiento del tipo de una laguna costera, los sedimentos acumularon estacionalmente materia orgánica (clorofila, carbono orgánico, nitrógeno, etc.) durante primavera-verano, tras los florecimientos que ocurren en esa zona. En el caso de la Bahía de Seine, Andrieux y Aminot (1997) estudiaron específicamente el P sedimentario utilizando un esquema de extracción secuencial, por lo que estos autores pudieron evidenciar de manera directa que la mayor producción fitoplanctónica de primavera-verano coincidió con el incremento en la concentración del PO en los sedimentos superficiales. En dicho estudio se observaron las concentraciones más bajas de PO durante el invierno, sugiriendo que el material orgánico depositado durante el verano fue en gran medida remineralizado (Andrieux y Aminot, 1997).

Para determinar si existieron cambios estacionales en el contenido de PO en los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín, se decidió hacer las comparaciones de los datos de Sep 00 vs Mar 01 entre pares de muestras, más que entre todas las muestras de cada región. El motivo de no comparar las medias de todas las muestras por región es que, *a priori*, se sabía que para cada promedio habría una amplia dispersión de los datos, de tal manera que al comparar las medias habría un amplio traslape de los intervalos de confianza. Una de las razones principales de la dispersión se debe a que, dentro de cada región para cada muestreo en particular, se tomaron muestras bastante heterogéneas por ejemplo, en su tamaño de grano. Ya que la granulometría controla en parte, el contenido de materia orgánica en general, y de fósforo orgánico en particular, no se consideró válido hacer comparaciones entre muestras con diferente granulometría.

Entonces, para la comparación estacional se seleccionaron nueve pares de estaciones; cada par es identificado con la combinación del número y la letra correspondientes. En el sistema de la Bahía San Quintín es posible encontrar zonas que pueden conferir a los sedimentos características particulares; tal es el caso de la zona de praderas, el canal, las planicies fangosas y zonas de marismas (Ward *et al*, 2003). Por esto, cada par se agrupó tratando de que la ubicación espacial fuera la mas cercana posible, y que el tamaño de grano fuera similar, de tal manera que las diferencias en tamaño de grano entre cada par fueran mínimas. Niencheski y Jahnke (2002) aplicaron una serie de criterios similares a los antes descritos en un estudio sobre respiración bentónica, agrupando sus estaciones con base en la porosidad, el tamaño de grano y la salinidad en la columna de agua.

En la figura 24 se muestra la comparación entre el contenido de arenas, limos y arcillas, así como el área superficial de cada par de muestras. La media y la desviación estándar de todas las muestras en cada una de las estaciones del año fue similar (Fig 25). Cabe hacer notar, en la figura 24 y la Tabla 12, que los parámetros texturales fueron muy parecidos entre cada par de muestras y que, en todo caso, las muestras de Sep 00 presentaron un ligeramente mayor contenido de arcillas (Fig 25) y, en consecuencia, una ligeramente mayor área superficial que las muestras de Mar 00. Esta aclaración es pertinente ya que indica que el mayor contenido de PT y de PO observado durante Mar 00 (Fig. 26) no se debió a un efecto de tamaño de grano.

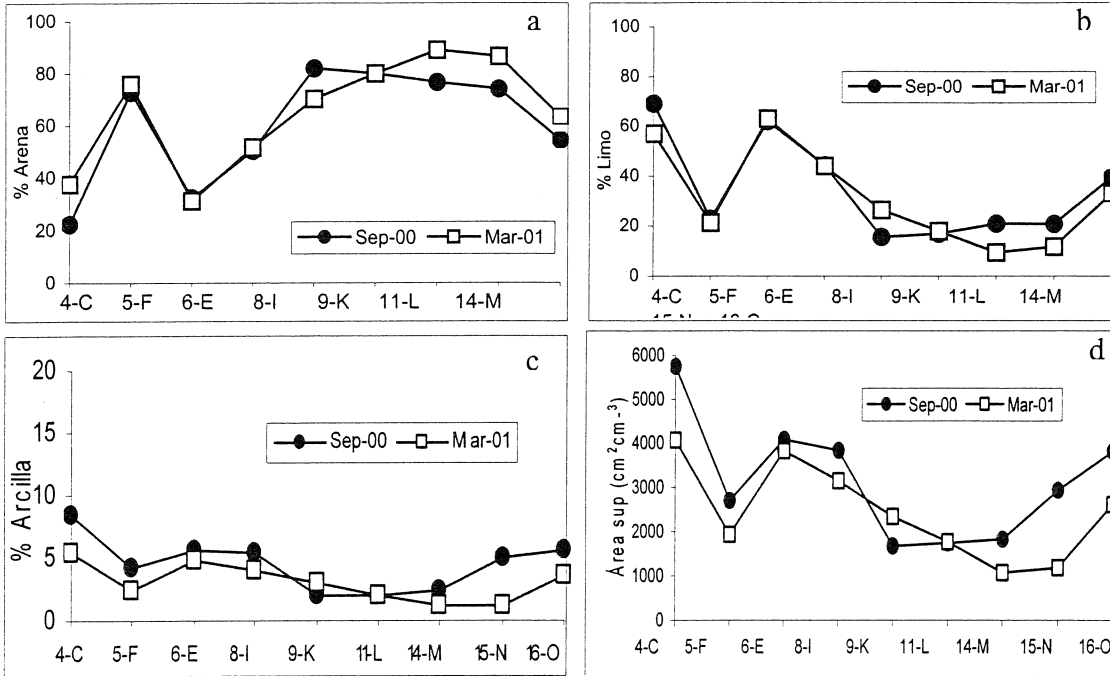


Figura 24. Tamaño de grano y área superficial en pares de muestras de Sep 00 y Mar 01, a) arena, b) limo, c) arcilla y d) área superficial específica.

Estación	Área Sup. cm ² cm ⁻³	arena %	limo %	arcilla %
4	5747	22	69	9
C	4072	38	57	5
5	2701	73	23	4
F	1932	76	21	3
6	4085	34	61	6
E	3829	31	63	5
8	3835	50	44	5
I	3147	52	44	4
9	1669	82	16	2
K	2341	70	26	3
11	1737	80	17	2
L	1770	80	18	2
14	1822	77	21	2
M	1072	89	10	1
15	2930	74	21	5
N	1184	87	12	1
16	3807	55	40	6
O	2609	63	33	4

Tabla 12. Características sedimentarias para la variación estacional de sedimentos colectados en Sep 00 y Mar 01.

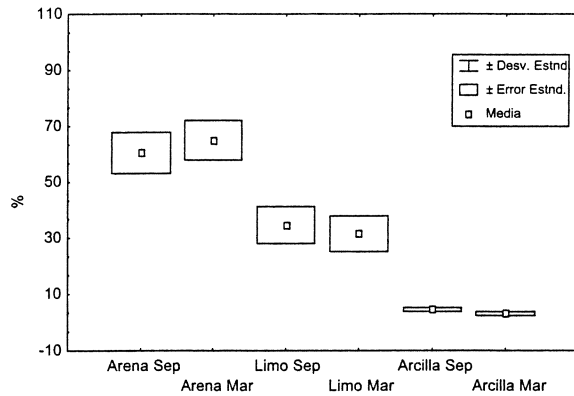


Figura 25. Tamaño de grano (%) de las estaciones utilizadas para la comparación estacional. Se muestra la media, 1 desviación estándar y el error estándar.

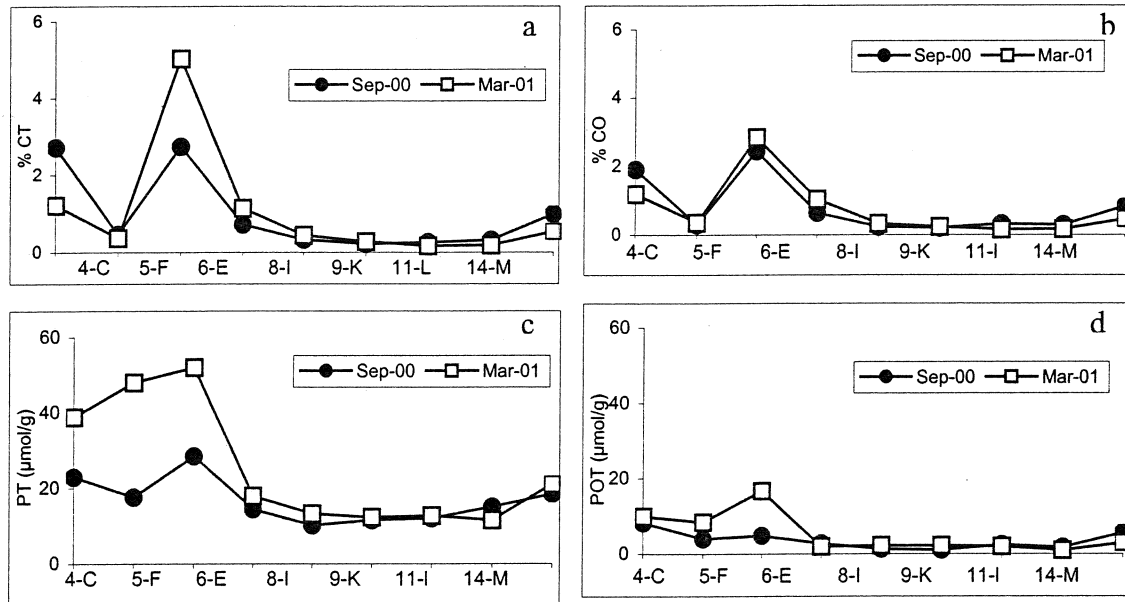


Figura 26. Contenido de a) CT, b) CO, c) PT y d) PO para las estaciones utilizadas en la variación estacional de Sep 00 y Mar 01.

Además de la tendencia general ya indicada en cuanto a que las concentraciones de PO son mayores en BSQ y menores en el resto de la bahía, las variaciones entre verano-invierno (Sep-Mar) fueron mas notorias en las estaciones de BSQ, para las cuales el PO tanto lábil como refractario incrementó hacia el invierno. En los pares de muestras correspondientes a este brazo (4-C, 5-F y 6-E), los incrementos en el PO lábil fueron entre 35 y 471% y en el refractario entre 11 y 138% (Fig 27). En contraste, las estaciones de MoB presentaron un incremento en el PO lábil y una disminución en el refractario, mientras que en las de BaF se observó una disminución en ambas fracciones durante el invierno. Cabe aclarar que si

bien los análisis estadísticos no-paramétricos indicaron que no hubo diferencias significativas en la mayoría de las estaciones, la constancia en las tendencias, particularmente las observadas en BSQ sugieren que dicha estacionalidad es real.

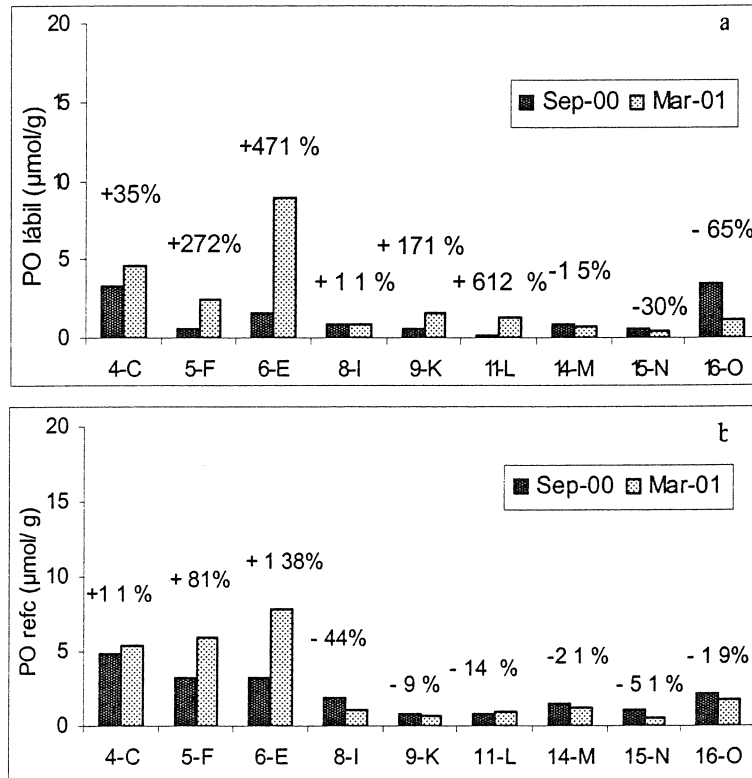


Figura 27. Contenido y % de variación de a) PO lábil y b) PO refrac entre Sep 00 y Mar 01.

Contrario a la hipótesis planteada, en la temporada en la que se espera una mayor productividad fitoplanctónica (Sep), y para la cual se han reportado las biomásas más altas de *Z. marina* (Ibarra-Obando *et al.*, 1977) dentro de Bahía San Quintín, los valores de PO superficial en el brazo BSQ mostraron concentraciones más bajas que en el invierno. Es posible que el almacenamiento de PO durante el invierno en las estaciones más alejadas de la boca pueda deberse más a la dinámica estacional de *Z. marina*, que al ciclo estacional de la producción fitoplanctónica. La presencia de las praderas del pasto marino *Z. marina* es un rasgo común a lo largo de toda la Bahía San Quintín (Dawson, 1962; Ward *et al.*, 2003) por lo que podría considerarse como una fuente importante de material orgánico para todo el

sistema. Sin embargo, el brazo BSQ en su parte norte presenta una cobertura de 50% de *Z. marina*, mientras que en BaF la cobertura es ~ 25% (Talley *et al.*, 2000). Al igual que en el presente trabajo, el contenido mayor de materia orgánica encontrado por Talley *et al.* (2000) fue en BSQ, y no rebasaron 2.5% los valores de CO. Dichos autores no encontraron correlación entre la cobertura de pastos y el tamaño de grano o el contenido de materia orgánica.

Es posible que la combinación del decaimiento de las praderas de *Z. marina* y los elevados tiempos de residencia en BSQ generen una mayor acumulación de detritus de esta macrofita en el invierno. Ibarra-Obando *et al.* (1997) observaron cambios estacionales en el crecimiento de *Z. marina* siendo la temporada de verano (mayo-octubre) la que presenta los valores máximos de crecimiento y es en invierno (noviembre-abril) cuando las plantas tienden a decrecer. Los requerimientos nutricionales de la vegetación durante el periodo de mayor crecimiento son mayores que en la época de baja producción. En el caso de plantas como *Z. marina*, la mayor demanda de P en el verano debe conducir a una menor acumulación del nutriente, particularmente en sus formas lábiles, en los sedimentos.

En el presente estudio, la distribución del PO en el sedimento superficial permite sugerir que en este sistema el almacenamiento temporal de P está determinado por la presencia ubicua de las praderas de *Z. marina* y los altos tiempos de residencia en el interior de la Bahía; mientras que en las zonas de MoB y BaF los niveles relativamente menores de P sedimentario pueden deberse a que la intensa dinámica física evita la acumulación de detritus de *Z. marina* y favorece el posible incremento de la remineralización en sedimentos permeables, además de ser zonas con mayor influencia de material fitoplanctónico, tanto el producido en el sistema como el importado desde el mar adyacente (Camacho-Ibar, *et al.*, 2003; Ibarra-Obando *et al.*, 2004). En verano el ligero almacenamiento temporal de PO lábil que se observa en las estaciones de BaF podría reflejar una mayor aporte de fitodetritus y, de hecho, de macrofitas como *Ulva spp.* que prolifera

particularmente en dicho brazo en el verano, y además constituye tejidos que son relativamente lábiles.

A fines de verano y principios de otoño, una vez que las plantas de *Z. marina* comienzan a declinar, las altas temperaturas y el alto contenido de materia orgánica favorecen la degradación bacteriana de las raíces y hojas, convirtiéndose una de las principales fuentes de material detrítico en los sistemas estuarinos, así como la liberación del PID por remineralización y desadsorción (Lillebo *et al.*, 2004; McLusky y Elliot, 2004). Los procesos biogeoquímicos que ocurren durante la descomposición de la vegetación costera y en general de la materia orgánica, pueden generar material de tipo “lábil” o “refractario”. Durante el proceso de degradación vegetal, es notoria la predominancia de las formas orgánicas refractarias de P (principalmente asociado a lignina y ácido húmico) (Harrison y Mann, 1975), así como del P asociado al Fe en la interfase sedimento-agua (Nielsen y Andersen, 2003). Por ejemplo, los sedimentos que rodean a las hojas del mangle *Rhizophora apiculata* en descomposición, presentan mayores concentraciones de PT comparadas con sedimentos fuera de la zona de manglar sugiriendo que el P tiende a preservarse en este tipo de sedimento ya que el contenido de PT corresponde a formas más refractarias, lo cual, además, favorece las bajas tasas de reliberación de PID en el agua intersticial (Nielsen y Andersen, 2003).

En resumen, el incremento en el contenido de PO, tanto lábil como refractario en Mar 01 dentro el brazo BSQ de Bahía San Quintín (Fig 28), indica que el PO acumulado tiene un componente importante de *Z. marina*. En contraste, el decremento en la concentración de PO refractario en MoB y BaF, indica que la composición del PO en sedimento superficial de estas zonas tiene una mayor influencia de detritus fitoplanctónico, así como de detritus de macrofitas como *Ulva spp.* cuyos tejidos son relativamente fáciles de descomponer por lo que su detritus presentaría una dinámica parecida a la del fitoplancton.

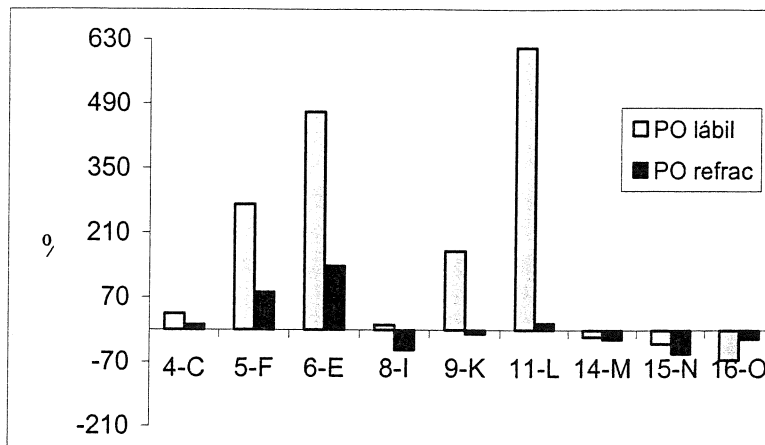


Figura 28. Variaciones porcentuales en el contenido de PO lábil y PO refractario entre las temporadas de verano (Sep 00) e invierno (Mar 01).

Otra variable que puede ayudar para determinar el origen del material orgánico e inferir su grado de preservación es la relación del contenido de CO respecto al PO. En un ecosistema costero el reciclamiento de detritus de las macrofitas es un componente importante en el ciclo de la materia, siendo el CO en el tejido de plantas en descomposición la mayor fuente de energía a la comunidad heterotrófica microbiana. Miao y DeBusk (1999) estudiaron de los cambios en la estructura y función de las comunidades de macrofitas asociadas al enriquecimiento de P en Everglades, Florida, y realizaron determinaciones en el contenido de CO y PT a lo largo de un transecto en el interior de una zona de marisma analizando hojas, tallos, raíces, sedimentos y columna de agua. Estos autores reportaron que la concentración media de P era significativamente más baja en el material muerto que en la capa superficial de suelo, debido a una rápida pérdida de constituyentes solubles fácilmente remineralizables. Adicionalmente encontraron que el contenido de lignina en el sedimento era significativamente mayor que en el tejido muerto y sugieren que el material depositado recientemente puede actuar como un sumidero de corto plazo a través de la captación y asimilación de la biomasa microbiana del suelo. La relación C/P en los diferentes tejidos del pasto marino mostraron valores mínimos de ~ 200 (Miao y DeBusk, 1999), mientras que la relación C:P del tejido fitoplanctónico es 106:1 de acuerdo a lo establecido por Redfield (Redfield, 1958).

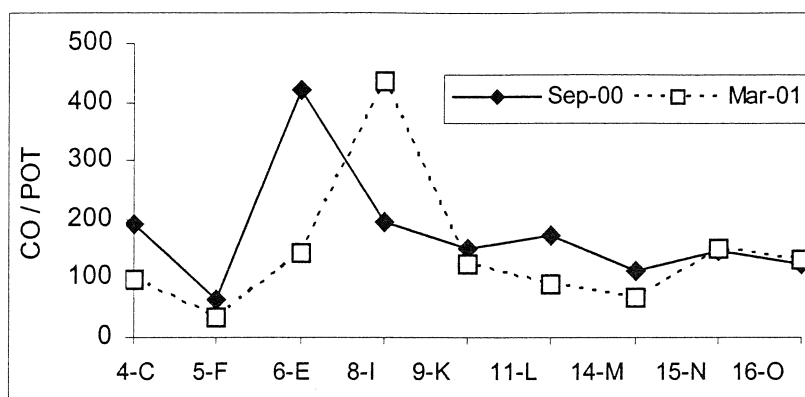


Figura 29. Comparación temporal de las relaciones CO/POT para Sep 00 y Marzo 01.

Al comparar la relación CO/PO entre los pares de estaciones (Fig 29) se puede observar que en septiembre la mayoría de las estaciones muestran valores por encima de 106 y principalmente en BSQ, decreciendo hacia MoB y BaF. Esto puede ser reflejo del menor contenido de PO en el sedimento lo que incrementa el valor del CO y en invierno. En verano las condiciones de alta temperatura, baja concentración de oxígeno y la utilización de nutrientes por las praderas de *Z. marina* pueden favorecer la remineralización y liberación de PID. Holmer *et al.* (2001) reportaron una relación molar C/P entre 153 y 350 para el detritus de hojas de mangle en Bangrong, y sugirieron que un contenido mayor de P en el detritus de hojas que en el sedimento puede ser debido a la inmovilización de P por microorganismos (Nielsen & Andersen, 2003).

Por otro lado los resultados obtenidos en el presente trabajo mostraron que durante el invierno (Mar 01), el contenido de PO en la fase particulada es mayor resultando en un valor menor de CO/PO; esto podría indicar que el PO se preserva más y la remineralización es menor en este periodo. Adicionalmente, las estaciones de BaF pudieran tener mayor influencia oceánica como ya se señaló, lo que también puede resultar en una relación CO/PO cercana a 106. Es decir podría inferirse un almacenamiento temporal de PO durante el verano producto de la actividad fitoplanctónica marina y/o la macroalga *Ulva spp.* en BaF (Fig 28); mientras que en MoB podría considerarse, una zona de transición limitada por factores físicos y

ambientales con presencia de materiales lábiles y finalmente una zona más confinada en el brazo BSQ con marcada influencia de las praderas de *Z. marina* que durante el invierno almacena PO principalmente de tipo refractario, producto de la degradación de dicha comunidad vegetal.

4.5.2 Biodisponibilidad del P

De Jonge *et al.* (1993) determinaron que en el Mar de Wadden durante la temporada de mayor producción fitoplanctónica, la fracción sedimentaria de P biodisponible puede contribuir substancialmente con la productividad primaria local. El reciclamiento y biodisponibilidad del P en los estuarios depende de la especiación del P sedimentario (de Jonge y Villerius, 1989; Lebo y Sharp, 1992, Paludan y Morris, 1999; Andrieux y Aminot, 2001). Diversos autores han combinado la extracción secuencial con la incubación de sedimentos en presencia de algas limitadas por P (Golterman, 2004; Williams *et al.*, 1980). Dichos experimentos han mostrado que una proporción significativa del P particulado es inmediatamente disponible para las algas; la biodisponibilidad puede variar temporal y espacialmente dependiendo de las condiciones fisicoquímicas que ocurran en el sedimento (Paludan y Morris, 1999).

Es importante distinguir entre las formas de P *potencialmente* biodisponible y el P disponible que soporta la productividad primaria de un sistema. Los métodos de extracción secuencial permiten estimar los valores máximos del P que puede llegar a ser biodisponible. Por ejemplo, la fracción de NH_4Cl representa una forma totalmente intercambiable y por lo tanto biodisponible, pero la biodisponibilidad de las otras fases dependerá de las transformaciones geoquímicas y del tiempo en que se lleve a cabo la diagénesis. De acuerdo con la definición de Paludan y Morris (1999), las fracciones del P potencialmente biodisponibles son: la suma de PRS y el PNR (i.e. el PO lábil) de los primeros 3 extractos (NH_4Cl , DB y NaOH). Dichos autores sugieren que estos almacenes de P no son refractarios, pues su reactividad a los extractantes usados sugiere que el P contenido tiene el

potencial de ser reciclado (remineralizado o redissuelto) bajo condiciones ambientales naturales.

Del total del P presente en los sedimentos de Bahía San Quintín, entre 21 y 55% se presentó en forma biodisponible (Fig. 31). La variación temporal en el P potencialmente biodisponible en los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín mostró un comportamiento opuesto entre los brazos internos, mientras que en las estaciones de MoB no se observaron cambios (Fig 30). En la zona MoB aparentemente los sedimentos no almacenan el P potencialmente biodisponible y mantienen un promedio ~ 5 $\mu\text{mol/g}$ tanto en verano como en invierno. En Mar 01 el P biodisponible se presentó con mayores concentraciones en el brazo BSQ principalmente en forma de P asociado a oxihidróxidos de Fe (Fig. 31), aunque en algunas estaciones (i.e. C, D y E), el PO lábil contribuye al P biodisponible en la misma proporción; es posible que una fracción importante de este P se haya originado de material orgánico de pastos. En contraste, en BaF las mayores concentraciones de P potencialmente biodisponible ocurrieron en el verano (Fig. 29) siendo también los oxihidróxidos de Fe el almacén principal de dicho P. El hecho de que el P biodisponible sea mas abundante en verano en este brazo es una evidencia mas de que la estacionalidad en el contenido de P sedimentario en este brazo es determinada principalmente por aportes fitoplanctónicos y/o de *Ulva* spp.

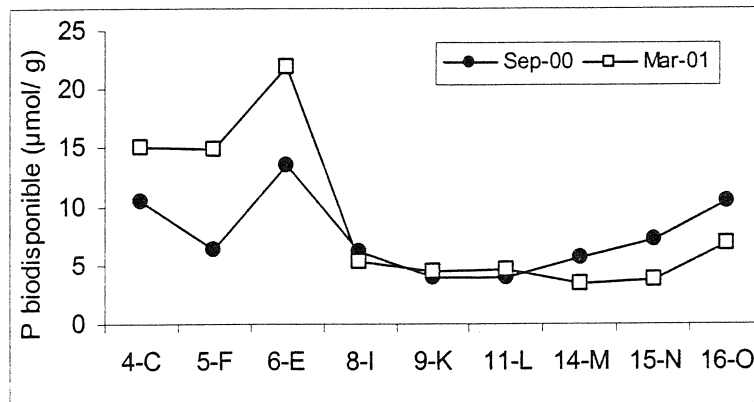


Figura 30. Valores comparativos del P biodisponible en las estaciones de verano (Sep 00) e invierno (Mar 01).

Las observaciones anteriores indican que el reciclamiento del P en los sedimentos y su potencial aporte a la columna de agua están controlados de manera importante por su asociación con los óxidos amorfos de Fe. Como se discute en el siguiente capítulo, los flujos no conservativos de PI en Bahía San Quintín se han reportado para el periodo de verano (Camacho-Ibar *et al.*, 2003), y estos flujos son principalmente originados desde los sedimentos (Ibarra-Obando *et al.*, 2004). Es posible que durante el verano ocurra una mayor liberación del P sedimentario en Bahía San Quintín ya que durante ese periodo la alta temperatura favorece la descomposición de la MO al acelerar el metabolismo microbiano, y esto a su vez puede generar condiciones reductoras en los sedimentos que permitan la disolución de los oxihidróxidos sensibles a cambios redox (Pacini y Gächter, 1999).

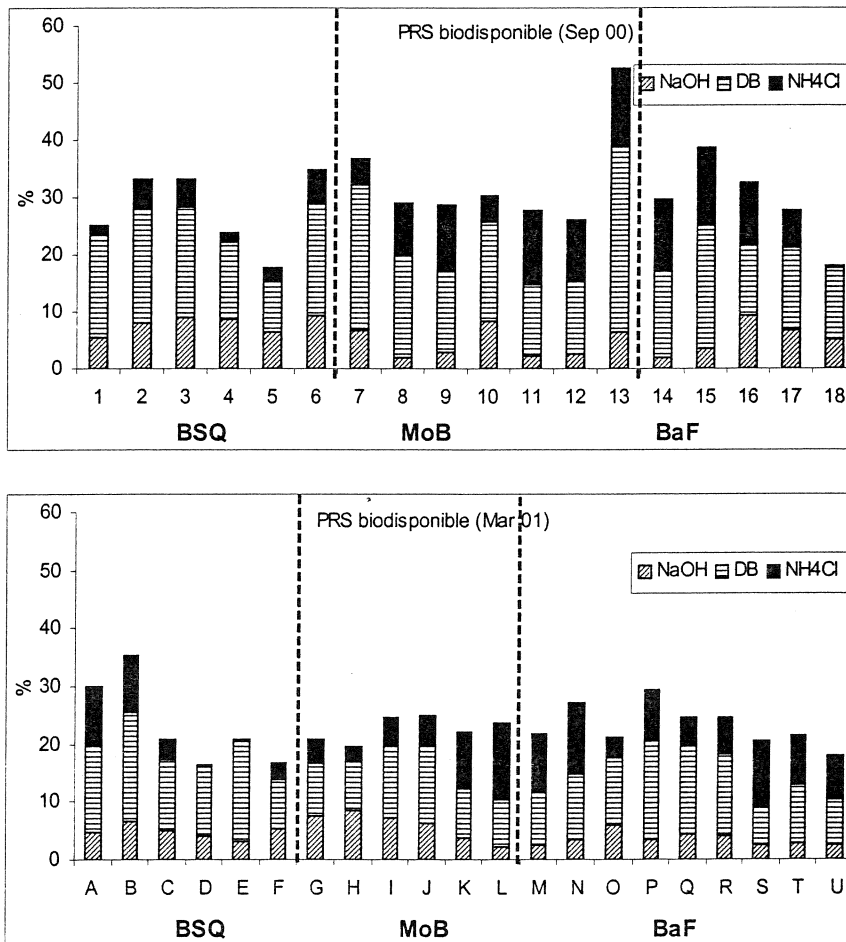


Fig 31. Porcentaje de contribución de las fracciones de PRS al P potencialmente biodisponible para a) Sep 00 y b) Mar 01.

4.6. CONCLUSION

En general, los sedimentos superficiales en el brazo BSQ presentan mayores concentraciones de P y C que el resto de la bahía, posiblemente debido a los altos tiempos de residencia en esta zona. También en el brazo BSQ fue más evidente la variación estacional en el contenido de PO sedimentario, sin embargo, contrario a la hipótesis planteada, las mayores concentraciones de PO se observaron durante el invierno. Es posible que la estacionalidad en el contenido de PO sedimentario en esta sección de la bahía esté determinada por la dinámica estacional en la productividad y biomasa de las praderas de *Z. marina*. Durante el invierno, la comunidad de pastos genera más detritus que en el verano (época de mayor acumulación de biomasa viva); dicho detritus posiblemente se acumula en el sedimento y contiene una fracción alta de PO de tipo refractario, producto de su degradación.

En la zona cercana a la boca, la intensa dinámica física, combinada con altas tasas de degradación, posiblemente evitan la acumulación de detritus orgánico en los sedimentos permeables. Esta baja acumulación no permitió distinguir claramente variaciones estacionales en las concentraciones de PO, ya que se presentó una ligera disminución en el contenido de PO lábil y un ligero incremento en el PO refractario durante el verano.

En BaF, al igual que cerca de la boca, se presentó un bajo contenido de PO sedimentario posiblemente debido también a la intensa dinámica física de la zona. A pesar de la baja concentración, se observa una ligera tendencia a acumular PO tanto lábil como refractario en el verano. De acuerdo con la hipótesis planteada, y en contraste con el brazo BSQ, posiblemente en BaF la dinámica estacional en el contenido de PO sedimentario esté controlada por la estacionalidad en los aportes de detritus fitoplanctónico y/o de macrofitas como *Ulva lactuca* (cuyos tejidos son relativamente fáciles de descomponer y su detritus podría presentar una dinámica parecida a la del fitoplancton).

4.7. REFERENCIAS

- Alongi, D.M. (1998) Coastal Ecosystem Processes, CRC Press, New York, USA, 419 pp.
- Alvarez-Borrego, S y A Chee-Barragán, 1976. Distribución superficial de fosfatos y silicatos en Bahía San Quintín, B. C. Ciencias Marinas, 3(1): 51-61.
- Anderson, L. y J. Sarmiento (1994). Redfield ration of remineralization determined by nutrient data analysis. Global Biogeochem. Cycles (8): 65-80.
- Anderson, L.D., M.L. Delaney y K.L. Faul (2001). Carbon to phosphorus ratios in sediments: implications for nutrients cycling. Global Biogeochem. Cycles, 15: 65-79.
- Andrieux F. y A. Aminot, 1997. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France). Cont. Shelf Res., 17(10): 129-1245.
- Andrieux-Loyer F., Aminot A., 2001. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in french coastal areas. Estuarine Coastal and Shelf Sci., 52: 617-629.
- Anschutz, P., S. Zheng, B. Sundby, A. Mucci y C. Gobeil (1998). "Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments". Limnol. Oceanogr. 43(1): 53 -64.
- Aveytua-Alcázar, L. (2002). Carbono orgánico disuelto en Bahía San Quintín, Baja California. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California. 68 pp.
- Berner, R.A., K.C. Ruttenberg y Ji-L, Rao (1993). The nature of phosphorus burial in modern marine sediments. In: Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Changes. (R. Wollast, F.T. Mackenzie and L. Chou, eds). ASI Series, Series I: Global Environmental Change, Vol 4. Springer, Berlin
- Bizsel, N. y K.C. Bizsel (2001). The occurrence and behaviour of phosphate fractions in Izmir Bay, Aegean Sea. Hydrobiologia, 450: 5-18.
- Bouillon, S., T. Moens, N. Koedam, F. Dahdouh-Guebas, W. Bayens y F. Dehairs (2004). Variability in the origin of carbon substrates for bacterial communities in mangrove sediments. FEMS Microb. Ecol., 49: 171-179.
- Camacho-Ibar, V.F., J.D. Carriquiry y S.V. Smith (1999). Bahia San Quintín, Baja California: N/P budgets within compartments in a coastal lagoon in: Mexican and Central American Coastal lagoon Systems: Carbon, Nitrogen and Phosphorous Fluxes. LOICZ Reports and Studies No. 13, pp 65-78.
- Camacho-Ibar, V.F., Carriquiry, J.D. y Smith, S.V. (2003) Non-conservative P and N Fluxes and Net Ecosystem Production in San Quintin Bay, México. Estuaries. 26 (5): 1220-1237.
- Chambers, P.A. y E. Prepas (1994). Nutrient dynamics in riverbeds: the impact of sewage effluent and aquatic macrophytes. Wat. Res., 28(2): 453-464.
- Chang, S.C. y MJ Jackson, 1957. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci., 84: 133-144.
- Charpentier, A., P. Grillas, F. Lescuyer, E. Coulet y I. Auby (2005) Spatio-temporal dynamics of a *Zostera noltii* dominated community over a period of fluctuating salinity in a shallow lagoon, Southern France. Est. Coast Shelf Sci., 64: 307-315.
- Coelho, J.P., M.R. Flindt, H.S. Jensen, A.I. Lillebø y M.A. Pardal (2004). Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. Estuar. Coast. Shelf Sci., 61(4): 583-590.
- Dawson, Y. (1962) Marine and marsh vegetation. Benthic marine exploration of Bahia de San Quintin, Baja California, 1960-61. Pacific Naturalist, 3(7): 275-279.

- de Jonge, V.N., M.E. Menno y J.F. Bakker. (1993). Bio-availability of phosphorus in sediments of the western Dutch Wadden Sea. *Hydrobiologia*, 253: 151-163.
- de Jonge, V.N. y L.A. Villerius (1989). Possible role of carbonate dissolution in estuarine phosphate dynamics. *Limnol. Oceanogr.*, 34:332-340.
- Duarte, C.M. (1991) Seagrass depth limits. *Aquatic Botany*, 40: 363-377.
- Duarte, C.M. (1995) Submersed aquatic vegetation in relation to different nutrient regimes. *Ophelia*, 41: 87-112.
- Dudgale, R.C. y J.J. Goering (1967). Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnol. Oceanogr.* 12: 196-206.
- Faul, K.L., A. Paytan y M.L. Delaney 2005. Phosphorus in sinking oceanic particulate matter. *Marine Chemistry*, 97: 307-333.
- Filippelli, G.M. y M.L. Delaney (1996). Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(9): 1479-1495.
- Filippelli, G.M. (1997). Controls on phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments. *Mar. Geol.*, 139: 231-240.
- Fourqurean, J.W., J.N. Boyer, M.J. Durako, L.N. Hefty y B.J. Peterson (2003). Forecasting responses of seagrass distributions to changing water quality using monitoring data. *Ecol. Appl.* 13(2): 474-489.
- Frankowski, L., J. Bolalek y A. Szostek. (2002). Phosphorus in bottom sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic-Poland). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 54: 1027-1038.
- Froelich, P.N., 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers: a primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.* 33: 649-668.
- Gächter, R. y J.S. Meyer (1993). The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. *Hydrobiology*, 253: 103-121.
- Gacia, E., C.M. Duarte y J.J. Middelburg (2002). Carbon and nutrient deposition in a Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) meadow. *Limnol. Oceanogr.* 47: 23-32.
- Gattuso, J.P., M. Frankignoulle and R. Wollastet (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 29: 405-34.
- Golterman, H.L. (2004). The chemistry of phosphate and nitrogen compounds in sediments. Kluwer Academic Publishers, 251 pp.
- Gorsline, D.S. and R.A. Stewart (1962). Benthic marine exploration of Bahia de San Quintin, Baja California, 1960-61. *Marine and quaternary geology. Pacific Naturalist*, 3(8): 281-319.
- Harrison, P.G. y K.H. Mann (1975). Detritus formation from eelgrass (*Zostera marina* L.): The relative effects of fragmentation, leaching, and decay. *Limnol. Oceanogr.*, 20(6): 924-934.
- Hernández-Ayón, J.M., S. Galindo-Bect, V. Camacho-Ibar, Z. García-Esquivel, M. A. González-Gómez y F. Ley-Lou (2004). Dinámica de los nutrientes en el brazo oeste de Bahía San Quintín, Baja California, México, durante y después de "El Niño" 1997/98. *Ciencias Marinas*. 30(1 A): 119-132.
- Hieltjes, A.H.M. y L. Lijklema (1980). Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.*, 9(3): 405-407.
- Holmer, M., F.Ø. Andersen, N. Holmboe, E. Kristensen y N. Thongtham (2001). Spatial and temporal variability in benthic processes along a mangrove-seagrass transect near the Bangrong mangrove, Thailand. *Wetland Ecol. Manag.*, 9: 141-158.
- Huanxin, W., B.J. Presley y D. Armstrong (1994). Distribution of sedimentary phosphorus in Gula of Mexico Estuarios. *Mar. Environ. Res.*, 37: 375-392.

- Hupfer, M., R. Gächter y R. Giovanoli (1995). Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquatic Sci.*, 57(4): 305-324.
- Ibarra-Obando, S.E., C.F. Boudouresque y M. Roux. (1997). Leaf dynamics and production of a *Zostera marina* bed near its southern distribution limit. *Aquatic Botany*, 58(2): 99-112.
- Ibarra-Obando, S., S.V. Smith, M. Poumian-Tapia, V. Camacho-Ibar, J.D. Carriquiry y M. Montes-Hugo (2004) Benthic metabolism in San Quintin Bay, Baja California, Mexico. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 283: 99-112.
- Jensen, H.S., P.B. Mortensen, F.O. Andersen, E. Rasmussen y A. Jensen (1995). Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Limnol. Oceanogr.*, 40: 908-917.
- Jensen, H.S. y B. Thamdrup (1993). Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiology*, 253: 47-59.
- Juárez-Aguilar L. (1996). Estudio geoquímico, geocronológico y geológico del campo volcánico de San Quintín, Baja California, México. Tesis de maestría. CICESE, México, pp: 147.
- Koch, E.W. (2001) Beyond light: physical, geological and geochemical parameters as possible submersed aquatic vegetation habitat requirements. *Estuaries*, 24: 1-17.
- Lara-Lara, J.R., S. Alvarez-Borrego y L.F. Small (1980). Variability and tidal exchange of ecological properties in a coastal lagoon. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 11: 613-637.
- Lebo, M.E. y J.H. Sharp (1992). Modelling Phosphorus cycling in a well mixed coastal plain estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, Vol. 35: 235-252.
- Lesen, A. (2006). Sediment organic matter composition and dynamics in San Francisco Bay, California, USA: Seasonal variation and interactions between water column chlorophyll and the benthos. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 66: 501-512.
- Lillebø, A.I., J. M. Neto, M. R. Flindt, J. C. Marques y M. A. Pardal (2004). Phosphorous dynamics in a temperate intertidal estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 61(1): 101-109.
- Liu, S.M., J. Zhang and D.J. Li (2004). Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow Seas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 59: 209-218.
- López, P. (2004). Spatial distribution of sedimentary P pools in a Mediterranean coastal lagoon 'Albufera d'és Grau' (Minorca Island, Spain). *Marine Geology*, 203: 161-176.
- Louchouran, P., M. Lucotte, E. Duchemin, y A. De Vernal (1997). Early diagenetic processes in recent sediments of the Gulf of St-Lawrence, phosphorus, carbon and iron burial rates. *Mar. Geol.*, 139: 181-200.
- Lucotte, M y B. d'Anglejan, 1985. A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter. *Chem. Geol.* 48: 257-264.
- Luhr, J.F., J.J. Aranda-Gómez y T.B. Housh (1995). San Quintin volcanic field, Baja California Norte, Mexico: Geology, petrology, and geochemistry. *J. Geo. Res.* 100 (B7): 10,353-10,380.
- McLusky, D.S. y M. Elliot (2004) *The Estuarine Ecosystem*. Oxford University Press, 214 pp.
- McManus J., Berelson, W.M., Coale, K.H., Johnson, K.S. y Kilgore, T.E. (1997). Phosphorus regeneration in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(14): 2891-2907.
- Miao, S.L. y W.F. DeBusk (1999) Effects of phosphorus enrichment on structure and function of Sawgrass and Cattail communities en the Everglades. Chapter 11, 275-

299. En: K.R. Reddy *et al*, (Eds) Phosphorus Biogeochemistry in Subtropical Ecosystems. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Millero, F.J. 1996. Chemical Oceanography. 2nd. Edition. CRC Publishers.
- Moutin, T., B. Picot, M.C. Ximenes y J. Bontoux (1993). Seasonal variations of P compounds and their concentrations in two coastal lagoons (Herault, France). *Hydrobiologia*, 252: 45-59.
- Navarro-Valenzuela, E. (2005). Indicadores geoquímicos de la presencia de material volcánico en los sedimentos superficiales de la laguna costera de San Quintín, Baja California, México. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California. 58 pp.
- Navarro, E., L.W. Daesslé, V.F. Camacho-Ibar, M.C. Ortiz-Hernández y E.A. Gutiérrez-Galindo (2006). La geoquímica de Fe, Ti y Al como indicadora de la sedimentación volcánica en la laguna costera de San Quintín, Baja California, México. *Ciencias Marinas*, 32 (A) (en prensa).
- Nielsen, T. y F.Ø. Andersen (2003). Phosphorus dynamics during decomposition of mangrove (*Rhizophora apiculata*) leaves in sediments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 293: 73-88.
- Niencheski, L.F. y R.A. Jahnke (2002). Benthic respiration and inorganic nutrients fluxes in the estuarine region of Patos Lagoon (Brazil). *Aquatic Geochem* 8: 135-152.
- Olsen, B., y Sand-Jensen, K., (1994) Patch dynamics of eelgrass, *Zostera marina*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 106: 147-156.
- Ortiz-Hernández, M.C. Camacho-Ibar, V.F., Carriquiry, J.D., Ibarra-Obando, S.E. y Daesslé, L.W. 2004 Contribución de la resuspensión de sedimentos a los flujos no-conservativos de fósforo inorgánico disuelto en Bahía San Quintín, Baja California: Una estimación experimental. *Ciencias Marinas*. 30(1 A): 85-98
- Pacini, N. y R. Gächter (1999). Speciation of riverine particulate phosphorus during rain events. *Biogeochemistry*, 457: 87-109.
- Paludan, C. y J.T. Morris (1999). Distribution and speciation of phosphorus along a salinity gradient in intertidal marsh sediments. *Biogeochemistry*, 45: 197-221.
- Percival, S.M., y Evans, P.R., 1997. Brent geese (*Branta bernicla*) and *Zostera*; factors affecting the exploitation of a seasonally declining food resource. *Ibis*, 139: 121-128.
- Percival, J.B. y P.J. Lindsay, 1997. Measurement of physical properties of sediments. Chapter 2. In: *Manual of Physico-chemical Analysis of Aquatic Sediments*, (A. Mudroch, et al, eds.). Lewis Publishers, CRC Press, Inc.
- Philippart, C.J.M., 1995. Effect of periphyton grazing by *Hydrobia ulvae* on the growth of *Zostera noltii* on a tidal flat in the Dutch Wadden Sea. *Mar. Biol.*, 122: 431-437.
- Portig, A.A., Mathers, R.G., Montgomery, R.N., y Govier, R.N., 1994. The distribution and utilisation of *Zostera* species in Strangford Lough, Northern Ireland. *Aquat. Bot.*, 47: 317-328.
- Psenner, R., R. Puckso y M. Sager (1984). Fractionation of organic and inorganic compounds in lake sediments. *Archiv. Hydrobiol./Suppl*, 70 (1): 111-155 (en alemán).
- Redfield, A. C. (1958) The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist* 46: 205-221.
- Romero-González, M.E., E. Zambrano, J. Mesa y H. Ledo de Medina (2001). Fraccional Phosphate composition in sediments from a tropical river (Catatumbo River, Venezuela). *Hidrobiología*, 450: 47-55.

- Rozan, T.F., M. Taillefert, R.E. Trouwborst, B.T. Glazer, S. Ma, J. Herszage, L.M. Valdes, K.S. Price y G.W. Luther III (2002). Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. *Limnol. Oceanogr.*, 47(5): 1346-1354.
- Ruttenberg, K., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1460-1462.
- Ruttenberg, K.C. y R.A. Berner (1993). Autigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 991-1007.
- Slomp, C.P., S.J. Van der Gaast y W. Van Raaphorst (1996). Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. *Mar. Chem.* 52: 55-73.
- Strickland, J.D.H. y T.R. Parsons (1972). A manual of sea water analysis. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa. 2nd.ed, 310 pp.
- Talley, T.S., P.K. Dayton y S.E. Ibarra-Obando. (2000). Tidal flat macrofaunal communities and their associated environments in estuaries of southern California and northern Baja California, México. *Estuaries*, 23(1): 97-114.
- Uhlmann, D., I. Röske, M. Hupfer y G. Ohms (1990). A simple method to distinguish between polyphosphate and other phosphate fractions of activated sludge. *Wat. Res.*, 24(11): 1355-1360.
- Valiela, I., J.L. Bowen and J.K. York (2001) Mangrove forests: one of the world's threatened major tropical environments. *Bioscience*, 51: 807-815.
- Virtasalo, J. J., Kohonen, T., Vuorinen, I. y Huttula, T. 2005: Sea bottom anoxia in the Archipelago Sea, northern Baltic Sea - implications for phosphorus remineralization at the sediment surface. *Mar. Geol.*, 224: 103-122.
- Vink, S., R.M. Chambers y S.V. Smith (1997). Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. *Mar. Geol.*, 139: 157-179.
- Ward D.H., T.L. Tibbitts, A. Morton, E. Carrera-González y R Kempa (2003). Long-term change in eelgrass distribution at Bahía San Quintín, Baja California, Mexico, using satellite imagery. *Estuaries*, 26: 1529-1539.
- Wetzel, R.L., y Neckles, H.A., 1986. A model of *Zostera marina* photosynthesis and growth, simulated effects of selected physical - chemical variables and biological interactions. *Aquat. Bot.*, 26: 307-323.
- Williams, JD, JM Jaquet y RL Thomas (1976). Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Board of Canada*, 33:413-419.

5. CAPITULO III

5.1. Hipótesis

Mediante balances de nutrientes en la columna de agua se ha determinado que Bahía San Quintín es una generadora neta de PID y que la magnitud de los flujos no conservativos que dan origen a este exceso de PID es mayor en verano que en invierno (Camacho-Ibar *et al.*, 2003a). También se ha reportado que los sedimentos de esta laguna costera contribuyen mas que la columna de agua en la remineralización de la materia orgánica, de tal manera que la magnitud de los flujos totales de PID desde los sedimentos hacia la columna de agua (Ibarra-Obando *et al.*, 2004) es comparable con los flujos no-conservativos antes mencionados. Si bien los flujos totales de PID estimados mediante incubaciones con cámaras bénticas son una manifestación clara de la importancia de los sedimentos en el reciclamiento del P en Bahía San Quintín, se desconoce la magnitud con la que los flujos difusivos contribuyen a los flujos totales desde el bentos. También se desconoce cual es la contribución de las fases sedimentarias potencialmente biodisponibles de P al contenido total de P sedimentario en este sistema y su papel potencial en los flujos bénticos de PID.

Con base en lo anterior se planteó la siguiente hipótesis de trabajo:

“La magnitud de los flujos difusivos del PID intersticial hacia la columna de agua son de menor intensidad que los flujos advectivos.”

5.2 Objetivos particulares

Determinar mediante perfiles verticales de PID en agua intersticial la magnitud de los flujos difusivos en sedimentos de Bahía San Quintín y compararla con la magnitud de los flujos totales previamente reportados.

Cuantificar el contenido del P sedimentario en las diferentes fases geoquímicas, con particular énfasis en las fases orgánicas lábil y refractaria, así como en las fases inorgánicas potencialmente biodisponibles que constituyen el principal control en el contenido de PID en el agua intersticial y, por lo tanto, en la magnitud de los flujos difusivos.

5.3 Marco de referencia

5.3.1 Flujos difusivos

En el océano abierto la regeneración de la materia orgánica tiene lugar principalmente en la columna de agua, pero en los ambientes acuáticos someros las planicies sedimentarias son los sitios más importantes para la acumulación, almacenamiento y transformación biogeoquímica de la materia orgánica (Rizzo, 1990; Dollar *et al.*, 1991; Niencheski y Jahnke, 2002). Los mecanismos de transporte que acarrear material particulado y sustancias disueltas determinan la magnitud a la cual los procesos sedimentarios se interrelacionan con la capa sobreyacente de agua.

Los sedimentos costeros son el lugar donde la diagénesis es más intensa y se favorece la transformación de especies químicas controlando, en parte, los gradientes de concentración del PID en el agua intersticial (Krom y Berner, 1980; Holtan *et al.*, 1988; Sundby *et al.*, 1992). Además, el fondo de los ecosistemas costeros es el principal sitio donde ocurre la disipación de la energía hidrodinámica (corrientes, olas y turbulencia) resultando en una zona de intenso transporte lateral y vertical, así como de solutos y partículas resuspendidas (Boudreau y Jørgensen, 2001). Las reacciones que liberan PID desde los sedimentos hacia la columna de agua sobreyacente y el agua intersticial incluyen la desadsorción del P de la superficie de las partículas, la remineralización de la materia orgánica (Ingall y Jahnke, 1997, Slomp *et al.*, 1993) y la reducción de los óxidos de Fe en la zona anóxica (Krom y Berner, 1980; McManus *et al.*, 1997). En condiciones óxicas, la asociación del P con los óxidos de Fe, Al y Mn en material sedimentario hacen posible la depositación del P en forma particulada (Hallberg, 1992), actuando así los sedimentos como un sumidero mas que como una fuente de P.

Las formas de transporte más importantes para la migración de elementos en el agua intersticial son la difusión molecular, la sedimentación, la bioturbación, la advección y el transporte lateral (Aller, 1980; Chester, 1990; Shum y Sundby, 1996). Los términos advección y difusión se definen como:

Advección.- Transporte uni-direccional de una especie química por una fuerza física (ej.: oleaje, bioturbación) impuesta a la fase acuosa.

Difusión.- Migración aleatoria de una especie química como resultado de un gradiente en su concentración.

Durante la diagénesis temprana, los elementos asociados a partículas pueden ser solubilizados por diferentes reacciones químicas generando así gradientes de concentración de solutos que dan lugar a la difusión molecular. De esta forma, los solutos migran a través del agua intersticial con una velocidad que depende tanto de las propiedades químicas del soluto (ej. su coeficiente de difusión molecular) así como diferentes propiedades del medio. Las propiedades del agua intersticial cambian mucho más rápido en dirección vertical que en la horizontal y el gradiente de concentraciones es controlado por la fuerza de la difusión molecular y se retarda por la presencia de partículas entre el fluido, por lo que la porosidad debe ser incluida para realizar los cálculos (Berner, 1980).

El flujo difusivo hacia la columna de agua se puede calcular a partir de los gradientes de concentración de los perfiles de agua intersticial, aplicando la primera ley de difusión de Fick:

$$J_D = - \phi D_S (\delta C / \delta z)$$

donde, J_D = el valor del flujo que cruza la interfase sedimento-agua, D_S = coeficiente de difusión molecular en el sedimento, ϕ = porosidad y $\delta C / \delta z$ = gradiente de concentración en el cruce de la interfase sedimento-agua. El valor D_S se obtiene con:

$$D_S = D_o / \theta^2$$

y,

$$(\theta^2) = 1 - \ln \Phi^2$$

donde, D_o = coeficiente de difusión del ion y θ = tortuosidad. Mientras que los flujos bentónicos totales se pueden calcular con la ecuación:

$$J = V (C_t - C_o) / AT$$

donde, J = flujo bentónico, V = volumen del agua dentro del domo; C_t y C_o = concentraciones disueltas antes y después de un tiempo T ; A = área del sedimento dentro de la cámara bentónica (Dollar *et al.*, 1991). A diferencia de las

incubaciones en laboratorio, con este método se evita la manipulación del sedimento ya que la incubación se efectúa *in situ*; además, es posible determinar la contribución que la fauna bentónica tiene sobre los flujos (Forja y Gómez-Parra, 1998).

En sistemas someros como la Bahía de San Quintín, cuyo metabolismo neto muestra que los procesos respiratorios son mas intensos que la producción primaria de la comunidad (Camacho-Ibar *et al.*, 2003a; Ibarra-Obando *et al.*, 2004), las reacciones dentro de los sedimentos y el intercambio de solutos a través de la interfase sedimento-agua deben influenciar en gran medida la concentración del PID en la columna de agua. Excluyendo el estudio de Ibarra-Obando *et al.* (2004), no existen antecedentes para esta laguna costera sobre los intercambios de PID entre la columna de agua y los sedimentos. Este es uno de los primeros estudios detallado que se lleva a cabo para conocer el papel que la fase sólida de los sedimentos juega en la biogeoquímica del P de Bahía San Quintín.

Como se describe en el capítulo 2, es evidente la importancia de poder discriminar, en un perfil sedimentario, la fase a la cual se asocia el P y tener mayores elementos que permitan sugerir el origen del PID extraído del agua intersticial y los procesos biogeoquímicos involucrados.

5.3.2 Perfiles de P sedimentario

La capa superficial de los sedimentos marinos recibe una mezcla de compuestos lábiles o hidrolizables y refractarios o húmicos, tanto de origen orgánico como inorgánico. El flujo de los desechos biogénicos y la variabilidad en los reservorios de PID se atribuye a la complejidad de procesos físicos, químicos y biológicos como la producción primaria en las aguas superficiales, y la tasa de sedimentación de partículas que han adsorbido los elementos disueltos (Chester, 2003; Shulz y Zabel, 2000); sin embargo, también se ha corroborado la importancia de compuestos del POD como una fuente potencial de P en sistemas naturales (Bentzen *et al.*, 1992; Kolowith *et al.*, 2001; Hupfer *et al.*, 2004).

Las reacciones diagenéticas para el reciclamiento de la materia orgánica están controladas esencialmente por la reactividad del material depositado, así como por las condiciones redox del ambiente sedimentario (Chester, 2003). El

incremento del PID en el agua intersticial con la profundidad se atribuye a la reducción de los óxidos de Fe y a la mineralización de la materia orgánica. El elemento fundamental que controla estos procesos en la interfase agua-sedimento es la concentración de oxígeno en la capa de agua sobreyacente (Sundby *et al.*, 1992).

Las variaciones en la razón molar CO:PO con respecto a la razón de Redfield (106:1) en sedimentos marinos pueden estar determinadas por la concentración de oxígeno en el agua suprayacente y la profundidad de penetración que tenga hacia el sedimento, ya que la frontera redox tiene influencia en la liberación o captura del P remineralizado en la superficie sedimentaria (McManus *et al.*, 1997; Benitez-Nelson, 2000). El material particulado sedimentable presenta comúnmente una relación C:P característica del material orgánico reciente, con una razón CO:PO 106-116:1. Este valor de Redfield en sedimentos superficiales se relaciona con la productividad primaria fitoplanctónica (Redfield *et al.*, 1963; Anderson y Sarmiento, 1994; Jahnke, 2000). En general, se considera que la razón C:P se incrementa con la profundidad sugiriendo una remineralización preferencial del P respecto al C. En general, los procesos de transformación del P en un perfil sedimentario pueden inferirse a partir de las diferentes fracciones geoquímicas obtenidas de acuerdo al método de separación química que se aplique (Benítez-Nelson, 2000). Por ejemplo, en zonas costeras de alta productividad se espera que la presencia de elementos lábiles decrezca en un perfil sedimentario y por el contrario los refractarios se incrementen con la profundidad (Dymond, 1984). Sin embargo, son aún escasos los estudios que reporten en el mismo perfil tanto el PO lábil como el refractario, ya que los procedimientos de extracción secuencial para cuantificar por separado la contribución de cada una de estas fracciones han sido poco utilizados de manera universal.

El flujo y depositación de materiales suspendidos hacia la columna sedimentaria, transfieren nutrientes y CO desde la superficie del océano a las aguas profundas y a su vez el reciclamiento del carbono provee de energía al bentos. La composición y la magnitud de los flujos de este material suspendido

juegan un papel importante en la determinación de los gradientes de nutrientes de un sistema (Faul *et al.*, 2005). A su vez, la redistribución del P particulado ya sedimentado puede contribuir al reservorio del P potencialmente biodisponible o puede favorecer la inmovilización del P, por lo que para entender el almacenamiento y diagénesis del P en los sedimentos deben separarse los diversos depósitos geoquímicos.

En el presente trabajo, se aplicó una técnica de extracción secuencial que muestra la importancia de recuperar las fracciones orgánicas en cada paso, lo cual permite cuantificar con más exactitud estos reservorios y comprender los procesos que involucran la biogeoquímica del P.

5.4 Materiales y métodos

5.4.1. Muestreo del sedimento

De un conjunto de varios núcleos recolectados en Bahía San Quintín se seleccionaron tres núcleos: 1) denominado BSQ, que se recolectó en una zona intermareal donde es evidente la acumulación de material lodoso ($115^{\circ} 56' 06'' - 30^{\circ} 27' 22''$); 2) denominado BaF que fue recolectado en la zona de los ostricultivos ($116^{\circ} 00' 11'' - 30^{\circ} 26' 52''$); y 3) denominado MoB recolectado mas cerca a la boca de la bahía ($115^{\circ} 58' 08'' - 30^{\circ} 25' 07''$) y con una mayor influencia oceánica. Los núcleos BaF y MoB se recolectaron mediante buceo autónomo. Los núcleos se tomaron con un nucleador de plexiglas de 10 cm de diámetro, el cuál se insertó en el sedimento lo más profundo posible. Solamente los núcleos sin alteración en la superficie fueron utilizados, lo cual requirió cuidados en su obtención, transporte y preparación para extruir el sedimento. En la figura 32 se muestran los sitios de colecta de los núcleos.

Dentro de una cámara de acrílico con atmósfera inerte se obtuvieron las secciones de sedimento de cada núcleo; se seccionaron los dos primeros centímetros en intervalos de 0.5 cm (4 secciones), después los intervalos fueron de 1 cm hasta los 10 cm (7 secciones) y a partir de ahí se colectó una fracción de 1cm, cada 5 cm, hasta seccionar el núcleo completo. El núcleo BSQ fue de 40 cm y se obtuvieron 16 secciones, el BaF fue de 10 cm con 12 secciones y el núcleo MoB tuvo 22 cm de largo y 14 secciones analizadas.

De cada sección extruída la mitad se separó y congeló para los análisis de granulometría, contenido de materia orgánica y extracción secuencial de fósforo; la otra parte fue centrifugada en atmósfera inerte a 5000 rpm durante 10 min para obtener el agua intersitial, la cual se filtró y congeló para su posterior análisis de PID en el laboratorio. Estos datos junto con la información de las características sedimentarias se utilizaron para el cálculo de los flujos difusivos.

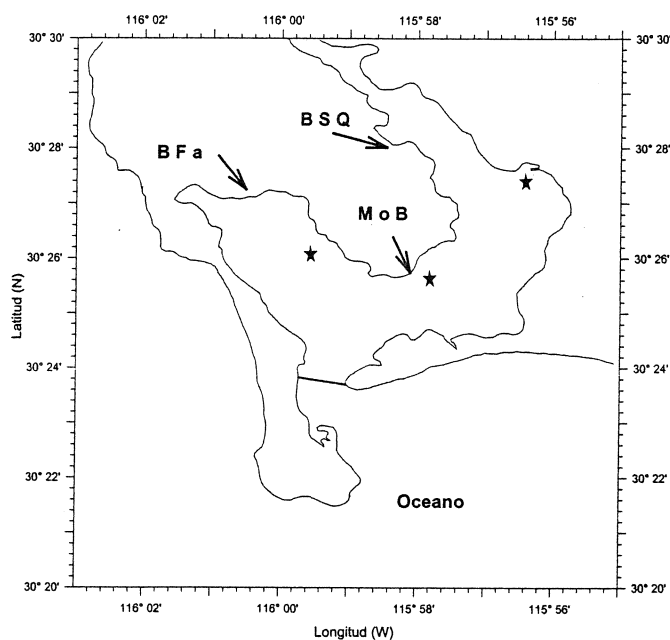


Figura 32. Mapa de los sitios de extracción de los núcleos sedimentarios BSQ, BaF y MoB en Bahía San Quintín

5.4.2. Análisis de laboratorio

La composición granulométrica de cada sección de los núcleos se determinó con un analizador de distribución de tamaño de partículas Horiba LA-910. Las concentraciones de C total y orgánico se determinaron con un analizador elemental LECO-CHNS.

Para cuantificar las fracciones de P asociado a las partículas, se utilizó la técnica de extracción secuencial en 5 pasos propuesta por Psenner *et al.* (1984) modificada por Hupfer *et al.* (1995) y Jensen y Thandrum (1993), y descrita con detalle en el Capítulo II. En cada corrida los análisis se realizaron por duplicado incluyendo blancos y material certificado de la USGS (sedimento marino estándar MAG-1). Se utilizó sedimento húmedo equivalente a 0.5 g de peso seco y 25 ml

de solución extractante, Las muestras se colocaron en tubos de centrífuga de 50 ml y se mantuvieron en agitación siguiendo la secuencia y procedimiento mostrados en la tabla 4 (Sección 4.3.1).

En síntesis, del primer extracto con NH_4Cl se obtienen las fracciones levemente adsorbidas de PI y algunas de PO. En el paso 2 el ditionito-bicarbonato reduce los oxihidróxidos de Fe y Al quedando en forma soluble y liberando el PI asociado. La extracción con NaOH en el paso 3 remueve PI adsorbido a superficies compuestas principalmente de Al_2O_3 como los materiales arcillosos. Los carbonatos y la apatita autigénica y detrital son disueltas con el HCl en el paso 4 y finalmente en el paso 5 se obtienen los compuestos refractarios mediante una digestión con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. De la misma manera fue digerida una alícuota de 20 ml de cada extracto para obtener el P total (PT) por fracción y de la resta de PT-PI se obtiene su contenido de PO.

En cada paso los extractos se separaron del sedimento residual por centrifugación a 5000 rpm durante 10 min, se filtraron con filtros GF/F (previamente calcinados a 680°C por 4 horas) y se mantuvieron en frío a 4°C hasta su análisis. Todos los pasos de la extracción se efectuaron dos veces, limitando la segunda extracción a 2 horas. Después de la obtención del sobrenadante el residuo se lavó durante 20 min con NH_4Cl (1 M) para prevenir una readsorción (Ruttenberg, 1992), seguido de un lavado por 20 min con H_2O para evitar una reacción del extractante con el del paso anterior.

Para asegurar la confiabilidad de la técnica fueron procesadas muestras del material certificado, en este caso el sedimento marino estándar MAG-1 (USGS) que contenía $0.16\% \pm 0.021\%$ de P_2O_5 . Las concentraciones promedio de P en cada fracción y su desviación estándar se muestran en la tabla 5, así como el porcentaje de recuperación obtenido tras la suma de las fracciones fue $> 80\%$ (Ver detalles en la sección 4.3).

El PID del agua intersticial obtenida de los sedimentos extruídos, así como las formas de fósforo reactivo soluble (PRS) y el fósforo total (PT) de cada fracción, fueron determinadas como PID mediante la técnica colorimétrica de Strickland y Parsons (1972) utilizando una celda de 10 cm. El PT se obtuvo

después de la digestión de los extractos en autoclave con $K_2S_2O_8$ ($120^\circ C$) y el fósforo reactivo no soluble (PNR) se determinó por la diferencia entre PT y PRS. Se considera que la suma de PNR representa los compuestos orgánicos.

En este estudio, se define a las formas de P *potencialmente* biodisponibles ó P lábiles a la suma de PNR y las formas inorgánicas ambas provenientes de las fracciones NH_4Cl , DB y NaOH. Las formas de PO refractarias son las provenientes de las fracciones HCl y de persulfato.

5.5. Resultados

5.5.1. Flujos Difusivos

En la tabla 13 y figura 33 se muestran los valores del PID y sus perfiles, así como los datos utilizados para los cálculos de los flujos difusivos. Cabe hacer notar que fue difícil el trabajo con los sedimentos MoB y BaF con predominancia arenosa, y no fue posible extraer agua intersticial de las secciones finales del sedimento para las cuales si se hizo el análisis de la fase sólida. Los resultados de los flujos difusivos se obtuvieron a partir de los perfiles de PID del agua intersticial, tomando en cuenta los datos cercanos a la superficie donde los gradientes fueron más pronunciados.

Tabla 13. Concentraciones de PID en el agua intersticial de los núcleos BSQ, MoB y BaF. Se resaltan los datos utilizados para los cálculos de los flujos difusivos.

profundidad cm	BSQ	MoB	BaF
	[PO4] μM $\mu mol/L$	[PO4] μM $\mu mol/L$	[PO4] μM $\mu mol/L$
0.5	9.55	12.50	8.28
1	10.62	11.15	7.81
1.5	14.70	13.77	10.52
2	24.57	17.38	14.03
3	34.54	19.47	10.42
4	40.59	14.31	29.45
5	31.06	22.69	35.24
6	47.38	16.16	35.34
7	25.14	35.14	
8	61.04		36.95
9	53.01		36.28
10	53.01		59.37
16	43.64		
22	69.73		

La pendiente de un ajuste lineal para las concentraciones de los primeros centímetros representa el gradiente de concentración para los cálculos de los flujos difusivos para cada núcleo (Forja y Gómez-Parra, 1998; Schulz y Zabel, 2000). Las ecuaciones utilizadas fueron:

$$\text{Flujo difusivo } (J_D) = -\Phi \cdot D_S \cdot \text{grad}$$

$$D_S = D_0/\theta^2$$

$$(\theta^2) = 1 - \ln \Phi^2$$

El valor para $D_0 = 6.37 \text{ E-}10 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ es el coeficiente de difusión propuesto por Boudreau en 1997 para HPO_4^{-2} en agua de mar a 20° C (Schulz y Zabel, 2000). En la tabla 14 se presentan los valores de J_D obtenidos para cada núcleo.

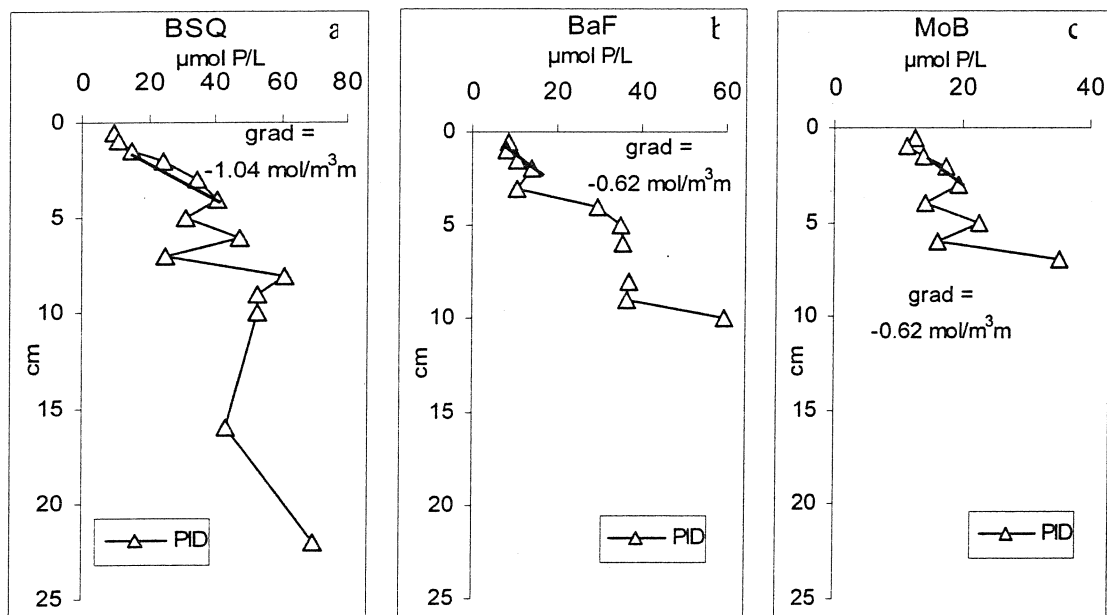


Figura 33. Perfiles de PID en el agua intersticial y los gradientes de concentración para el cálculo de los flujos difusivos de los núcleos a) BSQ, b) BaF y c) MoB.

Tabla 14. Parámetros utilizados para obtener los flujos difusivos de los núcleos BSQ, MoB y BaF.

Núcleos	arena %	lodos %	$\delta C/\delta z$ $\text{mol m}^{-3}\text{m}^{-1}$	Φ	θ^2 $1 - \ln \Phi^2$	D_S D_0/θ^2	J_D $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$	J_D $\text{mol m}^{-2}\text{d}^{-1}$	J_D $\text{mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$
BSQ	17	83	-1.04	0.78	1.52	4.191E-10	3.363E-10	2.906E-05	0.029
MoB	45	55	-0.62	0.55	2.20	2.895E-10	9.921E-11	8.572E-06	0.009
BaF	28	72	-0.62	0.77	1.53	4.177E-10	2.001E-10	1.728E-05	0.017

En los tres núcleos, los flujos difusivos del PID son del sedimento hacia la columna de agua (valores positivos de J_D) y se observa para BSQ el valor más alto ($\sim 0.03 \text{ mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$) seguido del núcleo BaF ($\sim 0.02 \text{ mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$) y el más bajo se observó en MoB ($\sim 0.01 \text{ mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$). Estos valores se contrastan con el

promedio anual de los flujos totales (J) obtenidos en las zonas de los canales por Ibarra-Obando *et al.* (2004), quienes reportaron para el área de BSQ un valor de $0.112 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; para BaF fue $0.081 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y para MoB de $0.148 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; para toda la bahía el promedio anual del flujo bentónico total fue $0.114 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

5.5.2. Características del sedimento

En el núcleo BSQ el porcentaje promedio de lodos (limos + arcillas) fue de 80%; mientras que para BaF fue de 66% y para MoB fue de 50%. Los contenidos de C total (CT) y PT particulado para las mismas profundidades fueron $\text{BSQ} > \text{BaF} > \text{MoB}$ (Figs 33 y 34).

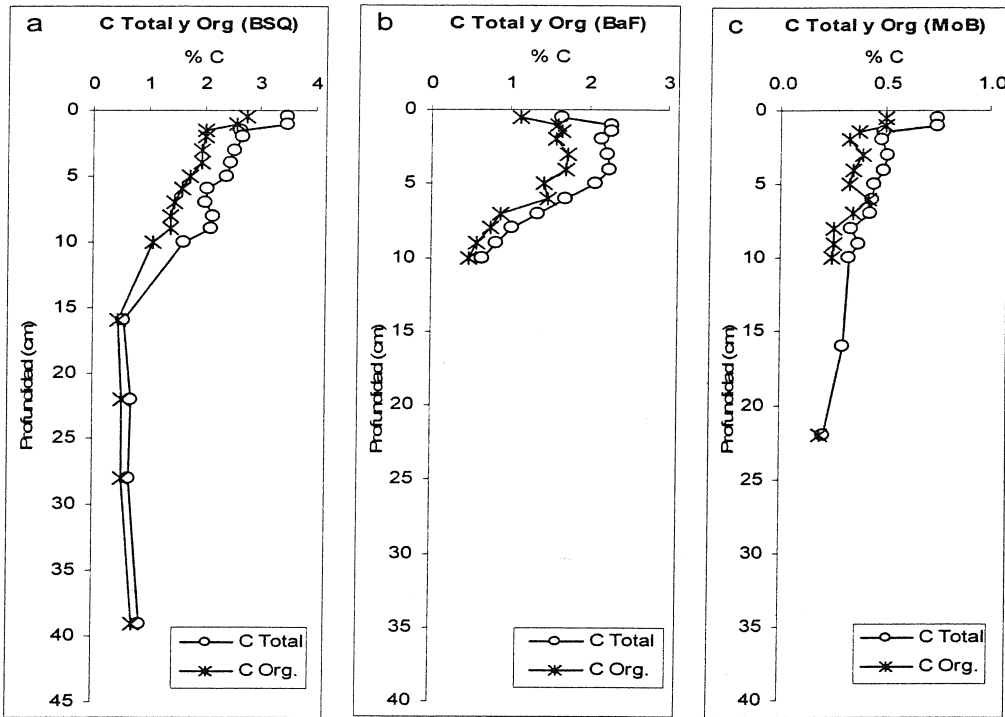


Figura 34. Perfiles sedimentarios con los porcentajes de carbono total (CT) y carbono orgánico (CO) de los núcleos colectados en a) BSQ, b) BaF, y c) MoB.

En los núcleos BSQ y MoB los máximos de C se registraron en los primeros centímetros de la superficie del núcleo (Figs. 34a y 34c), decreciendo con la profundidad; únicamente en el núcleo BaF se observó un incremento del primer horizonte al segundo, y a partir de ahí concentraciones constantes hasta los 5 cm, profundidad a la cual inició un decremento en el CO (Fig 34b). En el núcleo BSQ el contenido de CO respecto al CT fue en promedio $\sim 80\%$ y para BaF fue

de ~70%. En MoB el CO fue de 70% a 90% respecto al CT, aunque las concentraciones de este núcleo fueron las más bajas con 0.42 -0.16 mmol/g.

Para los 3 núcleos se observó una correlación significativa entre CO y PO; el coeficiente de determinación para BSQ fue $r^2 = 0.91$, para MoB $r^2 = 0.76$ y para BaF fue $r^2 = 0.28$. Por otro lado, el contenido de sedimento fino no parece ser un factor determinante pues no se observó una tendencia entre esa variable y el contenido de CO y PO en los núcleos.

La sumatoria de las concentraciones de CT, CO, PT, PI, POT, PO lábil y PO refractario, así como su promedio para cada núcleo, se muestra de manera muy resumida en la tabla 15. Esto con la idea de dar una idea global de los valores encontrados y el desglose de esta información se irá dando, resaltando el comportamiento de las especies químicas en los perfiles sedimentarios.

Tabla 15. Sumatoria y valores promedio de las concentraciones de CT, CO (en mmol/g), PT, PI, POT, PO lábil y PO refractario (en $\mu\text{mol/g}$) de cada núcleo.

Núcleo	C. Total mmol C / g	C.O. mmol/g	PT $\mu\text{mol/g}$	PI $\mu\text{mol/g}$	PO $\mu\text{mol/g}$	PO lábil $\mu\text{mol/g}$	PO refrac $\mu\text{mol/g}$
BSQ	27	20.2	335	242	93	57	36
promedio	1.7	1.3	21	15	5.8	3.6	2.2
BaF	17	12.5	230	162	68	35	33
promedio	1.4	1.0	19	14	5.7	2.9	2.7
MoB	5.3	3.8	143	120	24	15	8.1
promedio	0.4	0.3	10	8.5	1.7	1.1	0.6

En la figura 32 se muestran los perfiles de PT, PI y POT, donde se nota que las concentraciones de PI son notoriamente más altas que para el PO. Con la profundidad los perfiles de BSQ y MoB (Figs 35a y 35c) mostraron un decremento, aunque en este último los gradientes verticales fueron menos intensos. El núcleo BaF presentó variaciones que pudieron ser reflejo de un perfil perturbado, con un máximo subsuperficial de PO que a su vez influenció la forma del perfil del PT; este núcleo fue el más corto de los tres (Fig 35b).

En la superficie del núcleo BSQ (Fig 35a) la mayor concentración en el contenido de PO fue $\sim 12 \mu\text{mol/g}$, correspondiente al 30% del PT. Posteriormente disminuyó hasta alcanzar un valor constante de $\sim 1.5 \mu\text{mol/g}$ entre los 15 cm de profundidad y el final del núcleo. En MoB (Fig 35b) se obtuvo un máximo de PO

en la superficie de 2.6 $\mu\text{mol/g}$ correspondiente al 20% del PT y disminuyó lentamente de 2 a 1 $\mu\text{mol/g}$ entre los 2 y los 22 cm. El contenido de PO en BaF (Fig 32b) mostró variaciones debido a la perturbación del sedimento ya que se incrementó con la profundidad pasando de 3.7 $\mu\text{mol/g}$ en la superficie a un máximo de 9.7 $\mu\text{mol/g}$ a 3 cm de profundidad. Esto equivale a un incremento en la proporción de PO respecto al PT del 20% al 40%, manteniendo un promedio de 30% ($\sim 5 \mu\text{mol/g}$) hasta el final del núcleo.

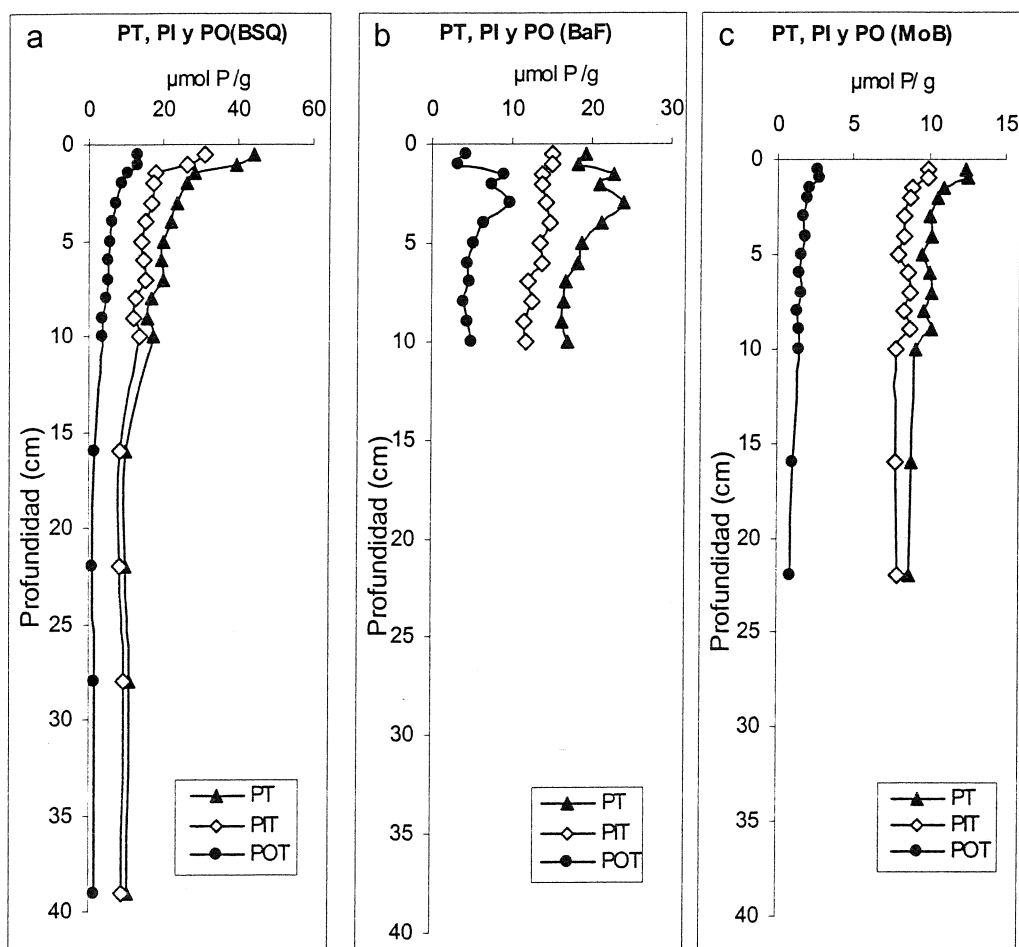


Figura 35. Perfiles sedimentarios con las concentraciones de fósforo total (PT), fósforo inorgánico (PI) y fósforo orgánico (PO) de los núcleos colectados en a) BSQ, b) BaF, y c) MoB.

Las formas del PO particulado se separaron en lábiles y refractarias con el mismo criterio que en el Capítulo II. Las formas lábiles correspondieron a la suma de las fracciones de PNR de los extractos NH_4Cl , BD y NaOH, y las refractarias a la suma de PNR del extracto HCl y el P residual (P-Res) obtenido con persulfato. En la figura 36 se muestra los perfiles de PO lábil y refractario de cada núcleo.

El núcleo BSQ (Fig 36a) mostró un perfil menos turbado que permitió observar con más claridad los procesos de remineralización del PO sedimentario, mientras que el núcleo de BaF (Fig 36b) mostró una superposición en los perfiles de P lábil y refractario que pudiera atribuirse a mezcla por advección debido a acción hidrodinámica y/o bioturbación que impidió observar con claridad los cambios diagenéticos en las fases del PO sedimentario. En el núcleo MoB (Fig 36c) el PO lábil se observó en todo lo largo del perfil, disminuyendo con la profundidad pero sin llegar a cero como ocurrió en BSQ.

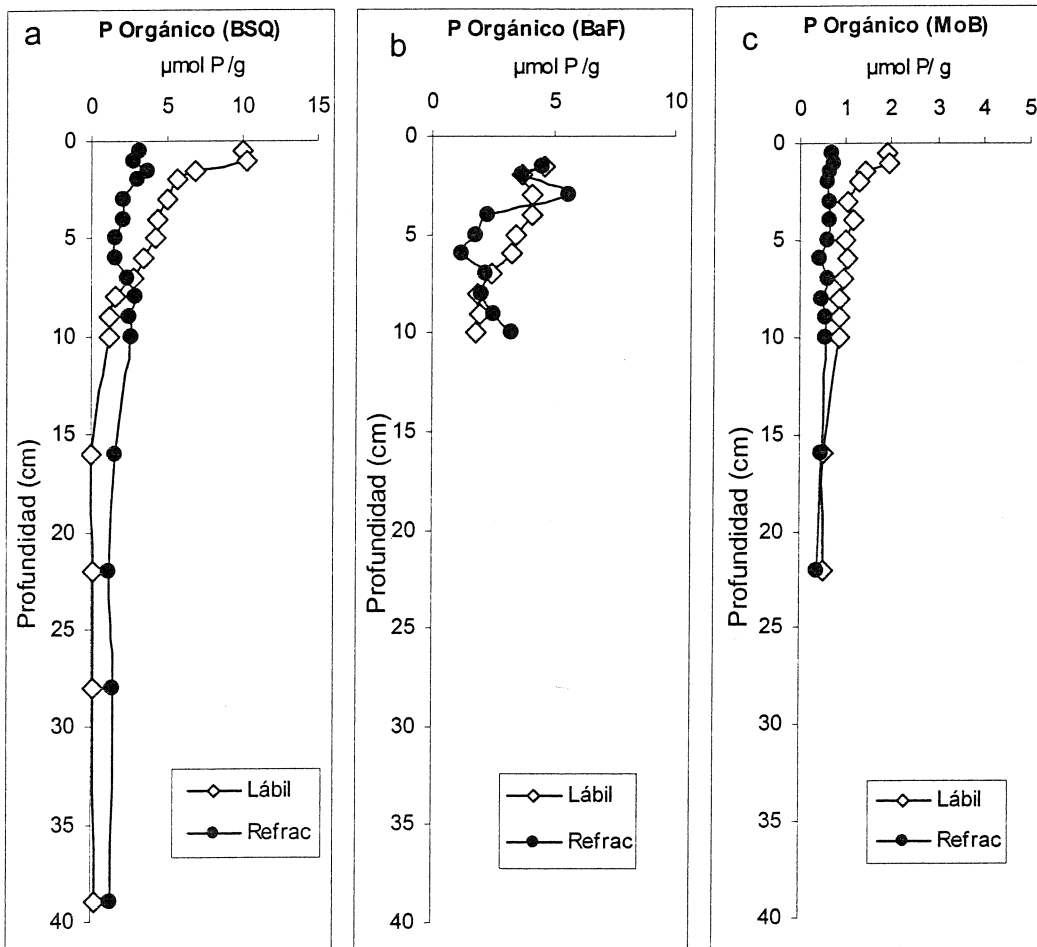


Figura 36. Perfil sedimentario de las formas de PO lábil y el PO refractario de los núcleos a) BSQ, b) BaF y c) MoB.

La fracción de PO lábil en BSQ fue la dominante en la superficie y hasta los ~7 cm de profundidad, a partir de ahí decrece hasta niveles indetectables desde los ~15 cm, mientras que la fracción refractaria permanece casi constante,

es decir, fue posible evidenciar la región de mas intensa remineralización bacteriana del fósforo orgánico durante la diagénesis temprana.

5.5.3. Partición geoquímica del fósforo particulado

La figura 37 muestra el detalle de la distribución del P en las distintas fracciones sedimentarias, y en la tabla 16 se presentan las concentraciones de las fracciones reactivas y no-reativas, así como la proporción correspondiente de cada fracción con respecto al PT. En general, los tres núcleos presentaron las menores concentraciones en la fracción $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ y, las más elevadas en HCl-PRS con un comportamiento casi constante a lo largo de los perfiles (Tabla 16).

En el primer centímetro del núcleo de BSQ la mayor contribución respecto al PT fue del PRS-DB (Fig 37a y Tabla 16) con un promedio de 37%, equivalente a $15.3 \mu\text{mol/g}$; después del primer centímetro se presentó una disminución gradual con la profundidad de ~ 7 a $\sim 2 \mu\text{mol/g}$ al final del núcleo, aunque en todo este intervalo la contribución del PRS-DB al PT fue notoriamente constante ($\sim 25\%$). A lo largo de todo el núcleo la sumatoria de BD-PRS fue de $91 \mu\text{mol/g}$, mientras que HCl-PRS sumó $110 \mu\text{mol/g}$ y fue la siguiente en valores elevados en la superficie con $\sim 8 \mu\text{mol/g}$, disminuyendo gradualmente hasta $\sim 4.5 \mu\text{mol/g}$ al final del núcleo. La contribución relativa de HCl-PRS para todo el núcleo fue de 36% en promedio, sin embargo, dicha contribución se incrementa con la profundidad dado que la concentración de las demás fracciones disminuye (Tabla 16), mientras que la concentración de HCl-PRS se mantiene más o menos constante posiblemente por su limitada biodisponibilidad. La sumatoria de PNR fue la siguiente fracción en importancia para el núcleo BSQ (Fig 37a) con valores $\sim 10 \mu\text{mol/g}$ en superficie, de los cuales $5.3 \mu\text{mol/g}$ correspondieron a NaOH-PNR . En un promedio para todo el núcleo, la fracción NaOH-PNR contribuyó con el 10% respecto al PT (Fig 38)..

En BaF la fracción HCl-PRS fue la más abundante a lo largo de todo el núcleo manteniendo una tendencia constante; su valor promedio fue de $8.2 \mu\text{mol/g}$, equivalente a una contribución de $\sim 44\%$ respecto al PT. En la superficie, la fracción DB-PRS alcanzó su mayor concentración con $5.6 \mu\text{mol/g}$ equivalente a 29% contra el 37% de HCl-PRS ($7 \mu\text{mol/g}$). A partir de ahí, la fracción DB-PRS

disminuye con algunas fluctuaciones hasta llegar al final del núcleo con 2.12 $\mu\text{mol/g}$. El efecto por la perturbación sedimentaria fue más evidente en el perfil del POT (Fig 36), mostrado con mayor detalle en la sumatoria de PNR (Fig 37b).

El núcleo MoB fue el que mostró las concentraciones mas bajas de P sedimentario y al igual que los otros núcleos se observaron las mayores concentraciones en la fracción HCl-PRS, con un valor promedio de $\sim 6 \mu\text{mol/g}$ casi constante en el perfil (Fig 37c y Tabla 16). Esta fracción contribuyó con el 60% respecto al PT, siendo la fracción DB-PRS la siguiente en concentración con un valor máximo en la superficie de 2.1 $\mu\text{mol/g}$ (17%), disminuyendo gradualmente hasta 0.85 $\mu\text{mol/g}$ (10%). En MoB la sumatoria de las fracciones de PNR fue mucho menor que en los otros dos núcleos, promediando 1.1 $\mu\text{mol/g}$, de los cuales 0.56 $\mu\text{mol/g}$ correspondieron a NaOH-PNR y 0.51 $\mu\text{mol/g}$ a DB-PNR.

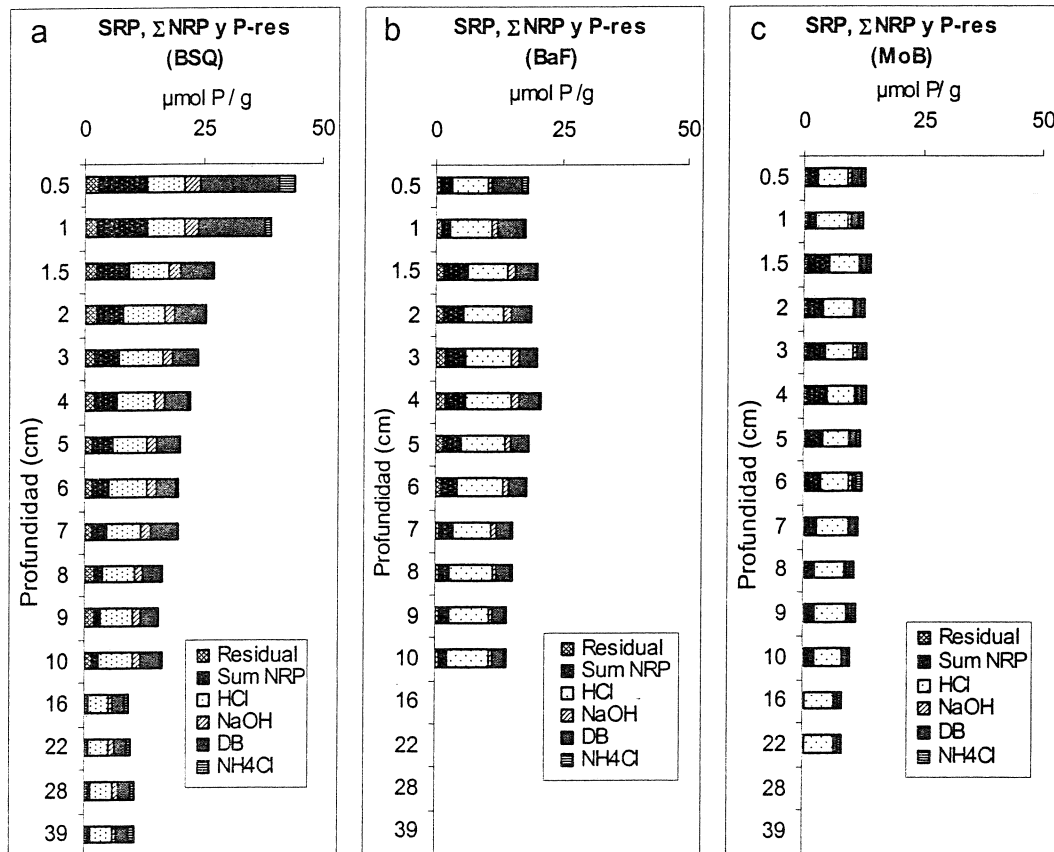


Figura 37. Perfil de las concentraciones del P sedimentario en diferentes fracciones geoquímicas de los núcleos colectados en a) BSQ, b) BaF y c) MoB.

Tabla 16. Valores de PT, POT y el desglose de las fracciones sedimentarias reactivas (PRS) y no-reactivas (PNR) para cada núcleo. Las concentraciones están en $\mu\text{mol/g}$ y en paréntesis el % respecto al PT.

Núcleo BSQ			Respecto a P T									
Profund cm	P. T. $\mu\text{mol/g}$	P. O. T. $\mu\text{mol/g}$	NH ₄ Cl (%)		DB (%)		NaOH (%)		HCl (%)		Persulf	
			SRP	NRP	SRP	NRP	SRP	NRP	SRP	NRP	Res (%)	
0.5	44.22	13.22 (30)	3.24 (7)	0.70 (2)	16.54 (37)	4.01 (9)	3.41 (8)	5.29 (12)	7.82 (18)	0.23 (1)	2.99 (7)	
1.0	39.26	12.93 (33)	1.22 (3)	0.48 (1)	14.12 (36)	4.38 (11)	3.21 (8)	5.34 (14)	7.78 (20)	0.06 (0)	2.67 (7)	
1.5	28.42	10.42 (37)	0.17 (1)	0.17 (1)	7.09 (25)	2.10 (7)	2.51 (9)	4.53 (16)	8.22 (29)	1.32 (5)	2.31 (8)	
2.0	26.09	8.76 (34)	0.15 (1)	0.21 (1)	6.46 (25)	1.31 (5)	2.08 (8)	4.15 (16)	8.63 (33)	0.73 (3)	2.36 (9)	
3.0	23.94	7.15 (30)	0.09 (0)	0.17 (1)	5.42 (23)	1.02 (4)	2.20 (9)	3.82 (16)	9.08 (38)	0.00 (0)	2.13 (9)	
4.0	21.99	6.53 (30)	0.12 (1)	0.18 (1)	5.31 (24)	0.53 (2)	2.11 (10)	3.70 (17)	7.92 (36)	0.00 (0)	2.12 (10)	
5.0	20.00	5.84 (29)	0.15 (1)	0.17 (1)	4.74 (24)	0.79 (4)	2.14 (11)	3.27 (16)	7.12 (36)	0.00 (0)	1.61 (8)	
6.0	19.60	5.02 (26)	0.25 (1)	0.10 (0)	4.25 (22)	0.71 (4)	2.03 (10)	2.60 (13)	8.04 (41)	0.00 (0)	1.61 (8)	
7.0	20.20	5.11 (25)	0.20 (1)	0.14 (1)	5.66 (28)	0.26 (1)	2.32 (12)	2.40 (12)	6.91 (34)	0.46 (2)	1.84 (9)	
8.0	17.07	4.51 (26)	0.18 (1)	0.11 (1)	4.04 (24)	0.04 (0)	1.75 (10)	1.49 (9)	6.58 (39)	0.76 (4)	2.11 (12)	
9.0	16.01	3.66 (23)	0.27 (2)	0.12 (1)	3.52 (22)	0.09 (1)	1.61 (10)	0.96 (6)	6.96 (43)	0.45 (3)	2.04 (13)	
10.0	17.25	3.82 (22)	0.46 (3)	0.10 (1)	3.98 (23)	0.06 (0)	1.86 (11)	1.06 (6)	7.13 (41)	1.05 (6)	1.54 (9)	
16.0	9.99	1.57 (16)	0.87 (9)	0.00 (0)	2.31 (23)	0.00 (0)	1.00 (10)	0.04 (0)	4.24 (42)	0.89 (9)	0.65 (6)	
22.0	9.74	1.26 (13)	0.75 (8)	0.00 (0)	2.56 (26)	0.00 (0)	1.03 (11)	0.12 (1)	4.14 (43)	0.27 (3)	0.87 (9)	
28.0	10.86	1.59 (15)	0.91 (8)	0.03 (0)	2.53 (23)	0.00 (0)	1.05 (10)	0.16 (2)	4.77 (44)	0.46 (4)	0.94 (9)	
39.0	10.72	1.58 (15)	1.06 (10)	0.03 (0)	2.44 (23)	0.00 (0)	1.02 (10)	0.21 (2)	4.61 (43)	0.40 (4)	0.94 (9)	

Núcleo BaF			Respecto a PT									
Profund cm	P. T. $\mu\text{mol/g}$	P. O. T. $\mu\text{mol/g}$ (%)	NH ₄ Cl (%)		DB (%)		NaOH (%)		HCl (%)		Persulf	
			SRP	NRP	SRP	NRP	SRP	NRP	SRP	NRP	Res (%)	
0.5	19.30	4.27 (22)	1.31 (7)	0.25 (1)	5.66 (29)	0.74 (4)	1.00 (5)	1.26 (7)	7.05 (37)	1.15 (6)	0.88 (5)	
1.0	18.18	3.22 (18)	0.59 (3)	0.01 (0)	4.98 (27)	0.00 (0)	1.19 (7)	1.65 (9)	8.20 (45)	0.45 (2)	1.11 (6)	
1.5	22.82	9.10 (40)	0.21 (1)	0.14 (1)	4.20 (18)	1.99 (9)	1.48 (7)	2.46 (11)	7.83 (34)	2.82 (12)	1.69 (7)	
2.0	21.01	7.38 (35)	0.25 (1)	0.17 (1)	3.93 (19)	1.33 (6)	1.38 (7)	2.20 (10)	8.07 (38)	1.93 (9)	1.75 (8)	
3.0	23.95	9.74 (41)	0.17 (1)	0.17 (1)	3.57 (15)	1.78 (7)	1.58 (7)	2.14 (9)	8.89 (37)	3.86 (16)	1.79 (7)	
4.0	21.24	6.41 (30)	0.20 (1)	0.16 (1)	4.10 (19)	1.55 (7)	1.56 (7)	2.41 (11)	8.97 (42)	0.43 (2)	1.86 (9)	
5.0	18.84	5.28 (28)	0.18 (1)	0.13 (1)	3.57 (19)	1.17 (6)	1.32 (7)	2.16 (11)	8.49 (45)	0.17 (1)	1.65 (9)	
6.0	18.30	4.50 (25)	0.21 (1)	0.15 (1)	3.59 (20)	1.45 (8)	1.27 (7)	1.69 (9)	8.73 (48)	0.00 (0)	1.21 (7)	
7.0	16.67	4.71 (28)	0.22 (1)	0.09 (1)	3.06 (18)	1.03 (6)	1.05 (6)	1.33 (8)	7.63 (46)	1.35 (8)	0.91 (5)	
8.0	16.48	3.96 (24)	0.27 (2)	0.07 (0)	2.59 (16)	0.93 (6)	0.97 (6)	0.89 (5)	8.69 (53)	1.23 (7)	0.83 (5)	
9.0	16.14	4.58 (28)	0.40 (2)	0.10 (1)	2.24 (14)	1.32 (8)	0.87 (5)	0.59 (4)	8.05 (50)	1.95 (12)	0.62 (4)	
10.0	16.88	5.06 (30)	0.55 (3)	0.09 (1)	2.12 (13)	1.27 (8)	0.84 (5)	0.43 (3)	8.31 (49)	2.66 (16)	0.62 (4)	

Núcleo MoB			Respecto a PT									
Profund cm	P. T. μmol/g	P. O. T. μmol/g (%)	NH ₄ Cl μmol/g		DB μmol/g		NaOH μmol/g		HCl μmol/g		Persulf μmol/g	
			SRP (%)	NRP (%)	SRP (%)	NRP (%)	SRP (%)	NRP (%)	SRP (%)	NRP (%)	Res (%)	
0.5	12.44	2.59 (21)	0.81 (7)	0.01 (0)	2.13 (17)	0.86 (7)	0.65 (5)	1.02 (8)	6.26 (50)	0.00 (0)	0.70 (6)	
1.0	12.55	2.69 (21)	0.60 (5)	0.00 (0)	1.87 (15)	0.99 (8)	0.60 (5)	0.95 (8)	6.79 (54)	0.00 (0)	0.75 (6)	
1.5	10.94	2.09 (19)	0.73 (7)	0.15 (1)	1.32 (12)	0.56 (5)	0.53 (5)	0.73 (7)	6.28 (57)	0.00 (0)	0.65 (6)	
2.0	10.60	1.92 (18)	0.82 (8)	0.00 (0)	1.25 (12)	0.74 (7)	0.52 (5)	0.55 (5)	6.10 (58)	0.00 (0)	0.62 (6)	
3.0	10.02	1.70 (17)	0.77 (8)	0.01 (0)	1.31 (13)	0.39 (4)	0.54 (5)	0.64 (6)	5.70 (57)	0.00 (0)	0.65 (7)	
4.0	10.11	1.80 (18)	0.82 (8)	0.08 (1)	1.14 (11)	0.41 (4)	0.49 (5)	0.66 (7)	5.86 (58)	0.00 (0)	0.65 (6)	
5.0	9.50	1.58 (17)	0.71 (7)	0.00 (0)	1.23 (13)	0.40 (4)	0.45 (5)	0.58 (6)	5.54 (58)	0.00 (0)	0.59 (6)	
6.0	10.04	1.48 (15)	0.93 (9)	0.00 (0)	1.18 (12)	0.53 (5)	0.46 (5)	0.52 (5)	5.99 (60)	0.00 (0)	0.43 (4)	
7.0	10.23	1.56 (15)	0.73 (7)	0.00 (0)	1.06 (10)	0.49 (5)	0.43 (4)	0.45 (4)	6.45 (63)	0.00 (0)	0.62 (6)	
8.0	9.68	1.34 (14)	0.78 (8)	0.00 (0)	0.92 (9)	0.43 (4)	0.37 (4)	0.42 (4)	6.27 (65)	0.00 (0)	0.49 (5)	
9.0	10.16	1.43 (14)	0.81 (8)	0.00 (0)	0.97 (10)	0.41 (4)	0.38 (4)	0.47 (5)	6.57 (65)	0.00 (0)	0.55 (5)	
10.0	9.19	1.41 (15)	0.75 (8)	0.02 (0)	0.93 (10)	0.47 (5)	0.34 (4)	0.37 (4)	5.77 (63)	0.00 (0)	0.55 (6)	
16.0	8.82	1.03 (12)	0.68 (8)	0.00 (0)	0.82 (9)	0.26 (3)	0.28 (3)	0.28 (3)	6.01 (68)	0.00 (0)	0.49 (6)	
22.0	8.80	0.90 (10)	0.69 (8)	0.00 (0)	0.85 (10)	0.33 (4)	0.25 (3)	0.19 (2)	6.11 (69)	0.00 (0)	0.38 (4)	

En la figura 38 se muestra el desglose de las fracciones que conformaron ΣPNR y las variaciones en los perfiles, evidencian la perturbación en el núcleo BaF. Se observa que la fracción orgánica asociada a CaCO₃ tuvo una presencia importante en dicho núcleo contribuyendo ~ 8% respecto al PT (Tabla 16).

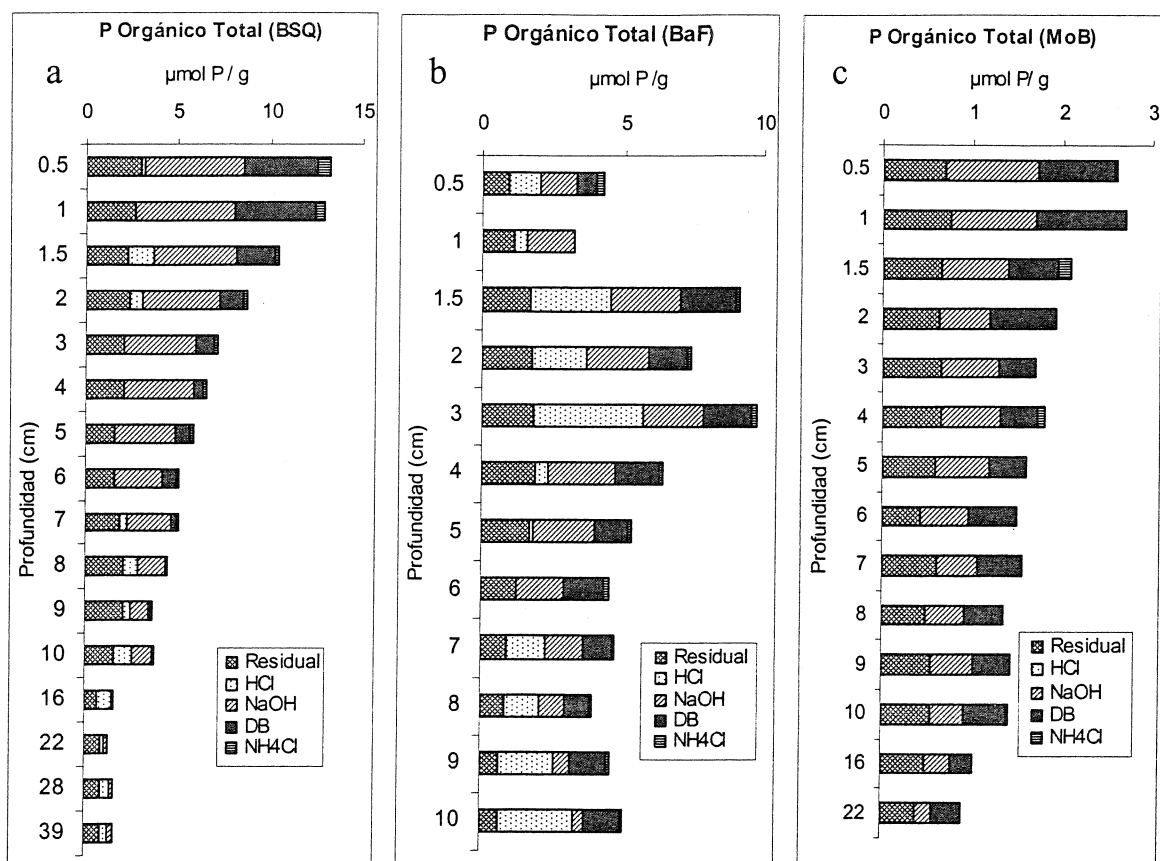


Figura 38. Desglose de las fracciones orgánicas totales que fueron obtenidas en el perfil sedimentario para los núcleos a) BSQ, b) BaF y c) MoB

5.5.4. Fósforo intersticial

El Fe extraído en la fracción DB se determinó con el fin de determinar si el P en ese extracto está esencialmente asociado a los oxihidróxidos de Fe mas que a otras minerales solubles bajo condiciones reductoras. El contenido de Fe en dichos extractos se compara con los perfiles de PID para determinar si la reducción de los oxihidróxidos de Fe (Fig 39) es una fuente potencialmente importante del P en agua intersticial. En los tres núcleos se observa un incremento del PID con la profundidad y una disminución del Fe particulado. Se calcularon correlaciones inversas significativas entre ambos, con valores del coeficiente de determinación (r^2) de -0.75, -0.63 y -0.34 para BSQ, BaF y MoB respectivamente.

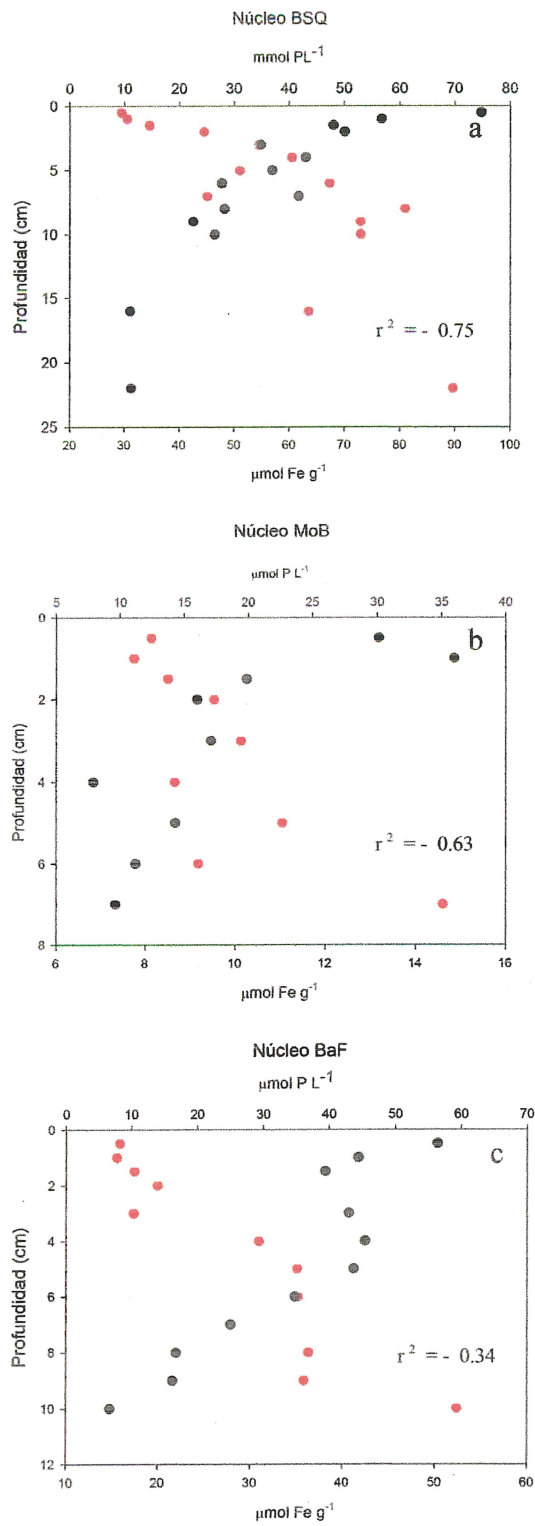


Figura 39. Perfiles de PID comparados con los perfiles de Fe determinados de la fracción DB para los núcleos a) BSQ, b) MoB y c) BaF.

5.6 DISCUSION

Flujos bentónicos

Los flujos difusivos calculados en este estudio representan alrededor del 10% de los flujos totales determinados por Ibarra-Obando *et al.* (2004). Es necesario mencionar, sin embargo, que los domos para las incubaciones realizadas por Ibarra-Obando *et al.* (2004) fueron colocados en la zona de los canales, por lo que la comparación entre flujos debe ser más apropiada entre sedimentos cuya granulometría sea similar. Las cámaras bentónicas fueron colocadas en los canales a una profundidad de 4 m en cada uno de los brazos (BSQ, MoB y BaF) tanto en verano como invierno. La ubicación de los domos en los canales se derivó de los estudios que hasta ese momento se habían efectuado en la columna de agua con el fin de elaborar los balances biogeoquímicos de nutrientes (Camacho-Ibar *et al.*, 1999, 2003a) en los que la laguna se dividió en 3 “cajas”. Los sitios de recolecta de los núcleos no coincidió con los de los domos, por lo que la comparación entre los flujos difusivos de este estudio y los totales de Ibarra-Obando *et al.* (2004) tiene sus limitantes. Se debe tener en cuenta que la magnitud de los flujos difusivos varía con las características sedimentarias; por ejemplo, en depósitos de material fino, ricos en materia orgánica y con movimiento restringido (sedimentos de tipo cohesivo), se puede magnificar la importancia de los flujos difusivos ya que los gradientes de concentración favorecen la liberación continua de nutrientes hacia la interfase sedimento-agua (Huettel *et al.*, 1998; Schulz y Zabel, 2000).

De acuerdo con Ibarra-Obando *et al.* (2004), los procesos béticos dominan el metabolismo a nivel de sistema y casi la mitad de la respiración que ocurre en los sedimentos de Bahía San Quintín es de tipo anaeróbica. Estas condiciones pueden favorecer que sea liberado P al agua intersticial para que eventualmente esté disponible para los productores primarios. El sedimento del núcleo BSQ fue de tipo cohesivo y poco mezclado y se caracterizó por tener el mayor contenido de material fino a diferencia de los otros dos núcleos. El valor más alto de los flujos difusivos también fue en el núcleo BSQ con $\sim 0.03 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y el más bajo para MoB con $\sim 0.01 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Tabla 17 . Valores de flujos totales (J) y flujos difusivos (J_D) en distintos sistemas acuáticos incluyendo la Bahía San Quintín.

Localidad	J $\text{mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$	J_D $\text{mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$	J/ J_D	%	Referencia
Bahía de Cádiz	2.5 - 6.3	0.14 - 0.50	13 - 23	5.6 - 8	Forja y Gómez-Parra, 1998
Estuario Río Palmones	0.3 - 1.6	0.03 - 0.07	7 - 24	4.2 - 14	Clavero <i>et al.</i> , 2000
Mar del Japón		0.03 - 0.06			Cha <i>et al.</i> , 2005
Laguna de Patos	-0.4 - 2.0			0.1 - 4	Niencheski y Jahnke, 2002
Mar de Arabia		0.08 - 0.38			
Zona mínima de O ₂		0.63 - 18			Sheneau y DeLange, 2001
Bahía de Tomales	-0.5 - 2				Dollar <i>et al.</i> , 1991
Bahía San Quintín	0.08 - 0.15		5 - 8		Ibarra-Obando <i>et al.</i> , 2004
Bahía San Quintín		0.01 - 0.03			Este trabajo

La proporción de J_D obtenidos en este trabajo con relación a los flujos totales coincide con los valores reportados en la literatura (Tabla 17) para otros ambientes marinos. Por ejemplo, para la Bahía de Cádiz (Forja y Gómez-Parra, 1998) las diferencias entre flujos totales y difusivos se mantuvieron en un orden de magnitud aunque los flujos, tanto advectivos como difusivos, fueron notoriamente más elevados por ser este un sistema con influencia de descargas urbanas. Por otro lado, Niencheski y Jahnke (2002) calcularon que los flujos difusivos de nutrientes constituyeron entre 0.1% y 4% del flujo total obtenido con cámaras bentónicas colocadas en 3 diversos ambientes de la zona estuarina de la Laguna de Patos en Brasil. En el Mar de Arabia es donde se observan los valores mas altos de flujos difusivos de P reportados en la tabla 18, sin embargo estos datos se observaron en sedimentos recolectados dentro de la zona de mínimo de oxígeno (ZMO) debajo de una zona eufótica altamente productiva. La Bahía de Tomales es una laguna costera del Pacífico donde los flujos bentónicos mostraron una variación estacional con máximos en verano (Dollar *et al.*, 2001); dicha estacionalidad también se observó en el estuario del Río Palmones, España (Clavero *et al.*, 2000).

Ibarra-Obando *et al.* (2004) reportaron los procesos bentónicos dominan el metabolismo del sistema, siendo la respiración del bentos casi la mitad de tipo aeróbico y la otra mitad anaeróbico. Estos autores observaron que la intensidad de los flujos bentónicos totales de PID fue mayor en los domos ubicados en la zona MoB, lo que coincide con los cálculos de metabolismo neto efectuados por Camacho-Ibar *et al.* (2003a), quienes sugieren que durante el verano la heterotrofia neta (i.e. la respiración) en la zona cercana a la boca es mas intensa

que en los brazos internos. Se ha sugerido que material orgánico proveniente de la producción fitoplanctónica del mar adyacente sustenta la remineralización en la zona de MoB (Aveytua-Alcázar, 2001; Camacho-Ibar *et al.*, 2003a; Ibarra-Obando *et al.*, 2004).

Los resultados del presente estudio sustentan la hipótesis en cuanto que los flujos difusivos en sedimentos de Bahía San Quintín pueden ser muy pequeños comparados con los flujos totales. Los perfiles de PID en el agua intersticial indican claramente que los flujos difusivos en los sedimentos mas arenosos (los de MoB y BaF) son particularmente bajos pues los gradientes verticales de concentración son muy pequeños ya que la dinámica física de los canales se favorece un tipo de sedimento con alto porcentaje de arenas y bajo contenido de materia orgánica. En sedimentos arcillosos, la acumulación de materia orgánica es alta y el transporte de aceptores de electrones para la degradación de la materia orgánica está limitado por la difusión (Froelich *et al.*, 1982). Por esta razón, el perfil de PID en el agua intersticial del núcleo BSQ (Fig 33) refleja la importancia de los flujos difusivos para esta zona lodosa. Dicho perfil (Fig 33) muestra valores máximos de PID $\sim 60 \mu\text{mol L}^{-1}$ a los ~ 10 cm, mientras que en MoB llegó a $\sim 35 \mu\text{mol L}^{-1}$. En general, los valores de PID son bajos en la superficie de los tres núcleos, cerca de la interfase sedimento-agua, con valores de $\sim 1-12 \mu\text{mol L}^{-1}$, lo cual coincide con los valores para la interfase sedimento-agua en núcleos reportado por Anschutz *et al.* (1998) para la margen continental del Atlántico en Canadá y Portugal (5 a $16 \mu\text{mol L}^{-1}$). Si bien los perfiles verticales de P en la fase sólida sugieren que el núcleo en BSQ estuvo poco mezclado, aún así el perfil de PID en agua intersticial muestra un incremento con la profundidad que no es monotónico. Posiblemente el material rico en materia orgánica puede ser redistribuido por acción de la bioturbación del macrozoobentos, generando una distribución heterogénea de agregados y partículas ricas en materia orgánica que constituyan zonas puntuales de gran actividad microbiana que incrementan el reciclamiento de P y pueden causar variabilidad en la concentración de PID en el agua intersticial (Lewandowski y Hupfer, 2005).

Los “altos” flujos béticos totales de PID en la zona de MoB (Ibarra-Obando *et al.*, 2004) y las concentraciones bajas de materia orgánica en sedimentos y de PID en el agua intersticial parecieran ser contradictorias. Sin embargo, esta aparente contradicción se puede explicar con base en avances recientes sobre el estudio de la diagénesis de la materia orgánica en sedimentos marinos permeables. En los últimos cinco años, el paradigma de “altos flujos béticos se asocian con altos contenidos de materia orgánica” ha sido ampliamente cuestionado, y la importancia de la regeneración de nutrientes en sedimentos permeables ha tomado relevancia, ya que los sedimentos arenosos cubren ~70% de los márgenes continentales (Boudreau *et al.*, 2001) y están presentes en lechos de lagos, ríos y forman la mayoría de las playas (Emery, 1968). Existen evidencias que muestran que las planicies de sedimento arenoso son por lo menos tan importantes en el reciclamiento de la materia orgánica como los sedimentos lodosos de tipo cohesivo (Boudreau *et al.*, 2001; Rusch *et al.*, 2001; Jahnke *et al.*, 2005; Rocha *et al.*, 2005). Incluso se ha demostrado que las altas tasas de descomposición de la materia orgánica en los sedimentos permeables son comparables con el efecto de mayor área superficial que tienen los sedimentos de grano fino (Rasheed *et al.*, 2003). Estas investigaciones sugieren que un intenso reciclamiento puede ocurrir en las capas de material grueso ya que la permeabilidad facilita el transporte y la penetración más profunda del O₂.

En sedimentos arcillosos, el transporte de aceptores de electrones para la degradación de la materia orgánica está limitado por la difusión (Froelich *et al.*, 1982), por lo que el oxígeno suele penetrar solo unos pocos milímetros en la superficie del sedimento. En cambio, en los sedimentos permeables la advección co-actúa con la difusión para favorecer el aporte de aceptores de electrones (Huettel *et al.*, 2003; Boudreau *et al.*, 2001). Además, se ha demostrado que la advección puede “inyectar” material fitoplanctónico muy lábil a profundidades hasta de 5 cm por debajo de la interfase agua-sedimento, por lo que la presencia de oxígeno (i.e. el “combustible” más eficiente para la remineralización de la materia orgánica) y materia orgánica lábil pueden inducir altas tasas de remineralización que no permiten la acumulación de materia orgánica en el

sedimento (Huettel y Rusch, 2000; Ehrenhauss y Huettel, 2004; Ehrenhauss *et al.*, 2004). Estas observaciones son consistentes no solo con las bajas concentraciones de PID observadas en el agua intersticial y los altos flujos béticos totales de PID en la zona, sino también con el perfil de PO lábil en este núcleo (Fig 36c), el cual presenta valores detectables de P lábil aún a profundidades entre 15 y 25 cm, donde el núcleo de BSQ ya no presenta PO lábil (Fig 36 a).

Distribución geoquímica del P sedimentario

Los resultados de la extracción secuencial muestran que mientras que el PT en los núcleos MoB y BaF se mantiene más o menos constante con la profundidad (~ 19 y 10 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente), el PT en el núcleo BSQ decrece de un máximo en la superficie de ~ 44 $\mu\text{mol/g}$ hasta ~10 $\mu\text{mol/g}$ a los 16 cm, profundidad a partir de la cual el PT permanece constante (Fig. 35, Tabla 16). Valores similares de PT se registraron para el Estuario Mondego (Portugal) cuyos perfiles de P sedimentario variaron con el tipo de sedimento, registrando máximos entre 15 y 27 $\mu\text{mol/g}$ en la superficie, disminuyendo con la profundidad (Flindt *et al.*, 2002). Como en el caso de los sedimentos superficiales descritos en el Capítulo II, el PT en los núcleos estuvo dominado por el PI, fracción que constituyó entre 60 y 90% con respecto al total. Una proporción similar es descrita para núcleos sedimentarios de los mares de Bohai y Amarillo (Liu *et al.*, 2004), representando el PI en ese sitio entre 73-98% del PT, con una concentración promedio de 15 $\mu\text{mol/g}$; en todos los casos se observó una disminución gradual con la profundidad hasta estabilizarse.

Es importante recordar que la fracción PI tiene un componente lábil (Σ PRS-NH₄Cl, PRS-DB y PRS-NaOH) y uno refractario (PRS-HCl). En el caso de BSQ el PRS asociado a oxihidróxidos de Fe representó la fracción más abundante en los horizontes más superficiales, aún dominando sobre la asociada a carbonatos que se considera como refractaria. El perfil vertical del P asociado a oxihidróxidos en el núcleo BSQ era esperado, ya que el máximo superficial se debe a que existe suficiente penetración de oxígeno en esas capas que permite la formación de minerales amorfos de Fe (así como de Mn y Al), mientras que con la profundidad cambian las condiciones redox de tal manera que se presenta una

disolución de dichos minerales sensibles a cambios redox. En los núcleos de BaF y MoB también se observa una ligera tendencia a que las concentraciones de PRS-DB disminuyan, sin embargo, la mezcla del sedimento es clara de tal forma que los perfiles son casi homogéneos (Fig 37).

Esta distinción entre las formas lábil y refractaria del PO en los sedimentos es un aspecto crítico en el entendimiento de la biogeoquímica del P en los sistemas acuáticos ya que mientras el PO refractario es un sumidero de P, las especies lábiles pueden retornar a la columna de agua en forma disuelta (López, 2004). Una de las observaciones mas relevantes del presente estudio es que el método de extracción secuencial aplicado permite separar y cuantificar efectivamente las formas orgánicas lábil y refractaria del P sedimentario. El agrupamiento del PNR de las tres primeras fracciones como P lábil y el de las fracciones PNR-HCl y P-residual como P refractario parece clasificar adecuadamente ambos “pools” definidos operacionalmente. Esta aseveración se basa en los resultados obtenidos para los perfiles de PO lábil y PO refractario en el núcleo de BSQ (Fig 36a) que muestran que, mientras el PO lábil decrece en la vertical de una manera “típica” de los perfiles de materia orgánica en sedimentos poco perturbados (e.g. ver Camacho-Ibar *et al.*, 2003b), el contenido de PO refractario se mantiene casi constante desde la interfase agua-sedimento hasta los horizontes mas profundos. Si bien el PO en el núcleo de MoB también presenta una forma que refleja de manera clara la diagénesis de la materia orgánica (i.e. degradación rápida cerca de la interfase agua sedimento y degradación lenta a profundidad) la aparente limitada perturbación del núcleo de BSQ, así como su longitud, permitieron observar que efectivamente, el PO clasificado como lábil es degradable en un 100% (notar que a partir del horizonte de los 16 cm el P asociado a las tres primeras fracciones de la extracción fue indetectable, Fig 36). Cabe también la aclaración que el PO considerado como refractario debe tener un pequeño componente semi-lábil, ya que dicho PO mostró un ligero decremento con la profundidad en el núcleo de BSQ. Dicho componente semi-lábil debe fue extraído específicamente en la fracción residual, ya que es dicha fracción la que contribuyó de manera mas importante al PO refractario (Tabla 16).

El POT en núcleos de Bahía San Quintín contribuyó entre 37% y 10% al fósforo total (Tabla 16). En núcleos sedimentarios recolectados en el Mar del Japón las fluctuaciones de PT fueron de 13 a 36 $\mu\text{mol/g}$, y en todos los casos en la superficie de los núcleos se observaron los valores más altos. En dicho sitio el PO fue la fracción geoquímica dominante, contribuyendo $\sim 40\%$ respecto al total correspondiendo a un intervalo entre 3.6-10 $\mu\text{mol/g}$ (Cha *et al.*, 2005). Al igual que en este estudio, en el mar de Japón algunos núcleos presentan una disminución clara en el contenido de PO con la profundidad, mientras que otros presentan perfiles mas o menos homogéneos (Cha *et al.*, 2005). Los procesos que determinan el reciclamiento del P han sido discutidos para ecosistemas acuáticos, incluyendo muchos lagos eutróficos someros (i.e. Boström *et al.*, 1988; Søndergaard *et al.*, 1992; Nicholls, 1999). Los resultados para un estudio de 32 lagos con reciclamiento importante de P muestran que la mayor parte del PO puede ser remineralizada en los primeros 10-20 cm (Søndergaard *et al.*, 1996).

La mayor concentración de PO lábil en la superficie de los núcleos BSQ y MoB se explica por la presencia en la superficie del sedimento de una mezcla de material recientemente depositado rico en P. Posiblemente el origen de la MO lábil en MoB sea preferentemente fitoplanctónico y de la macroalga *Ulva* spp., mientras que las fuentes del MO en el núcleo de BSQ pueden ser mas diversas e incluir detritus de pastos y microfitobentos, ya que este núcleo se colectó en una planicie intermareal lodosa que representa zona de acumulación de distintos materiales. En el núcleo BSQ y en menor medida en el MoB, la remineralización del PO lábil fue más evidente; la fracción que contribuyó preferentemente a este PO lábil a lo largo del núcleo fue la extraída con NaOH aunque cerca de la superficie el mayor porcentaje provino de la fracción PNR-DB. La desventaja de los esquemas de extracción secuencial es que las formas de P son definidas operacionalmente y no permiten identificar compuestos específicos de PO. Es difícil entonces determinar las formas orgánicas extraídas con DB que en teoría extrae el P asociado a los oxihidróxidos de Fe, pero el P orgánico no debe estar necesariamente enlazado químicamente a dichos oxihidróxidos sino que puede ser material orgánico soluble en DB que está adherido a material arcilloso. Por otro

lado, la fracción PNR-NaOH se clasifica con frecuencia como específica para extraer P asociado a materia orgánica, sin embargo Hupfer *et al.* (2004) han demostrado que también el NaOH extrae poli-fosfatos inorgánicos asociados a microorganismos bentónicos. Bajo condiciones favorables, estos microorganismos tienen la capacidad de sintetizar los polifosfatos y pueden influir en la regulación de los flujos de P; adicionalmente el seston y el plancton también contienen poli-fosfatos que se remineralizan muy rápidamente en la diagénesis temprana.

Operacionalmente se considera que la fracción HCl extrae el P asociado a CaCO_3 y debiera ser considerada exclusivamente inorgánica. Sin embargo, en BaF se recuperó una fracción de notoria de PNR-HCl, que pudiera atribuirse a PO asociado con carbonatos provenientes de las actividades ostrícolas. También pudiera deberse a la presencia de la especie orgánica fosfato de inositol, el cual se ha sugerido que en ambientes marinos y dulceacuícolas puede formar complejos y precipitar con iones de Ca, Mg, Fe o Al y quedar como compuestos refractarios (Suzumura y Kamatani, 1995). Es más probable que el PNR extraído con HCl en el núcleo de BaF esté asociado con carbonatos biogénicos más que con minerales de Ca detríticos o autigénicos ya que en un estudio en que se separaron ambos tipos de carbonatos se observó que el PNR provenía principalmente del extracto con acetato en el que se espera la disolución del CaCO_3 biogénico (López, 2004).

Relación CO:PO

La relación molar de C:N:P para el fitoplancton marino suele ser representada por la ampliamente conocida relación de Redfield de 106:16:1 (Redfield, 1958). Esta razón se utiliza para determinar la demanda de nutrientes para la producción de biomasa fitoplanctónica; en un ambiente donde la relación N:P es $> 16:1$ se considera que existe un exceso de N y una posible limitación del P. Si el orgánico acumulado en la superficie de los sedimentos presenta una relación CO:PO cercana a 106, entonces se infiere que dicho material es de origen fitoplanctónico. Sin embargo, estudios que reportan que las razones CO:PO en material particulado en sedimentación en zonas oceánicas profundas pueden mostrar valores mucho mayores que 106 (aún mayores que 500), lo cual es un reflejo de la remineralización preferencial del P orgánico con respecto al

“pool” total de C orgánico (Faul *et al.*, 2005). El papel de los sedimentos marinos en el reciclamiento del P en escalas temporales cortas (meses) y largas (milenios) también ha sido ampliamente estudiado mediante interpretaciones de los perfiles verticales de CO:PO en núcleos sedimentarios, ya que se espera que de manera análoga a la columna de agua, las razones CO:PO incrementen con la profundidad del núcleo debido a la degradación preferencial de los compuestos orgánicos que contienen P (Anderson *et al.*, 2001).

No solo el grado de preservación de la materia orgánica sedimentaria ha sido inferido mediante los perfiles de CO:PO en núcleos, sino también el origen del material orgánico puede ser inferido mediante esta relación, particularmente en ambientes depositacionales (Paludan & Morris, 1999). Se sabe, por ejemplo, que la razón C:P en pastos marinos y otras macrofitas como la vegetación de marismas es mucho mas alta que la relación en el fitoplancton, ya que los pastos sintetizan compuestos estructurales como la lignina que son ricos en C y pobres en P (Nielsen y Andersen, 2003). De esta manera, una razón cercana a 106 en sedimentos superficiales sugeriría que los aportes fitoplanctónicos pueden ser la fuente principal de la materia orgánica, mientras que razones superiores a 200 en sedimentos superficiales pueden sugerir aportes de macrofitas, o de fuentes alóctonas de materia orgánica altamente diagenetizada.

En el núcleo BSQ, la razón CO:PO presentó un valor promedio para todos los horizontes de 249 y aumentó de valores cercanos a 170 en la superficie hasta un máximo de 387 en el horizonte de 28 cm (Fig 40). Este sedimento poco mezclado muestra la tendencia diagenética “esperada” en la relación CO:PO que indica que los compuestos orgánicos que contienen P son mas lábiles que otros compuestos orgánicos. Los valores en la razón CO:PO en el material mas reciente del núcleo BSQ son mucho mayores que la relación de Redfield y sugieren que la materia orgánica lábil depositada en ese sitio puede ser una mezcla tanto de material fitoplanctónico como de otras fuentes como los pastos marinos y o la vegetación de macrofitas de la zona intermareal.

En contraste, la degradación preferencial del P sobre el C orgánico no fue evidente en los núcleos de MoB y BaF. En MoB el perfil CO:PO fue bastante

homogéneo (Fig 40), sugiriendo la mezcla de este núcleo por bioturbación y o la intensa remineralización que no permite la acumulación de material orgánico. Cabe notar que el valor promedio de la razón CO:PO en dicho núcleo es de 147, lo cual concuerda con la sugerencia de Ibarra-Obando *et al.* (2004) en cuanto a que el sustrato para la respiración bentónica debe ser predominantemente fitoplanctónico. El perfil de CO:PO en el núcleo de BaF es mucho más heterogéneo y difícil de explicar ya que de valores de 180 y 344 en los horizontes del primer centímetro superficial disminuyó hasta 126 a los 1.5 cm, y de ahí se incrementó como se esperaría hasta un valor de 226 a los 6 cm (Fig 40). Por el momento no se cuenta con una especulación razonable del por qué la razón decrece a partir de ese punto hasta valores menores de 100.

Finalmente, cabe hacer notar que la fracción de PO lábil es una fuente potencial de PID que presenta una correlación significativa con la concentración de PID en el agua intersticial. El coeficiente de determinación entre estas variables fue $r^2 = -0.77$ para BSQ y $r^2 = -0.47$ para MoB, mientras que para BaF el valor resultó muy bajo. Esta observación sugiere que los gradientes de concentración y por lo tanto los flujos difusivos de PID desde los sedimentos están fuertemente controlados por la descomposición del fósforo orgánico lábil.

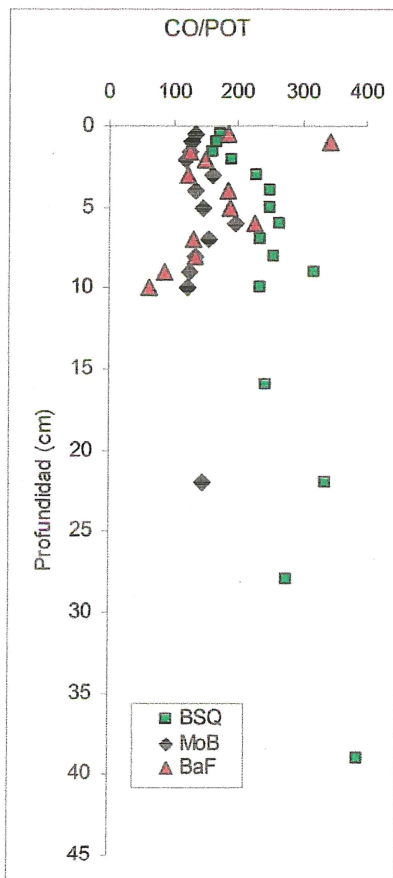


Figura 40. Perfiles de la relación CO:PO para los tres núcleos

5.7 CONCLUSION

De acuerdo con la hipótesis planteada, los resultados de este trabajo demuestran que la difusión molecular contribuye poco a los flujos totales de PID desde los sedimentos hacia la columna de agua en Bahía San Quintín. La magnitud de la difusión molecular es aproximadamente diez veces menor que la magnitud de los flujos advectivos.

La correlación significativa en el contenido de PO lábil y la concentración de PID en el agua intersticial del núcleo poco perturbado recolectado en BSQ (y en menor medida el de MoB), sugiere que los flujos difusivos de PID desde los sedimentos hacia la columna de agua están controlados por la descomposición del PO lábil. Sin embargo, es necesario aclarar que en cuanto al almacenamiento de P biodisponible, cerca de la interfase agua-sedimento la fracción asociada a los óxidos amorfos de Fe es la que contribuye en mayor proporción.

La mayor concentración de PO lábil en la superficie de los núcleos de BaF y MoB se debe al aporte de material orgánico de origen reciente, posiblemente producido por fitoplancton y/o la macroalga *Ulva spp.* Las fuentes del MO en el núcleo de BSQ pueden ser más diversas e incluir detritus de pastos y microfitobentos, ya que este núcleo se colectó en una planicie intermareal lodosa que representa zona de acumulación de distintos materiales.

Los resultados del perfil de P en el núcleo de BSQ permitieron demostrar por primera vez, empíricamente, que el método de extracción secuencial aplicado en este estudio efectivamente recupera y permite separar las fracciones lábiles y refractarias del PO sedimentario. Los datos generados en este estudio muestran que, en promedio, en los sedimentos superficiales de Bahía San Quintín (ver resultados del capítulo anterior) alrededor del 50% del POT se encuentra en forma lábil. Hay dos implicaciones importantes de estas observaciones, en cuanto a estudios previos en que se ha estudiado la especiación de P en sedimentos acuáticos por otros métodos: (1) En aquellos estudios donde se ha determinado el PO en sedimentos

superficiales mediante métodos mas “populares” (ej. el método SEDEX de Ruttenger, 1992) el contenido de POT pudo haber sido subestimado significativamente, de tal manera que las inferencias realizadas con dichos datos (ej. el cálculo de las razones CO:PO para determinar las fuentes de la MO) pueden ser erróneas. (2) Si se desea entender la diagénesis temprana del fósforo orgánico es necesario aplicar métodos de extracción secuencial que permitan recuperar y separar las fases lábiles y las refractarias del PO.

5.8.REFERENCIAS

- Aller, R.C. (1980). Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. I. Decomposition and nutrient element geochemistry (S, N, P). *Adv. Geophys.*, 22: 237-250.
- Anderson, L.D., M.L. Delaney y K.L. Faul (2001). Carbon to phosphorus ratios in sediments: implications for nutrients cycling. *Global Biogeochem. Cycles*, 15: 65-79.
- Anderson, L.A. y J.L. Sarmiento (1994). Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochem. Cycles*, 8: 65-80.
- Anschutz, P., S. Zheng, B. Sundby, A. Mucci y C. Gobeil (1998). "Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments". *Limnol. Oceanogr.* 43(1): 53 -64.
- Aveytua-Alcázar, L. (2002). Carbono orgánico disuelto en Bahía San Quintín, Baja California. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California. 68 pp.
- Benitez-Nelson, C.R. (2000). The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Science Rev.*, 51: 109-135.
- Bentzen, E., W.D. Taylor y E.S. Millard (1992). The importance of dissolved organic phosphorus to phosphorus uptake by limnetic plankton. *Limnol. Oceanogr.*, 37(2): 217-231.
- Berner, R.A. 1980. Early diagenesis: A theoretical approach. Princeton University Press, 109 pp.
- Boström, B., J.M. Andersen, S. Fleischer y M. Jansson (1988). Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiol.*, 170: 229 -244.
- Boudreau, B.P. y P.P., Jørgensen (2001) *The Benthic Boundary Layer: Transport Processes and Biogeochemistry*. Oxford University Press. 397 pp.
- Boudreau, B.P., M. Huettel, S. Forster, R.A. Jahnke, A. McLachlan, J.J. Middelburg, P. Nielsen, F. Sansone, G. Taghon, W. Van Raaphorst, I. Webster, J.M. Weslawski, P. Wiberg y B. Sundby (2001). Permeable marine sediments: overturning an old paradigm. *EOS, Trans. AGU*, 82, GE11.
- Camacho-Ibar, V.F., Carriquiry, J.D. y Smith, S.V. (2003a) Non-conservative P and N Fluxes and Net Ecosystem Production in San Quintin Bay, México. *Estuaries*. 26 (5): 1220-1237.
- Camacho-Ibar, V.F., Aveytua-Alcázar, L. y Carriquiry, J.D. (2003b). Fatty acids in sediment cores from the northern Gulf of California. *Organic Geochemistry*. 34(3): 425-439.
- Clavero, V., J.J. Izquierdo, J.A. Fernández y F.X. Niell (2000). Seasonal fluxes of phosphate and ammonium across the sediment-water interface in a shallow small estuary (Palmones River, southern Spain). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 198: 51-60.
- Cha, H.J., C.B. Lee, B.S. Kim, M.S. Choi y K.C. Ruttenberg (2005). Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern East Sea (Japan Sea). *Mar. Geol.*, 216: 127-143.
- Chester, R. (2003). *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman. 698 pp.
- Dollar, S J, SV Smith, SM Vink, S Obrebski y JT Hollibaugh (1991). Annual cycle of benthic nutrient fluxes in Tomales Bay, California and contribution of the benthos to total ecosystem metabolism. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 79: 115-125.
- Ehrenhauss, S. y M. Huettel. (2004). Advective transport and decomposition of chain-forming planktonic diatoms in permeable sediment. *J. Sea. Res.* 52: 179-197

- Ehrenhauss, S., U. Witte, F. Janssen y M. Huettel (2004). Decomposition of diatoms and nutrient dynamics in permeable North Sea sediments. *Cont. Shelf Res.* 24: 721-737.
- Emery, K.O. (1968) Relict sediments on continental shelves of world. *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, 52: 445-464.
- Faul, K.L., A. Paytan y M.L. Delaney (2005). Phosphorus in sinking oceanic particulate matter. *Marine Chemistry*, 97: 307-333.
- Flindt, M.R., M.A. Pardal, A.I. Lillebo, I. Martins y J.C. Marques. (2002). Nutrients dynamics in the intertidal pools of the Mondego estuary. I-Nutrients sources, sediment profiles, mineralization and adsorption dynamics. En: Pardal, M.A., J.C. Marques and M.A. Graça (Eds.), *Aquatic Ecology of the Mondego River Basin. Global Importance of Local Experience.* Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, pp. 243-256.
- Forja, J.M. y A. Gómez-Parra (1998). Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 164: 95-105.
- Froelich, P.N., M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath y T. DeVries (1982). The marine phosphorus cycle. *Am. Jour. Sci.*, 282: 474-511.
- Hallberg, R.O. (1992). Sediments: Their interaction with biogeochemical cycles through formation and diagenesis. En: *Global Biogeochemical Cycles.* (S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians & G.V. Wolfe, eds.) Capítulo 8, pp 155-174. *International Geophysics Series Vol. 50.* Academic Press.
- Holtan, H. L. Kamp-Nielsen y A.O. Stuanes (1988). Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. *Hydrobiologia*, 170: 19-34.
- Huettel, M. y G. Gust (1992). Impact of bioroughness on interfacial solute exchange in permeable sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 89: 253-267.
- Huettel, M y A. Rush (2000). Transport and degradation of phytoplankton in permeable sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 45(3): 534-549.
- Huettel, M., H. Røy, E. Precht and S. Ehrenhauss (2003). Hydrodynamical impact on biogeochemical processes in aquatic sediments. *Hydrobiologia* 494: 231-236.
- Huettel, M., W. Ziebis, S. Forster and G.W. Luther (1998). Advective transport affecting metal and nutrient distributions and interfacial fluxes in permeable sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62: 613-631.
- Hupfer, M., R. Gächter and R. Giovanoli (1995). Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquatic Sci.*, 57(4): 305-324.
- Hupfer, M., B. Rube y P. Schmieder (2004). Origin and diagenesis of polyphosphate in lake sediments: A ³¹P-NMR study. *Limnol. Oceanogr.*, 49(1): 1-10.
- Ibarra-Obando, S., S.V. Smith, M. Poumian-Tapia, V. Camacho-Ibar, J.D. Carriquiry and M. Montes-Hugo (2004) Benthic metabolism in San Quintin Bay, Baja California, Mexico. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 283: 99-112.
- Ingall, E. & R. Jahnke (1997). Influence of water-column anoxia on the elemental fractionation of carbon and phosphorus during sediment diagenesis. *Mar. Geol.*, 139: 219-229.
- Jahnke, R.A., J.R. Nelson, R.L. Marinelli y J.E. Eckmann (2000). Benthic flux of biogenic elements on the Southeastern U.S. continental shelf: Influence of pore water advective transport and benthic microalgae. *Cont. Shelf Res.*, 20: 109-127.
- Jahnke, R., M. Richards, J. Nelson, Ch. Robertso, A. Rao y D. Jahnke (2005). Organic matter remineralization and porewater exchange rates in permeable South Atlantic Bight continental shelf sediments. *Cont. Shelf Res.* 25: 1433-1452.

- Jensen, H.S. y B. Thamdrup (1993). Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiologia*, 253: 47-59.
- Kolowith, L.C., E.D. Ingall y R. Berner (2001). Composition and cycling of marine organic phosphorus. *Limnol. Oceanogr.*, 46(2): 309-320.
- Krom, M.D. y R.A. Berner (1980). Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 25: 797-806.
- Lewandowski, J. y M. Hupfer (2005). Effect of macrozoobenthos on two-dimensional small-scale heterogeneity of pore water phosphorus concentrations in lake sediments: A laboratory study. *Limnol. Oceanogr.*, 50(4): 1106-1118.
- Liu, S.M., J. Zhang y D.J. Li (2004). Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow Seas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 59: 209-218.
- López, P. (2004). Spatial distribution of sedimentary P pools in a Mediterranean coastal lagoon 'Albufera d'es Grau' (Minorca Island, Spain). *Mar. Geol.*, 203: 161-176.
- McManus J., Berelson, W.M., Coale, K.H., Johnson, K.S. y Kilgore, T.E. (1997). Phosphorus regeneration in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(14): 2891-2907.
- Nicholls, K. (1999). Effects of temperature and other factors on summer phosphorus in the inner Bay of Quinte, Lake Ontario: Implications for Climate Warming. *J. Great Lakes Res.*, 25(2): 250-262.
- Nielsen, T. y F.O. Andersen (2003). Phosphorus dynamics during decomposition of mangrove (*Rhizophora apiculata*) leaves in sediments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 293: 73-88.
- Niencheski, L.F. y R.A. Jahnke (2002). Benthic respiration and inorganic nutrients fluxes in the estuarine region of Patos Lagoon (Brazil). *Aquatic Geochem* 8: 135-152.
- Paludan, C. y J.T. Morris (1999). Distribution and speciation of phosphorus along a salinity gradient in intertidal marsh sediments. *Biogeochemistry*, 45: 197-221.
- Psenner, R., R. Puckso y M. Sager (1984). Fractionation of organic and inorganic compounds in lake sediments. *Archiv. Hydrobiol./Suppl.*, 70 (1): 111-155.
- Rasheed, M., M.I. Badran, C. Richter y M. Huettel (2002). Effect
- Redfield, A. C. (1958) The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist* 46: 205-221.
- Rizzo, W.M. (1990). Nutrient exchange between the water column and a subtidal benthic microalgal community. *Estuaries*, 13: 219-226.
- Rocha, C., S. Forster, E. Koning y E. Epping (2005). High-resolution permeability determination and two-dimensional porewater flow in sandy sediment. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 3: 10-23.
- Rush, A., S. Forster y M. Huettel (2001). Bacteria, diatoms and detritus in an intertidal sandflat subject to advective transport across the water-sediment interface. *Biogeochemistry* 55(1): 1-27.
- Ruttenberg, K. (1992). Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1460-1462.
- Shenau, S.J. y G.J. De Lange (2001). Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea. *Mar. Chem.*, 75: 201-217.
- Schulz, H.D. y M. Zabel (2000) *Marine Geochemistry*. Springer Verlag, 454 pp
- Shum, K.T. y B. Sundby (1996). Organic matter processing in continental shelf sediments the subtidal pump revisited. *Mar. Chem.*, 53: 81-87.

- Slomp, C.P., W. van Raaphorst, J.F.P. Malshaert, A. Kok y A.J.J. Sandee (1993) The effect of deposition of organic matter on phosphorus dynamics in experimental marine sediment systems. *Hydrobiologia* 253: 83-98.
- Søndergaard, M., P. Kristensen y E. Jeppesen (1992). Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and wind exposed Lake Arresø, Denmark. *Hydrobiologia*, 228: 91-99.
- Søndergaard, M., J. Windolf y E. Jeppesen (1992). Phosphorus fractions and profiles in the sediment of shallow Danish lakes as related to phosphorus load, sediment composition and lake chemistry. *Water Res.*, 30: 992-1002.
- Strickland. J.D.H. y T.R. Parsons (1972). A manual of sea water analysis. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa. 2nd.ed, 310 pp.
- Sundby, B., Ch. Gobeil, N. Silverberg y A. Mucci (1992). The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 37(6): 1129-1145.
- Suzumura, M y A. Kamatani (1995). Mineralization of inositol hexaphosphate in aerobic and anaerobic marine sediments: Implications for the phosphorus cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1021-1026.