



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS  
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA



# Biogeoquímica del cadmio y manganeso en el Golfo de California

TESIS

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

PRESENTA

**FRANCISCO DELGADILLO HINOJOSA**

**Ensenada, B.C.**

**Septiembre del 2000**

## Resumen


Con el objeto de estudiar la distribución espacial y la variación temporal del cadmio (Cd) y el manganeso (Mn) en los primeros 1000 m de la columna de agua del Golfo de California, se realizaron dos cruceros oceanográficos en el verano de 1996 e invierno de 1997. Las aguas superficiales del Golfo de California se encontraron enriquecidas con Cd y nutrientes comparadas con las aguas del Océano Pacífico adyacente. Las distribuciones verticales de temperatura, salinidad, fosfatos y Cd mostraron una mezcla vertical intensa en la región del archipiélago en ambas estaciones del año. Las concentraciones superficiales de Cd más altas se registraron de manera sistemática en la región de las islas, con valores de 0.35 nM en el verano y 0.78 nM en el invierno. El enriquecimiento de Cd y nutrientes en la capa superficial de la región de las islas se debe principalmente a la influencia del Agua Subsuperficial Subtropical (ASST) que se transporta verticalmente en esta zona. En el verano, los primeros 50 m superficiales de la región del archipiélago pudieron explicarse por la mezcla del 36% de ASST, 57% de Agua del Golfo de California (AGC) y 7% de Agua Superficial Ecuatorial (ASE). En contraste, durante el invierno, la combinación del 73% de ASST y 27 % de AGC caracterizaron los primeros 50 m del domo persistente de agua fría en el archipiélago. El enriquecimiento invernal con Cd y nutrientes se genera por una intensificación de las condiciones de mezcla debida al enfriamiento invernal, la cual a su vez, produce un aumento de la proporción de ASST que arriba a la capa superficial del golfo. La mezcla vertical en la región de las islas es un mecanismo de aporte de agua subsuperficial y profunda, que produce un enriquecimiento de Cd y nutrientes de las aguas superficiales del Golfo de California.


Debido a la penetración del ASE durante el verano, el ASST ocupó sólo el 4% del volumen de los 50 m superficiales al sur de las islas hasta la boca del golfo. En el invierno, el ASE se retrae hacia afuera del golfo y la capa de los 50 m superficiales se explica por una mezcla del 40% de ASST y 60% de AGC, indicando que existe un aumento importante de agua subsuperficial en todo el golfo, que enriquece sus aguas con sus propiedades químicas. Se presentan evidencias de que la distribución vertical del Cd puede explicarse por la mezcla de diferentes proporciones de las masas de AGC, ASE, ASST y el Agua Intermedia del Pacífico (AIP). En general, más del 85% de la variación vertical del Cd pudo ser explicada por procesos de mezcla y advección, lo que indica un claro predominio de los procesos físicos en el control de la distribución de Cd en el golfo. Sin embargo, el Cd se remueve en la superficie debido a procesos de captación. La concentración de Cd del AIP varió entre 0.93 - 1.15 nM y la concentración promedio fue de  $1.04 \pm 0.08$  nM. El contenido de Cd del AIP no cambia al ingresar al golfo, lo cual sugiere que la remineralización de la materia orgánica ocurre principalmente en las capas superficiales. Se concluye que la distribución de Cd en el Golfo de California esta controlado por una combinación de reciclamiento biológico, circulación termohalina y los procesos de mezcla en la región de las islas.


La distribución vertical del Mn disuelto mostró concentraciones superficiales elevadas (1.7 - 6.9 nM), disminución en aguas subsuperficiales (~ 1.5 nM) y un aumento en aguas intermedias (> 2 nM). En contraste, el Mn particulado mostró valores muy bajos (0.04 - 0.26 nM) en los primeros 60 m superficiales y aumentaron


hacia el fondo donde se detectaron valores  $>2\text{nM}$ . El máximo superficial de Mn disuelto se explica por los aportes atmosféricos de Mn de los aerosoles al Golfo de California ( $0.14$  a  $0.83 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) y probablemente se incrementa debido a un proceso de fotoreducción de los óxidos de Mn en las aguas superficiales. El tiempo de residencia del Mn en la capa superficial del Golfo de California se calculó de 5 - 13 años, lo que sugiere que el Mn se comporta como un elemento sumamente reactivo y se remueve de la columna de agua relativamente rápido. Durante el invierno en la región de las islas, la concentración de Mn mostró una distribución vertical relativamente homogénea ( $\sim 1.8 \text{nM}$ ) en los primeros 200 m, lo que indica que la mezcla vertical también controla la distribución vertical de Mn al diluir agua superficial enriquecida con agua profunda con niveles de Mn bajos. En ambos muestreos se detectó el máximo subsuperficial característico de las regiones con condiciones subóxicas sólo en la boca de golfo, esto indica que los procesos de advección de agua subsuperficial rica en Mn proveniente del Pacífico Nororiental afectan la distribución del Mn en el Golfo de California. En ambas estaciones del año, las aguas profundas de la región de las islas presentaron un marcado enriquecimiento de Mn ( $> 4\text{nM}$ ), sugiriendo un aporte importante proveniente de los sedimentos. En general, el Mn en las aguas del Golfo de California está controlado por las fuentes externas, se remueve en escalas de tiempo relativamente cortas y en aguas intermedias presenta una remoción importante.

**Aprobado por:**

Dr Vinicio Macías Zamora  Director

Dr. Victor F. Camacho Ibar  Sinodal

Dr. Gilberto Gaxiola Castro  Sinodal

Dr. Manuel López Mariscal  Sinodal

Dr. Alberto R. Zirino Weiss \_\_\_\_\_ Sinodal

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. J. Vinicio Macia Zamora quien atinadamente dirigió esta tesis, por la confianza y el apoyo siempre solidario que me brindó durante el desarrollo de este trabajo, además de sus comentarios, sugerencias y críticas que ayudaron a enriquecerlo.

A los miembros del comité de tesis, Dr. Victor F. Camacho, Dr. Gilberto Gaxiola Castro, Dr. Manuel López Mariscal, Dr. Alberto R. Zirino Weiss cuyos comentarios, sugerencias, críticas y correcciones contribuyeron a mejorar este trabajo.

A M. en C. José Antonio Segovia Zavala por su confianza, apoyo sin condiciones y por favorecer el desarrollo académico de los que colaboramos a su lado.

A Francisco Muñoz, Héctor Atilano, Sinuhé Torres, René Valdivia, y Juan Carlos Tarazona, por el esfuerzo comprometido, el trabajo de alta calidad y el apoyo brindado tanto en los cruceros como en el laboratorio.

El término exitoso de los cruceros MEGAMARCO I y II fué producto de la valiosa colaboración y disposición al trabajo de: Martín Hernández, Albino Muñoz, Julio A. Villaescusa, Raul Canino, Arturo Ornelas, Victor Macías, Lorena Ríos.

A la tripulación del B/O Francisco de Ulloa que durante los cruceros mostró gran disponibilidad para el trabajo acompañada de buen humor.

A José María Robles encargado del B/O Francisco de Ulloa por facilitar la realización de los cruceros.

Al CoNaCyT por el apoyo a los proyectos 451100-5-2511PT y 451100-5-2045T y por la Beca para hacer mis estudios de Doctorado.

A la SEP por el apoyo al proyecto "Metales en la columna de agua del Golfo de California" y por la Beca PROMEP para estudios de Posgrado que me fue otorgada.

## DEDICATORIA

A las mujeres de mi vida:

Casandra, porque te amo

Casandrita, por iluminar nuestra vida

Isabel, por amar a sus hijos

A mi Padre:

Victorio, porque me enseñó a caminar.

A mi maestro

Alberto Zirino, porque la ciencia se debe disfrutar.

# Biogeoquímica del cadmio y manganeso en el Golfo de California.

## Contenido

1. Introducción.....	1
2. Objetivo .....	7
3. Hipótesis:.....	7
4.-Área de Estudio.....	8
a) Circulación termohalina del Golfo de California.....	8
b) Masas de agua del Golfo de California.....	9
5. Materiales y Métodos .....	12
Limpieza .....	12
Muestreo.....	12
Medición de metales en la fase disuelta.....	16
Procesamiento de datos.....	19
6. Resultados del Análisis Hidrográfico .....	25
Verano .....	25
Mezcla Vertical.....	28
Invierno.....	31
Mezcla vertical.....	34
Análisis Hidrográfico.....	41
Resultados del Análisis Químico.....	46

Distribución del fosfato.....	46
Concentración superficial del Cd. ....	46
Distribución vertical del Cd. ....	49
La razón Cd/P .....	51
Contenido de Cd de las diferentes masas de agua del Golfo.....	54
7.-Discusión.....	57
Efecto de la mezcla vertical sobre la distribución horizontal del Cd. ....	57
Efecto de la mezcla de las masas de agua sobre la distribución vertical del Cd. ....	61
Efecto de los procesos biológicos sobre la distribución del Cd. ....	73
La razón Cd/PO <sub>4</sub> .....	84
8. Conclusiones.....	92
1. Introducción.....	95
2. Objetivo: .....	100
3. Hipótesis.....	100
4.- Antecedentes. ....	101
5. Materiales y métodos. ....	103
Experimentos con las trampas de sedimentos. ....	103
Colecta de aerosoles. ....	104
Medición de metales en la fase particulada.....	105
Procesamiento de datos. ....	106
6. Resultados .....	108
Flujo eólico de Mn.....	108

Distribución vertical de oxígeno. ....	111
Distribución vertical de Mn disuelto ( $Mn_d$ ).....	115
Distribución vertical del Mn particulado ( $Mn_p$ ) de invierno. ....	118
7. Discusión.....	124
El máximo superficial.....	127
a)Flujo eólico al GC. ....	129
b)Fotoreducción.....	135
El máximo subsuperficial. ....	137
Remoción.....	143
Enriquecimiento profundo.....	149
Flujo hidrotermal.....	152
Mezcla vertical. ....	156
8. Conclusiones.....	157
9. Referencias.....	159

## Lista de Figuras

- Figura 1. Distribución vertical de Cd (nM) en el Giro Central del Pacífico. Tomado de Bruland *et al.*, (1994).
- Figura 2. El Golfo de California. Estaciones hidrográficas ( ● ); estaciones donde se colectaron muestras de agua para la determinación de metales en ambos cruceros ( ⊙ ). En la estación 6 sólo se colectaron muestras para el análisis de los metales durante el verano.
- Figura 3.- Serie de tiempo de la altura de marea en Bahía de los Angeles. a) Septiembre de 1996. b) Marzo de 1997. Ambas series se inician a las 00 horas del día primero de ese mes. Cada marca en el eje x son tres días. Los recuadros dentro de cada figura indican la duración de cada crucero. El número en la parte superior indica la estación en la que se inicio el crucero y en la que terminó, respectivamente.
- Figura 4. Diagrama T-S de las estaciones del transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del verano de 1996. Los números representan las estaciones de la figura 2. Las líneas indican la clasificación de las masas de agua dada por Torres-Orozco (1993). Los acrónimos para las diferentes masas de agua son: AGC Agua del Golfo de California; ASE Agua Superficial Ecuatorial; ASST Agua Subsuperficial Subtropical; AIP Agua Intermedia del Pacifico; APP Agua Profunda del Pacífico.
- Figura 5. Distribución vertical de salinidad en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California durante el verano de 1996. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. La estación 7 se localiza sobre el Umbral de San Esteban. AGC Agua del Golfo de California; ASE Agua Superficial Ecuatorial; ASST Agua Subsuperficial Subtropical; AIP Agua Intermedia del Pacifico. De acuerdo a la clasificación de Torres-Orozco (1993). La isolínea de 34.60 delinea aproximadamente el límite superior de la AIP.
- Figura 6. Distribución vertical de a) temperatura en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del verano de 1996. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. b) Perfiles verticales de temperatura en tres estaciones seleccionadas del transecto principal. c) Parámetro de estratificación (  $\phi$  ) a lo largo del eje central del Golfo. La estación 7 se localiza sobre el Umbral de San Esteban.

Figura 7. Diagrama T-S de las estaciones del transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del invierno de 1997. a) estaciones del Golfo norte hacia las islas. b) estaciones de la boca hacia las islas. Los números representan las estaciones de la figura 2. Las líneas indican la clasificación de las masas de agua dada por Torres-Orozco (1993).

Figura 8. Distribución vertical de salinidad en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. La estación 7 se localiza sobre el Umbral de San Esteban. Siguiendo a Torres-Orozco (1993), las isolíneas de 35.00 y 34.60 delimitan el AGC y AIP, respectivamente.

Figura 9. Distribución vertical de a) temperatura en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. b) Perfiles verticales de temperatura en cuatro estaciones seleccionadas del transecto principal. c) Distribución horizontal del parámetro de estratificación ( $\phi$ ) a lo largo del eje central del Golfo.

Figura 10. Distribución vertical de las fracciones de cada una de las masas de agua a lo largo del eje central del Golfo de California del crucero de verano de 1996.

Figura 11. Distribución vertical de las fracciones de cada una de las masas de agua a lo largo del eje central del Golfo de California del crucero de invierno de 1997.

Figura 12. Distribución vertical de fosfato ( $\mu\text{M}$ ) en un transecto a lo largo del eje principal del Golfo de California del verano de 1996. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2.

Figura 13. Distribución horizontal de la concentración superficial de Cd (nM) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California. ( O ) verano; ( ● ) invierno. Los números indican las estaciones de la figura 2.

Figura 14. Perfiles verticales de Cd disuelto (nM) en el Golfo de California de a) verano de 1996 y b) invierno de 1997, comparados con datos del Pacífico Norte (tomado de Bruland *et al.*, 1994). La estación 8 se localiza en la región de las islas. La simbología es la misma para ambos períodos de muestreo.

Figura 15. Distribución vertical de Cd disuelto (nM) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California de a) verano de 1996 y b) invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. La estación 8 se localiza en la región de las islas.

Figura 16. a) Relación Cd-PO<sub>4</sub> para el verano de 1996 en el Golfo de California (●). b) relación Cd-PO<sub>4</sub> para invierno de 1997 (○). c) relación Cd-PO<sub>4</sub> considerando el conjunto total de datos. Las líneas representan la ecuación de regresión considerando todos los datos en cada gráfica.

Figura 17. Distribución horizontal de la concentración promedio de Cd (nM) de las diferentes masas de agua a lo largo de un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California. a) verano de 1996; b) invierno de 1997. Las barras indican una desviación estándar. AGC (■); ASST (○); AIP (●).

Figura 18. Distribución vertical de la concentración promedio de Cd (nM) de las diferentes masas de agua del Golfo de California. Verano (●); Invierno (○). Las profundidades se seleccionaron arbitrariamente y se encuentran ubicadas cerca del límite superior de cada masa de agua.

Figura 19. Relación entre la concentración superficial de Cd y el parámetro de estratificación ( $\phi$ ) en el Golfo de California. Invierno (●); Verano (▼); Muestra superficial de la estación 19 colectada durante el invierno (○).

Figura 20. Distribución vertical de la concentración de Cd predicho (nM) con el modelo de mezcla para las condiciones del verano. El contenido de Cd de cada masa de agua fuente se presentan en la tabla V. La figura muestra los resultados del modelo a lo largo de un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2.

Figura 21. a) Concentración de Cd como función de la salinidad para el verano de 1996 en el Golfo de California (○). b) relación Cd salinidad predicha utilizando el modelo de mezcla (símbolos oscuros) comparada con las mediciones de verano (○). Para ilustrar el efecto de las diferentes proporciones de mezcla, se escogieron dos estaciones de las islas (E6 y E8) y las estaciones localizadas más al sur (E17 y E19). La relación Cd-salinidad de las estaciones E10 a E16 se localizan en medio de las otras, por lo que no se presentan para mayor claridad.

Figura 22. a) Concentración de Cd como función de la salinidad para el invierno de 1997 en el Golfo de California ( O ). b) Distribución vertical de la concentración de Cd predicho (nM) con el modelo de mezcla para las condiciones del invierno. El contenido de Cd de cada masa de agua fuente se presentan en la tabla V. La figura muestra la salida del modelo a lo largo de un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California.

Figura 23.-a) Distribución vertical del Cd medido ( O ) y el perfil promedio de Cd predicho por el modelo de mezcla ( ▲ ) bajo condiciones de verano. La barra es una desviación estándar del Cd predicho a esa profundidad considerando los valores desde la E19 a la E6. b) Distribución vertical del Cd de origen biológico ( $Cd_{biol}$ ) definido como  $Cd_{medido} - Cd(T,S)$ . c) Distribución vertical del  $PO_4$  de origen biológico ( $P_{biol}$ ) definido como  $PO_{4medido} - PO_4(T,S)$ .

Figura 24.-a) Distribución vertical del Cd medido ( O ) y el perfil promedio de Cd predicho por el modelo de mezcla ( ▲ ) bajo condiciones de invierno. La barra es una desviación estándar del Cd predicho a esa profundidad considerando los valores desde la E19 a la E6. b) Distribución vertical del Cd de origen biológico ( $Cd_{biol}$ ) definido como  $Cd_{medido} - Cd(T,S)$ . c) Distribución vertical del  $PO_4$  de origen biológico ( $P_{biol}$ ) definido como  $PO_{4medido} - PO_4(T,S)$ .

Figura 25. Modelo conceptual para explicar el enriquecimiento de Cd y nutrientes en el Golfo de California. Las flechas solo indican la dirección en que ocurren los procesos y no se encuentran en una escala que represente una estimación de su magnitud.

Figura 26.- Distribución vertical de Mn (nM) en el margen continental de California. Tomado de Johnson *et al.* (1996).

Figura 27 a) Serie de tiempo de la concentración de Mn ( O ) en las partículas atmosféricas depositados durante el período de septiembre de 1997 a septiembre de 1998 en Bahía Kino, Sonora. b.) Flujo total de partículas atmosféricas (--●--) y flujos atmosféricos de Mn ( O ) depositados en las mismas fechas.

Figura 28. Distribución vertical de a) oxígeno (  $\mu M$  ) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del verano de 1996. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. b) Perfiles verticales de oxígeno en dos estaciones de la región de las islas. c) Perfiles verticales de oxígeno en la estación 19.

- Figura 29. Distribución vertical de a) oxígeno ( $\mu\text{M}$ ) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. b) Perfiles verticales de oxígeno en dos estaciones de la región de las islas. c) Perfiles verticales de oxígeno en la estación 19.
- Figura 30. Perfiles verticales de Mn disuelto (nM) en el Golfo de California del verano de 1996. En la última figura se presentan los datos colectados en el núcleo del Pacífico Nororiental por Landing and Bruland (1987) en la estación VERTEX II (●), la cual se localiza a 500 km ( $18^\circ\text{N}$ ,  $108^\circ\text{W}$ ) al sur de la boca del Golfo de California.
- Figura 31. Perfiles verticales de Mn disuelto (nM) en el Golfo de California del invierno de 1997. En la última figura se presentan los datos colectados en el núcleo del Pacífico Nororiental por Landing and Bruland (1987) en la estación VERTEX II (●), la cual se localiza a 500 km ( $18^\circ\text{N}$ ,  $108^\circ\text{W}$ ) al sur de la boca del Golfo de California.
- Figura 32. Perfiles verticales de seston (mg/L) en el Golfo de California del invierno de 1997.
- Figura 33a. Perfiles verticales de Mn particulado (●) en el Golfo de California del invierno de 1997. La estación 8 se localiza en la región de las islas y la E19 en la boca del Golfo.
- Figura 33b. Perfiles verticales de Mn particulado (●) en el Golfo de California del invierno de 1997. Las unidades están en  $\mu\text{mol/g}$ . La estación 8 se localiza en la región de las islas.
- Figura 34. Distribución vertical de la concentración de Mn medido (○) y Mn predicho (—) con el modelo de mezcla para las condiciones del verano. El contenido de Mn de cada masa de agua fuente se presentan en la tabla V. La figura muestra la salida del modelo a lo largo de un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2.
- Figura 35. Concentración de Mn disuelto (nM) como función de la salinidad en el Golfo de California. a) verano; b) invierno. AGC (●); ASE (○); ASST (○); AIP (▲).
- Figura 36. Perfiles verticales de Mn disuelto (○) y Mn particulado (●) en el Golfo de California del invierno de 1997. La estación 8 se localiza en la región de las islas y la E19 en la boca del Golfo.

Figura 37. Distribución vertical de Mn (nM) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California de a) verano de 1996 y b) invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2.

Figura 38. a) Relaciones Seston –  $Mn_d$ ; b) Seston -  $Mn_p$ ; c)  $Mn_d - Mn_{total}$ ; y d)  $Mn_p - Mn_{total}$  para el invierno de 1997 en el Golfo de California.

Figura 39. Distribución vertical de a)  $Mn_{total}$  (nM); b)  $Mn_p$  (nM); c)  $Mn_p$  ( $\mu$ moles/g) a lo largo del eje central del Golfo de California del crucero de invierno de 1997.

## Lista de Tablas

- Tabla I. Clasificación de las masas de agua en el Golfo de California, tomada de Torres-Orozco (1993).
- Tabla II. Análisis de materiales de referencia de agua de mar y de sedimento estándar. CASS se refiere a Coastal Atlantic Standard of Seawater y NASS a Nearshore Atlantic Standard of Seawater. BCCS-1 es sedimento estuarino del Golfo de San Lorenzo en Canadá. Las unidades del sedimento estándar son mg/kg. I. C. es la precisión expresada como el intervalo de confianza del 95%. N es el número de alícuotas analizadas del material de referencia.
- Tabla III. Definición de las masas de agua presentes en el Golfo de California. La selección de las características fisicoquímicas de cada una de las masas de agua fuente se realizó de acuerdo a los reportes de Torres-Orozco (1993); Badan-Dangón (1998); Rue *et al.* (1997).
- Tabla IV. Factor de enriquecimiento de las aguas superficiales del Golfo de California.  $FE = ([Cd]_{sup} / [Cd]_{prof}) \times 100$ . Donde  $[Cd]_{prof} = 1.04$  nM, es la concentración promedio medida entre 500 y 1000 m en el Golfo de California y  $[Cd]_{sup}$  = concentración superficial medida en cada estación del eje central del Golfo. Este valor es una medida relativa a la concentración de Cd del agua profunda, por lo que un número cercano a 100 indica una mayor similitud con ella. Un valor alto indica enriquecimiento y viceversa.
- Tabla V. El contenido de Cd, PO<sub>4</sub> y Mn de cada una de las masas de agua utilizadas en el modelo de mezcla.
- Tabla VI. Producción primaria, flujo de carbono a los sedimentos y remineralización del carbono y cadmio en el Golfo de California en el verano de 1996 e invierno de 1997. La producción primaria de verano temprano se tomó de los reportes de Valdéz-Holguín *et al.* (1995) y la de invierno de Gaxiola-Castro *et al.* (1995). El flujo de carbono hacia los sedimentos se tomó de Thunnell (1998) y la remineralización de Cd se calculó utilizando una razón Cd/C de  $9 \times 10^{-6}$  (mol/mol) de Loscher *et al.* (1998)
- Tabla VII. Concentración de Mn y Al en muestras de las trampas de sedimentos y de partículas atmosféricas que arriban al Golfo de California. FE = factor de enriquecimiento.  $FE = ([Mn] / [Al])_{muestra} / ([Mn] / [Al])_{corteza}$ . Donde  $([Mn] / [Al])_{corteza} = 0.0057$  es el valor dado por Taylor (1964). El número entre paréntesis es el FE calculado utilizando la  $([Mn] / [Al])_{roca}$  granítica reportada por Turekian y Wedepohl (1961)

Tabla VIII. Concentración integrada de Mn, flujo atmosférico de Mn, flujo de Mn asociado a las partículas y tiempo de residencia ( $\tau$ ) del Mn en la capa superficial del Golfo de California. La integración se realizó en los primeros 100 m de cada estación muestreada. El promedio de verano es el resultado de 6 perfiles (figura 16) y el de invierno de 5 (figura 17).  $\tau_1$  es el tiempo de residencia calculado utilizando el flujo atmosférico y  $\tau_2$  es el tiempo de residencia calculado a partir del flujo de partículas. El flujo de Mn asociado a las partículas se calculó usando la concentración de Mn medida en las trampas (tabla VII) y un flujo de partículas promedio de  $0.125 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  estimado a partir de trampas de sedimentos en el Golfo de California (Thunell, 1998; Smoak *et al.*, 1999).

Tabla IX. Comparación de flujos de Mn en el Golfo de California.

## 1. Introducción

En el medio ambiente marino, los márgenes continentales que incluyen los estuarios, la plataforma continental y los mares marginales juegan un papel relevante, ya que funcionan como fuentes o sumideros de varios elementos importantes desde un punto de vista biogeoquímico (Martin y Thomas, 1994). Se sabe que esas áreas contribuyen con una fracción importante de la producción primaria en el océano, con la plataforma continental contribuyendo con 18-33% de la producción total mundial (Wollast, 1991; Nelson *et al.*, 1995). Del mismo modo, más del 90% del enterramiento del carbono orgánico en el océano se lleva a cabo en los sedimentos del margen continental (Hedges y Kiel, 1995). Este enterramiento está relacionado con el reciclamiento de elementos importantes como los nutrientes y los metales traza (Hartnett *et al.*, 1998). Así, para entender los procesos que controlan las distribuciones de los metales traza en los márgenes continentales, es necesario estudiar su distribución en sistemas biológicamente productivos.

Reconocido como un sistema altamente productivo (Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991), el Golfo de California es el único mar marginal del Pacífico nororiental. El golfo se encuentra relativamente aislado y está fuertemente influenciado por la zona continental árida que lo rodea (Bray y Robles, 1991). Se caracteriza por un exceso de evaporación sobre la precipitación y las tasas de evaporación son del orden de los  $61 \text{ cm}\cdot\text{año}^{-1}$  (Berón-Vera y Ripa, 1999). A pesar de ello; tomando en cuenta el promedio anual, el Golfo de California gana calor de la atmósfera (Lavin y Organista, 1988) de magnitud suficiente

para revertir la pérdida de flotabilidad por la evaporación. Esta combinación produce un influjo de agua profunda y un flujo de salida por la superficie, dando como resultado que el golfo circule como un estuario termal (Bray, 1988a; Lavin y Organista, 1988; Bray y Robles, 1991). En este sentido, el golfo presenta un comportamiento opuesto al intercambio observado entre el Mar Mediterráneo y el Océano Atlántico (Bray, 1988a; Bray y Robles, 1991).

Otra característica que distingue al Golfo de California de otros mares marginales de latitudes intermedias, es la intensa mezcla vertical producida por la disipación de la energía de la marea en la región de las islas (Bray y Robles, 1991). Durante años, la presencia persistente de un área bien mezclada en la región de las islas se ha atribuido a la mezcla por marea. En esta región, durante las mareas vivas, el régimen de marea semidiurno combinado con la presencia de varios umbrales, produce fuertes corrientes de marea de hasta  $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Badán-Dangón *et al.*, 1991). De este modo, el influjo de agua profunda combinado con una intensa mezcla vertical en la región de las islas produce un importante aporte de nutrientes a la columna de agua superficial. Además, se ha sugerido que el aporte de nutrientes presenta una modulación quincenal en esta área del golfo (Paden *et al.*, 1991; Gaxiola-Castro *et al.*, 1995; Cortés-Lara *et al.*, 1999). Posiblemente este proceso explica la alta producción primaria del Golfo de California (Gaxiola-Castro y Alvarez-Borrego, 1986; Lara-Lara y Valdez-Holguín, 1988; Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991; Gaxiola-Castro *et al.*, 1995). El aporte de agua profunda en la región de las islas no sólo produce un importante aporte de agua rica en nutrientes, sino que

adicionalmente sugiere que funciona como una potencial fuente de metales traza a la columna de agua superficial, en particular de los elementos con una distribución asociada al ciclo de la materia orgánica y la producción de partículas de origen biogénico.

Los flujos biogénicos verticales son una buena medida de la productividad del GC y el patrón estacional que presentan es recurrente año tras año (Sancetta, 1995; Pike y Kemp, 1997). El contenido de pigmentos en las aguas del golfo durante el invierno generalmente es mayor que el del verano (Santamaria del Angel *et al.*, 1994; Thunell *et al.*, 1994). Así, se produce una mayor cantidad de partículas producto de la actividad biológica, las cuales finalmente se hunden. Estas partículas están constituidas principalmente por materia orgánica, carbonatos y ópalo silíceo (Thunell, 1998). En el Golfo de California los flujos biogénicos son altos del otoño tardío a la primavera cuando los vientos provienen del NO y la columna de agua está bien mezclada. En contraste, el verano es el período de alto flujo litogénico. En esta época los flujos biogénicos son bajos y coinciden con una columna de agua estratificada y vientos débiles provenientes del sur (Thunell, 1998).

Estas observaciones están apoyadas por las mediciones de producción primaria. Las tasas de producción primaria del golfo, que normalmente se reportan entre  $1 - 4 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , indican que es un sistema sumamente productivo (Alvarez-Borrego y Lara, 1991) y además, sugieren que su capacidad de remoción de elementos nutrientes disueltos debe ser muy alta. Por otra parte, los flujos de carbono orgánico que arriban a las trampas de

sedimentos colocadas en las cuencas del golfo central - 600 m de profundidad- son muy bajos ( $0.02 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Thunell, 1998), sugiriendo que la remineralización de la materia orgánica y por tanto el reciclamiento es muy alto también. Esta variabilidad estacional de la producción de partículas biogénicas, así como la circulación y los procesos de mezcla en el Golfo de California, debe afectar profundamente la distribución de los elementos estrechamente asociados al ciclo de la materia orgánica, como son el carbono, los nutrientes y el Cadmio (Cd).

La concentración de Cd en el agua de mar natural se encuentra en el orden de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  M (Bruland, 1983). Existen relativamente pocos estudios sobre su distribución en zonas oceánicas y costeras debido a que se requieren técnicas muy elaboradas para evitar la contaminación durante el muestreo y el análisis. La distribución oceánica típica del cadmio presenta concentraciones bajas cerca de la superficie y altas en aguas profundas (figura 1; Boyle *et al.*, 1976; Bruland *et al.*, 1978). Entre los elementos de transición, el Cd presenta la razón concentración de fondo/concentración superficial, más alta (Bruland, 1983) y es el que se correlaciona más estrechamente con el fosfato (Bruland *et al.*, 1978). Este comportamiento se debe a que el Cd y los nutrientes se remueven de las aguas superficiales en el tejido orgánico particulado a través del proceso de fotosíntesis. Posteriormente, las partículas al hundirse se regeneran vía los procesos de oxidación de la materia orgánica liberando el Cd y los nutrientes en las aguas intermedias.

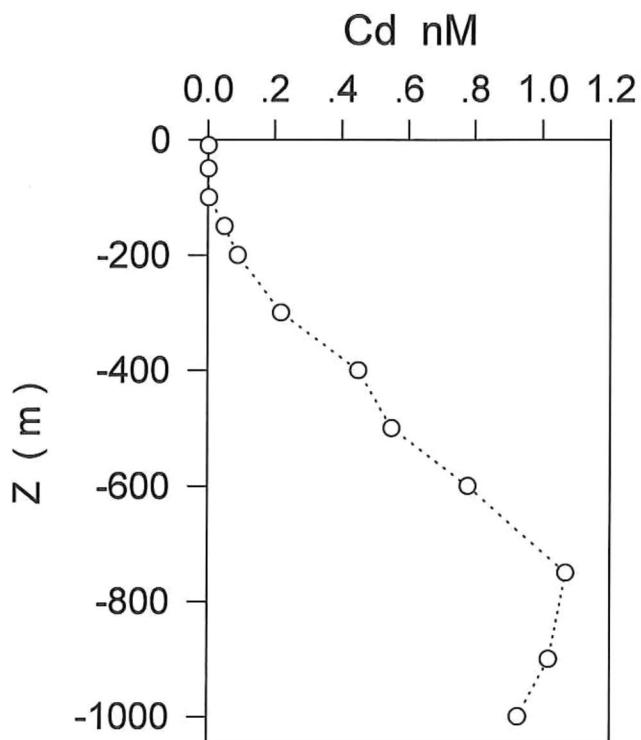


Figura 1. Distribución vertical de Cd (nM) en el Giro Central del Pacífico. Tomado de Bruland *et al.* (1994).

Antes de la década de los 90 se desconocía cual era la ruta biológica en la que participa el Cd. Recientemente, se ha mostrado que el Cd funciona como un elemento nutriente para el fitoplancton marino (Lee *et al.*, 1995). A partir de trabajos en el laboratorio, utilizando cultivos de fitoplancton marino mantenidos bajo condiciones de limitación de Zn, Price y Morel (1990) mostraron que la adición de Cd tuvo efectos benéficos sobre la tasa de crecimiento. Este efecto se relacionó estrechamente con un incremento en la

actividad de la enzima anhidrasa carbónica (AC) en las células (Morel, 1994; Lee *et al.*, 1995). El Cd sustituye al Zn al incorporarse en la enzima anhidrasa carbónica (Price y Morel, 1990; Cullen *et al.*, 1999). El Zn funciona como cofactor de esta enzima, la cual fija el CO<sub>2</sub> en el proceso de fotosíntesis.

Trabajos más recientes muestran que a niveles bajos de Zn, la captación de Cd se incrementa (Sunda y Huntsman, 1998). Cullen *et al.* (1999) realizaron experimentos de incubación de una diatomea marina y mostraron que la concentración de la metaloenzima Cd-AC está regulada no sólo por la concentración de Zn, sino también por la presión parcial del dióxido de carbono (pCO<sub>2</sub>). Además, estudiaron poblaciones de fitoplancton natural en la productiva costa de California, y encontraron que el contenido de Cd del fitoplancton se incrementa al decrementarse la pCO<sub>2</sub>. Ellos confirmaron que la captación de Cd por fitoplancton natural está inversamente relacionada a la pCO<sub>2</sub> y la concentración de Zn del agua de mar.

Así, la relación entre el Cd y el fitoplancton está lejos de conocerse totalmente; sin embargo, las características de alta productividad, la circulación termohalina y la mezcla intensa por marea en la región de las islas, hacen que el Golfo de California ofrezca una buena oportunidad de estudiar el ciclo biogeoquímico de este elemento. Este trabajo pretende mostrar que la circulación termohalina, la mezcla vertical intensa en la región de las islas y los procesos biológicos de remoción y regeneración juegan un papel relevante en el control de la distribución del Cd en el Golfo de California.

## **2. Objetivo**

El objetivo de éste trabajo es evaluar la distribución espacial del cadmio en el Golfo de California como una contribución para aumentar nuestra comprensión de las fuentes y procesos que afectan sus concentraciones en este mar marginal tan productivo.

## **3. Hipótesis:**

La circulación termohalina y la alta producción primaria del GC sugieren que el GC funciona como una trampa de metales. La circulación termohalina introduce agua de origen oceánico rica en nutrientes y Cd, mezclándose con las aguas superficiales en la región de las islas. Esta agua superficial enriquecida se transporta horizontalmente hacia el sur. En este viaje, los metales y los nutrientes se remueven através del proceso de la fotosíntesis, posteriormente se hunden y se acumulan al transferirse durante la remineralización de la fase particulada en las aguas subsuperficiales. La remineralización de la materia orgánica incrementa la concentración del Cd y los nutrientes en sus aguas subsuperficiales, poniendolos de nuevo en recirculación aumentando por lo tanto su tiempo de residencia.

#### 4.-Área de Estudio.

##### a) Circulación termohalina del Golfo de California.

El Golfo de California mide aproximadamente 1000 km de largo y de 100 a 200 km de ancho (figura 2). La mayor diferenciación que se hace es dividir al golfo en dos partes a partir de la latitud 23° N: a) de la boca a la región de las islas con más de 1000 m de profundidad y b) de la región de las islas a la cabeza del golfo con una profundidad menor de 200 m en el 75% de su área (Alvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979; Bray y Robles, 1991).

El golfo está separado del Pacífico, y su climatología está fuertemente influenciada por las tierras áridas que lo rodean, como consecuencia es la única cuenca evaporativa del Pacífico (Badán-Dangón *et al.*, 1985). El Mar Mediterráneo y el Mar Rojo funcionan como cuencas evaporativas en las que hay una pérdida neta de calor y de humedad a la atmósfera. Este proceso produce agua más densa que se hunde y genera una circulación con entrada de agua por la superficie y salida de agua por el fondo de la cuenca. En contraste, a pesar de que la evaporación en el golfo es comparable a la de estos mares marginales ( $1 \text{ m año}^{-1}$ ), el Golfo de California presenta una ganancia neta de calor (Bray, 1988a; Lavín y Organista, 1988; Castro *et al.*, 1994). El efecto del proceso de ganancia de calor produce que el sistema del golfo circule como un "estuario termal" con salida de agua ligera por la superficie y entrada de agua más densa por el fondo (Bray, 1988a, b; Lavín y Organista, 1988). Esta circulación genera que el golfo exporte sal y calor al Océano Pacífico por la capa superficial (Beron-Vera y Ripa, 2000) e importe

agua fría y rica en nutrientes por el fondo. Bray (1988a) ha propuesto un modelo de circulación de tres capas: una capa superficial hasta los 50 m la cual fluye estacionalmente hacia dentro o fuera del golfo de acuerdo al patrón de vientos predominante, otra capa intermedia (50 - 250 m) que fluye fuera del golfo y por último una capa profunda (250 - 500 m) que fluye al interior del golfo.

#### **b) Masas de agua del Golfo de California.**

Las características de temperatura y salinidad de las masas de agua del Golfo de California se presentan en la tabla I. En la entrada del golfo existen tres masas de agua superficiales: Agua fría de baja salinidad de la Corriente de California (ACC), agua cálida y de salinidad intermedia proveniente del Pacífico Nororiental (Agua Superficial Ecuatorial (ASE)) y Agua salina y caliente del Golfo de California (AGC). Por debajo se encuentran las masas de Agua Subsuperficial Subtropical (ASST), la masa de Agua Intermedia del Pacífico (AIP) y por último la masa de Agua Profunda del Pacífico (APP) (Alvarez-Borrego y Schwartzloze, 1979; Bray y Robles, 1991). En el promedio anual, el 74% del volúmen total del golfo se ocupa por las masas de agua más profundas: el Agua Intermedia del Pacífico contribuye con el 33% y el Agua Profunda del Pacífico 41% (Tabla I). El volúmen restante lo ocupan 3 masas de agua: el Agua Subsuperficial Subtropical (19%), el Agua del Golfo de California (6%) y el Agua Superficial del Pacífico Tropical (1%). Las masas de agua profundas (AIP y APP) no muestran variaciones estacionales apreciables en términos volumétricos (Torres-Orozco, 1993).

Tabla I.- Clasificación de las masas de agua en el Golfo de California, tomada de Torres-Orozco (1993). Los números entre paréntesis representan intervalos reportados en la literatura. \*\* Bray y Robles (1991). \* Alvarez-Borrego y Schwartzlose (1979). § Temperatura y salinidad fuera del golfo (Badan-Dangón, 1998)

Masa de Agua	Acrónimo	Temperatura (°C)	Salinidad	Volúmen (%)
A. del Golfo de California	<b>AGC</b>	>12 (12 - 32)	>35 (35 - 36) **	6
A. Superficial Ecuatorial	<b>ASE</b>	>18 > 25 §	< 35 (34.65 - 34.85)* 30 - 34§	1
A. de la Corriente de California	<b>ACC</b>	12 - 18	< 34.5	-
A. Subsuperficial Subtropical	<b>ASST</b>	9 - 18	34.5 - 35	19
A. Intermedia del Pacífico	<b>AIP</b>	4 - 9	34.5 - 34.8	33
A. Profunda del Pacífico	<b>APP</b>	< 4	> 34.5	41

Por el contrario, durante el invierno la masa de agua ASE se presenta sólo en la boca del golfo, mientras que en el resto del año esta masa de agua invade el golfo, hasta el sur de la Isla Ángel de la Guarda (Alvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979). La circulación termohalina del Golfo de California implica que los procesos de transformación de masas de agua conviertan agua profunda en masas de agua someras (Bray, 1988a). Al parecer el proceso transformador de masas de agua más importante es la mezcla por marea en la

región de las islas (Bray y Robles, 1991). Se ha sugerido que la formación de la masa de agua del golfo (AGC) ocurre de la siguiente manera: Durante el verano en la región norte del golfo la evaporación intensa eleva la salinidad del agua y produce Agua del Golfo Norte (AGN, Bray, 1988b). La agitación vertical intensa provocada por la marea en la vecindad del umbral promueve la mezcla de agua caliente y muy salina del Golfo norte con agua de menor salinidad subyacente ASST, incluyendo una porción de la AIP que se encuentra justo abajo de la profundidad del umbral (Bray, 1988b; Torres-Orozco, 1993, Simpson *et al.*, 1994). Esta mezcla origina la masa de agua del Golfo de California, cuya característica es su alta salinidad ( $>35.0$ ). Bajo condiciones de invierno, el proceso se acentúa debido a la alta evaporación y la disminución de la temperatura (Lavín *et al.*, 1995). Finalmente esta agua se intercambiará con el Océano Pacífico.

## 5. Materiales y Métodos

### Limpieza

Es necesario enfatizar que la medición de la concentración de metales traza en agua de mar requiere que el trabajo se realice cuidadosamente durante todo el proceso. Todo el material utilizado en este trabajo como son botellas de muestreo, botellas de plástico, puntas de micropipeta, filtros, resinas quelantes, etc, se sujetaron a un riguroso proceso de limpieza (Bruland *et al.*, 1979; Kremling *et al.*, 1983a). Normalmente se utilizó agua deionizada ultrapura ( $>18 \text{ M}\Omega$ ) y reactivos de alta calidad. Cuando no se contó con reactivos grado Ultrex o Suprapur, los ácidos, bases y amortiguadores utilizados se redestilaron o se purificaron en el laboratorio usando métodos publicados en la literatura.

### Muestreo

Se realizaron 2 cruceros oceanográficos al Golfo de California durante el verano tardío de 1996 (14 al 27 de septiembre) e invierno tardío de 1997 (9 - 22 de Marzo) a bordo del B/O Francisco de Ulloa. El diseño de muestreo incluyó un total de 21 estaciones, con un transecto a lo largo del eje principal del Golfo de California y seis estaciones en la costa de la Península de Baja California y del macizo continental mexicano (figura 2). Este transecto se planteó con base en las siguientes consideraciones: a) régimen hidrográfico contrastante, con alta mezcla en la región de las islas y estratificación en la

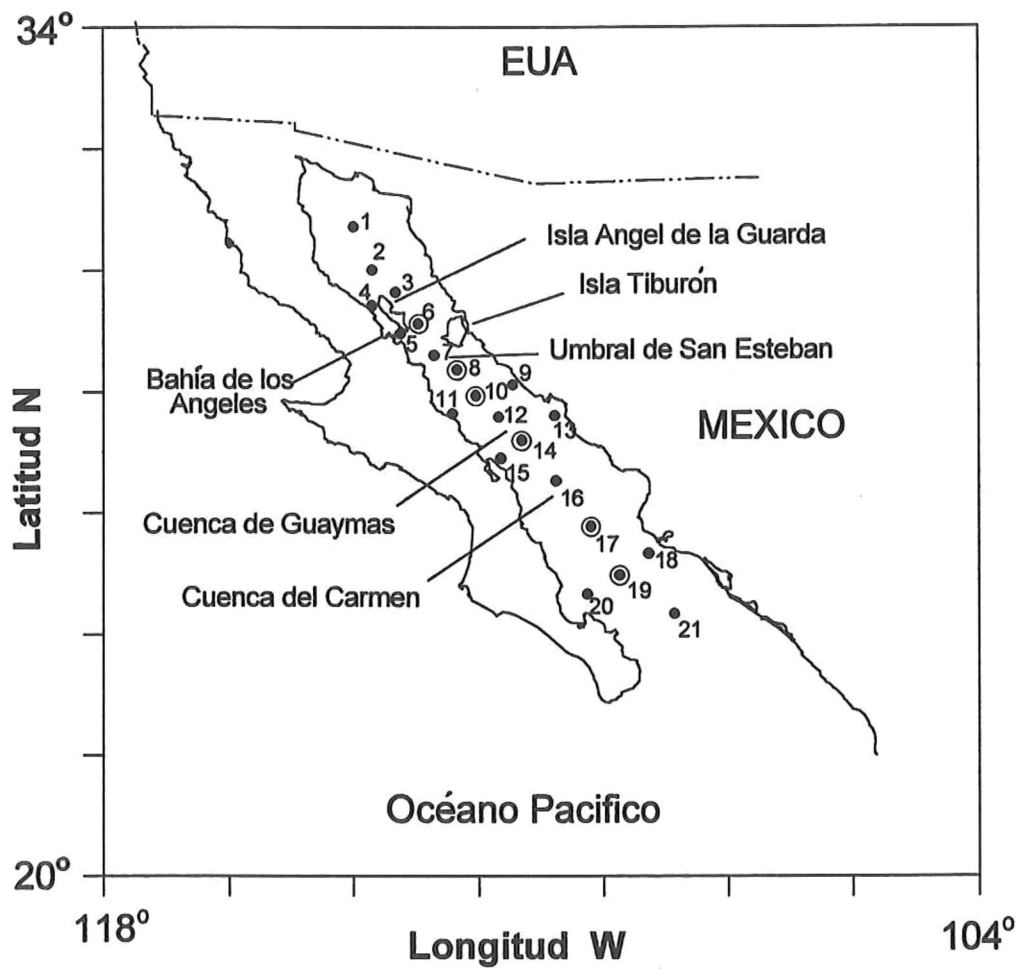


Figura 2. El Golfo de California. Estaciones hidrográficas ( ● ); estaciones donde se colectaron muestras de agua para la determinación de metales en ambos cruceros ( ⊙ ). En la estación 6 sólo se colectaron muestras para el análisis de los metales durante el verano.

region sur, b) muestreo de las diferentes masas de agua presentes en el golfo, c) gradiente de producción de partículas de origen biogénico y d) gradiente de aporte y sedimentación de partículas de origen continental.

Las campañas oceanográficas de verano de 1996 e invierno de 1997 fueron denominadas MEGAMARCO I y II, respectivamente. Ambos cruceros se desarrollaron bajo condiciones de marea muerta, iniciándose en mareas posvivas y terminando en marea posmuerta (figura 3). Para generar los perfiles de temperatura, salinidad y oxígeno se utilizó un CTD marca SeaBird. El procesamiento de las muestras con niveles traza de metales pesados se llevo a cabo mediante técnicas de "ultralimpieza" tanto en la colecta como en el procesado de las muestras de acuerdo a las recomendaciones de Bruland *et al.* (1979) y Kremling *et al.* (1983a). En el barco se aisló un espacio de ~ 4 m<sup>2</sup> con plástico y se introdujo una campana de flujo laminar portátil (Environment class 100) para generar una atmósfera positiva y un ambiente libre de polvo que hizo las veces de "cuarto limpio" (Segovia-Zavala *et al.*, 1998). La colecta de muestras se hizo por medio de botellas GO-FLO de 5 L de capacidad con una recubierta interna de teflón montadas en una roseta con espacio para 6 botellas. Estas botellas estan diseñadas para que una vez en el agua a una atmósfera de presión, se abran automáticamente. De manera general, las muestras se colectaron a 10, 20, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000 y 1500 m de profundidad en aquellos sitios donde fue posible.

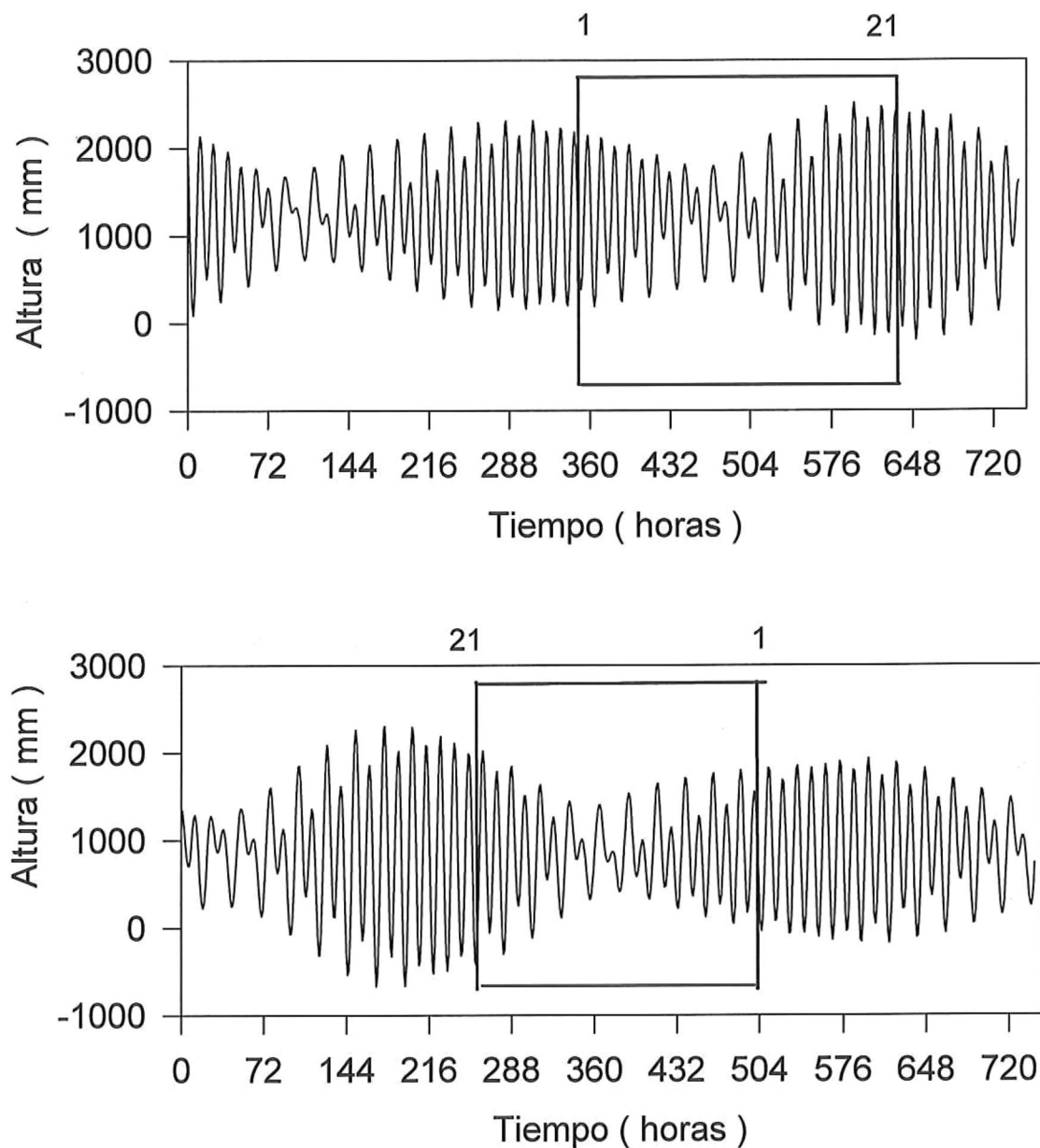


Figura 3.- Serie de tiempo de la altura de marea en Bahía de los Angeles. a) Septiembre de 1996. b) Marzo de 1997. Ambas series se inician a las 00 horas del día primero de ese mes. Cada marca en el eje x son tres días. Los recuadros dentro de cada figura indican la duración de cada crucero. El número en la parte superior indica la estación en la que se inicio el crucero y en la que terminó, respectivamente.

En el interior del cuarto limpio, las muestras fueron filtradas a través de membranas de policarbonato (0.45  $\mu\text{m}$ , 47 mm), mediante un sistema "en línea" que incluyó tubería de teflón y una bomba peristáltica. Los filtros de membrana fueron previamente lavados en ácido, secados y pesados de acuerdo a Landing y Lewis (1991). De acuerdo con la convención más común en oceanografía, la fase disuelta es la que pasa a través de un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ , mientras que la porción particulada se atrapa en el filtro (Libes, 1992). Las muestras de la fase disuelta se colectaron en botellas de polietileno de 1 L (LDPE) y fueron acidificadas a  $\text{pH} < 2$  agregando 1 mL de  $\text{HNO}_3$  Ultrex. Las botellas se almacenaron dentro de dos bolsas de plástico en el interior de una cubeta, la que se mantuvo cerrada hasta su análisis en el laboratorio.

La salinidad se determinó a partir de la conductividad por medio de un Salinómetro Marca Beckman. El oxígeno disuelto se analizó por el método Winkler con una microbureta. Los fosfatos se determinaron por colorimetría (Strickland y Parsons, 1972) con la ayuda de un espectrofotómetro Bausch & Lomb modelo Spectronic 1001.

#### **Medición de metales en la fase disuelta.**

El análisis de la fase disuelta se llevó a cabo por preconcentración con la resina quelante Chelex-100 (Kingston *et al.*, 1978; Pai *et al.*, 1992) bajo condiciones de atmósfera limpia en el interior de una campana de flujo laminar. Previo a la preconcentración, el pH de la muestra (~250 g) se ajustó a  $6 \pm 0.5$  con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  Suprapur. Enseguida, la muestra se bombeó

através de una columna de plástico que contenía 3 ml de la resina Chelex-100 a un flujo de  $\sim 0.8 - 1$  mL/min. Después la resina se enjuagó con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  1M y se eluyó con 5 ml de  $\text{HNO}_3$  2.5 M. Con este procedimiento normalmente se alcanzó un factor de concentración de 50. Finalmente, la cuantificación de los metales se llevó a cabo mediante un espectrofotometro de absorción atómica con horno de grafito (TJA 11) equipado con sistema de corrección de fondo Smith and Hieftje y con un espectrofotometro de absorción atómica con horno de grafito (VARIAN 880Z) equipado con sistema de corrección de fondo Zeeman. La medición de los metales se efectuó con el método de adición de estándares para corregir las interferencias debidas a la matriz. La precisión y exactitud del análisis se cuantificó analizando los estándares de referencia de agua de mar de origen costero (CASS-2 y CASS-3) y de océano abierto (NASS-3). Para minimizar la introducción de sesgos analíticos y asegurar condiciones limpias, las muestras de cada estación se analizaron al azar y una alícuota del estándar de referencia se analizó con cada grupo de 8 - 9 muestras. Los resultados de este análisis sugieren que no hay diferencias significativas al nivel de significancia del 95% entre el valor certificado y el medido en nuestro laboratorio (Tabla II). Por último, los blancos de procedimiento indicaron que el método en su totalidad se realizó bajo condiciones de "ultralimpieza". Estos consistieron en alícuotas de  $\sim 250$  g de agua deionizada de  $18 \text{ M}\Omega$  sometidas al mismo proceso de amortiguación,

preconcentración, extracción y análisis que las muestras de agua de mar (Tabla II).

Tabla II. Análisis de materiales de referencia de agua de mar y de sedimento estándar. CASS se refiere a Coastal Atlantic Standard of Seawater y NASS a Nearshore Atlantic Standard of Seawater. BCCS-1 es sedimento estuarino del Golfo de San Lorenzo en Canadá. Las unidades del sedimento estándar son mg/kg. I. C. es la precisión expresada como el intervalo de confianza del 95%. N es el número de alícuotas analizadas del material de referencia.

Metal	Cadmio			Manganeso		
	Promedio µg/L	IC 95%	N	Promedio µg/L	IC 95%	N
CASS-2	0.019	0.004	*	1.19	0.15	*
Este Estudio	0.019	0.003	5			
CASS-3	0.030	0.005	*			
Este Estudio	0.032	0.001	2			
NASS-3	0.029	0.004	*	0.022	0.007	*
Este Estudio	0.031	0.003	7	0.024	0.007	7
BCSS-1	0.25	0.04	*	229	15	*
Este Estudio				221	16	3
Blanco de procedimiento	$2.93 \times 10^{-5}$		4	$1.97 \times 10^{-3}$		4

IC = intervalo de confianza.

Valor obtenido de la carta de certificación que acompaña al estándar.

### **Procesamiento de datos.**

En términos de la climatología del Golfo, los muestreos de los cruceros MEGAMARCO fueron representativos de las condiciones extremas de calor, debido a que en el GC las temperaturas más bajas se detectan en enero, febrero y marzo, mientras que los meses más cálidos son agosto y septiembre (Soto-Mardones *et al.* 1999). Sin embargo, es necesario aclarar que aunque en este trabajo se les refiere como VERANO e INVIERNO, los muestreos se realizaron en verano tardío (MEGAMARCO I) e invierno tardío (MEGAMARCO II).

En cada crucero, los perfiles de salinidad y oxígeno generados con el CTD en cada estación, se corrigieron utilizando las mediciones de salinidad medida por conductividad y la titulación Winkler, respectivamente. En el caso de la salinidad, se colectaron al menos tres muestras por estación para su determinación por conductividad. El oxígeno se muestreó con mayor intensidad y se generaron perfiles de oxígeno en todas las estaciones a las profundidades estándar. Se realizaron curvas de regresión entre la variable medida en el laboratorio y la lectura del CTD (usualmente los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) fueron mayores de 0.95). Los perfiles de salinidad y oxígeno reportados aquí son los provenientes del CTD corregidos por la pendiente de las curvas de regresión respectivas.

Para estimar el efecto de la mezcla vertical sobre la distribución de los metales se calculó el parámetro de estratificación ( $\phi$ ) de la columna de agua de acuerdo con Simpson y Hunter (1977):

$$\phi = \frac{1}{h} \int_0^h (\rho - \bar{\rho}) g z dz$$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{h} \int_0^h \rho dz$$

Donde  $h$  es la profundidad de la columna de agua considerada en el cálculo,  $\rho$  es la densidad del agua,  $\bar{\rho}$  es la densidad promedio de la columna de agua,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $z$  es la profundidad. En ambos cruceros la integración se realizó hasta los 100 m de profundidad en cada estación hidrográfica. En la literatura no existe una clasificación de valores de  $\phi$ , por lo que se convierte en una escala relativa dependiendo de la región y los procesos físicos que ahí actúen. El valor del parámetro de estratificación representa una medida de la cantidad de trabajo que se requiere para mezclar una columna de agua. Valores altos de  $\phi$  indican una columna de agua estratificada, mientras que valores bajos indican una columna de agua mezclada. En este trabajo, se utiliza el parámetro de estratificación para enfatizar, principalmente en cada uno de los cruceros, la diferencia en la estructura de la columna de agua entre la región de las islas y el resto del Golfo.

Con el objeto de evidenciar la circulación termohalina y extraer información cuantitativa sobre la influencia de las diferentes masas de agua en el golfo, se realizó un análisis hidrográfico con los datos de temperatura, salinidad y oxígeno. De este modo, se analizó la estructura de las masas de agua en el Golfo de California con un método inverso conocido como Optimum Multiparameter Analysis (OMP). Este método utiliza las mediciones de la concentración de varios trazadores para encontrar las proporciones de mezcla de las masas de agua fuente que mejor describen la composición de la muestra de agua (Mackas *et al.*, 1987). La base del método es la suposición de mezcla lineal, lo cual requiere que la mezcla turbulenta predomine sobre cualquier otro tipo de mezcla (Karstensen y Tomczak, 1998). En el caso de una variable conservativa, la concentración observada es el resultado de la integración en el tiempo de todos los procesos de mezcla a la cual la parcela fue expuesta a lo largo de su trayectoria de dispersión. Esta metodología se ha utilizado para analizar la estructura de las masas de agua del Atlántico (Hinrichsen y Tomczak, 1993; Poole y Tomczak, 1999); la composición de las masas de agua en la confluencia de las Malvinas (Maamaatuaiahutapu *et al.*, 1992), la ventilación de la termoclina y el cálculo de la edad de las masas de agua en el Océano Índico (Karstensen y Tomczak, 1998)

Versiónes mejoradas del método incluyen su aplicación a los datos hidrográficos y químicos del proyecto Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) y World Ocean Circulation Experiment (WOCE) para diferenciar la componente física de la señal biogeoquímica de los elementos asociados al ciclo de la

materia orgánica. Por ejemplo, en el Mar de Arabia recientemente se ha utilizado para estimar la razones de remineralización del carbono y los nutrientes ( $\Delta C/\Delta N/\Delta P/\Delta S_i/-\Delta O_2$ ) (Hupe y Karstensen, 2000).

Brevemente, el método consiste en resolver un sistema de ecuaciones lineales, en el cual esten representadas las ecuaciones de conservación de volúmen, de conservación de sal (S), de conservación de calor (T) y de conservación de oxígeno (O), respectivamente

$$\begin{aligned}x_1 + x_2 + x_3 + x_4 &= 1 \\x_1 * S_1 + x_2 * S_2 + x_3 * S_3 + x_4 * S_4 &= S_{obs} \\x_1 * T_1 + x_2 * T_2 + x_3 * T_3 + x_4 * T_4 &= T_{obs} \\x_1 * O_1 + x_2 * O_2 + x_3 * O_3 + x_4 * O_4 &= O_{obs}\end{aligned}$$

$x_i$  = representa la fracción de cada una de las masas de agua fuente.  $S_{obs}$ ,  $T_{obs}$  y  $O_{obs}$  son la salinidad, la temperatura y el oxígeno medido a cada profundidad en cada una de las estaciones de cada crucero. En notación matricial, el sistema se puede expresar como  $A * x = d$ ; donde A es una matriz modelo cuyas columnas definen las características fisicoquímicas de cada masa de agua, d es la composición observada de una muestra específica en el Golfo de California y x es un vector columna cuyos elementos son las fracciones de cada masa de agua que se quiere estimar.

La ecuación de conservación se debe añadir dado que la suma de la contribución de la masas de agua fuente debe explicar el 100% del volumen de la muestra y además la contribución de cualquiera de las fuentes debe ser

positiva (Mackas *et al.*, 1987). Existen varios métodos para encontrar la solución del sistema (Etter, 1998). En este trabajo, las ecuaciones y los datos de entrada fueron normalizados mediante una transformación Z. Al resolver el sistema individualmente, se obtuvieron las contribuciones de cada una de las masas de agua ( $x_i$ ) para cada punto en el espacio (Mackas *et al.*, 1987; Poole y Tomczak, 1999). La tabla III presenta la matriz con las características de temperatura, salinidad y oxígeno de cada una de las masas de agua fuente en el Golfo de California que se utilizaron en este trabajo. Como se muestra en los resultados, en el verano se detectaron cuatro masas de agua, por lo que el oxígeno se utilizó como trazador adicional. En el invierno se detectaron sólo tres masas de agua y el sistema se resolvió usando sólo las ecuaciones de conservación de volumen, sal y calor.

Tabla III.- Definición de las masas de agua presentes en el Golfo de California. La selección de las características fisicoquímicas de cada una de las masas de agua fuente se realizó siguiendo los reportes de Torres-Orozco (1993); Badán-Dangón (1998); Rue *et al.* (1997), Berón-Vera y Ripa (2000). En cada casilla el número superior corresponde al valor de verano y el de abajo al de invierno.

Masa de Agua	Temperatura (°C)	Salinidad	Oxígeno ( $\mu\text{M}$ )
AGC	29.5	35.8	200
	18	35.8	-
ASE	26	34.0	200
ASST	12	34.8	30
	12	34.75	-
AIP	6	34.52	5
	6	34.52	-

El método es sensible a las características de las masas de agua fuente, por lo que se requiere un análisis detallado y una selección cuidadosa de los valores de los parámetros que se van a utilizar. En este trabajo, la selección de los valores de temperatura y salinidad de ASST, AIP y ASE se realizó utilizando los reportes de Torres-Orozco (1993); Badan-Dangón (1998) y Rue *et al.* (1997). La temperatura y la salinidad de AGC se seleccionaron a partir de los reportes de Torres-Orozco (1993), Berón-Vera y Ripa (2000) y tomando en cuenta los datos de la estaciones más norteñas en cada crucero. Finalmente, en base a la características de temperatura y salinidad se definió el contenido de oxígeno de cada masa de agua.

La ecuación de conservación de masa se utilizó como criterio para definir la calidad del ajuste hecho por el modelo. Si el residual de ecuación de conservación de masa es grande, el ajuste no es bueno. Para todos y cada punto en el espacio que se corrió el modelo, se sumaron las fracciones de masa y se obtuvo el promedio y su desviación estandar. Por ejemplo, durante el crucero de verano, el promedio de ecuación de conservación de masa fué  $1.01 \pm 0.01$  ( $n = 392$ ), indicando un excelente ajuste. El promedio para el crucero de invierno fue de  $1.02 \pm 0.02$  ( $n = 412$ ). Considerando que el 95% de los datos se encuentran dentro de dos desviaciones estándar, por tanto, la incertidumbre asociado a las fracciones del modelo de mezcla es menor del 5%. Finalmente, en este estudio aguas superficiales se refiere a AGC o ASE, aguas subsuperficiales a ASST y aguas profundas a AIP.

## 6. Resultados del Análisis Hidrográfico

### Verano

La figura 4 presenta un diagrama T-S para las estaciones del crucero de verano de 1996. La red de estaciones muestreada indicó la presencia de las cinco principales masas de agua reportadas en el Golfo de California (Alvarez-Borrego y Schwartloze, 1979; Bray y Robles, 1991; Torres-Orozco, 1993). Por debajo de los 400 m, se detectaron el Agua Intermedia del Pacífico (AIP) y el Agua Profunda del Pacífico (APP). El espesor de la capa de AIP fue de aproximadamente 700 m y se detectó hasta la región de las islas, justo por debajo del Umbral de San Esteban. Por encima de esta masa de agua, la capa de Agua Subsuperficial SubTropical (ASST) se detectó a lo largo de todo el golfo con un espesor entre 200 y 370 m (figura 5). Su límite superior varió entre los 70 m de profundidad en la boca y los 175 m en el golfo norte y su grosor disminuyó hacia la región de las islas (figura 5). Así, en la estación 8 se encontró aproximadamente entre los 140 y 450 m de profundidad, mientras que en la estación 21 se localizó de 80 a 450 m. El análisis hidrográfico mostró que el Agua Superficial Ecuatorial (ASE) y el Agua del Golfo de California (AGC) ocuparon la capa superficial del golfo (figura 5).

Durante el verano, las regiones central y norte del golfo estuvieron dominadas por la presencia de AGC. El AGC se detectó desde la estación 1 en el golfo norte hasta la estación 17 en la región cercana a la boca del golfo. La capa de AGC presentó un espesor de 160 - 175 m desde la estación 2 en el golfo norte hasta la estación 7 en la región de la islas (figura 5). En particular,

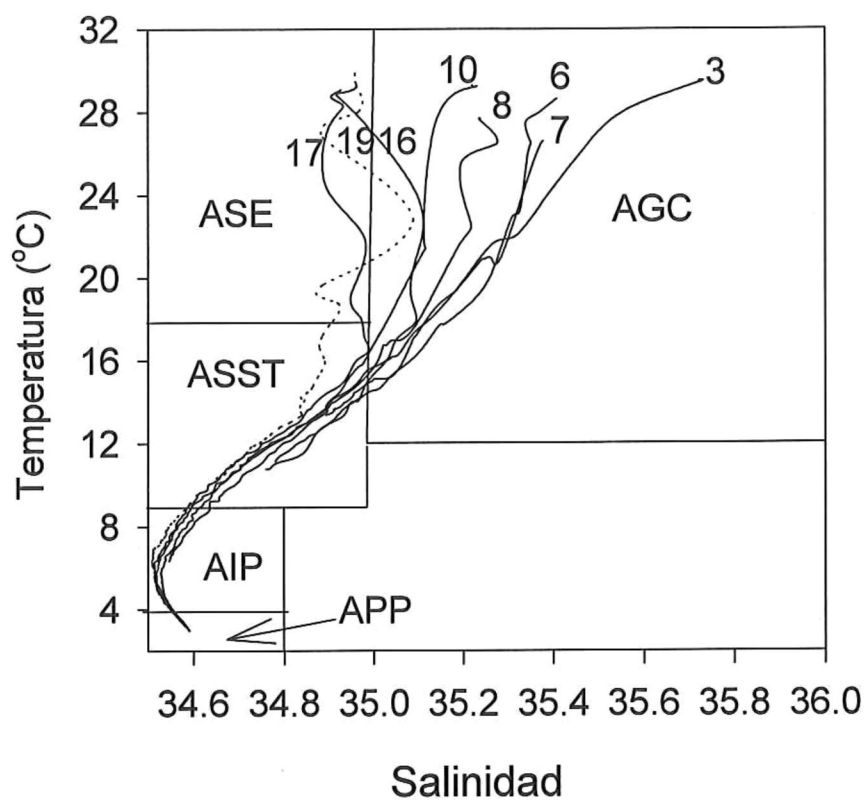


Figura 4. Diagrama T-S de algunas estaciones en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del verano de 1996. Los números representan las estaciones de la figura 2. Las líneas indican la clasificación de las masas de agua dada por Torres-Orozco (1993). Los acrónimos para las diferentes masas de agua son: AGC Agua del Golfo de California; ASE Agua Superficial Ecuatorial; ASST Agua Subsuperficial Subtropical; AIP Agua Intermedia del Pacífico; APP Agua Profunda del Pacífico.

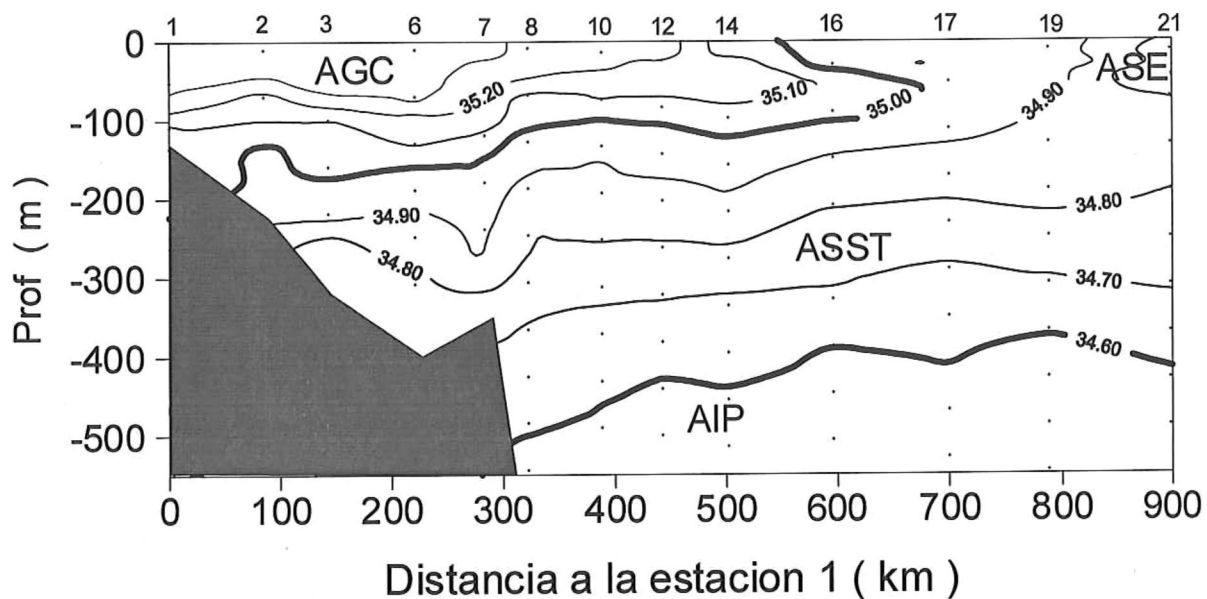


Figura 5. Distribución vertical de salinidad en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California durante el verano de 1996. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. La estación 7 se localiza sobre el Umbral de San Esteban. AGC Agua del Golfo de California; ASE Agua Superficial Ecuatorial; ASST Agua Subsuperficial Subtropical; AIP Agua Intermedia del Pacifico. De acuerdo a la clasificación de Torres-Orozco (1993). La isolínea de 34.60 delinea aproximadamente el límite superior de la AIP.

la lengüeta de AGC se extendió más de 350 km al sur de la zona de las grandes islas por el eje central del golfo. La extensión más sureña del AGC se localizó en la estación costera de la península (E20) donde ocupó los primeros 25 m. En cambio, el ASE ocupó los primeros 70 m en el extremo sur del golfo, desde la estación 21 hasta la 17, incluyendo la estación 18 en la costa del macizo continental donde ocupó los primeros 250 m (figura 2). En la estación 17 se detectó que la lengüeta de AGC se hundió por debajo del ASE aproximadamente a 60 m de profundidad (figura 5). Este resultado es consistente con Torres-Orozco (1993), quien reportó que el AGC al moverse hacia el sur desaparece enfrente de La Paz, hundiéndose por abajo de la ASE. El análisis hidrográfico también indicó que el AGC salió del golfo por el lado de la península, mientras que el ASE ingresó al golfo através de la costa de Sinaloa. Estos resultados son consistentes con los reportes de Collins *et al.* (1997) y Castro *et al.* (2000). Estos autores estudiaron la circulación en la boca del golfo y reportaron la persistencia del flujo de ASE que ingresa por Sinaloa y el AGC que sale por el lado de la Península.

#### **Mezcla Vertical.**

La distribución vertical de temperatura y la estratificación de la columna de agua a lo largo del eje principal del Golfo de California se presenta en la figura 6a, b, c. En general, la columna de agua se encontró estratificada en la boca ( $\phi = 390 \text{ Jm}^{-3}$ ) y menos estratificada en la zona del archipiélago ( $\phi = 125 \text{ Jm}^{-3}$ ; figura 6c). La capa de mezcla superficial -determinada visualmente- en la

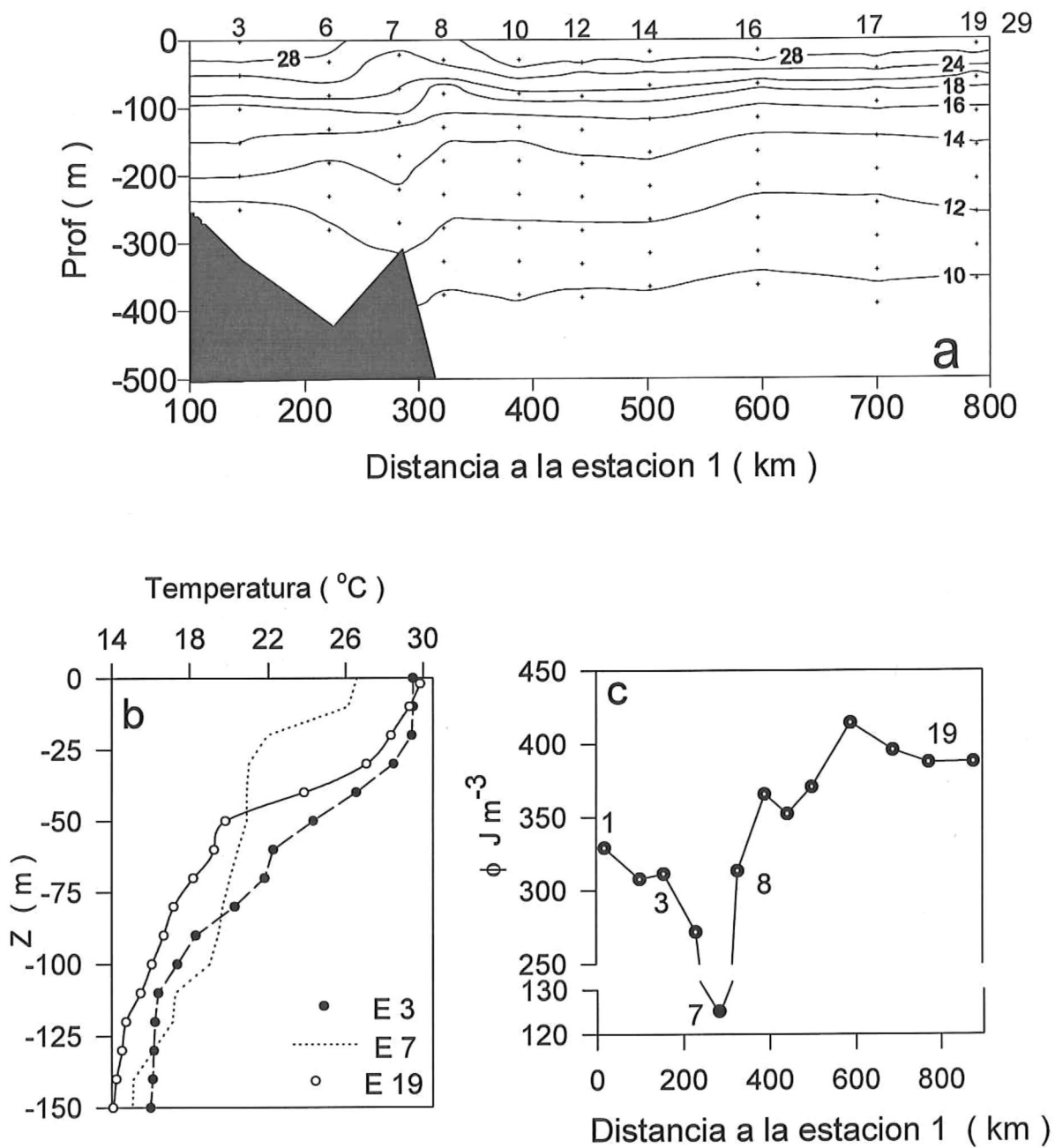


Figura 6. Distribución vertical de a) temperatura en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del verano de 1996. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. b) Perfiles verticales de temperatura en 3 estaciones seleccionadas del transecto principal. c) Parámetro de estratificación ( $\phi$ ) a lo largo del eje central del Golfo. La estación 7 se localiza sobre el umbral de San Esteban.

estación 7 fue de aproximadamente 13 m de profundidad, mientras que en la región de la boca, fue de 45 m (figura 6b). La característica más prominente en el perfil de temperatura fue la estructura de agua relativamente más fría en forma de domo en la región de las islas (figura 6a). La diferencia de temperatura superficial entre la región de las islas y la boca del golfo fue de 3.3 °C, lo que refleja un gradiente en el contenido de calor de ambas estaciones. La temperatura superficial en la estación 7 fue de 26.5 °C mientras que en la estación 19, localizada en la boca del golfo, fue de 29.8 °C (figura 6b). Al mismo tiempo, en el fondo de la estación 7, se encontró agua mucho más cálida comparada con agua de la misma profundidad en la estación 19. En este caso, la isoterma de los 14 °C se registró a 210 m de profundidad en la estación 7. En contraste, en la estación 19, la misma isoterma se encontró a 150 m de profundidad. Sobre el umbral de San Esteban, la variabilidad vertical de la temperatura de la columna de agua fue reducida. Así, el calentamiento de las capas profundas y enfriamiento cerca de la superficie, sugiere que el calor es transportado verticalmente sobre el umbral. Estos resultados resaltan la importancia del impacto de los flujos verticales controlados por la agitación del agua y proveen una fuerte evidencia de las altas tasas de mezcla vertical en la región del archipiélago.

Del mismo modo que la distribución vertical de temperatura, la isohalina de 34.9 mostró un cambio muy marcado sobre el umbral. Esta isohalina se encontró 100 m más profunda en la estación 7 que en la estación 8 que se

encuentra ~ 39 km al sur del umbral (figura 5). Este resultado indica un flujo vertical de sal mayor comparado con cualquier otro lugar del golfo. Hay una intensa agitación en la vecindad del umbral que promueve la mezcla de agua salina del golfo con las aguas subyacentes, incluyendo una fracción de AIP, la cual se encuentra justo por debajo del umbral y se caracteriza por ser fría y de baja salinidad.

### **Invierno**

La figura 7 a, b presenta los diagramas T-S de las estaciones del eje central del Golfo de California muestreadas durante el crucero de invierno de 1997. En este período se identificaron sólo cuatro de las masas de agua reportadas para el Golfo de California de acuerdo con la clasificación de Torres-Orozco (1993). A diferencia del verano, el análisis hidrográfico mostró que el Agua Superficial Ecuatorial (ASE) no se detectó. El frente AGC - ASE se movilizó mucho más al sur, consistente con los reportes de la literatura (Torres-Orozco, 1993; Lavín *et al.* 1997). En general, las aguas saladas y cálidas se encontraron en la región norte. La temperatura y la salinidad superficiales disminuyeron hacia la región de las islas y posteriormente ambas aumentaron hacia la boca del golfo (figura 7 a, b).

El análisis hidrográfico mostró que el Agua del Golfo de California (AGC) ocupó la capa superficial de la totalidad del golfo, y presentó un espesor de ~140 m desde la estación 2 en el Golfo norte hasta la estación 6 en la región de las islas (figura 8). Durante el invierno se acentuó la extensión de la lengüeta

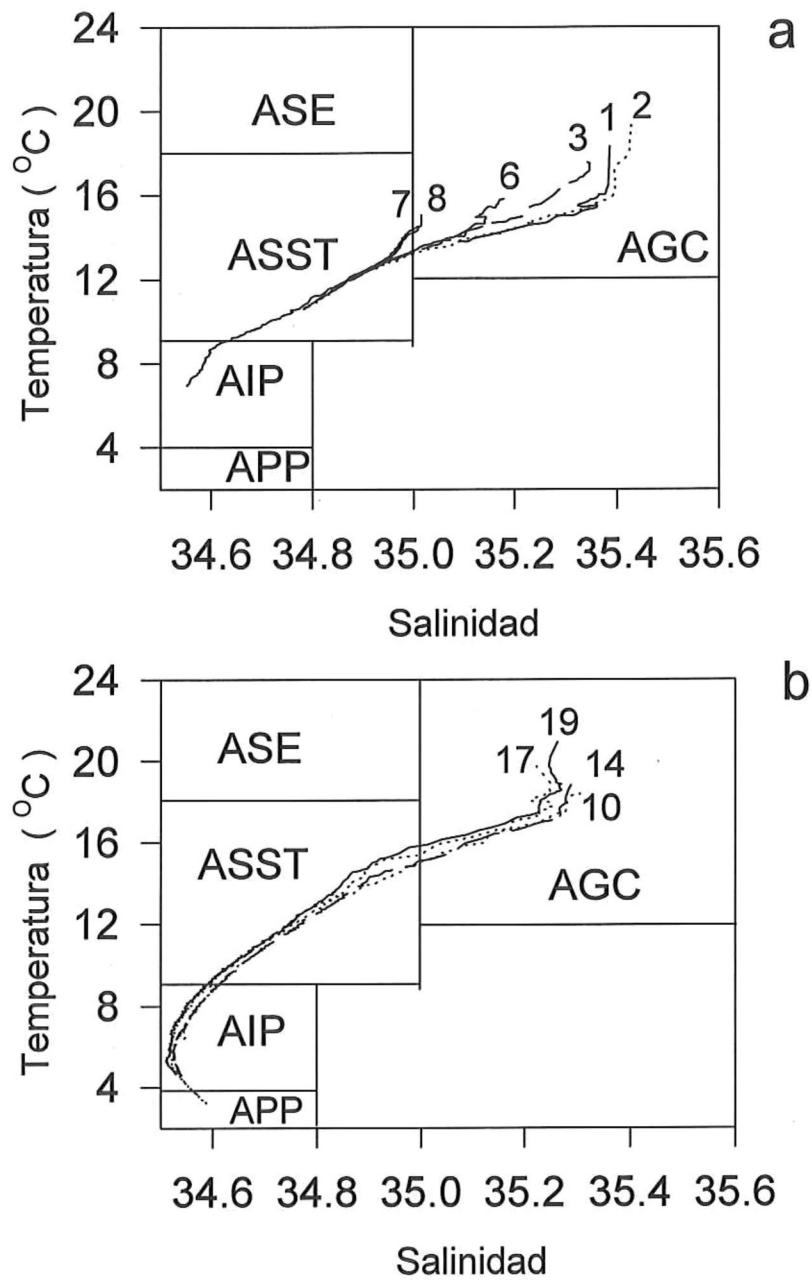


Figura 7. Diagrama T-S de las estaciones del transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del invierno de 1997. a) estaciones del Golfo norte hacia las islas. b) estaciones de la boca hacia las islas. Los números representan las estaciones de la figura 2. Las líneas indican la clasificación de las masas de agua dada por Torres-Orozco (1993).

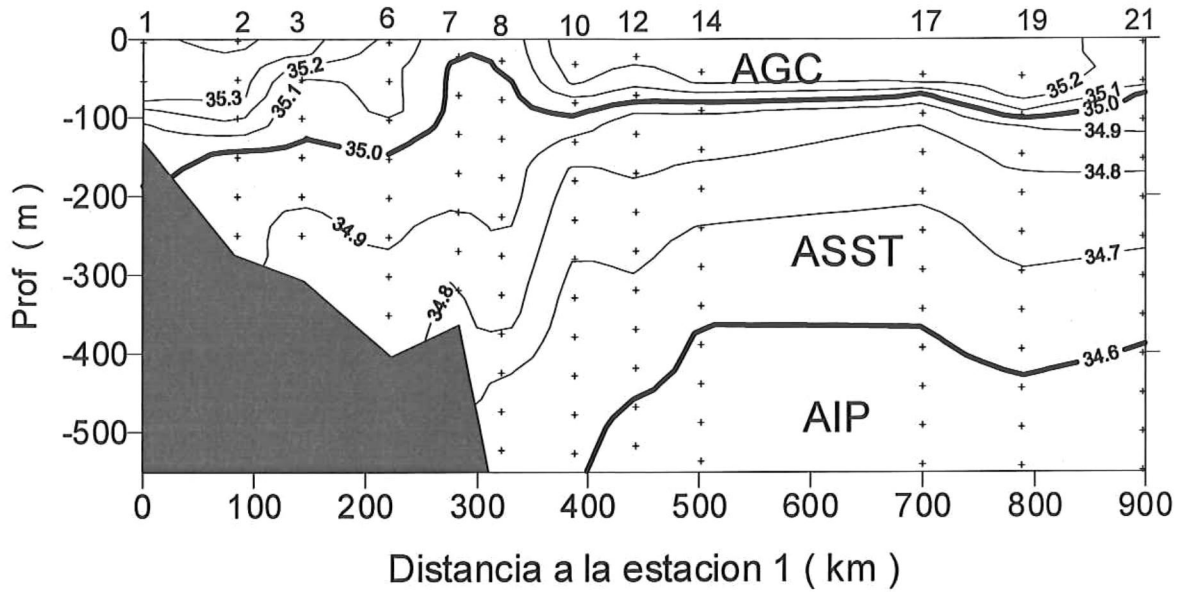


Figura 8. Distribución vertical de salinidad en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. La estación 7 se localiza sobre el umbral de San Esteban. Siguiendo a Torres-Orozco (1993), las isohalinas de 35.00 y 34.60 delimitan el AGC y AIP, respectivamente.

de AGC, la cual se detectó a más de 615 km al sur de la zona de las grandes islas.

Por debajo de esta masa de agua, la capa de Agua Subsuperficial SubTropical (ASST) tuvo un espesor entre 150 m en el Golfo norte y 500 m en la estación 8 al sur de las islas. Su límite superior varió entre 16 m en la estación 7 ubicada sobre el umbral de San Esteban a 100 m en la región de la boca (figura 8). Durante este crucero, el ASST amplió su grosor en la región de las islas. Una característica que resalta de la distribución vertical de la salinidad, es la forma de domo que presentó la isohalina de 35.0 en la región del archipiélago (figura 8). Esta isohalina se encontró a 16 m de profundidad en la estación 7, mientras que en la estación 8 se detectó a 37 m, sugiriendo que durante el muestreo de invierno, la ASST se encontraba prácticamente aflorando a la superficie en la región de las islas. Finalmente, el espesor de la capa de AIP fue de aproximadamente 600 m y su menor espesor se detectó en la región de las islas, justo por debajo del umbral de San Esteban (figura 8). Estos resultados indican que la mayor intensidad de la agitación en la vecindad del umbral durante el invierno promovió una mezcla de agua salina del golfo con las aguas subyacentes.

### **Mezcla vertical**

La distribución vertical de temperatura y la estratificación de la columna de agua a lo largo del eje principal del Golfo de California bajo condiciones de invierno se presentan en las figuras 9a, b, c. La mezcla de la columna de agua fue mucho mayor durante este período. De manera similar a las condiciones

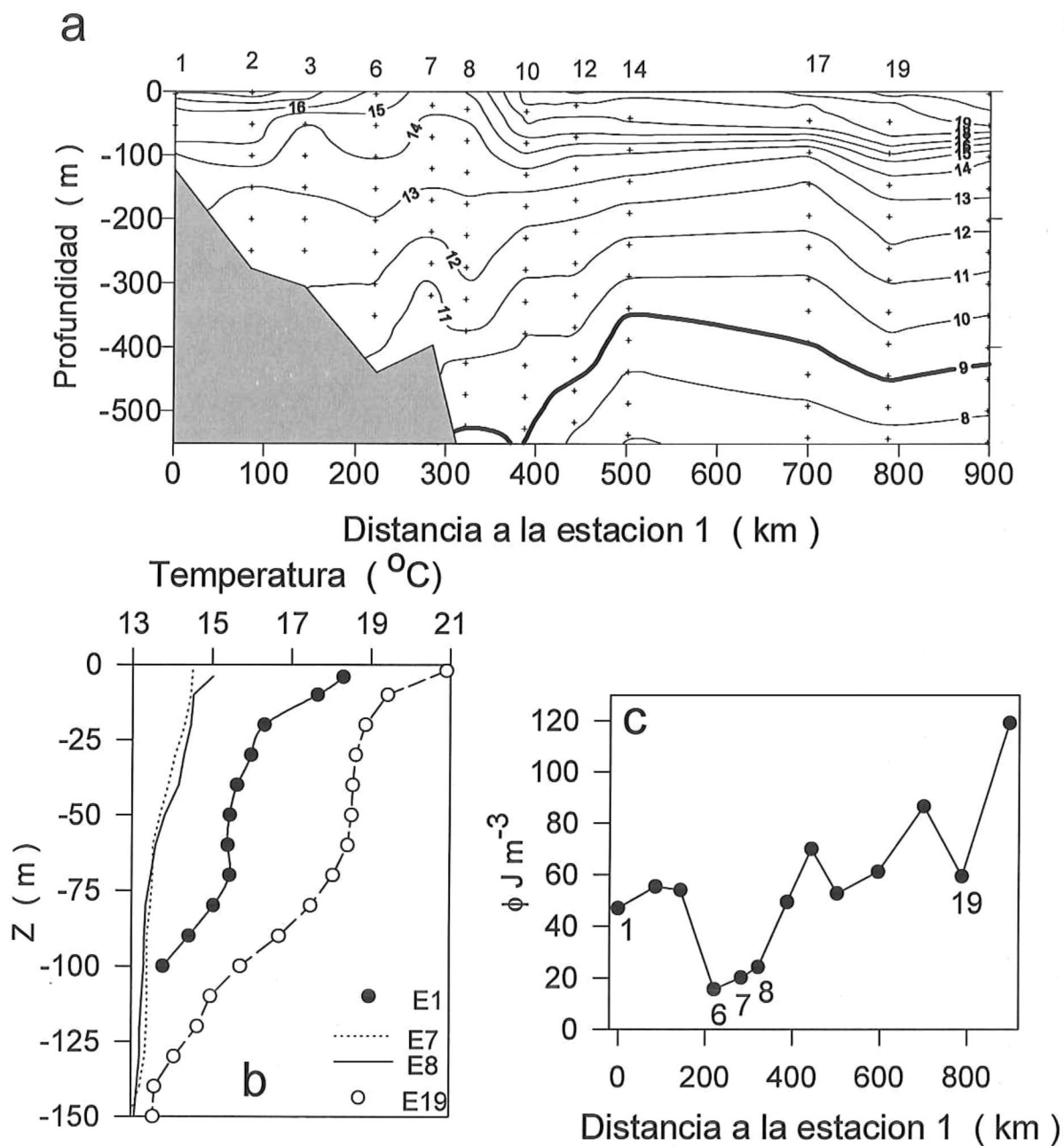


Figura 9. Distribución vertical de a) temperatura en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. b) Perfiles verticales de temperatura en cuatro estaciones seleccionadas del transecto principal. c) Distribución horizontal del parámetro de estratificación ( $\phi$ ) a lo largo del eje central del Golfo.

del verano, se observa una marcada diferencia en la estructura vertical entre la región de las islas y la boca del golfo. La columna de agua se encontró ligeramente mezclada en la boca ( $\phi = 60 \text{ J m}^{-3}$ ) y mezclada totalmente en la zona del archipiélago ( $\phi = 20 \text{ J m}^{-3}$ ; figura 9b, c). De nueva cuenta, la característica más prominente en el perfil de temperatura fue la estructura de agua fría en forma de domo en la región de las islas (figura 9a). La diferencia de temperatura superficial entre la región de las islas y la boca del golfo fue de  $6.4 \text{ }^\circ\text{C}$  (figura 9b). Así, la temperatura superficial en la estación 8 fue de  $14.5 \text{ }^\circ\text{C}$  mientras que en la estación 19, localizada en la boca del golfo, fue de  $20.9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Al mismo tiempo, en el fondo de la estación 8, se encontró agua mucho más cálida comparada con agua de la misma profundidad en la estación 19 (figura 9b). En este caso, la isoterma de los  $12 \text{ }^\circ\text{C}$  se registró a  $310 \text{ m}$  de profundidad en la estación 8. En contraste, en la estación 19, la misma isoterma se encontró a  $240 \text{ m}$  de profundidad (figura 9a). Del mismo modo que la distribución vertical de temperatura, la isohalina de  $34.9$  mostró un cambio muy marcado sobre el umbral. Esta isohalina se encontró  $100 \text{ m}$  más profunda en las estaciones 7 y 8 que en la estación 10 que se encuentra  $\sim 100 \text{ km}$  al sur del umbral (figura 9a).

Sobre el umbral de San Esteban, en general, la variabilidad vertical de la salinidad y de la temperatura de la columna de agua fue reducida. Esta reducción en la variabilidad vertical se manifiesta por la apertura de las isolíneas de temperatura y salinidad (figuras 8 y 9a). Así, el calentamiento de

las capas profundas y enfriamiento cerca de la superficie, sugiere que el calor se transporta verticalmente sobre el umbral. También indica un mayor flujo vertical de sal comparado con cualquier otro lugar hacia el sur del golfo.

#### **Descomposición de las fracciones de mezcla con el OMP.**

La distribución espacial de la proporción de las masas de agua presentes en el Golfo de California para ambos cruceros, se muestra en las figuras 10 y 11. Estas distribuciones son consistentes con la interpretación hidrográfica presentada y el conocimiento que se tiene de la distribución de las masas de agua en el golfo y de su variación estacional (Alvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979; Torres-Orozco, 1993; Lavín *et al.* 1997). El análisis de las fracciones de las masas de agua mostró que el AGC predominó en la capa superficial de la región norte del golfo y decreció hacia la boca en ambas épocas del año (figuras 10a y 11a). En contraste, el ASE se detectó en mayor proporción en la boca y disminuyó hacia las islas en el verano, mientras que en el invierno esta masa de agua no se registró (figuras 7, 8). La influencia de ambas masas superficiales decreció con la profundidad, aunque el AGC alcanzó niveles de influencia más profundos en la región norte del golfo (figuras 10a y 11a ). El ASST predominó entre los 100 y los 400 m a lo largo de todo el golfo y su núcleo se localizó aproximadamente a los 250 m en ambas estaciones del año (figuras 10c y 11b); finalmente, el AIP predominó por debajo de los 400 m (figuras 10d y 11c).

Existen varias características que resaltan de este análisis. La estructura de agua fría en forma de domo en la región de las islas se debió

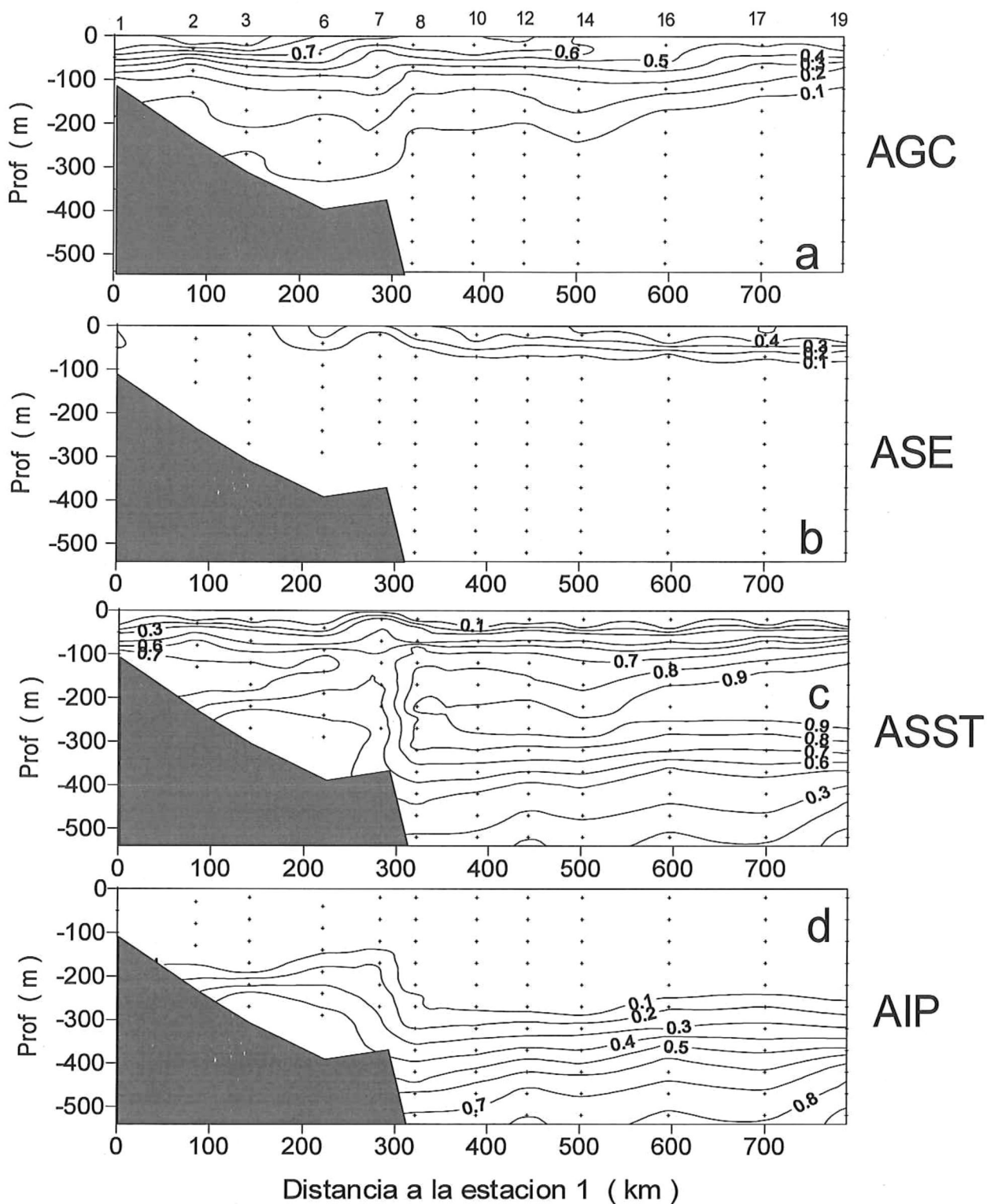


Figura 10. Distribución vertical de las fracciones de cada una de las masas de agua a lo largo del eje central del Golfo de California del crucero de verano de 1996.

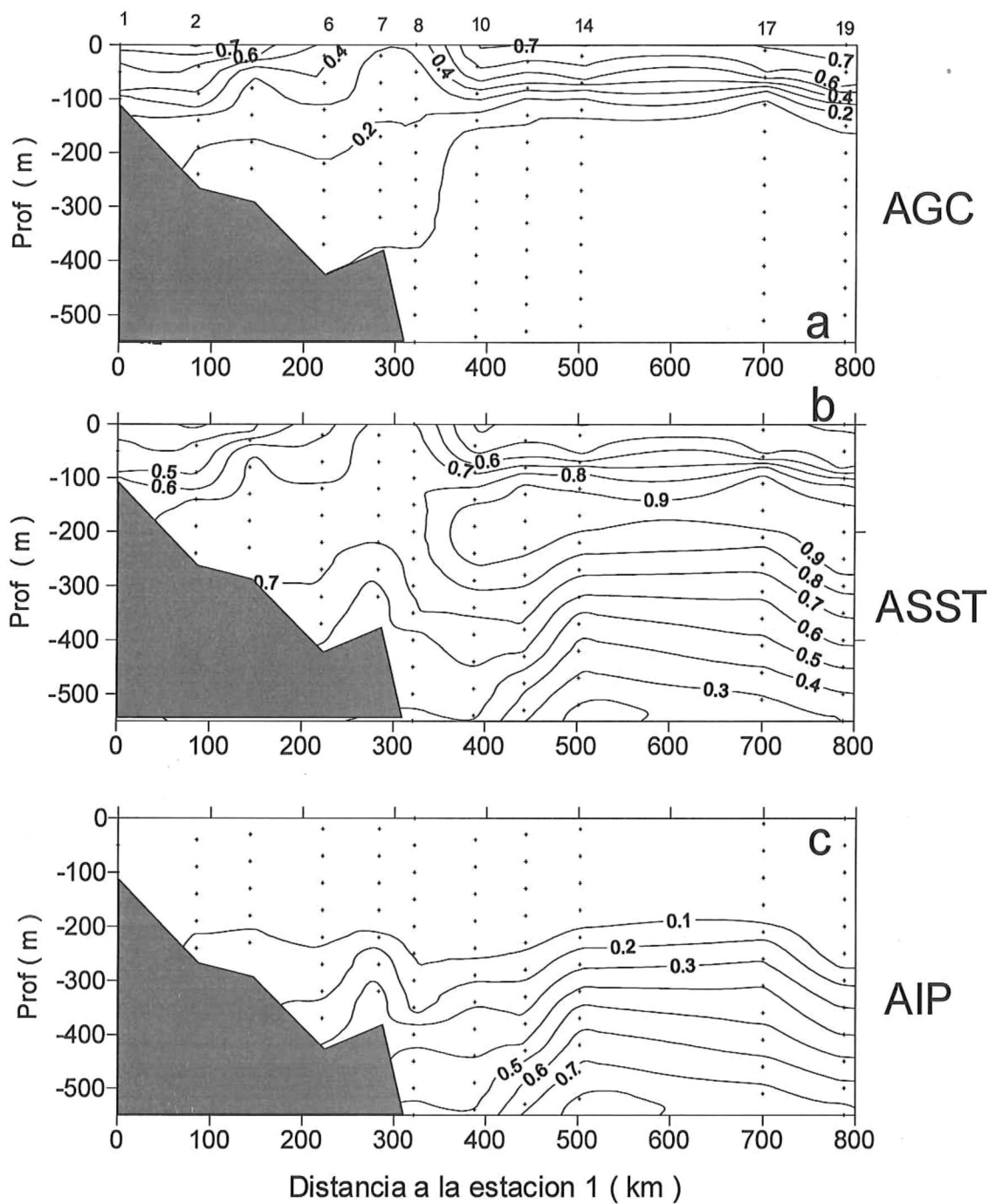


Figura 11. Distribución vertical de las fracciones de cada una de las masas de agua a lo largo del eje central del Golfo de California del crucero de invierno de 1997.

principalmente a la influencia del ASST que se transporta verticalmente en esta zona (figura 10c y 11b). A pesar de que la influencia del AGC parece predominar en las aguas superficiales de la región del archipiélago, el ASST aporta sus propiedades de agua fría y baja salinidad que normalmente se presentan en esta zona. Por ejemplo, durante el verano las características fisicoquímicas del domo indican que los primeros 50 m de profundidad pueden explicarse por la mezcla del 36% de ASST, 57% de AGC y 7% de ASE (figura 10b). En contraste, en la E14 localizada a 200 km al sur de las islas, las condiciones de los 50 m superficiales se produjeron por la mezcla de 4% de ASST, 66% de AGC y 30% de ASE (figura 10c y 11b).

Durante el invierno, el ASE no penetra al golfo y la mezcla del 73% de ASST y 27 % de AGC caracterizaron los primeros 50 m del persistente domo de agua fría (figura 11a,b). En cambio, los 50 m de la columna de agua de la estación 14, se explicó por la mezcla del 41% de ASST y 59% de AGC. Este análisis indica que en las aguas superficiales (>50m) de la región de las islas, bajo condiciones de invierno, existe una mayor proporción de agua subsuperficial en relación al verano (70% vs 36%; figuras 10c y 11b).

Del mismo modo, debido a la penetración del ASE durante el verano, la influencia del ASST en los primeros 50 m del golfo es sólo del 4% de la E10 a E19; sin embargo durante el invierno la contribución del ASST a los primeros 50 m del golfo es del 40% (figuras 10c y 11b). Estos resultados muestran claramente que en el invierno hubo un incremento de la proporción del ASST en las aguas superficiales a lo largo de todo el golfo (figura 11b).

Se identifica claramente la presencia de un marcado frente en las aguas subsuperficiales de la región de las islas donde confluyen el AGC, el ASST y el AIP. La distribución de las características fisicoquímicas muestran que el agua sobre el umbral de San Esteban (~390 m) puede explicarse por la mezcla de 10% de AGC, 60% de ASST y 30% de AIP (figura 10a,c,d). Así, la figura muestra que la agitación intensa del agua en esta región, es responsable de mezclar las tres masas de agua, alterando así la composición química del agua resultante.

El análisis también mostró la entrada de AIP hacia la región norte del golfo. Los datos también sugieren que la influencia del AIP puede alcanzar hasta el norte de la Isla Ángel de la Guarda. El efecto de la presencia del AIP se detectó en los dos períodos de muestreo. (figuras 10d y 11c). Este flujo de entrada de agua fría requiere un flujo de salida para mantener continuidad de volumen.

### **Análisis Hidrográfico.**

El análisis de la descomposición de las masas de agua mostró que es una herramienta útil para estudiar la variación espacial y estacional de la composición de las masas de agua del GC, ya que ofrece un panorama bastante aceptable del conocimiento actual de la oceanografía del golfo. Su aplicación a los datos de los cruceros MEGAMARCO I y II apoyan la interpretación hidrográfica realizada a partir de la distribución de salinidad y temperatura.

Los escasos estudios de la circulación del golfo indican que el patrón es complejo. Dado que el Golfo de California es una cuenca evaporativa, se forma el Agua del Golfo la cual se caracteriza por ser una agua salina y el balance de masa requiere un flujo hacia el interior del golfo. El calentamiento diferencial del GC y el Océano Pacífico también requiere el intercambio de aguas entre el Pacífico y el golfo (Castro *et al.*, 1994; Berón-Vera y Ripa, 2000).

En general, el análisis hidrográfico de los datos de este trabajo indica que el AGC se generó en la región norte y la lengüeta de agua salina ( $> 35.0$ ) sugiere que se transportó hacia el sur del golfo en ambas estaciones del año (figura 5, 8, 10a, 11a). Este proceso de transporte, al parecer, ocurre de manera sistemática y su intensidad se agudiza durante el invierno al retraerse el ASE (Alvarez-Borrego y Schwartzlose, 1979; Lavín *et al.*, 1997). Sin embargo, para compensar este flujo de agua desde el Golfo norte, ocurre un flujo hacia el norte de agua de profundidad intermedia para mantener la continuidad de volumen. Esta interpretación es consistente con la circulación termohalina sugerida por Bray (1988a). Esta autora propuso que la circulación termohalina en el Golfo de California consiste de un flujo de salida que ocurre principalmente entre 50 y 250 m, un influjo entre 250 y 500m, mientras que en la capa superficial, la dirección del transporte cambia con las variaciones estacionales de los vientos de gran escala.

En términos de la climatología del golfo, los muestreos de los cruceros MEGAMARCO fueron representativos de las condiciones extremas de calor, debido a que en el GC las temperaturas más bajas se detectan en enero,

febrero y marzo y los meses más cálidos son agosto y septiembre (Soto-Mardones *et al.* 1999). La distribución de la temperatura y la salinidad en el GC está determinada por los flujos estacionales de calor y de humedad, además de la mezcla por marea, mezcla por el viento y la convección invernal (Lavin y Organista, 1988; Paden *et al.*, 1991). Castro *et al.* (1994) estudiaron el balance de calor en el GC y mostraron que existe un importante intercambio de calor con el Océano Pacífico: el calor sale del golfo de mediados de julio hasta mediados de marzo, mientras que el resto del año el Océano Pacífico introduce calor hacia el GC.

Durante el invierno el golfo pierde calor sólo en su tercio más norteño, debido al fuerte enfriamiento causado por los vientos del noroeste. La pérdida de calor se debe a la evaporación, la cual es  $\sim 1 \text{ m año}^{-1}$  en el norte y  $\sim 0.6 \text{ m año}^{-1}$  en el sur (Berón-Vera y Ripa, 1999). La pérdida de calor que ocurre en otoño e invierno causa mezcla por convección vertical (Lavín *et al.*, 1995) y provoca que la capa de mezcla superficial varíe de 10 m en verano a 70 m en el invierno (Martínez-Sepúlveda, 1994).

La región de la boca presenta una estructura hidrográfica complicada dado que está en comunicación permanente con el Océano Pacífico. El análisis hidrográfico de los MEGAMARCO mostró una variación estacional de las masas de agua en la región de la boca. El ASE ingresó durante el verano mientras que el AGC salió durante el invierno. Estos resultados son consistentes con los reportes de la literatura, donde se menciona que en promedio, el agua entra en primavera y verano y sale en otoño e invierno por

la boca del golfo. Los estudios de la circulación en esa región indican que el patrón es complejo debido a la confluencia de distintas masas de agua. Por ejemplo, observaciones del transporte y las corrientes en la entrada del golfo, sugirieron que el influjo ocurrió por la costa de Sinaloa y el flujo de salida por la costa de Baja California durante los meses de abril, mayo y diciembre del 1992 (Collins *et al.*, 1997). Castro *et al.* (2000) estudiaron la variabilidad estacional del flujo en la entrada del golfo realizando mediciones hidrográficas desde 1992 a 1998. Ellos postularon que dada la circulación ciclónica en la boca, se requiere una circulación tridimensional en los 200 m superiores para explicar la variabilidad estacional del intercambio de calor entre el golfo y el Océano Pacífico.

Se debe reconocer que el ambiente físico del Golfo de California es complicado. Durante años y de manera sistemática, los frentes de temperatura superficial más marcados se han registrado en la región de las islas (Badán-Dangón *et al.*, 1985, Soto-Mardones *et al.*, 1999) y su causa ha sido atribuida a la intensa mezcla provocada por las mareas (Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991; Souza, 1991; Simpson *et al.*, 1994). Sin embargo, no se conocen los mecanismos específicos que expliquen cómo se mantiene permanentemente la mezcla vertical en la región de las islas. Se ha sugerido que la mezcla sobre los umbrales en la región de las islas ocurre como resultado del rompimiento de ondas internas grandes o saltos hidráulicos, los cuales mezclan los 300 – 500 m de la columna de agua (Paden *et al.*, 1991). Esta mezcla bombea calor desde la superficie hacia el fondo, manteniendo el pool de agua fría en la

superficie. Dado que la mezcla ocurre a profundidades mayores en la región de las islas, las temperaturas superficiales son mucho más frías que las generadas por mezcla en las regiones más someras de las plataforma (Paden *et al.*, 1991). Usando observaciones directas y simulaciones numéricas, Argote *et al.* (1995) estudiaron el efecto de la mezcla vertical sobre la distribución de la estratificación y de la temperatura superficial del mar en el Golfo de California. Estos autores encontraron que alrededor de las islas ocurre disipación de la energía de la marea, sin embargo, las condiciones de mezcla vertical completa no se explican por mezcla por marea. Este estudio no se diseñó para elucidar los mecanismos de cómo se produce la mezcla vertical, sino para estudiar sus efectos sobre las propiedades químicas. Así, los datos que se presentan en este trabajo proveen un fuerte soporte a las observaciones de otros investigadores sobre las altas tasas de mezcla vertical en la región del archipiélago (figuras 3, 4, 6, 7, 8) y resaltan la importancia de este proceso al afectar las propiedades químicas de la columna de agua en el golfo. Eventualmente esta agua fría se mezcla y se transporta horizontalmente por la circulación de la cuenca, acarreando consigo su contenido de metales y nutrientes. Es claro que se requiere una mayor cantidad de estudios para entender los procesos encargados de controlar la mezcla vertical en el Golfo de California.

## **Resultados del Análisis Químico.**

### **Distribución del fosfato.**

La distribución vertical de fosfato a lo largo del eje principal del Golfo de California medida en el crucero de verano se presenta en la figura 12. De manera similar a su distribución en el océano Pacífico, el fosfato en el GC presentó perfiles típicos tipo nutriente. Durante el verano, las concentraciones de fosfatos más altas se encontraron en la región de las islas ( $0.7 \mu\text{M}$ ), decreciendo gradualmente hacia la boca. En el invierno, la distribución horizontal del fosfato fue similar al verano, sin embargo, los niveles de fosfato superficiales fueron mayores y se registraron en la misma zona ( $1.2 \mu\text{M}$ ; Torres-Valdés, 2000). Una característica sobresaliente en la distribución vertical del fosfato es la forma de domo en la región de las islas, similar a la presentada por la distribución de la salinidad y la temperatura en ambos cruceros (figuras 5, 6, 8 y 9).

### **Concentración superficial del Cd.**

La concentración superficial del Cd decreció gradualmente desde la región de las islas hacia el sur del golfo en ambas estaciones del año (figura 13). Durante el verano, los valores superficiales más altos de Cd ( $0.21 - 0.35 \text{ nM}$ ) se encontraron en la región de las islas en las estaciones 6 y 8, respectivamente. En contraste, las concentraciones superficiales de Cd variaron de  $0.08$  a  $0.16 \text{ nM}$  en las estaciones 17 y 19 respectivamente, ambas localizadas cerca de la boca del golfo (figura 13). En invierno, la tendencia fue

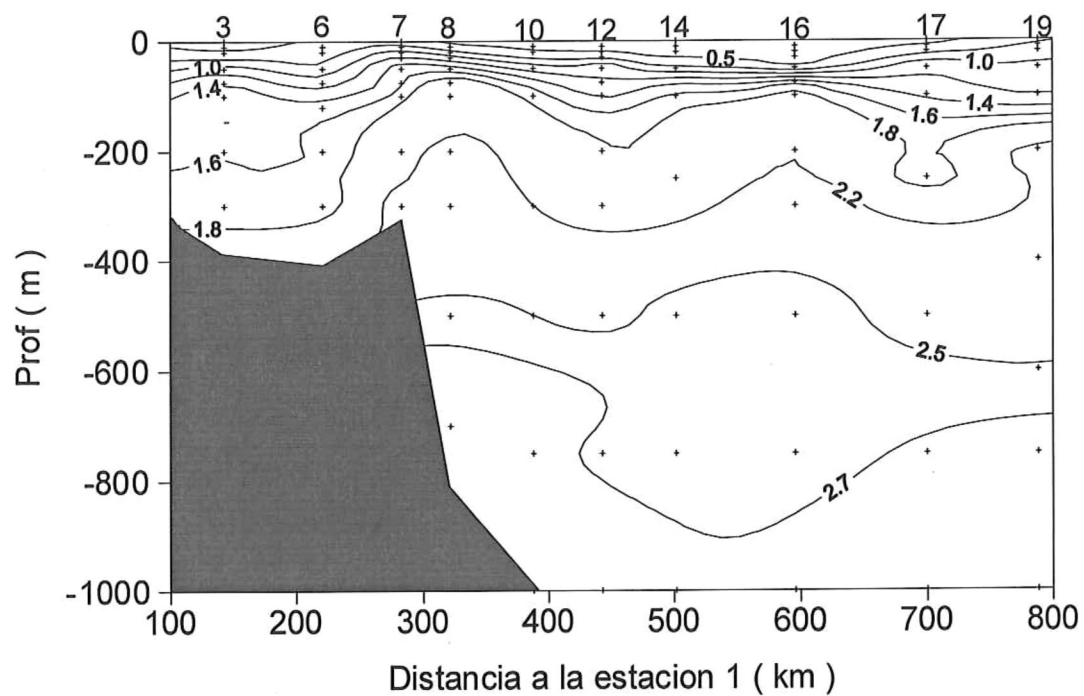


Figura 12. Distribución vertical de fosfato ( $\mu\text{M}$ ) en un transecto a lo largo del eje principal del Golfo de California del verano de 1996. Los números en la parte superior representan las estaciones de la Figura 1.

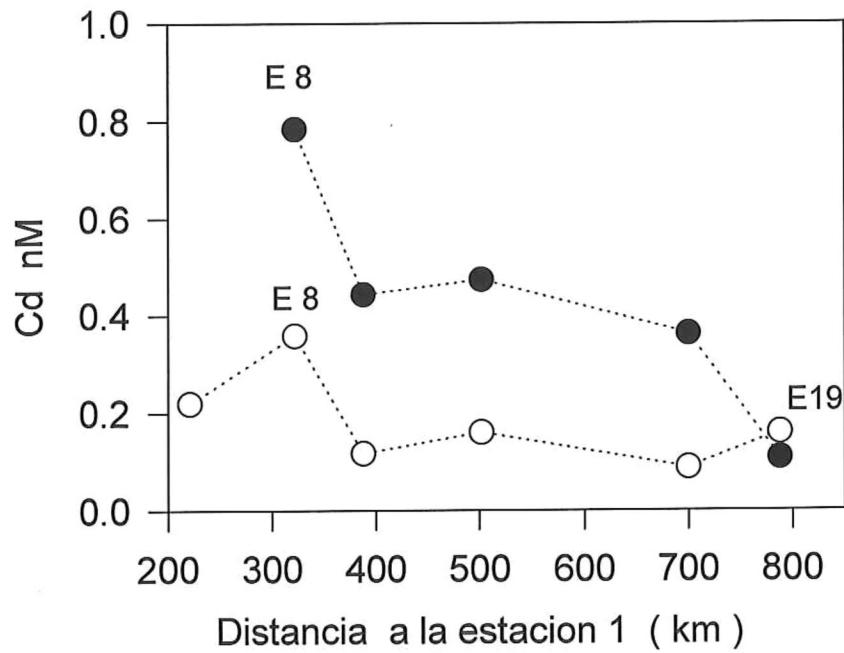


Figura 13. Distribución horizontal de la concentración superficial de Cd (nM) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California. ( ○ ) verano; ( ● ) invierno. Los números indican las estaciones de la Figura 2.

similar, sin embargo el gradiente horizontal se presentó mucho más marcado. Así, en la región de las islas se midió 0.78 nM mientras que en la boca se detectó un valor de 0.11 nM en la estación 19. En ambos cruceros, el valor más bajo medido fue 0.08 nM, detectado en la estación 17 durante el verano. Bruland *et al.* (1978) reportaron un valor de 0.3 nM de una muestra de 30 m de profundidad en la región central del golfo -aproximadamente frente a Guaymas- y otro de 0.6 nM en la zona cercana a las islas. Sus mediciones, aunque aisladas, son consistentes con las concentraciones de Cd medidas en este estudio.

#### **Distribución vertical del Cd.**

Los perfiles verticales de Cd medidos en ambos cruceros a lo largo del eje principal del Golfo de California se presentan en las figuras 14a y b. La distribución vertical de este elemento muestra un comportamiento tipo "nutriente" similar a la reportada para el océano Pacífico, sin embargo, los perfiles de verano fueron mucho más acentuados verticalmente que los de invierno. De este modo, en los dos muestreos las concentraciones superficiales de Cd fueron menores comparadas con las de aguas profundas; aunque los valores superficiales de Cd fueron mayores durante el invierno (figuras 13, 14a, b). También, la concentración de Cd se incrementó rápidamente con la profundidad en los primeros 200 m en ambos cruceros. Un rasgo importante de estos perfiles, fue que los primeros 500 m presentaron

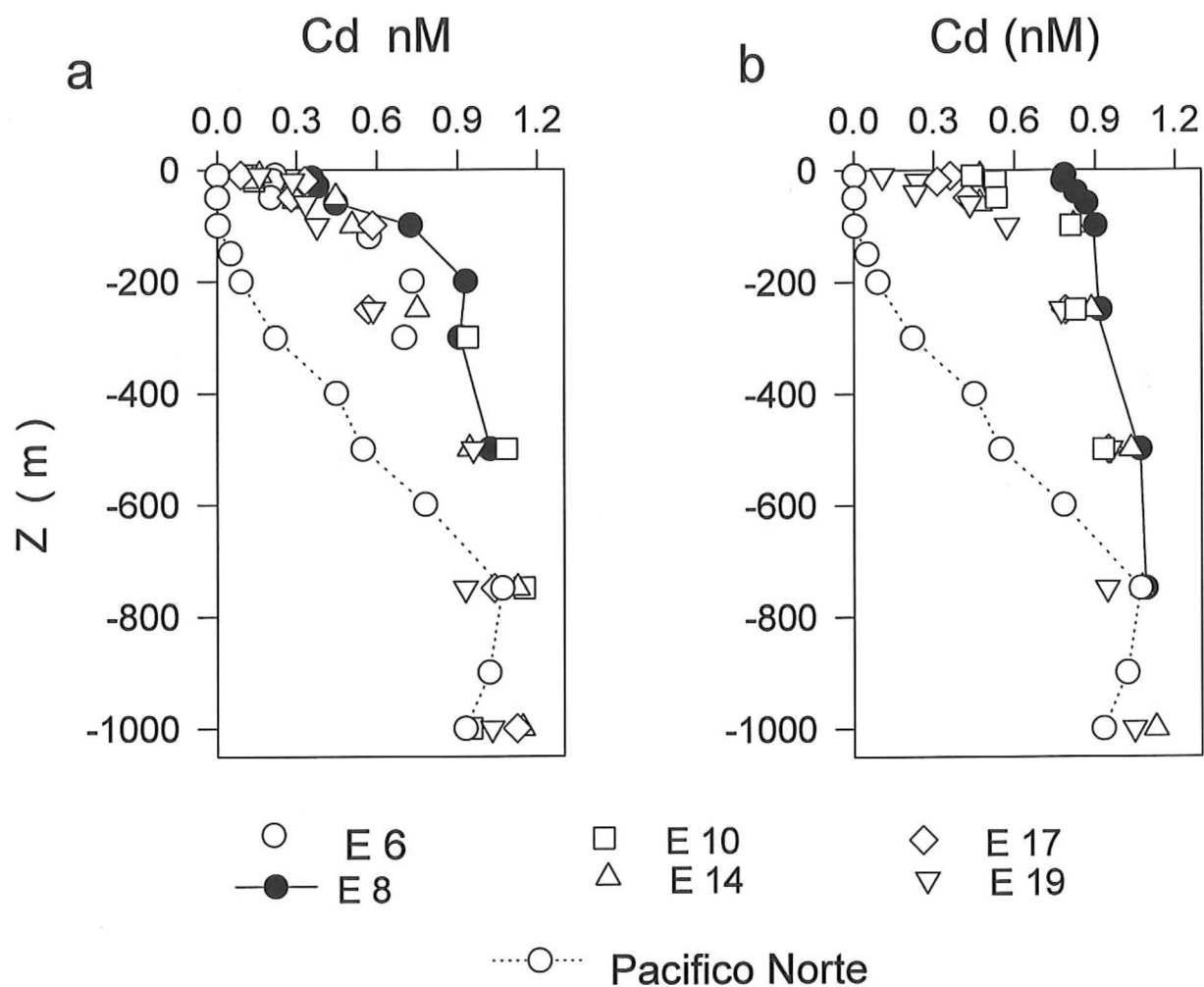


Figura 14. Perfiles verticales de Cd disuelto (nM) en el Golfo de California de a) verano de 1996 y b) invierno de 1997, comparados con datos del Pacífico Norte (tomado de Bruland *et al.*, 1994). La estación 8 se localiza en la región de las islas. La simbología es la misma para ambos períodos de muestreo.

concentraciones de Cd mayores (figuras 14a, b) que las reportadas para el Pacífico Norte por Bruland *et al.* (1994), sugiriendo que las capas de agua superiores del Golfo de California se encuentran enriquecidas con Cd.

La distribución vertical de Cd a lo largo del eje principal del Golfo de California de verano e invierno se presenta en las figuras 15a y 15b, respectivamente. La distribución vertical del Cd en la columna de agua mostró condiciones de estratificación en la boca y de mezcla en la zona del archipiélago. Las concentraciones más altas de Cd se encontraron en la región de las islas (0.35 nM en verano y 0.78 nM en invierno), decreciendo gradualmente hacia la boca del golfo (figuras 13a y b). De la distribución vertical del Cd resalta la forma de domo en la región de las islas, similar a la presentada por la distribución del fosfato, de la temperatura y la salinidad (figuras 6a, 9a, 12, 15a, b). Estas figuras sugieren que la región del archipiélago representa una fuente de Cd y nutrientes a las aguas superficiales del Golfo de California y que la mezcla vertical juega un papel preponderante en el control de su distribución vertical.

### **La razón Cd/P**

La relación entre la concentración de Cd y la del  $\text{PO}_4$  de los 11 perfiles medidos en el Golfo de California durante los dos cruceros se presenta en la figura 16a, b. La figura 16c muestra la relación Cd- $\text{PO}_4$  considerando el total de datos de las dos campañas. Ambos elementos mostraron un incremento con la profundidad y las concentraciones altas de Cd fueron consistentes con concentraciones altas del  $\text{PO}_4$ , reflejando una fuerte correlación entre el Cd y

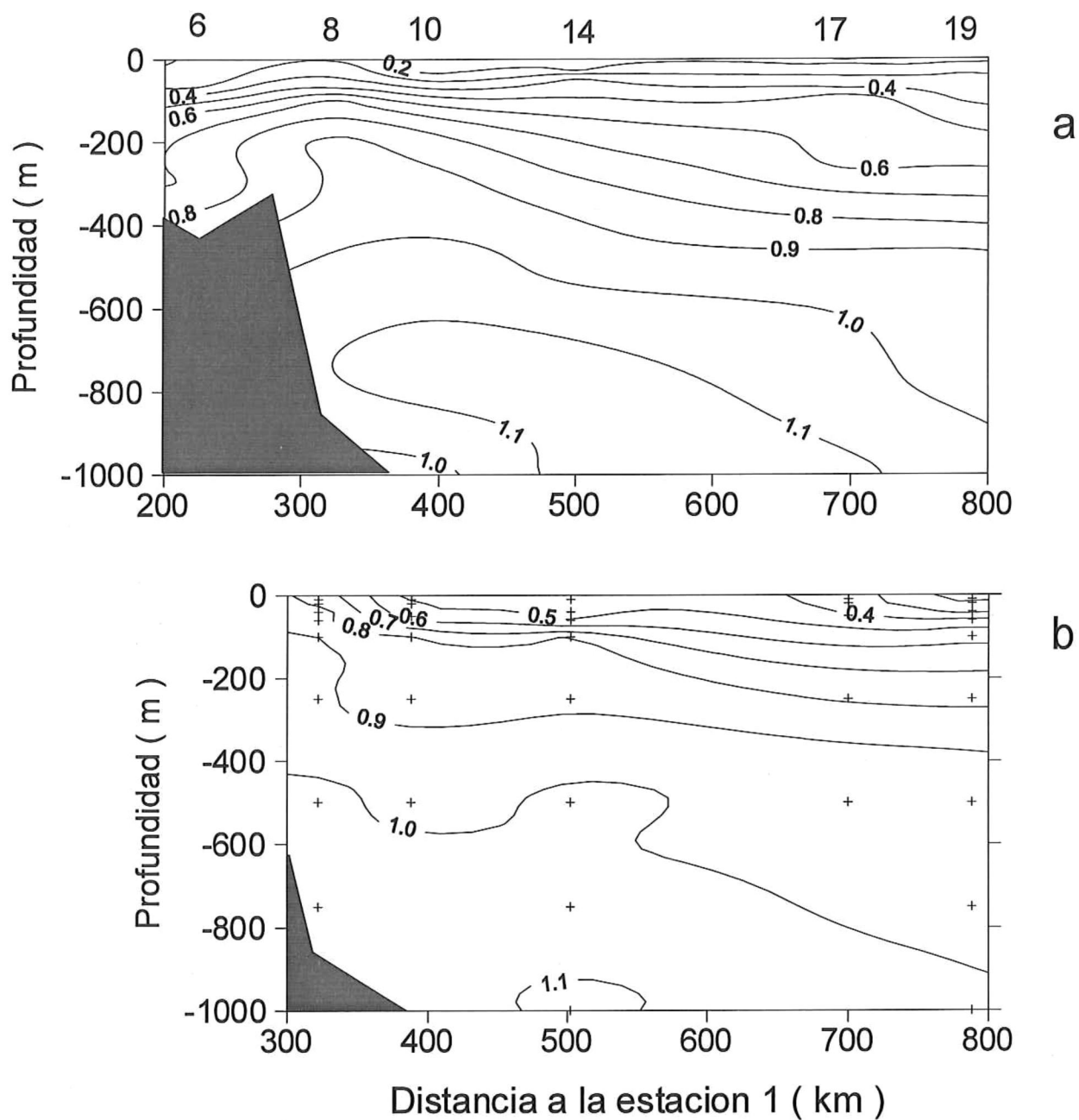


Figura 15. Distribución vertical de Cd (nM) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California de a) verano de 1996 y b) invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. La estación 7 se localiza sobre el Umbral de San Esteban.

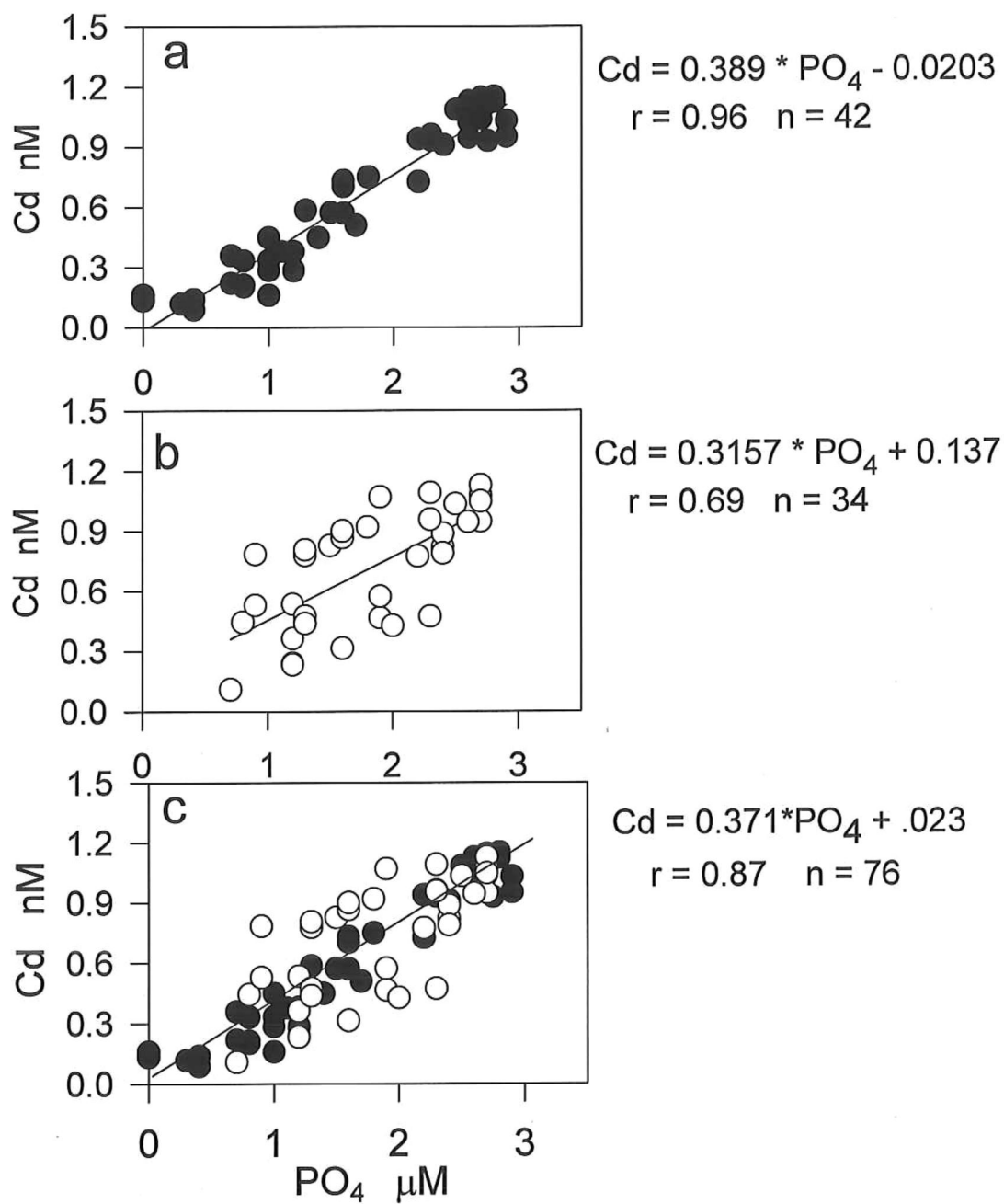


Figura 16. a) Relación Cd-PO<sub>4</sub> para el verano de 1996 en el Golfo de California (●). b) relación Cd-PO<sub>4</sub> para invierno de 1997(○). c) relación Cd-PO<sub>4</sub> considerando el conjunto total de datos. Las líneas representan la ecuación de regresión considerando todos los datos en cada gráfica.

el fosfato en el Golfo de California ( $0.69 \leq r \leq 0.96$ ). Boyle (1988) compiló datos del Atlántico y del Pacífico Norte y concluyó que la relación entre el Cd y el  $\text{PO}_4$  es globalmente uniforme. Aunque tal constancia ha sido cuestionada por de Baar *et al.* (1994), es un hecho bien establecido que las distribuciones del Cd disuelto y del  $\text{PO}_4$  en el océano están estrechamente ligadas (Boyle *et al.*, 1976; Bruland *et al.*, 1978; Yeats, 1998).

### **Contenido de Cd de las diferentes masas de agua del Golfo.**

En base a la clasificación de Torres-Orozco (1993), la variación horizontal de la concentración de Cd de cada una de las masas de agua del GC se presenta en las figuras 17 a,b. En promedio, el AGC se encontró enriquecida con Cd en la región de las islas en ambos períodos de muestreo. Sin embargo, la magnitud del enriquecimiento fue mucho mayor en el invierno. También se observa que el contenido de Cd del AGC disminuye hacia la boca del golfo. La concentración promedio de Cd del AGC fue  $0.26 \pm 0.12$  nM ( $n = 16$ ) en el verano y de  $0.46 \pm 0.20$  nM ( $n = 16$ ) durante el invierno (figura 18).

El ASST mostró un aumento en su contenido promedio de Cd en las estaciones ubicadas en la región del archipiélago en ambas estaciones del año (figura 17 a, b). De manera similar al comportamiento del AGC, el ASST mostró un incremento en su contenido promedio de Cd durante el invierno. Así, esta masa de agua en el verano presentó un contenido promedio de Cd de  $0.68 \pm 0.20$  nM ( $n = 12$ ), mientras que bajo condiciones de invierno se registró un promedio de  $0.82 \pm 0.10$  nM ( $n = 11$ ) (figura 18).

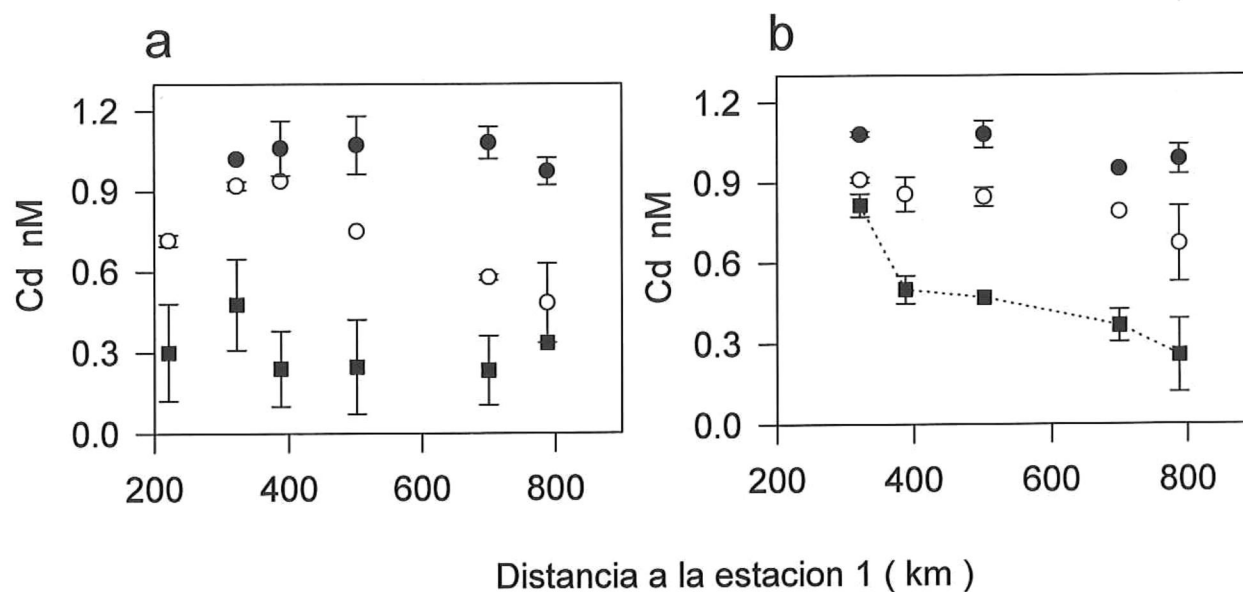


Figura 17. Distribución horizontal de la concentración promedio de Cd (nM) de las diferentes masas de agua a lo largo de un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California. a) verano de 1996; b) invierno de 1997. Las barras indican una desviación estándar. AGC (■); ASST (○); AIP (●).

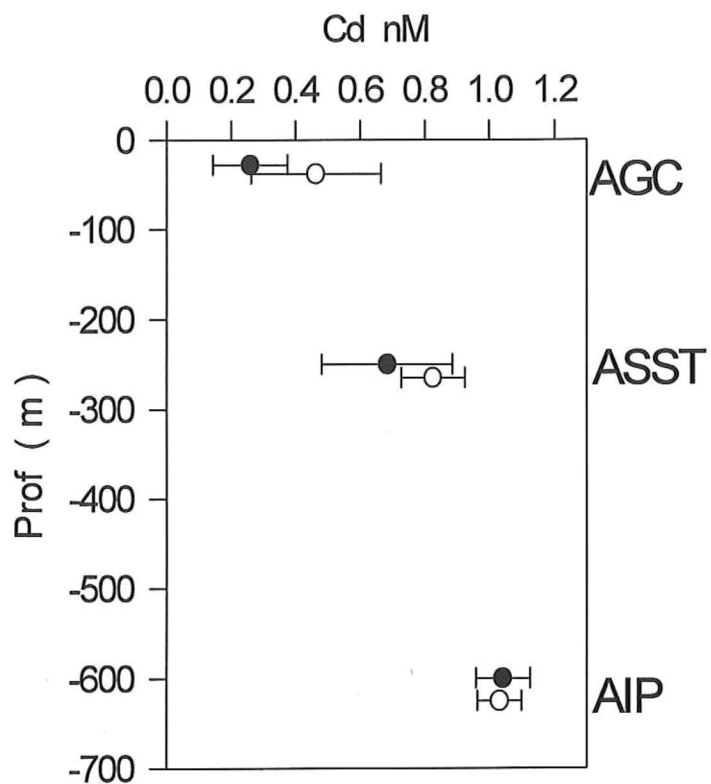


Figura 18. Distribución vertical de la concentración promedio de Cd (nM) de las diferentes masas de agua del Golfo de California. Verano ( ● ); Invierno ( ○ ). Las profundidades se seleccionaron arbitrariamente y se encuentran ubicadas cerca del límite superior de cada masa de agua.

Las mediciones de las muestras provenientes entre 500 y 1000 m corresponden al AIP (figuras 5 y 8). Los resultados de este trabajo indican que el contenido de Cd del AIP no mostró una variación estacional, caracterizándose por ser una masa de agua estable (figura 18). Durante el verano, la concentración de Cd del AIP en el interior del Golfo de California se encontró dentro de un estrecho intervalo de 0.93 - 1.15 nM y una concentración promedio de  $1.04 \pm 0.08$  nM ( $n = 12$ ). En invierno, la concentración de Cd en esta masa de agua varió entre 0.94 - 1.13 y presentó una concentración promedio de  $1.03 \pm 0.07$  ( $n = 9$ ). Tomando en cuenta éstas 21 mediciones de Cd, el AIP se puede caracterizar en el Golfo de California por su contenido promedio de Cd de  $1.04 \pm 0.08$  nM (figura 18).

## **7.-Discusión.**

### **Efecto de la mezcla vertical sobre la distribución horizontal del Cd.**

Las aguas superficiales del Golfo de California se encontraron enriquecidas con Cd comparadas con el Océano Pacífico adyacente. La concentración de Cd reportada para las aguas de la superficie del Giro Central del Pacífico se encuentra alrededor de 0.003 nM (Bruland *et al.*, 1994). Las concentraciones superficiales de Cd medidas en este estudio fueron de 25 a 100 veces mayores que las reportadas por estos autores. De manera sistemática en ambas estaciones del año, las concentraciones superficiales del Cd más altas se detectaron en la región de las islas y decrecieron

gradualmente hacia el sur del golfo (figura 13). La tendencia del gradiente de concentración horizontal fue similar en ambas estaciones del año, sin embargo fue mucho más marcado en el invierno (figura 13). Así, durante este período se midió el valor superficial más alto (0.78 nM) en la región de las islas con un factor de enriquecimiento (FE) de 75, mientras que en la boca se detectó uno de los valores más bajos registrados (0.11 nM) con un FE de 10 (tabla IV). En contraste, se calculó un valor de FE = 0.3 con los datos reportados para el Giro Central del Pacífico por Bruland *et al.* (1994). Estos factores de enriquecimiento calculados sugieren una contribución mayor de agua profunda a las capas superficiales del golfo en la región de las islas (tabla IV).

Tabla IV. Factor de enriquecimiento de las aguas superficiales del Golfo de California.  $FE = ([Cd]_{sup} / [Cd]_{prof}) \times 100$ . Donde  $[Cd]_{prof} = 1.04$  nM, es la concentración promedio medida entre 500 y 1000 m en el Golfo de California y  $[Cd]_{sup}$  = concentración superficial medida en cada estación del eje central del Golfo. Este valor es una medida relativa a la concentración de Cd del agua profunda, por lo que un número cercano a 100 indica una mayor similitud con ella. Un valor alto indica enriquecimiento y viceversa.

Estación		E 6	E 8	E 10	E 14	E 17	E 19
Verano		21.1	34.4	11.3	15.4	8.5	15.4
Invierno		-	75.4	42.6	45.5	34.8	10.4
Giro Central del Pacífico	0.3						

Por otro lado, se sabe que las zonas de surgencia se encuentran comunmente enriquecidas con Cd debido a la advección vertical de agua

subsuperficial (van Geen *et al.*, 1992, van Geen y Husby, 1996). Las concentraciones de Cd medidas durante el verano en el Golfo de California se comparan favorablemente con los datos reportados en el sistema de surgencias de California (Bruland, 1980; Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991; van Geen y Husby, 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998).

La concentración superficial de Cd medida en ambas estaciones del año, se relacionó inversamente con la estratificación de la columna de agua (figura 19). Estos resultados muestran el efecto de la mezcla vertical sobre la distribución superficial del Cd en el Golfo de California, sugiriendo que esta región presenta un mecanismo de enriquecimiento diferente a otros ambientes costeros. También sugiere que el proceso de enriquecimiento se intensifica durante el período invernal. Así, las concentraciones superficiales más altas se presentaron bajo condiciones de columna de agua mezclada. En ambas estaciones del año, la estación 8 ubicada en la zona de las islas presentó sistemáticamente las concentraciones de Cd más altas y una columna de agua mezclada comparada con las estaciones de la boca (figuras 14a,b, 9c y 6c). En contraste, las estaciones ubicadas hacia la boca, presentaron una columna de agua estratificada y valores de Cd menores. El valor de  $\phi$  no distingue cual es el forzamiento que produce la mezcla. La figura 19 indica que bajo condiciones de invierno, cualquier forzamiento (viento o marea) capaz de aportar  $\sim 100 \text{ J m}^{-3}$ , podría producir una concentración superficial de Cd de  $\sim 0.4 \text{ nM}$ . En contraste, durante el verano para producir una concentración de Cd similar se

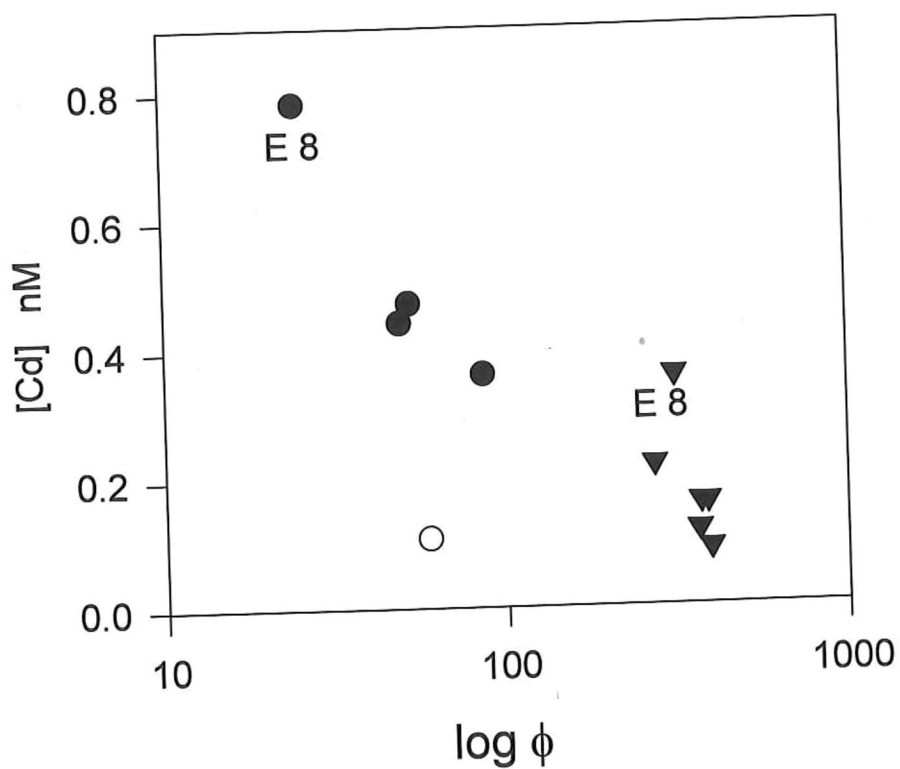


Figura 19. Relación entre la concentración superficial de Cd y el parámetro de estratificación ( $\phi$ ) en el Golfo de California. Invierno (●); Verano (▼); Muestra superficial de la estación 19 colectada durante el invierno (○).

requeriría un aporte de  $>300 \text{ J m}^{-3}$ . Torres-Valdés (2000) reportó una relación similar entre el contenido de nutrientes ( $\text{PO}_4$  y  $\text{NO}_3$ ) y el parámetro de estratificación en el Golfo de California para datos de los mismos cruceros.

### **Efecto de la mezcla de las masas de agua sobre la distribución vertical del Cd.**

La distribución vertical de este elemento presentó un comportamiento tipo “nutriente” similar a la reportada para el océano Pacífico, sin embargo, los perfiles de verano fueron mucho más acentuados verticalmente que los de invierno. Las concentraciones superficiales de Cd fueron menores comparadas con las de aguas profundas. Los primeros 500 m presentaron concentraciones de Cd mayores (figuras 14a, b) que las reportadas para el Pacífico Norte por Bruland *et al.* (1994), lo que sugiere que las capas de agua subsuperficiales del Golfo de California se encuentran enriquecidas con Cd. Otra característica sobresaliente es la forma de domo en la distribución vertical del Cd en la región de las islas, similar a la presentada por la distribución de la temperatura, la salinidad y los fosfatos (figuras 5, 6a, 8, 9a, 12). Estas figuras sugieren un fuerte control de los procesos físicos que ocurren en el golfo sobre la distribución del Cd, por lo que la descomposición de las proporciones de las masas de agua puede ayudarnos a entender mejor esta relación.

El análisis de las fracciones de mezcla mostró un aumento de agua subsuperficial que influencía la capa superficial con una clara tendencia hacia la región de las islas (figuras 10, 11). De acuerdo con este análisis, la persistente estructura en forma de domo en la región de las islas, es el

resultado de la mezcla de ASST y de AGC fundamentalmente, y se configura al incrementarse el porcentaje de agua subsuperficial en la superficie (figuras 10, 11). Por ejemplo, el agua presente en los primeros 50m de la región de las islas durante el crucero de verano se explica por una mezcla de ASST (36%), de AGC (57%) y de ASE (7%). En contraste, en la misma época, en los primeros 50 m del resto del golfo (E10 a la E19), la influencia del ASST (3% – 7%) fue reducida, debido a la penetración desde el sur del ASE (30 – 42%) y la salida desde el norte de AGC (51% - 63%).

Durante el invierno, la proporción de agua subsuperficial influenciando la capa superficial aumentó aún más y mostró la misma tendencia de incremento latitudinal hacia las islas. En este período, los primeros 50 m del domo de agua fría se caracterizaron por la mezcla del 73% de ASST y 27 % de AGC (figura 11b). En contraste, la contribución del ASST a los primeros 50 m de las estaciones E10-E19 fue del 36% - 40% y el resto de AGC (54% - 60%). Estos números indican que el aporte de agua subsuperficial en la zona de las islas es significativa y además que esta proporción aumenta de manera importante durante el invierno, no sólo en las islas, sino en todo el golfo.

El análisis de las fracciones de las masas de agua sugiere que el incremento de la proporción de agua subsuperficial se debe a la intensificación de la mezcla vertical y a la circulación termohalina del golfo. La mezcla vertical ocurre a distintas escalas, se genera por diferentes mecanismos y presenta un gradiente latitudinal y temporal. Por ejemplo, la mezcla por la marea se manifiesta permanentemente, pero su mayor intensidad está localizada en la

región de las islas. La mezcla invernal se produce por la disminución de la temperatura en todo el golfo durante el invierno, combinada con una intensificación de los vientos del noroeste en este período.

Así, la distribución espacial de Cd en el GC debe estar influenciada por la mezcla de diferentes proporciones de las masas de agua presentes. El efecto de estos procesos físicos sobre la distribución del Cd se puede estudiar utilizando estas fracciones de mezcla. De este modo, para predecir la concentración de Cd debida a los procesos de mezcla y advección, las proporciones de las masas de agua calculadas a partir del OMP, se utilizaron con un modelo de mezcla simple. El modelo de mezcla fue el siguiente:

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

Donde  $M(S,T)$  es el contenido de Cd esperado por mezcla y advección;  $M_i$  es el contenido de Cd de cada una de las masa de agua y el subíndice representa la masa de agua fuente (1=AGC; 2=ASST, 3 = ASE, 4 = AIP). Las concentraciones de Cd utilizadas en el modelo se presentan en la Tabla V.

Estos valores se obtuvieron considerando la distribución de las masas de agua y la circulación en el Golfo. Por ejemplo, el contenido de Cd en el AGC se obtuvo de la concentración promedio de los primeros 100 m de la estación 6. Esta es la estación más norteña donde se midió el Cd con mayores características de AGC y, representa el agua que se transporta de la región norte hacia el sur. El núcleo del ASST se localizó a 250 m de profundidad (figuras 10c, 11b) en las estaciones más sureñas del Golfo (E17 - E19) y representa el agua que ingresa al Golfo. El AIP se encuentra por debajo de las

otras masas de agua, no mostró una variación estacional y presentó un contenido de Cd relativamente constante (figura 18).

Tabla V. El contenido de Cd, PO<sub>4</sub> y Mn de cada una de las masas de agua utilizadas en el modelo de mezcla.

		AGC	ASST	ASE	AIP
Verano	[Cd] nM	0.27	0.58	0.21	1.04
Invierno	[Cd] nM	0.27	0.58	-	1.04
Verano	PO <sub>4</sub> M	0.65	2.03	0.3	2.7
Invierno	PO <sub>4</sub> M	0.65	2.03	-	2.7
Verano	[Mn] nM	2.6	2.29	3.48	3.34

La distribución vertical de Cd en el GC predicha por el modelo de mezcla para las condiciones de verano se presenta en la figura 20. Esta distribución predice valores relativamente altos de Cd en los primeros 100 m superficiales (> 0.4 nM) de manera similar a la distribución del Cd medida durante el crucero de verano (figura 15a). En general, predice un enriquecimiento con Cd de las aguas en la región de las islas y, además, la estructura en forma de domo en la distribución del Cd también se reproduce en los primeros 100 m superficiales de la región de las islas. Estos resultados indican que la mezcla vertical juega un papel preponderante en el control de su distribución vertical del Cd en el GC. Del mismo modo, el modelo muestra que la región del archipiélago representa una fuente de Cd a las aguas superficiales del Golfo de California,

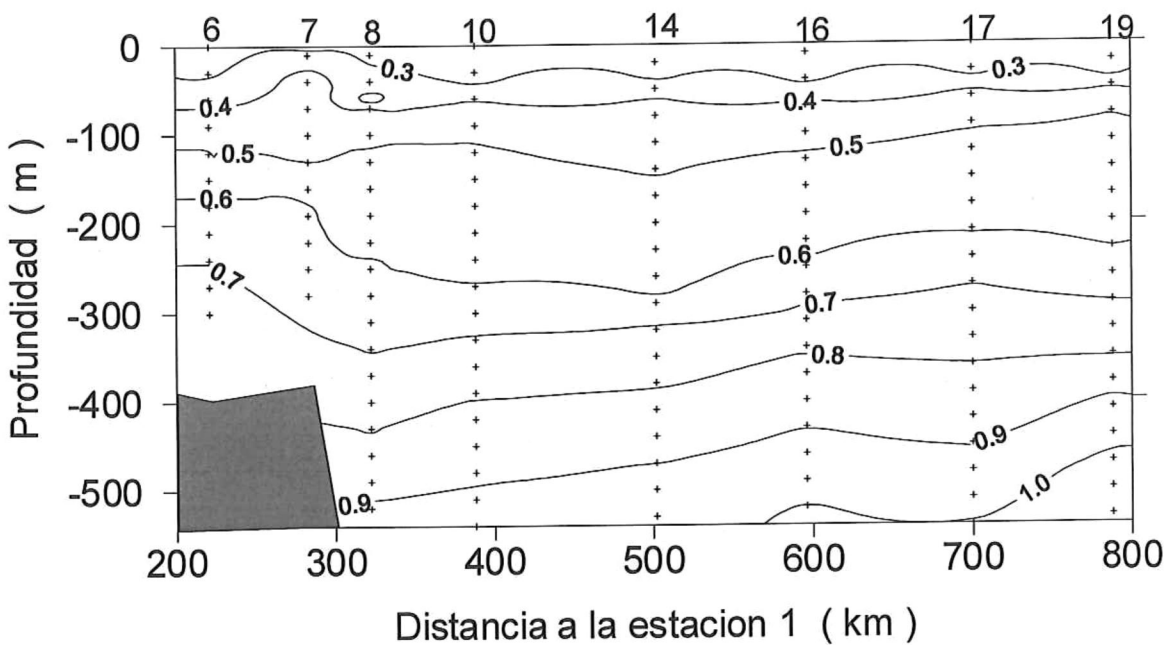


Figura 20. Distribución vertical de la concentración de Cd predicho (nM) con el modelo de mezcla para las condiciones del verano. El contenido de Cd de cada masa de agua fuente se presentan en la tabla V. La figura muestra los resultados del modelo a lo largo de un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2.

consistente con los datos medidos. La ecuación de regresión entre los valores de Cd predichos y los medidos indica que el 87% de la variabilidad de la distribución espacial del Cd en el GC puede ser explicada por los procesos de mezcla y advección ( $Cd_{med} = 1.105 * Cd_{pred} - 0.035$ ;  $r^2 = 0.87$ ,  $n = 43$ ), y sugiere el predominio de los procesos físicos sobre los procesos biológicos en el control de la distribución del Cd en el GC.

Otra forma de ilustrar el efecto de los procesos físicos sobre la distribución del Cd, sería relacionarla con una variable conservativa (Kremling y Hydes, 1988; Achterberg *et al.*, 1999). Una relación lineal entre la salinidad y el Cd usualmente se interpretaría como una indicación de un comportamiento conservativo. Así, la relación Cd – salinidad sugiere un fuerte control físico sobre la distribución del Cd en el GC (figura 21a). Sin embargo, esta relación no se puede atribuir sólo a mezcla conservativa simple de AGC y AIP. La influencia de varias masas de agua fuente (end-members) y los procesos como remoción por fotosíntesis y remineralización introducen dispersión en la línea de regresión en el conjunto total de datos. Aquí se muestra que la mezcla de diferentes proporciones de las cuatro masas de agua que durante el verano ocupan los 500 m superiores, influencia el contenido de Cd en las aguas superficiales y, además, configura la relación Cd-salinidad del golfo.

La figura 21b ilustra el efecto de la mezcla de las diferentes masas de agua sobre la relación Cd-salinidad en el Golfo de California. Gran parte de la variabilidad de la relación Cd-salinidad del GC se explica con las fracciones de mezcla. En las estaciones de las islas (E6) se predicen niveles altos de Cd por

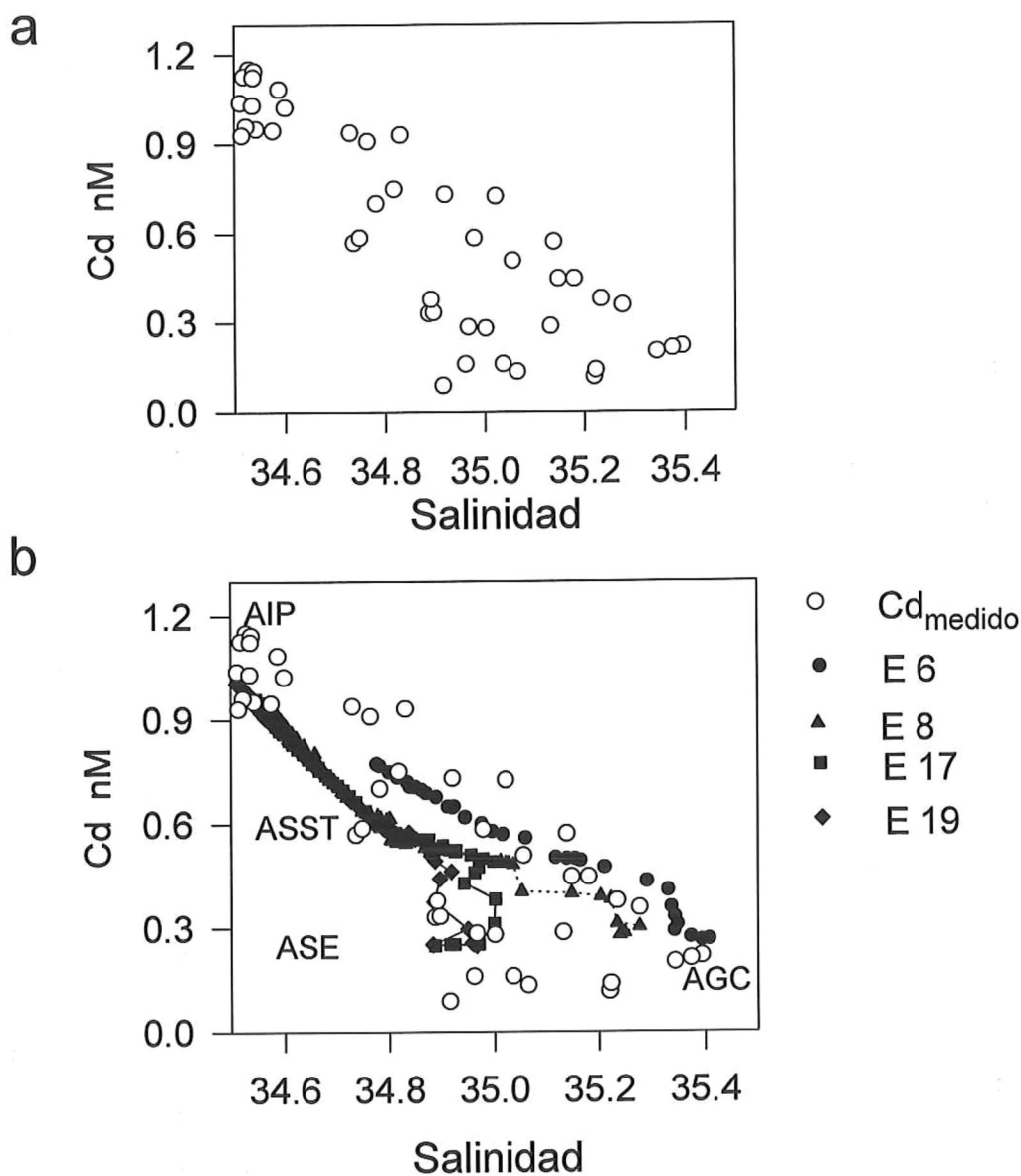


Figura 21. a) Concentración de Cd (  $\circ$  ) como función de la salinidad para el verano de 1996 en el Golfo de California. b) relación Cd - salinidad predicha utilizando el modelo de mezcla (símbolos oscuros) comparada con las mediciones de verano (  $\circ$  ). Para ilustrar el efecto de las diferentes proporciones de mezcla, se escogieron 2 estaciones de las islas (E6 y E8) y las estaciones localizadas más al sur (E17 y E19). La relación Cd-salinidad de las estaciones E10 a E16 se localizan en medio de las otras, por lo que no se presentan para mayor claridad.

la influencia de la AIP, lo cual es consistente con los datos. El análisis de las fracciones mostró que en la región de las islas sobre el umbral de San Esteban ocurre la presencia de AIP (hasta 30%; figura 10d, 21b), afectando las características fisicoquímicas de las aguas profundas de esta región. En la región del archipiélago, la distribución resultante es una mezcla de AIP, ASST y AGC. Por ejemplo, la relación Cd-salinidad de la E8 muestra una variación de acuerdo con la distribución vertical de las masas de agua. Es decir, en la capa superficial la mezcla es fundamentalmente ASST y AGC, mientras que en las aguas profundas es ASST y AIP, principalmente.

Al sur de las islas y por debajo de los 250 m, el contenido de Cd se puede explicar por una mezcla de ASST y AIP. Mientras que a medida que nos desplazamos en la capa superficial hacia el sur del golfo, se manifiesta la influencia del ASE en las estaciones de la boca (E17, E19). El efecto de esta masa de agua en la relación Cd-salinidad se presenta como un desplazamiento hacia la izquierda a valores de Cd  $<0.5$  nM (figura 21b). La presencia del ASE en las aguas superficiales de la boca, genera un incremento en la dispersión de la curva Cd-salinidad del golfo.

Este análisis indica que durante el verano, un porcentaje alto (87%) de la distribución vertical del Cd disuelto, desde la región de las islas hasta la región cercana a la boca, puede explicarse por la mezcla de diferentes proporciones de las masas de agua fuente que ocupan los primeros 550 m del golfo: AGC, ASE, ASST y AIP. El análisis de la relación Cd-salinidad, también reveló que todas las muestras superficiales desde el golfo central y la parte sur

(E10 a E19) presentaron niveles de Cd menores que los predichos por el modelo de mezcla (figura 21b). Del mismo modo, algunas muestras subsuperficiales (>100m) mostraron niveles de Cd más altos que los predichos por las fracciones de mezcla. Las desviaciones mayores que se observan en la figura pueden atribuirse a los procesos biológicos de captación y regeneración como se muestra más adelante.

Durante las condiciones de invierno, la relación Cd - salinidad mostró un comportamiento relativamente similar a las condiciones de verano (figura 22a). También, el análisis hidrográfico mostró que la proporción de agua subsuperficial que alcanzó la superficie fue mucho mayor (figura 11a,b). Así, en un intento de estudiar el efecto de la mezcla sobre la distribución vertical del Cd, el modelo para predecir el contenido de Cd, se corrió considerando las condiciones de mezcla de invierno, es decir, las fracciones de mezcla que se obtuvieron usando los datos hidrográficos de ese período. También se utilizó el contenido de Cd de las diferentes masas de agua de verano con el objeto de evidenciar el efecto de los procesos biológicos de captación y remineralización (tabla V).

En esta parte debe reconocerse las limitaciones del enfoque de este trabajo usando del modelo de mezcla. La aplicación exitosa del modelo requiere que se conozcan todos los procesos o al menos los más importantes, que afectan la distribución del Cd en el GC. La interpretación presentada supone que la variabilidad no explicada por el modelo de mezcla puede atribuirse a los procesos biológicos de remoción por fotosíntesis y/o

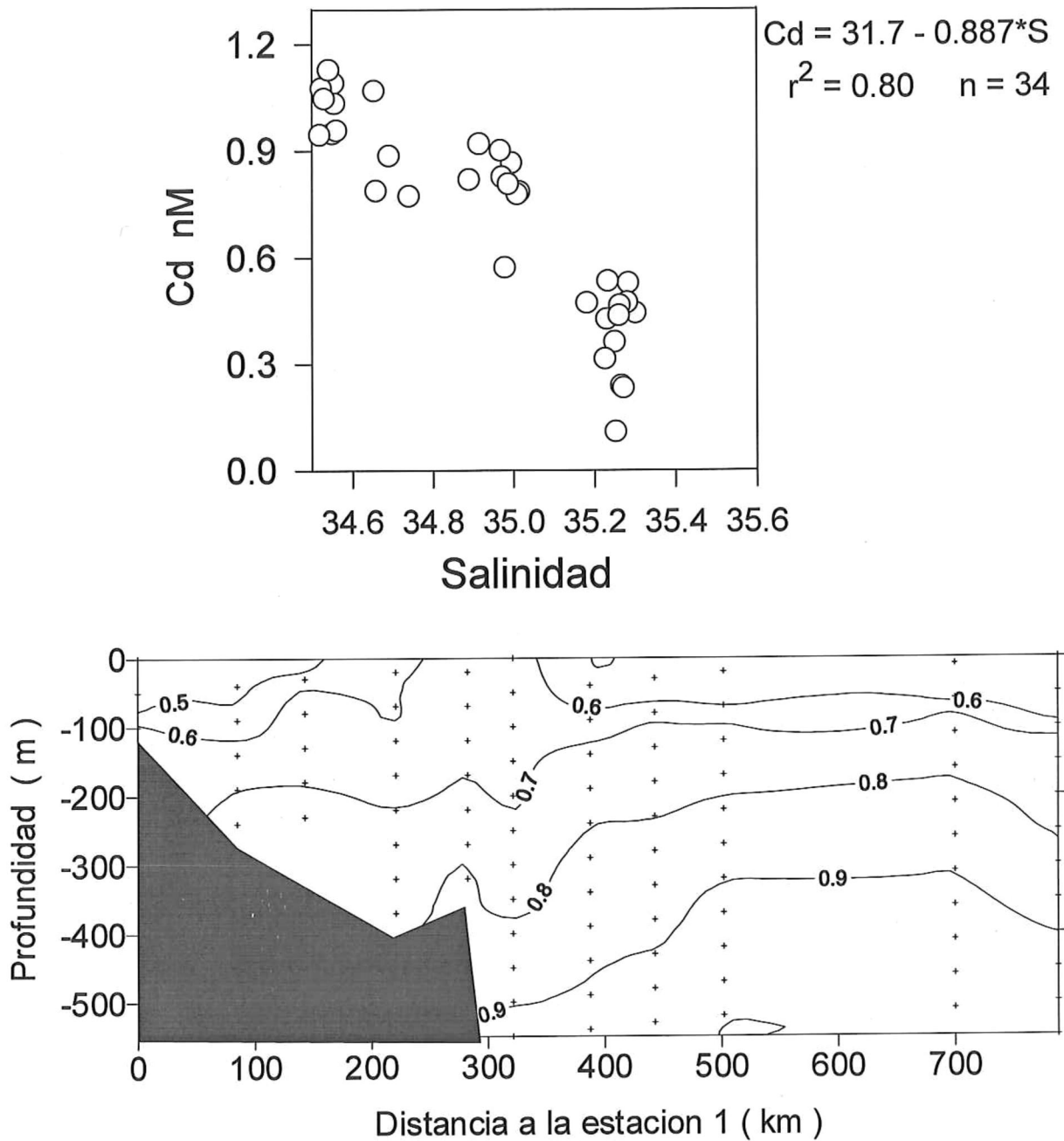


Figura 22. a) Concentración de Cd como función de la salinidad (  $\circ$  ) para el invierno de 1997 en el Golfo de California. b) Distribución vertical de la concentración de Cd predicho (nM) con el modelo de mezcla para las condiciones del invierno. El contenido de Cd de cada masa de agua fuente se presentan en la tabla V . La figura muestra la salida del modelo a lo largo de un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California.

remineralización. Sin embargo, es posible que existan otros procesos no considerados que afecten la distribución del Cd (como podría ser la presencia de otra masa de agua). Desafortunadamente, durante el invierno no se realizaron mediciones de Cd al norte de las islas (figura 15b), por lo que no se contó con una estimación de la concentración de Cd del AGC "pura". Tampoco se toma en cuenta la posibilidad del incremento de la concentración de Cd y  $\text{PO}_4$  en el AGC y ASST durante el período entre ambas campañas. El resultado de estas consideraciones podría resultar en una sobrestimación de la remineralización de estos elementos.

Al igual que el verano, el modelo predice un enriquecimiento de Cd en la capa superficial del golfo, debido al incremento de la proporción de agua subsuperficial (ASST) que alcanza la superficie (figura 22b). Por ejemplo, la concentración de Cd promedio predicho para los 50 m superficiales de las estaciones al sur de las islas (E10-E19) es  $0.431 \pm 0.01$  nM. Este valor corresponde a un incremento del 40% respecto al valor del verano, producto de la introducción del ASST a la capa superficial. El valor de Cd promedio medido en las estaciones E10 – E17 fue de  $0.446 \pm 0.07$  nM, indicando que el contenido de este metal se debe fundamentalmente a la influencia del ASST. En contraste, en la capa superficial de la estación más sureña (E19) se midieron niveles de Cd mucho más bajos (0.11 nM) que los predichos por el modelo (0.43 nM), lo que indica un proceso de remoción. De manera particular, la estación 8 mostró valores mucho más altos (0.78 nM) que los predichos lo que indica un proceso de enriquecimiento adicional al proceso de mezcla. Del

mismo modo que en el crucero de verano, los niveles medidos en las aguas subsuperficiales en dirección a las islas fueron mayores que los predichos por el modelo.

El contenido de Cd medido a 250 m de profundidad se incrementó  $0.18 \pm 0.04$  nM en promedio del verano al invierno, lo que corresponde a un enriquecimiento del 31%. Se puede calcular la concentración esperada por mezcla y advección para el invierno, usando las fracciones de mezcla que se obtuvieron en este período y la concentración medida de Cd en el verano. El incremento calculado de Cd a 250 m debido a los procesos físicos es  $0.11 \pm 0.05$  nM, es decir se esperaría un enriquecimiento promedio del 19%. Estos cálculos sugieren que el incremento en el contenido de Cd en las aguas subsuperficiales en invierno se puede explicar en gran parte por la intensificación de las condiciones de mezcla.

En este trabajo se encontró que el contenido promedio de Cd del AIP en el Golfo de California fue de  $1.04 \pm 0.08$  nM ( $n = 21$ ). Adicionalmente, los resultados sugieren que el contenido de Cd del AIP no mostró una variación estacional y se caracterizó por ser una masa de agua estable (figuras 17 a, b, 18). Este resultado es consistente con el análisis hidrográfico de Torres-Orozco (1993), quien reportó que la AIP no varió estacionalmente en su contenido de sal y temperatura. Del mismo modo, estos resultados indican que las aguas profundas en el Golfo de California tienen niveles de Cd comparables a las aguas profundas en el Pacífico norte. Por ejemplo, Bruland

*et al.* (1994) estudiaron la distribución vertical del Cd en el Giro Central del Pacífico y reportaron concentraciones entre 0.93 - 1.07 nM entre 750 y 1000 m de profundidad (figuras 14a, b). De igual forma, a partir de perfiles medidos en el sistema de surgencias de California varios investigadores han reportado que ~1000 m de profundidad, la concentración de Cd es  $1.05 \pm 0.05$  nM (Bruland *et al.*, 1978; Bruland, 1980; Knauer and Martin, 1981; Bruland *et al.*, 1985).

Por lo tanto, estos resultados sugieren que el contenido de Cd de las aguas profundas que fluyen hacia el interior del golfo no cambia significativamente. Como consecuencia, el perfil profundo del Cd en el golfo no es diferente del de la misma masa de agua en el Océano Pacífico. Este hallazgo también sugiere que por debajo de los 750 m, la remineralización de la materia orgánica en la columna de agua, no es un proceso tan intenso. Este proceso debe ocurrir principalmente en la columna de agua subsuperficial del Golfo de California, como se muestra más adelante.

#### **Efecto de los procesos biológicos sobre la distribución del Cd.**

El Cd en el océano presenta una distribución tipo nutriente (Bruland, 1983). De manera similar al Océano Pacífico, en el Golfo de California el Cd y los nutrientes mostraron un incremento con la profundidad. Las concentraciones altas de Cd fueron consistentes con niveles altos de fosfatos, reflejando una fuerte correlación entre el Cd y el  $\text{PO}_4$  (figuras 16a, b). Este comportamiento se explica por la asociación del Cd con la producción y remineralización de la materia orgánica (Bruland, 1980). Se sabe que el Cd y

el fosfato se remueven de las aguas superficiales en el tejido orgánico particulado. Posteriormente, las partículas al hundirse se regeneran vía los procesos de oxidación de la materia orgánica liberando el Cd y los fosfatos en las aguas intermedias. Así, la distribución del Cd en el golfo está estrechamente relacionada con el ciclo de producción de la materia orgánica particulada en el golfo.

En general, las altas tasas de producción primaria ( $1 - 4 \text{ gCm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ) del GC sugieren que la remoción de elementos nutrientes es muy alta (Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991). También los flujos de carbono orgánico ( $0.020 \pm 0.009 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ,  $n = 153$ ; Thunell, 1998) medidos en las trampas de sedimentos son muy bajos, indicando que la remineralización de la materia orgánica y por tanto el reciclamiento es muy alto. Estos procesos y su variabilidad estacional debe afectar profundamente la distribución de los elementos estrechamente asociados al ciclo de la materia orgánica, como son los nutrientes y el Cd.

Aunque es difícil distinguir la importancia relativa de los diferentes procesos que afectan la distribución del Cd, el efecto de los procesos físicos se puede diferenciar del efecto de los procesos biológicos utilizando las fracciones de mezcla. Una vez calculada la concentración de Cd debida a los procesos de mezcla y advección como se mostró arriba, la concentración de Cd debida a los procesos biológicos de remoción por fotosíntesis y/o remineralización se calculó de la siguiente manera:

$$MB = M - M(S,T)$$

Donde  $M(S,T)$  es el contenido de Cd esperado por mezcla y advección;  $M$  es la concentración de Cd medido en la muestra y  $MB$  es el Cd removido o remineralizado. Una aproximación similar ha sido utilizada por Alvarez-Salgado *et al.* (1997), quienes estudiaron la mineralización de nutrientes en las costas de la Península Ibérica.

La aplicación exitosa del modelo requiere que se conozcan todos los procesos o al menos los más importantes, que afectan la distribución del Cd en el GC. Así, la interpretación siguiente supone que la variabilidad no explicada por el modelo de mezcla se atribuye a los procesos biológicos de remoción por fotosíntesis y/o remineralización. Sin embargo, es posible que existan otros procesos no considerados que afecten la distribución del Cd (como podría ser la presencia de otra masa de agua). Por lo tanto, esta posibilidad debe alertar sobre los resultados y la interpretación del modelo.

El perfil promedio de Cd predicho por el modelo de mezcla y el Cd medido para el período de verano en el GC se presentan en la figura 23a. Como se mencionó anteriormente, un alto porcentaje de la distribución vertical del Cd se explica por la mezcla de las masas de agua presentes durante este período ( $Cd_{med} = 1.105 * Cd_{pred} - 0.038$ ;  $r^2 = 0.87$ ;  $n = 43$ ). Así, bajo condiciones de verano, en las aguas superficiales ( $< 100$  m) de las estaciones E10 a E19, la concentración de Cd predicha es menor que la debida a los procesos de mezcla indicando un proceso de remoción. Por debajo de 100 m, se encontró un exceso de Cd lo que significa que existe un proceso de adición (figura 23a y 23b). El perfil promedio de Cd predicho por el modelo de mezcla y el Cd

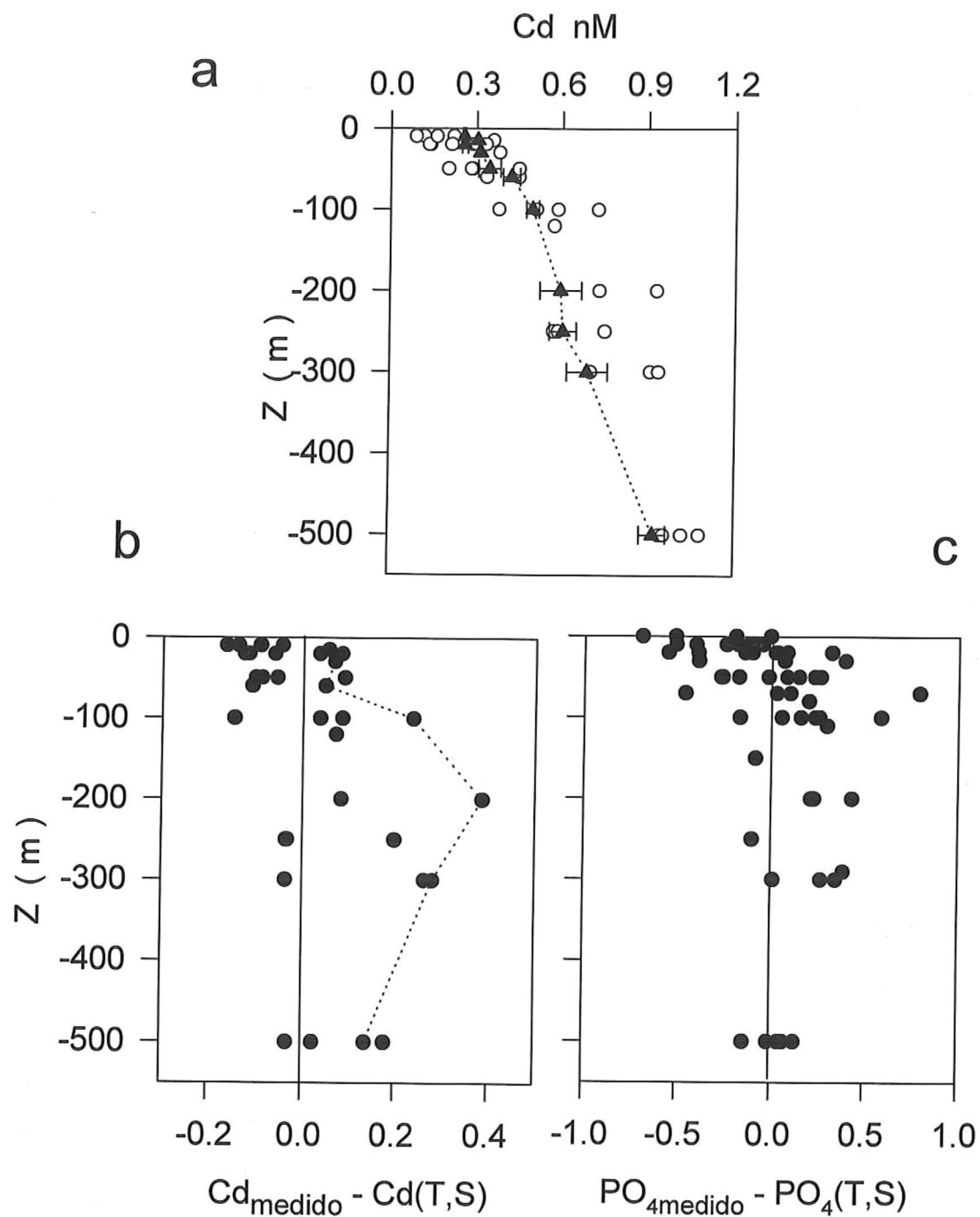


Figura 23.-a) Distribución vertical del Cd medido (○) y el perfil promedio de Cd predicho por el modelo de mezcla (▲) bajo condiciones de verano. La barra es una desviación estándar del Cd predicho a esa profundidad considerando los valores desde la E19 a la E6. b) Distribución vertical del Cd de origen biológico ( $Cd_{biol}$ ) definido como  $Cd_{medido} - Cd(T,S)$ . c) Distribución vertical del PO<sub>4</sub> de origen biológico ( $P_{biol}$ ) definido como  $PO_{4medido} - PO_{4}(T,S)$ .

medido para el período de invierno ( $Cd_{med} = 1.25 * Cd_{pred} - 0.038$ ;  $r^2 = 0.58$ ;  $n = 31$ ) mostraron un comportamiento relativamente parecido, aunque la variabilidad fue más alta, debido al efecto de remoción tan intenso en la estación E19 (figura 24a, b).

El  $PO_4$  mostró un comportamiento muy parecido al del Cd, con valores menores que los predichos por mezcla en la capa superficial y concentraciones mayores en las muestras de las aguas subsuperficiales, por debajo de los 50 m (figura 23c y 24c). La distribución vertical de  $Cd_{biol}$  y  $P_{biol}$  de ambos cruceros muestran la asociación del Cd y del  $PO_4$  con la producción y remineralización de la materia orgánica en el Golfo de California. Estas distribuciones indican que en la superficie el Cd y el  $PO_4$  fueron removidos por fotosíntesis hacia el tejido orgánico particulado, mientras que en profundidades mayores de 50 m las partículas al hundirse se regeneran vía los procesos de oxidación de la materia orgánica liberando el Cd y el  $PO_4$ .

Recientemente se ha mostrado que el Cd funciona como un elemento nutriente para el fitoplancton marino (Lee *et al.*, 1995). A partir de evidencia experimental de laboratorio y campo se ha encontrado que la captación de Cd por fitoplancton natural está inversamente relacionado con la  $pCO_2$  y la concentración de Zn del agua de mar (Cullen *et al.*, 1999). El Cd sustituye al Zn al incorporarse en la enzima anhidrasa carbónica, la cual juega un papel importante en el proceso de la fotosíntesis del fitoplancton (Price y Morel, 1990). Un indicador de la baja producción primaria total que ocurre durante este período en el golfo, es la concentración de pigmentos superficiales. De

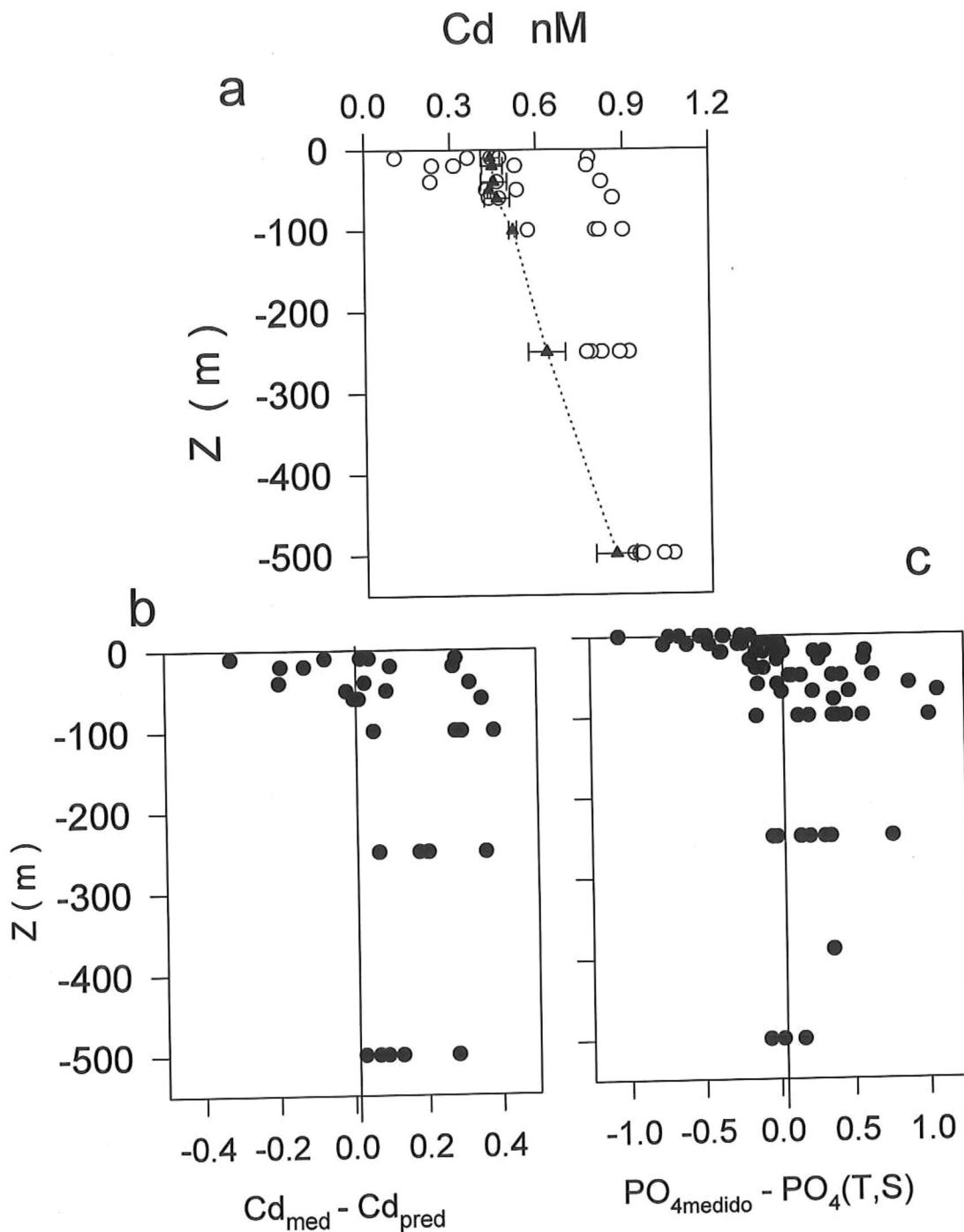


Figura 24.-a) Distribución vertical del Cd medido ( O ) y el perfil promedio de Cd predicho por el modelo de mezcla (  $\blacktriangle$  ) bajo condiciones de invierno. La barra es una desviación estándar del Cd predicho a esa profundidad considerando los valores desde la E19 a la E6. b) Distribución vertical del Cd de origen biológico ( $Cd_{biol}$ ) definido como  $Cd_{medido} - Cd(T,S)$ . c) Distribución vertical del  $PO_4$  de origen biológico ( $P_{biol}$ ) definido como  $PO_{4medido} - PO_4(T,S)$ .

mayo a octubre los niveles de clorofila en el golfo son bajos debido a que las aguas superficiales se encuentran estratificadas y el aporte de nutrientes es reducido (Thunell *et al.*, 1994; Santamaría del Angel *et al.*, 1994; Santamaría del Angel *et al.*, 1999). Durante el crucero de verano la estratificación fué más intensa (figura 6), coincidiendo con los vientos débiles del suroeste y una disminución del aporte de nutrientes. Los niveles de clorofilas medidos por HPLC durante este crucero fueron de 0.05 a 0.5 mg clorofila a m<sup>-3</sup> (Macías-Carranza, 1999), mientras que la tasa de producción primaria reportada para el verano temprano en el golfo es de  $525 \pm 52 \text{ mgCm}^{-2}\text{d}^{-1}$  (Valdéz-Holguín *et al.*, 1995; Tabla VI). Comparados con los datos de invierno, estos valores de producción primaria y de biomasa son muy bajos, sin embargo son típicas de condiciones de verano en el golfo (G. Gaxiola-Castro, comunicación personal; Santamaria del Angel, 1994; 1999). Con los datos de la tabla VI y una razón Cd/C de  $9 \times 10^{-6}$  (Loscher *et al.*, 1998) se pudo estimar que la tasa de captación de Cd fue de  $394 \pm 39 \text{ nmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ .

Considerando que los primeros 50 m son la capa donde ocurre la producción primaria y utilizando la concentración integrada ( $11800 \text{ nmol m}^{-2}$ ) en el Golfo central (E14), el tiempo de remoción del Cd en el GC sería de 30 días. A pesar de que estos datos sugieran que durante el verano se presentan condiciones de una actividad biológica reducida, la capa de los 20 m superiores mostró la disminución más drástica en su contenido de Cd, dado que el porcentaje de remoción  $((\text{Cd}_{\text{pred}} - \text{Cd}_{\text{med}}) / \text{Cd}_{\text{pred}}) * 100$  calculado para las estaciones

E10-E14 fue 46% y E17-E19 de 25%. Este cálculo muestra que el efecto de la remoción por la producción primaria sobre la distribución del Cd es importante dado que es capaz de moldear su distribución vertical en la capa superficial. En contraste, el porcentaje de remoción en la E8 fue <5% indicando el predominio de los procesos físicos en la región de las islas.

Tabla VI. Producción primaria, flujo de carbono a los sedimentos y remineralización del carbono y cadmio en el Golfo de California en el verano de 1996 e invierno de 1997. La producción primaria de verano temprano se tomó de los reportes de Valdéz-Holguín *et al.* (1995) y la de invierno de Gaxiola-Castro *et al.* (1995). El flujo de carbono hacia los sedimentos se tomó de Thunnell (1998) y la remineralización de Cd se calculó utilizando una razón Cd/C de  $9 \times 10^{-6}$  (mol/mol) de Loscher *et al.* (1998)

Epoca	Producción primaria mg C m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	Flujo a los sedimentos mg C m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	Captación de Cd nmol Cd m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	regeneración del Cd nmol Cd m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>
Verano	525 ± 52	20 ± 9	394 ± 39	374 ± 39
Invierno	3650 ± 750	20 ± 9	2738 ± 563	2699 ± 563

Considerando los resultados de Cullen *et al.* (1999), una remoción intensa de Cd podría ocurrir bajo condiciones de limitación de Zn en el GC. Sin embargo, posiblemente esto no ocurra frecuentemente, dado que el Zn presenta una distribución tipo nutriente en el océano Pacífico (Bruland, 1983). El mecanismo de aprovisionamiento de metales a través de la mezcla vertical intensa en las islas mantendría niveles altos de Zn -igual que el Cd- en las capas superficiales del GC. El exceso de Zn, posiblemente provoque una

disminución en la intensidad de la remoción del Cd debida a los procesos biológicos. Los datos de este trabajo muestran que bajo condiciones de verano, existe una remoción de Cd en las aguas superficiales del golfo (figura 23 a,b), sin embargo, esta disminución podría ser menor debido a la presencia de altos niveles de Zn disuelto.

Por otro lado, los reportes de la literatura indican que la productividad orgánica primaria se incrementa durante el invierno (Gaxiola-Castro y Alvarez-Borrego, 1986; Lara-Lara y Valdez-Holguín, 1988; Gaxiola-Castro *et al.*, 1995) y los flujos biogénicos más altos ocurren en este período (Thunell, 1998). Este aumento debe resultar en altas tasas de remoción de Cd y por ende, se esperaría un mayor efecto sobre la distribución superficial del Cd através de los procesos remoción por la actividad fitoplanctonica. Sin embargo, el efecto de remoción sólo se observó en la capa superficial (<50 m) de la estación más sureña (E19). En esta estación se midieron niveles de Cd (0.11 nM) mucho más bajos que los predichos por el modelo (0.43 nM), indicando claramente que se removió el 75% del Cd. En contraste, al norte de esta estación (E17 – E10) los 50m superficiales al sur de las islas se midieron niveles de Cd (0.44 nM) más altos comparados con los del verano (0.25 nM). El valor predicho para las estaciones E10 – E17 durante este período fue 0.43 nM, indicando que el porcentaje de remoción fue <5%. Como se mostró anteriormente, este enriquecimiento se debió a una mayor influencia del ASST. En este período, el ASST contribuyó con aproximadamente el 40% del volúmen de esta capa, mientras que en el verano sólo con el 4%, debido a las condiciones de mayor

estratificación y a la entrada del ASE. Por lo tanto, los resultados sugieren que durante este período, hubo un mayor predominio de los procesos físicos en el control de la distribución del Cd en la capa superficial y un "obscurecimiento" del efecto de los procesos biológicos en la región centro sur del Golfo de California.

Por debajo de 100 m y hasta 500 m los valores de Cd medidos fueron más altos que los predichos (figura 23a, 24a). Este exceso de Cd en las aguas subsuperficiales es producto del reciclamiento del Cd por la remineralización de la materia orgánica. Las profundidades a las que ocurre la remineralización corresponden a las del ASST. Posiblemente los procesos de remineralización sean más intensos en las aguas subsuperficiales del golfo. Thunell (1998) reportó una serie de tiempo de flujos de carbono orgánico que arriban a las trampas de sedimentos colocadas a 600 m de profundidad sobre el talud continental de la Cuenca de Guaymas y de Cuenca del Carmen. La serie de tiempo que se realizó por 6 años con muestreos aproximadamente cada 15 días, muestra un promedio de flujo de carbono orgánico de  $0.020 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  presentando una variabilidad muy reducida ( $0.009 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ;  $n=153$ ). Thunell (1998) sugirió que el flujo de carbono orgánico hacia las trampas no es una buena medida de la productividad del golfo, sin embargo indica que la remineralización de la materia orgánica debe ser extremadamente alta. Si se conoce que estacionalmente se produce gran cantidad de material biogénico y aparece una porción reducida en el "fondo", ésta debe estarse transformando en la columna de agua. Si consideramos el flujo de carbono orgánico reportado por

Thunell (1998) y las tasas de producción primaria de golfo de  $1 - 4 \text{ gC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , podemos calcular que se remineraliza 98% - 99.5 del carbono fijado en las aguas superficiales en la columna de agua y sólo alrededor del 0.05% - 2% arriba a los sedimentos del Golfo central.

Utilizando los reportes de producción primaria (Gaxiola-Castro *et al.*, 1995; Valdéz-Holguín *et al.*, 1995), el flujo de carbono en las trampas de sedimentos localizadas en la cuenca de Guaymas (Thunell, 1998) y la razón Cd/C de la literatura se puede calcular una tasa de remineralización de Cd. Las razones Cd/C reportadas en la literatura varían de  $0.05 - 10 \times 10^{-6}$  (Tortell y Price, 1996; Loscher *et al.*, 1998; Cullen *et al.*, 1999). Desafortunadamente no tenemos una estimación de esta razón para el Golfo de California, pero resulta instructivo utilizar la razón reportada de  $9 \times 10^{-6}$  por Loscher *et al.* (1998), debido a que en el trabajo de estos autores reportaron un predominio de diatomeas. Macías-Carranza (1999) estudiando la distribución espacial de pigmentos del fitoplancton en los mismos cruceros, encontró que la fucoxantina presentó los más altos valores, indicando la predominancia de las diatomeas durante el desarrollo de este estudio. De este modo, los cálculos de las tasas de remineralización en el Golfo de California indican que las velocidades de regeneración varían de  $370 \text{ nmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en verano a  $2700 \text{ nmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en invierno (Tabla VI). Loscher *et al.* (1998) estimaron tasas de remineralización de Cd en la Antártida de  $250 \text{ nmoles m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Los datos de la tabla VI muestran que las velocidades de regeneración de verano son comparables a las tasas de la Antártida. Sin embargo, la tasa calculada para la temporada fría es muy alta

indicando que esta se intensifica durante el invierno. Estos cálculos indican que bajo condiciones de invierno se esperaría un incremento en la concentración de Cd remineralizado.

La razón  $(Cd_{\text{biol}}/Cd_{\text{medido}})*100$  estimada como un promedio de los valores entre 50 y 500 m es una medida del porcentaje de Cd remineralizado ( $Cd_{\text{rem}}$ ) en el golfo. Durante el crucero de verano, el porcentaje de  $Cd_{\text{rem}}$  presentó una tendencia de aumento hacia las islas. En las estaciones E14 -E17 ( $14\% \pm 11\%$ ), en E10 ( $22\% \pm 8\%$ ) y en E8 ( $26\% \pm 13\%$ ). En el invierno, los porcentajes de Cd remineralizado fueron E19-E17 ( $11\% \pm 8\%$ ), E14 ( $18\% \pm 13\%$ ), en E10 ( $23\% \pm 10\%$ ) y en E8 ( $36\% \pm 8\%$ ). Mostrando la misma tendencia de incremento hacia la región del archipiélago. Estos números sugieren que el enriquecimiento de invierno en el Golfo de California, se debe en parte a la intensificación de la mezcla, pero también al proceso de remineralización que añade Cd a las aguas del golfo. También sugieren que el GC funciona como una trampa de Cd y nutrientes, dado que a través del reciclamiento se incrementa su tiempo de residencia en la columna de agua. La remineralización es un proceso de reciclamiento importante para el Cd y los nutrientes debido a que los reintroduce a su ciclo en las aguas del Golfo de California.

#### **La razón Cd/PO<sub>4</sub>**

Los valores de la razón Cd/PO<sub>4</sub> en la zona oceánica del Pacífico Nororiental varían de 0.27 - 0.36 nM/μM (de Baar *et al.*, 1994). La razón Cd/PO<sub>4</sub> de  $0.347 \pm 0.007$  nM/μM para el océano Pacífico más citada en la

literatura es la reportada por Bruland *et al.* (1978). No obstante que la razón Cd/PO<sub>4</sub> promedio del Golfo de California (figura 16c) es ligeramente mayor que la reportada para el Pacífico Nororiental (Bruland *et al.*, 1978; Bruland, 1980), esta puede clasificarse como perteneciente a la provincia del Pacífico Nororiental. Así, la distribución del Cd en el Golfo de California parece estar dominada por procesos biogeoquímicos característicos de las aguas oceánicas. Es decir, que la utilización y liberación del Cd y de PO<sub>4</sub>, en promedio, es aproximadamente similar a la del Pacífico adyacente. Este hallazgo no resulta sorprendente dado que las aguas profundas del Pacífico al penetrar en el Golfo de California no cambian en su contenido de Cd, aunque existen algunas diferencias.

Recientemente a partir de un análisis detallado, Elderfield y Rickaby (2000) reportaron que la variación de la razón Cd/PO<sub>4</sub> entre los océanos mundiales refleja una combinación de fraccionación del Cd y del PO<sub>4</sub> ( $\alpha_{Cd/P}$ ), en la superficie, regeneración en aguas profundas y la circulación termohalina global. Las aguas superficiales de los océanos presentan una  $\alpha_{Cd/P}$  de 2.5 y las partículas al regenerarse incrementan la razón Cd/PO<sub>4</sub> de las aguas profundas. De este modo, la razón Cd/PO<sub>4</sub> se incrementa del Océano Atlántico al Pacífico. Por lo tanto, la razón de las aguas profundas es una mezcla del Cd/PO<sub>4</sub> preformado y el regenerado producto de la degradación de las partículas que provienen de la superficie.

La disminución en la correlación entre el Cd y  $\text{PO}_4$  durante el invierno en el GC refleja un desacople entre ambos elementos (figura 16b) y probablemente se deba a las diferentes tasas a las cuales el Cd y el  $\text{PO}_4$  se captan y se regeneran en el golfo. Tal desacople entre el Cd y el  $\text{PO}_4$  ha sido observado en ambientes costeros (Hall *et al.*, 1999). Existen al menos dos explicaciones que posiblemente contribuyan a entender la alta variabilidad de la razón Cd/ $\text{PO}_4$  en invierno. La primera es un proceso de captación preferencial del Cd en aguas superficiales con hundimiento de materia orgánica particulada rica en Cd (Loscher *et al.*, 1998; Elderfield y Rickaby, 2000). Otro proceso sería la remineralización preferencial del  $\text{PO}_4$  en aguas subsuperficiales. El efecto neto de cualquiera de estos dos procesos sería una disminución de la razón Cd/ $\text{PO}_4$  (figura 16b).

El análisis del modelo de mezcla aplicado al  $\text{PO}_4$  y al Cd puede ayudar a evidenciar cual de estos procesos es más importante. El fosfato remineralizado ( $\text{PO}_{4\text{rem}}$ ) y el  $\text{Cd}_{\text{rem}}$  presentaron una tendencia de aumento con respecto a la profundidad (figuras 23b, c y 24b, c). Sin embargo, las figuras sugieren que la remineralización de estos elementos no ocurre a las mismas profundidades. Al parecer el  $\text{PO}_4$  se remineraliza más superficialmente, mientras que el Cd es más refractario, es decir, se remineraliza a mayores profundidades. Este resultado sugiere una remineralización diferencial entre el Cd y el  $\text{PO}_4$  y por tanto un desacople explicaría la degradación de la correlación durante el invierno en el Golfo de California. Lavín *et al.* (1995) estudiaron la distribución de las masas de agua y los nutrientes en la región norte del golfo durante el

invierno de 1988. Ellos reportaron valores anómalamente altos de P ( $>3.5 \mu\text{M}$ ) y lo atribuyeron a una posible mayor velocidad de regeneración del fósforo en relación al nitrógeno, controlada por la degradación de la materia orgánica y la mezcla vertical del golfo, la cual es máxima en el invierno.

Actualmente se encuentra en debate la naturaleza de la asociación entre el Cd y  $\text{PO}_4$  con el fitoplancton y la evidencia experimental reportada en la literatura aún no es clara. Se ha sugerido que las condiciones hidrográficas, así como los procesos biológicos prevalcientes en cada región afectan la razón Cd/ $\text{PO}_4$  (Pohl *et al.*, 1993; Nolting y de Baar, 1994; Loscher *et al.*, 1998). A partir de evidencia de campo, Loscher *et al.* (1998) estudiaron la distribución del Cd en aguas de la Antártida donde predominaron las diatomeas y sugirieron que el fitoplancton capta al Cd preferencialmente sobre el  $\text{PO}_4$ . En trampas de sedimentos colocadas en Funka Bay (Japón), Noriki *et al.* (1985) encontraron que el flujo de Cd durante el período posterior al florecimiento fue varias veces mayor que el flujo durante el florecimiento.

Sin embargo, la evidencia de laboratorio indica que la razón Cd/ $\text{PO}_4$  en los procesos de captación y regeneración también puede variar con la condiciones fisiológicas del fitoplancton y la razón Cd/ $\text{PO}_4$  en el ambiente. Por ejemplo, en cultivos de la diatomea marina *Phaeodactylum tricornutum*, Kudo *et al.* (1996) mostraron que la razón Cd/ $\text{PO}_4$  disminuyó con la tasa de crecimiento. Del mismo modo, en experimentos con cultivos de diatomeas, Abe y Matsunaga (1988) encontraron que la captación del  $\text{PO}_4$  fue más rápida que

la del Cd, durante las primeras fases del crecimiento, aunque lo contrario se presentó en la fase final del crecimiento. Slauenwhite y Wangersky (1991) reportaron que el Cd mostró una afinidad por las partículas durante la fase de decaimiento del florecimiento de la diatomea *Chaetoceros gracilis* en tanques de laboratorio. Estos estudios utilizando diatomeas marinas indican que  $\alpha_{Cd/P}$  es menor de 1. Sin embargo, la baja utilización de Cd puede deberse a la presencia de altos niveles de Zn (Cullen et al., 1999; Elderfield y Rickaby, 2000).

Finalmente, con base en los datos y el análisis de la información presentada en este trabajo, se propone el siguiente mecanismo para explicar el enriquecimiento por Cd y nutrientes en el Golfo de California (figura 25). En la región de las islas, el Cd y el  $PO_4$  provenientes de las aguas subsuperficiales se introducen a la columna de agua superficial a través de la intensa mezcla vertical que ahí ocurre. La AGC rica en Cd y nutrientes se transporta hacia el Golfo sur. En su ruta, el Cd y los nutrientes son consumidos por el fitoplancton, transfiriéndolos de la fase disuelta a la fase particulada. Finalmente estas partículas de origen biogénico se hunden y en la profundidad se remineralizan de nuevo. Estos procesos mantienen los niveles altos de Cd y nutrientes, ampliando así su tiempo de residencia en la columna de agua superior y otra fracción pequeña se exporta a los sedimentos. Se propone que este mar marginal tan productivo funciona como una trampa de metales, aunque esta hipótesis requiere más estudios que la sostengan.

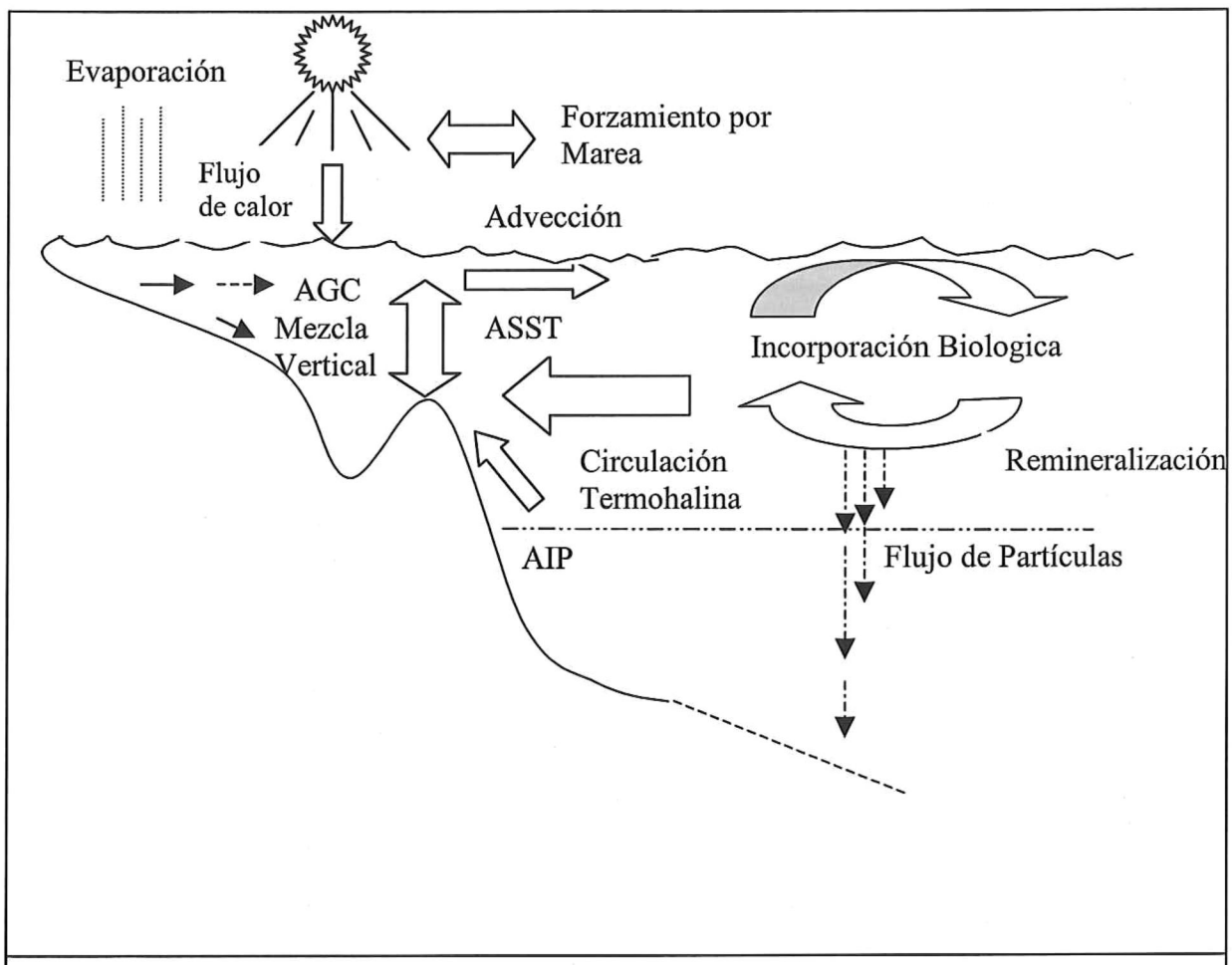


Figura 25. Modelo conceptual para explicar el enriquecimiento de Cd y nutrientes en el Golfo de California. Las flechas solo indican la dirección en que ocurren los procesos y su tamaño no representa una estimación de su magnitud.

### **Enriquecimiento por Cd en el GC vs otros sistemas costeros.**

El origen del enriquecimiento de Cd en el Golfo de California es interesante porque los procesos relevantes en otras áreas, aquí son diferentes. El enriquecimiento por Cd en aguas costeras se ha atribuido a diferentes mecanismos. Por ejemplo, en la costa de California, uno de los más importantes es la surgencia (Bruland, 1980; Sañudo-wilhelmy y Flegal, 1991; 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998). En la costa Europea, la mezcla por marea (Kremling, 1983b) y los aportes por ríos (Kremling y Pohl, 1989). En contraste, en el Mar Mediterráneo, los aportes atmosféricos (Guieu *et al.*, 1997), así como la mezcla conservativa entre varias masas de agua (van Geen *et al.*, 1988; 1991; Yoon *et al.*, 1999) juegan un papel predominante.

Los eventos de surgencia se manifiestan comúnmente a lo largo de la costa Pacífica de California y Baja California. En el Golfo de California, la surgencia es también un mecanismo de enriquecimiento a lo largo del macizo continental durante el invierno (Badán-Dangón *et al.*, 1985). Los perfiles verticales de Cd del verano en el Golfo de California son comparables con los reportados para el sistema de surgencias de California; sin embargo, se producen por mecanismos diferentes. Aunque los sistemas de surgencias están principalmente asociados a los márgenes continentales, existen zonas costeras con características frontales como el Mar del Norte, George's Bank, Juan de Fuca Strait y la zona de las islas en el Golfo de California, entre otros, donde un flujo elevado de agua profunda se mezcla con aguas superficiales. Esto produce un enriquecimiento con elementos tipo nutriente, tales como el

Cd como se ha mostrado en este trabajo. De este modo, se ha mostrado que la intensa mezcla vertical promovida por la energía de la marea controla el enriquecimiento de Cd en la región de las islas.

El Mar Mediterráneo (Boyle *et al.*, 1985; Statham *et al.*, 1985; van Geen *et al.*, 1988) y el Golfo de California son dos mares marginales enriquecidos con Cd. Sin embargo, existen varias diferencias fundamentales entre ellos. Primero, el Golfo de California, presenta un influjo de agua profunda y un flujo de salida de agua superficial, es decir circula como estuario termal. En contraste, el Mar Mediterráneo muestra un influjo superficial y un flujo de salida por la parte profunda (Bray, 1988a; Bray y Robles, 1991). Segundo, el influjo de agua profunda en el Golfo de California permite que agua rica en nutrientes se introduzca al golfo lo que explica su producción primaria alta. En contraste, en el Mar Mediterráneo, el influjo superficial es pobre en nutrientes y se considera un sistema poco productivo y con limitación por fósforo (Thingstad y Rassoulzadegan, 1995; Bethoux *et al.*, 1999). Tercero, las masas de agua que fluyen a estos sistemas tienen diferente contenido de Cd. van Geen *et al.* (1988) mostraron que la concentración superficial de Cd en el Mar Mediterráneo fue nueve veces mayor que las aguas superficiales del Atlántico. En particular, ellos encontraron que la distribución superficial del Cd en el Mediterráneo pudo explicarse por la mezcla lineal de cuatro masas de agua. La contribución más grande provino de dos fuentes del Atlántico enriquecidas con Cd: a) Agua de la Plataforma continental española y agua subsuperficial del Atlántico. También en el Mar mediterráneo, los perfiles de Cd son

verticalmente homogéneos reflejando un tiempo de residencia corto y una buena mezcla de las aguas intermedias y profundas (Morley *et al.*, 1997; Yoon *et al.*, 1999). En contraste, en el Golfo de California la distribución vertical mostró una diferenciación latitudinal. Los perfiles fueron menos pronunciados en la región de las islas debido a que la intensa mezcla vertical que ahí ocurre, juega un papel importante en el control de la distribución del Cd. Sin embargo, en la parte central y sur del golfo, los perfiles de Cd son más pronunciados debido a que el Cd se remueve en la capa superficial por el fitoplancton cuando el AGC fluye hacia el sur.

## **8. Conclusiones.**

Las aguas superficiales del Golfo de California se encuentran enriquecidas con Cd con respecto al Océano Pacífico. De manera consistente, en la región de las islas se encontraron las concentraciones superficiales más altas de Cd. Esta región se identificó como una importante fuente de Cd a la capa superficial de Golfo de California.

El análisis de las fracciones de mezcla de las masas de agua mostró que el enriquecimiento de Cd y nutrientes en la capa superficial de la región de las islas se debe principalmente a la influencia del Agua Subsuperficial Subtropical (ASST) que se transporta verticalmente en esta zona.

Se presentan evidencias de que la distribución vertical del Cd puede explicarse por la mezcla de diferentes proporciones de las masas de Agua del Golfo de California, Agua Subsuperficial Subtropical y el Agua Intermedia del Pacífico. Existe un claro predominio de los procesos físicos en el control de la distribución de Cd en el golfo. Más del 85% de la variación vertical del Cd pudo ser explicada por procesos de mezcla y advección.

Durante el verano, los perfiles verticales de Cd mostraron una variación latitudinal. En la región de las islas fueron menos pronunciados y su distribución vertical está controlada principalmente por la intensa mezcla vertical presente en la zona. En contraste, en la región centro-sur los procesos biológicos de remoción de Cd se manifiestan en la capa superficial del golfo al sur de las islas.

Bajo condiciones de invierno, una mayor proporción de agua subsuperficial (hasta 40% de ASST) se combina con las aguas superficiales (AGC 60%) enriqueciendo la capa superficial con Cd y nutrientes, debido al incremento de la mezcla por el enfriamiento invernal en combinación con la intensificación de los vientos y el retraimiento del ASE. El control físico sobre la distribución del Cd se extiende geográficamente hacia el sur del golfo debido a la intensificación de la mezcla vertical de invierno.

El uso del modelo permitió mostrar que el Cd se remueve en las aguas superficiales debido a procesos de captación mientras que se remineraliza por debajo de la zona eufótica. El análisis de los datos sugiere que el aumento de la variabilidad de la relación Cd/PO<sub>4</sub> durante el invierno puede deberse a una regeneración diferencial de estos elementos en la columna de agua del golfo. El contenido de Cd del AIP no cambia al ingresar al golfo, sugiriendo que la remineralización de la materia orgánica ocurre principalmente en las capas superficiales.

Se concluye que la distribución de Cd en el Golfo de California esta controlado por una combinación de reciclamiento biológico, circulación termohalina y los procesos de mezcla en la región de las islas y se propone un mecanismo de enriquecimiento de Cd y nutrientes

## 1. Introducción

A pesar de que el manganeso (Mn) es un elemento esencial para el fitoplancton (Bruland *et al.*, 1991), los estudios del impacto del fitoplancton sobre el ciclo del Mn en zonas costeras son escasos (Schoemann *et al.*, 1998). Una mayor captación de Mn disuelto ocurre en regiones de alta productividad (Sunda y Huntsman, 1995). El fitoplancton afecta las concentraciones de Mn no sólo vía la captación del metal, sino también a través de la degradación del material orgánico, la cual puede producir niveles de oxígeno reducidos. Bajo estas condiciones de limitación de oxígeno el Mn participa en reacciones redox. Además, el Mn se moviliza hacia el océano a través del transporte eólico por lo que se le considera un elemento controlado geoquímicamente (Chester, 1990).

La distribución típica del Mn disuelto en el Océano Pacífico presenta dos máximos (figura 26), el primero en la superficie asociado al flujo atmosférico y el segundo subsuperficial asociado al mínimo de oxígeno (Klinkhammer y Bender, 1980; Landing y Bruland, 1980; Landing y Bruland, 1987; Bruland *et al.*, 1994; Johnson *et al.*, 1996). También se presenta un máximo en aguas intermedias y profundas en regiones afectadas por aportes hidrotermales (Bruland, 1983; Burton y Statham, 1990). El enriquecimiento superficial de Mn en el Atlántico (Statham *et al.*, 1998) y el Mar Mediterráneo (Morley *et al.*, 1997) se ha atribuido a los aportes eólicos provenientes del desierto del Sahara (Kremling, 1985). El Golfo de California también está rodeado por una región continental árida y los vientos fluyen a lo largo del golfo durante todo el año. En verano los vientos provienen del suroeste y presentan velocidades de

$\sim 5 \text{ ms}^{-1}$ , mientras que en invierno provienen del noroeste y tienen velocidades de  $8 - 12 \text{ ms}^{-1}$  (Douglas *et al.*, 1993). Esta circulación de la atmósfera implica un acarreo de material particulado de origen continental. Esta idea no es nueva, Baumgartner *et al.* (1991) sugirieron que el transporte eólico producto de las tormentas en el Desierto de Sonora podría proveer el material necesario para explicar el origen de la formación de los sedimentos laminados en el golfo. Thunell (1998) realizó registros considerables del flujo litogénico en trampas de sedimentos ubicadas en la Cuenca de Guaymas desde julio de 1990 a diciembre de 1996. Los flujos medidos mostraron gran variabilidad y oscilaron entre  $1$  y  $708 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , aunque en promedio los flujos litogénicos que arriban diariamente al fondo del golfo son mayores de  $100 \text{ mg m}^{-2}$ .

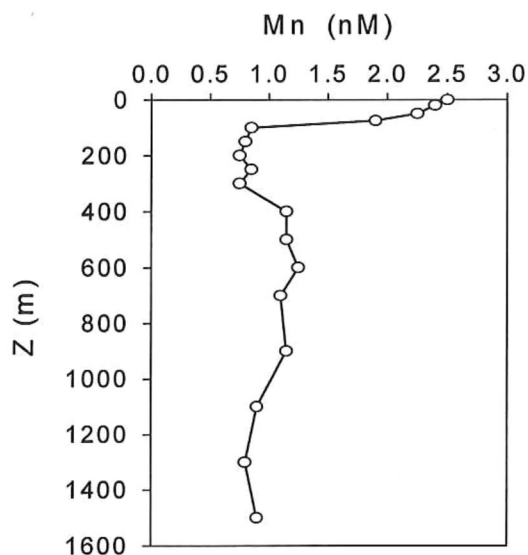


Figura 26.- Distribución vertical de Mn (nM) en el margen continental de California. Tomado de Johnson *et al.* (1996).

Los aerosoles minerales tienen altas concentraciones de Mn y existen evidencias de una cinética de disolución rápida. Chester *et al.* (1999) reportaron las tasas de depositación seca de Mn  $0.064 - 0.195 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  en muestras colectadas en la costa del Mar Mediterráneo. Guieu *et al.* (1994) estudiando la contribución en el aporte atmosférico de los pulsos de polvo del desierto del Sahara que ingresan al Mar de los Sargazos, registraron tasas de depositación seca de Mn de  $0.51 - 1.11 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Estas altas tasas de aporte se debe en parte, a la rápida disolución del Mn de las partículas atmosféricas en el agua de mar, la cual se encuentra en la escala de los minutos (Guieu *et al.*, 1997).

Por ejemplo, si consideramos un flujo litogénico promedio de  $100 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  (Thunell, 1998) multiplicados por la concentración promedio de Mn en la corteza terrestre ( $13 \mu\text{mol/g}$ ; Chester, 1990) y un porcentaje de solubilización del Mn en aerosoles de origen mineral de 30% (Guieu *et al.*, 1997), nos arroja un flujo de Mn asociado a las partículas de origen terrígeno de  $0.39 \text{ nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Así, el transporte atmosférico debe ser una ruta de transporte de Mn al Golfo de California muy importante.

Otra característica de la distribución vertical del  $\text{Mn}_d$  es el máximo subsuperficial (figura 26) asociado al mínimo de oxígeno. El máximo de  $\text{Mn}_d$  se acentúa en las regiones con condiciones subóxicas ( $<5 \mu\text{M}$  de  $\text{O}_2$ ), las cuales se localizan en las fronteras Este del Pacífico Norte y Sur (Rue *et al.*, 1997) y en la parte Norte del Océano Índico (Saager *et al.*, 1989).

En el Pacífico Nororiental se pueden identificar tres zonas con base en el contenido de oxígeno de sus aguas subsuperficiales: el margen continental de California, el Pacífico Mexicano y el Golfo de California. El margen continental de California, localizado en el extremo norte de la región, presenta un mínimo de oxígeno ( $>10 \mu\text{M}$ ) bien desarrollado entre 500 y 1100 m. Poco más al sur, frente a la costa del Pacífico Mexicano, el núcleo del mínimo de oxígeno se intensifica y se presenta entre 150 y 600 m de profundidad con registros típicos entre 1 y 3  $\mu\text{M}$  (Lewitus y Broenkow, 1988, Rue *et al.*, 1997). El Golfo de California se encuentra dentro de la zona costera que comprende el Pacífico Nororiental y presenta un mínimo de oxígeno muy definido con valores reportados entre 3 y 10  $\mu\text{M}$  (Roden, 1964; Gaxiola-Castro *et al.*, 1978; Alvarez-Borrego *et al.*, 1978). La capa con niveles bajos de oxígeno en el Golfo de California penetra desde el Océano Pacífico adyacente hasta la región de las islas. Su espesor varía a lo largo del golfo, en la región de la boca se encuentra aproximadamente entre 200 - 800 m de profundidad mientras que en las islas se adelgaza a menos de 300 m (Gaxiola-Castro *et al.*, 1978; Alvarez-Borrego *et al.*, 1978). Su límite superior incluye el núcleo del ASST y su límite inferior ocupa la parte superior del AIP. Ambas masas de agua se generan fuera del golfo (Badan-Dangón, 1998) y arriban al golfo con niveles bajos de oxígeno.

La distribución vertical del  $\text{Mn}_d$  en el margen continental de California, muestra que las concentraciones en el máximo varían de 1 – 1.5 nM a las mismas profundidades del mínimo de oxígeno (Johnson *et al.*, 1992; Martin y

Knauer, 1985; figura 26). En contraste, en la región del núcleo del Pacífico, la distribución vertical de  $Mn_d$  se incrementa y presenta un amplio máximo con valores de 3 - 5 nM y (Martín y Knauer, 1984; Landing y Bruland, 1987; Rue *et al.*, 1997). En el Golfo de California se desconocen tanto los niveles como y los procesos que afectan la distribución del  $Mn_d$ . Este mar marginal presenta las características de alta productividad, está rodeado por una zona continental árida con vientos fluyendo a lo largo del eje principal, presenta un mínimo de oxígeno bien delimitado que penetra hasta la región de las islas y la dorsal del Pacífico recorre su eje principal. Por tanto lo hacen un buen lugar para estudiar la distribución del Mn. En este trabajo se presentan los primeros perfiles verticales de Mn disuelto y particulado en el Golfo de California. Se discute su distribución en términos de los procesos locales como el flujo eólico, la mezcla vertical intensa en la región de las islas, la advección y los aportes de los sedimentos que afectan su comportamiento en este mar marginal.

## **2. Objetivo:**

El objetivo de este trabajo fué evaluar la distribución espacial del manganeso disuelto y particulado en el Golfo de California como una contribución para aumentar nuestra comprensión de las fuentes y procesos que afectan sus concentración en este mar marginal tan productivo.

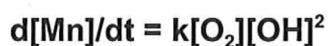
## **3. Hipótesis**

Las fuentes de aporte externas controlan la distribución de Mn en Golfo de California. Por estar rodeado de una zona continental árida y un patrón de circulación del viento predominantemente a lo largo del golfo, el flujo eólico es una fuente importante de Mn de origen continental al Golfo de California. Debido a que el Mn participa en procesos redox y el mínimo de  $O_2$  se encuentra bien desarrollado en el interior del golfo, el reciclamiento del Mn en el GC puede ser afectado por condiciones subóxicas.

#### 4.- Antecedentes.

A pesar de la heterogeneidad de sus características físicas, químicas y biológicas en los últimos años se ha considerado a los márgenes continentales como un filtro del transporte de materiales del continente al océano (Chester, 1990; Martin y Windom, 1991). Los responsables de esta filtración son las partículas que remueven y depositan los elementos traza en el sedimento, así como la captación por los organismos. Uno de los elementos de transición cuyo comportamiento en el mar está fuertemente afectado por la fase particulada es el Mn.

La química del Mn es compleja. En el agua de mar, el Mn existe en dos estados de oxidación dominantes. La forma oxidada Mn(IV), la cual es extremadamente insoluble en agua de mar y, la forma reducida Mn(II), la cual es soluble en agua (Spokes y Liss, 1995). Termodinámicamente, en el agua de mar oxigenada (pH de 8 y pE de 12.5) el estado de oxidación que debe predominar es la forma particulada Mn(IV), la cual constituye los óxidos de manganeso (MnO<sub>2</sub>). Al pH de la mayoría de las aguas naturales, el Mn(II) es inestable y tiende a reaccionar con el oxígeno. Sin embargo, las tasas de oxidación son muy lentas, y es precisamente la cinética de oxidación lenta lo que permite que el Mn (II) pueda ser medido (Yeats y Strain, 1990). También, se sabe que la oxidación del Mn es proporcional a la concentración de oxígeno y el pH:



donde  $k$  es la constante de oxidación; (Yeats y Strain, 1990). En el océano en general, estas variables disminuyen conforme la profundidad por lo que la oxidación del Mn en la zonas profundas no es tan importante como en la superficie (Statham *et al.*, 1998).

Las distribuciones de los elementos controlados geoquímicamente reflejan la influencia de las fuentes y pueden ser utilizados para trazar los movimientos de las masas de agua (Burton y Statham, 1990). Por ejemplo, el transporte eólico provee el Mn en forma particulada y el máximo superficial en la distribución del Mn (figura 26) se produce por fotoreducción de los óxidos de Mn(IV) a Mn(II) en la zona fótica del océano (Sunda y Huntsman, 1988). En contraste, los aportes hidrotermales introducen el Manganeseo en forma Mn(II) (Von Damm *et al.*, 1985). En ambos casos, el Mn(II) se remueve por adsorción y reoxidación a Mn(IV) sobre la superficie de las partículas. Finalmente, puede reducirse a Mn(II) de nuevo, sólo si encuentra un ambiente deficiente en oxígeno.

## 5. Materiales y métodos.

Las muestras para el análisis del Mn disuelto se colectaron y analizaron de la misma manera como se describió en el capítulo del Cd.

### **Experimentos con las trampas de sedimentos.**

En cada crucero, en las estaciones 8 y 19 se desarrollaron dos experimentos para colectar material particulado usando trampas de sedimentos flotantes (Knap *et al.*, 1993; García-Pámanes, 1999). La trampa consistió en una cruceta suspendida a 200 m de profundidad de una cuerda de polipropileno, con 4 cilindros de acrílico llenas de una solución salina (~45 g/kg) y un filtro de policarbonato previamente limpiado en ácido (0.45 m y 90 mm de diámetro). La salmuera es necesaria para generar un gradiente de densidad y permitir la colecta sólo del material particulado que pasivamente se transporta hacia el fondo del océano, así como para evitar la resuspensión y pérdida del material ya colectado. A la trampa se le instaló un sistema de flotación y de localización en la superficie. En el extremo inferior se colocó un peso muerto para mantener la cuerda relativamente tensa. Cada experimento duró entre 36 y 52 horas, dependiendo de la disponibilidad de tiempo. Durante la instalación y recuperación de las trampas fue necesario manejarlas en la cubierta del barco y se mantuvieron tapadas con bolsas de plástico. El resto del tiempo, las trampas se manejaron en el interior del cuarto limpio. En cada recuperación, los filtros fueron removidos cuidadosamente del colector utilizando guantes de plástico y pinzas de teflón y se colocaron en cajas de petri limpias, se

envolvieron en una bolsa de plástico, se guardaron en el interior de cajas de plástico y se congelaron hasta su análisis en el laboratorio.

#### **Colecta de aerosoles.**

Para coleccionar las partículas atmosféricas se ubicó una estación de muestreo en la zona costera del desierto de Sonora, aledaña al Golfo de California. El colector consistió de un embudo de filtración con una apertura de 95 cm<sup>2</sup>, una membrana de policarbonato de 0.45 µm de luz de malla y 47 mm de diámetro, sometidos previamente a un proceso de limpieza riguroso con HCl 1M. El colector se montó sobre una base de PVC y se instaló aproximadamente a una altura de 6 m y 50 m de la playa en Bahía Kino, Sonora. La colecta se inició a partir del 20 de Septiembre de 1997 y terminó el 2 de Septiembre de 1998. Durante el año que se mantuvo la estación de muestreo, se coleccionaron un total de 11 muestras. La intensidad de muestreo varió entre 16 y 45 días. En cada recuperación, los filtros fueron removidos cuidadosamente del colector utilizando guantes de plástico y pinzas de teflón y se colocaron en cajas de petri limpias, se envolvieron en una bolsa de plástico y se guardaron en el interior de cajas de plástico hasta su análisis en el laboratorio. Para calcular la depositación atmosférica de metales al Golfo de California, primero se calculó el flujo total, dividiendo el peso del material total depositado en cada muestreo entre el área del colector y el tiempo que duró la colecta (mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Después se multiplicó la concentración medida del elemento por el flujo total (µmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Realizar estimaciones confiables de

los aportes atmosféricos a los océanos es un proceso que está lleno de suposiciones y por tanto de incertidumbre (Le Gall *et al.*, 1999). Como resultado, gran parte de las series de tiempo disponibles se han colectado en islas o en áreas costeras y las estimaciones de los aportes atmosféricos varían mucho (Jickells, 1995). En nuestro caso, las muestras de aerosoles colectadas no tienen réplicas y la medición se realizó en la costa de Sonora y no en el golfo. Así, tomando en cuenta lo anterior, los flujos eólicos reportados en este trabajo son un intento sencillo de estimar los flujos al GC, sin embargo, muy instructivos.

#### **Medición de metales en la fase particulada.**

El material particulado colectado de la filtración de las muestras de agua de mar, las partículas de las trampas y el material atmosférico colectado se sometieron a un procedimiento de digestión con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_3$  y  $\text{HF}$  (Landing y Lewis, 1991). Brevemente, las muestras secas se colocaron en vasos de teflón y se les añadió 3 mL de  $\text{HNO}_3$  Ultrex y se dejaron reaccionar por 12 h a temperatura ambiente. Posteriormente se colocaron en una plancha de calentamiento a 250 °C de temperatura, se mantuvieron en reflujo por 30 minutos y se llevaron a sequedad. Después, se les agregó 1 mL de  $\text{HClO}_4$  y se subió la temperatura a 250 por 30 minutos. Se añadieron 2 mL de  $\text{HF}$  y se elevó la temperatura a 200 °C durante 45 minutos. Finalmente, el extracto se recuperó en ~ 8 mL de  $\text{HCl}$  al 5% y el  $\text{HF}$  se neutralizó con ácido bórico. La cuantificación de los metales Mn y Al en los extractos de las aerosoles y de las trampas, se llevó a cabo usando el modo de flama en un espectrofotómetro de

absorción atómica (TJA 11) equipado con sistema de corrección de lámpara de deuterio. El Mn particulado se analizó del extracto del material en suspensión con el método de adición de estándares en un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (VARIAN 880Z) equipado con sistema de corrección de fondo Zeeman. La precisión y exactitud del análisis de la fracción particulada se cuantificó analizando submuestras del estándar de referencia (BCSS-1), el cual es un sedimento estuarino del Golfo de San Lorenzo certificado por el National Research Council of Canada (Tabla II).

#### **Procesamiento de datos.**

El grado en que un metal traza se encuentra enriquecido o empobrecido en la fase particulada en relación a una fuente específica puede evaluarse usando un factor de enriquecimiento (FE). Normalmente, se usa el Al como el elemento indicador y la corteza continental como la fuente. El factor de enriquecimiento se calculó como:

$$FE = ([Mn] / [Al])_{muestra} / ([Mn] / [Al])_{corteza}.$$

Donde:  $([Mn] / [Al])_{muestra}$  es la razón de concentración de Mn y Al medidos en las muestras y  $([Mn] / [Al])_{corteza}$  es el valor de la razón de concentración de Mn y Al en el material fuente. En nuestro caso se comparó con la corteza terrestre, y se utilizaron las razones dadas por Taylor (1964) y Turekian y Wedepohl (1961). Un valor igual a uno significa que el origen es terrígeno, dado que tiene el mismo contenido de Mn que la corteza terrestre. Valores mayores de uno indican que la muestras se encuentran enriquecidas con Mn porque su contenido es mayor que el de la fuente. En la práctica,

muchos trabajos reportan un FE mayor de 10 como un verdadero enriquecimiento, por debajo de este número se considera que no hay diferencias importantes del contenido metálico entre la fuente y la muestra.

Para predecir la concentración de Mn disuelto esperada debida a los procesos de mezcla y advección y diferenciarla de la debida a los procesos de remoción o adición, al igual que el Cd, las proporciones de las masas de agua calculadas a partir del OMP, se utilizaron con el modelo de mezcla:

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

Donde  $M(S,T)$  es el contenido de Mn esperado por mezcla y advección;  $M_i$  es el contenido de Mn de cada una de las masa de agua. (1=AGC; 2=ASST, 3 = ASE, 4 = AIP; Tabla V). Una vez calculada la concentración de Mn debida a los procesos de mezcla y advección, el contenido de Mn no explicado por procesos físicos se calculó de la siguiente manera:

$$M_B = M - M(S,T)$$

Donde  $M$  es la concentración de Mn medida en la muestra y  $M_B$  es el Mn removido, reciclado o añadido al golfo.

## 6. Resultados

### Flujo eólico de Mn.

La concentración de Mn en las partículas atmosféricas depositadas fué relativamente constante, con un promedio de  $5.53 \pm 1.04 \mu\text{mol/g}$  (figura 27a; tabla VII). La concentración de Mn fué mayor de  $6 \mu\text{mol/g}$  durante los meses de invierno, decayó hacía la primavera con valores por encima de  $5 \mu\text{mol/g}$  y finalmente las concentraciones  $< 5 \mu\text{mol/g}$  se detectaron a finales del verano - otoño (figura 27a). Estos resultados sugieren una variación estacional en la composición mineralógica de las partículas atmosféricas depositadas.

El aluminio presentó una variabilidad ligeramente mayor, sin embargo la tendencia fue similar a la mostrada por el Mn ( $r = 0.68$ ; no presentada). En el período de muestreo se registró un contenido promedio de Al de  $1665.2 \pm 564.3 \mu\text{mol/g}$  (tabla VII). Los valores  $>1500 \mu\text{mol/g}$  se presentaron durante los meses de invierno-primavera y decrecieron durante verano - otoño con valores menores de  $1200 \mu\text{mol/g}$ , con excepción del muestreo de julio.

Durante el año de muestreo, el flujo total de partículas atmosféricas varió de  $12.4$  a  $143 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (figura 27b). Los valores mayores de  $65 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  se presentaron durante los meses de verano - otoño con excepción del muestreo de octubre de 1997. En contraste, las tasas de depositación menores  $52 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  se registraron durante los meses de invierno-primavera, mostrando una tendencia a decrementarse a partir de noviembre hasta principios de junio (figura 27b).

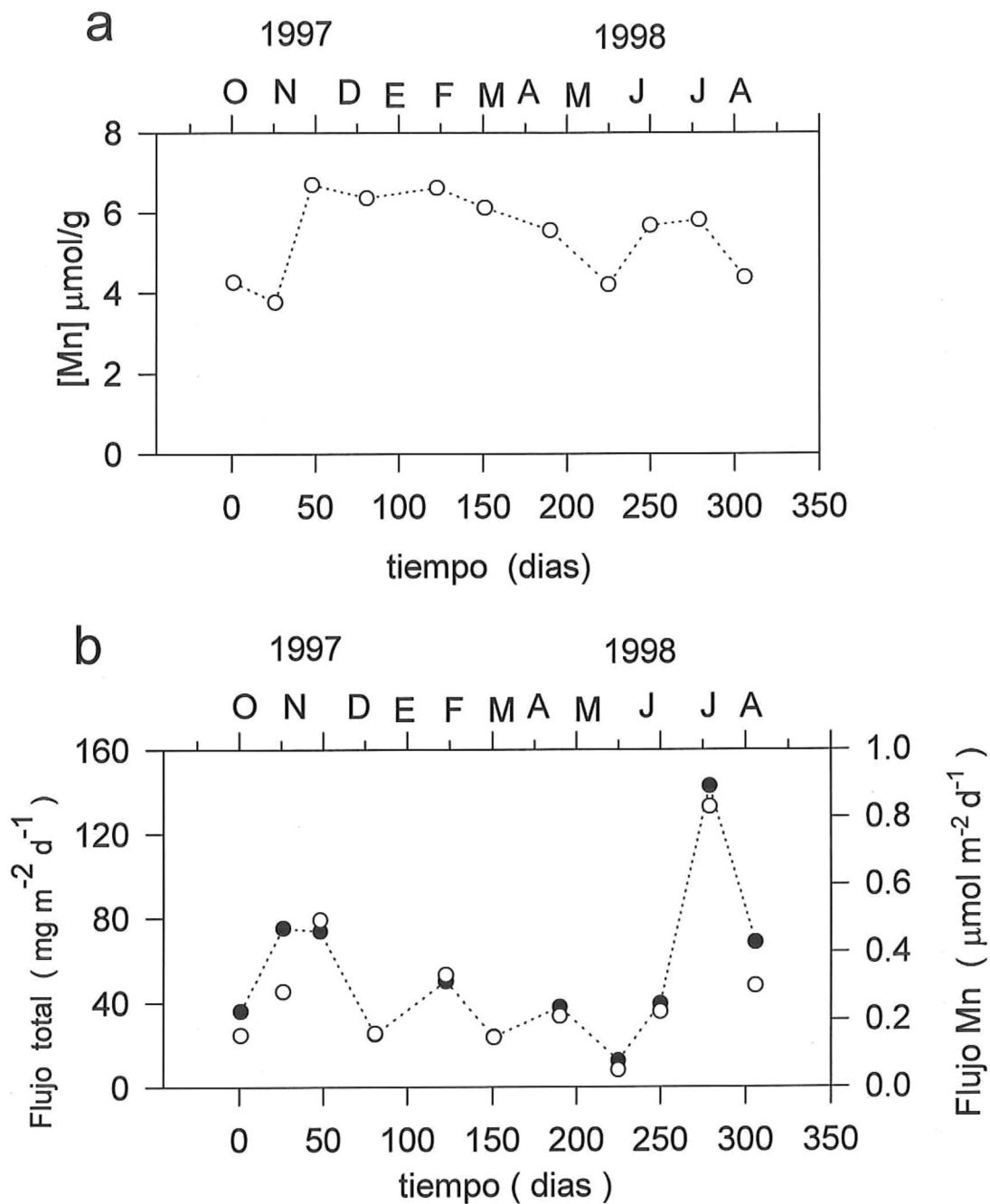


Figura 27 a) Serie de tiempo de la concentración de Mn (  $\circ$  ) en las partículas atmosféricas depositados durante el período de septiembre de 1997 a septiembre de 1998 en Bahía Kino, Sonora. b) Flujo total de partículas atmosféricas (  $--\bullet--$  ) y flujos atmosféricos de Mn (  $\circ$  ) depositados en las mismas fechas.

Tabla VII. Concentración de Mn y Al en muestras de las trampas de sedimentos y de partículas atmosféricas que arriban al Golfo de California. FE = factor de enriquecimiento.  $FE = ([Mn] / [Al])_{muestra} / ([Mn] / [Al])_{corteza}$ . Donde  $([Mn] / [Al])_{corteza} = 0.0057$  es el valor dado por Taylor (1964). El número entre paréntesis es el FE calculado utilizando la  $([Mn] / [Al])_{roca\ granítica}$  reportada por Turekian y Wedepohl (1961).

	[Mn] $\mu\text{mol g}^{-1}$	[Al] $\mu\text{mol g}^{-1}$	[Mn] / [Al]	FE
VERANO				
E8 - 200 m	$5.39 \pm 1.8$	$269.3 \pm 66.4$	0.02	3.5 (6.3)
E19 - 200 m	$5.13 \pm 0.8$	317	0.016	2.8 (5.1)
INVIERNO				
E8 - 200 m	$0.219 \pm 0.153$	$10.28 \pm 3.97$	0.021	3.7 (6.7)
E19 - 200 m	$0.082 \pm 0.016$	$9.31 \pm 2.97$	0.009	1.6 (2.8)
AEROSOLES	$5.52 \pm 1.04$	$1665 \pm 564$	0.0033	0.6 (1.04)

El flujo de Mn en los aerosoles varió de 0.14 a 0.83  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  durante el período de muestreo (figura 27b). La variación del flujo atmosférico de Mn fue muy parecida a la variación mostrada por el flujo total de aerosoles, es decir, a mayores tasas de depositación mayor flujo de Mn. Los valores menores de 0.5  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  fueron mucho más comunes y el flujo promedio calculado fue  $0.235 \pm 0.123 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , excluyendo el valor extremo de 0.83  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  medido en agosto de 1998. Del mismo modo, el flujo de Al presentó un comportamiento similar al del Mn. Los valores mayores de 100  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  se presentaron durante el verano tardío y en los meses de otoño con la excepción

del muestreo de octubre. Durante los meses de invierno-primavera, los valores se encontraron por debajo de  $100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ .

En la tabla VII se presenta la concentración de Mn, de Al y el factor de enriquecimiento de las muestras de aerosoles. No se encontró diferencia en el contenido de Mn entre las muestras de aerosoles en Bahía Kino y el de las rocas de origen granítico.

### **Distribución vertical de oxígeno.**

El oxígeno mostró una distribución vertical típica, con valores altos en la superficie y un decremento hacia el fondo en ambos períodos de muestreo (figuras 28a,b, 29a,b). Durante el verano los valores de la superficie fueron de aproximadamente  $200 \mu\text{M}$  a lo largo de todo el golfo, reflejando un equilibrio con la atmósfera. En el invierno, al incrementarse la solubilidad del oxígeno debido al enfriamiento del agua, las concentraciones medidas en la superficie se encontraron alrededor de los  $280 \mu\text{M}$ . De manera similar a la temperatura y la salinidad, el oxígeno reveló la estructura en forma de domo en la zona del archipiélago (figuras 28a, 29a). Así, las aguas superficiales de la región de las islas presentaron el menor contenido de oxígeno promedio en los primeros 50 m de profundidad, en ambos muestreos (figura 28b, 29b).

Otra característica importante de los perfiles de oxígeno fue la presencia del mínimo de oxígeno, el cual se detectó claramente en ambos períodos de muestreo. Durante el verano, el mínimo de oxígeno presentó un ancho de más de 600 m en la parte sur del golfo, mientras que en la región de las islas su

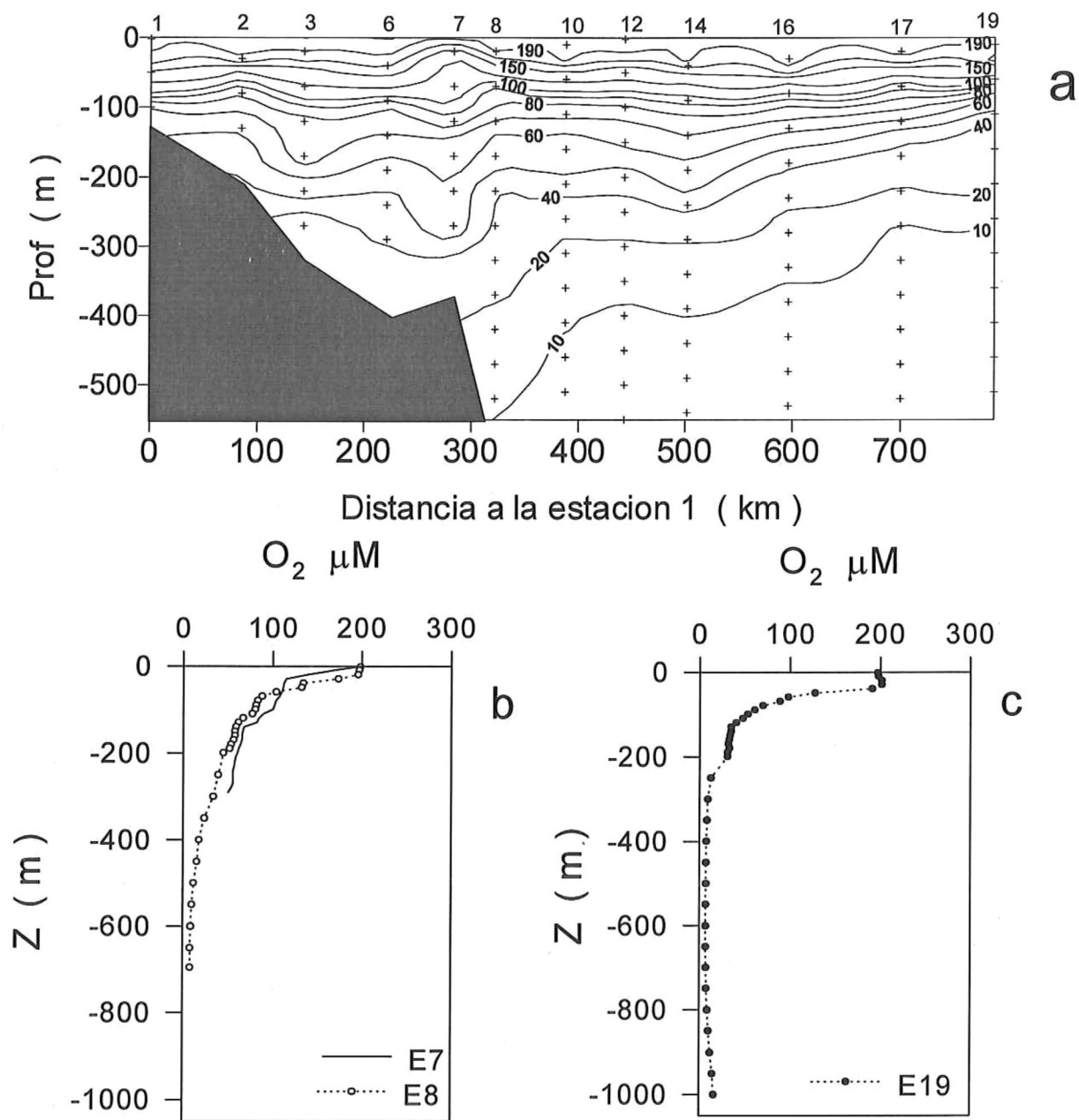


Figura 28. Distribución vertical de a) oxígeno ( $\mu\text{M}$ ) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del verano de 1996. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. b) Perfiles verticales de oxígeno en dos estaciones de la región de las islas. c) Perfil vertical de oxígeno en la estación 19.

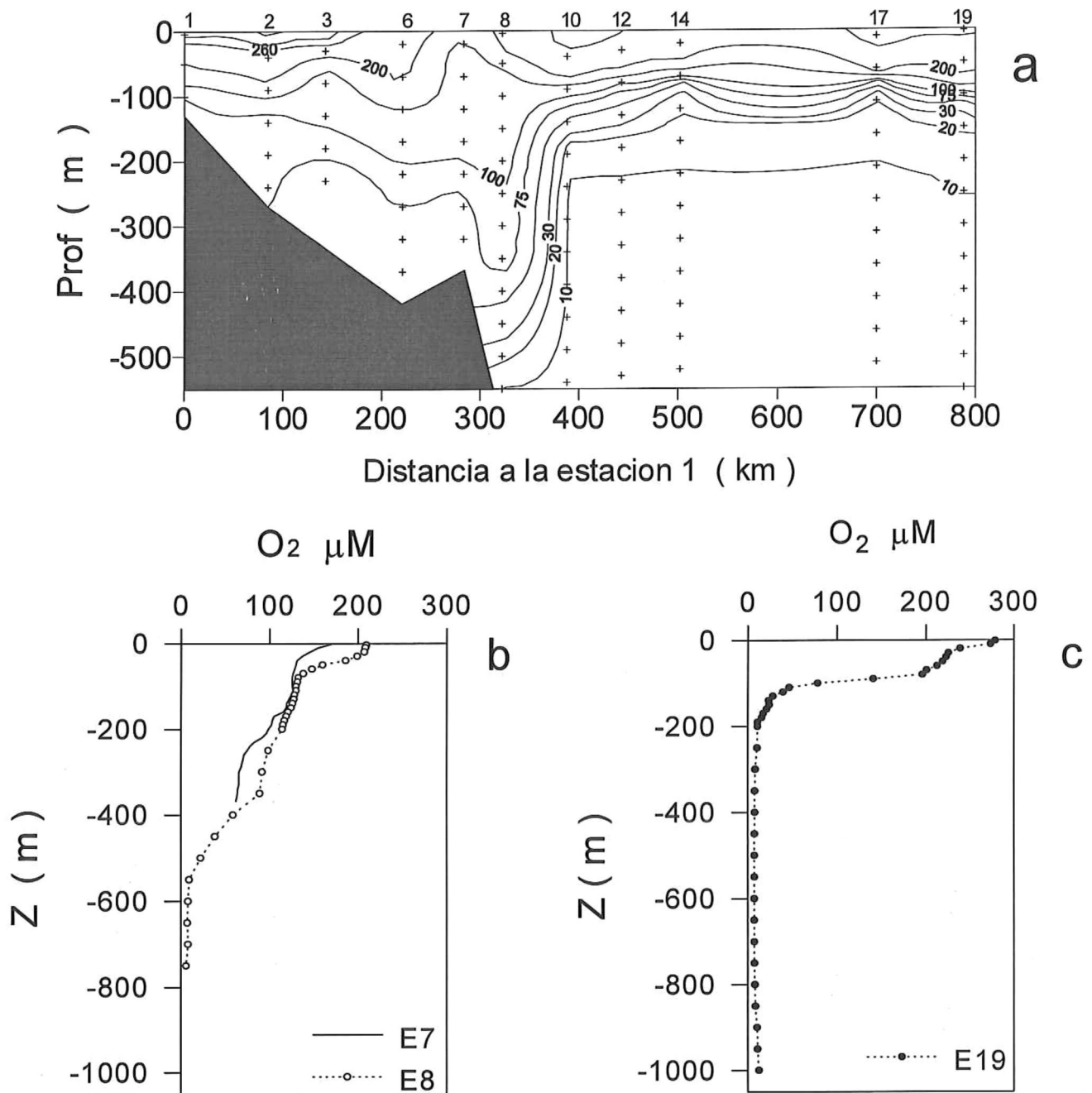


Figura 29. Distribución vertical de a) oxígeno ( $\mu\text{M}$ ) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California del invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2. b) Perfiles verticales de oxígeno en dos estaciones de la región de las islas. c) Perfil vertical de oxígeno en la estación 19.

límite superior se encontró a mayor profundidad. Por ejemplo, valores  $<10 \mu\text{M}$  se encontraron por debajo de los 250m en la E19, mientras que en las islas, los mismos niveles de oxígeno se registraron a 550m de profundidad (figuras 28a,b,c). Durante el crucero de invierno se detectaron concentraciones  $<10 \mu\text{M}$  alrededor de 200 m de profundidad desde la boca hasta el sur de las islas. En esta última región, las isolíneas de oxígeno revelan claramente la presencia del frente subsuperficial, donde confluyen el AGC, ASST y AIP, reflejando el impacto de la mezcla sobre las propiedades químicas del agua (figura 29a).

El intenso suministro de nutrientes a las aguas superficiales del golfo durante el invierno favorece la alta productividad que normalmente se presenta en esta época ( $1-4 \text{ gC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991). Al hundirse las partículas orgánicas sufren una rápida remineralización ( $>98\%$ ) como lo indican los datos de Thunell (1998), y por tanto, este proceso demanda un consumo intenso de oxígeno. En la región del golfo ocurre un proceso de ventilación continuo que evita que se presenten condiciones anóxicas. La figura 28a muestra que durante el verano, las isolíneas de oxígeno presentan una inclinación hacia las islas, sugiriendo una penetración del gas a mayores profundidades. La distribución del oxígeno bajo condiciones de invierno, sugieren una intensificación de la mezcla y una mayor penetración de agua subsuperficial hacia el interior del golfo, evidenciándose el frente en la región de las islas donde confluyen el AGC, ASST y AIP (figura 29a).

La mezcla intensa en la región de las islas transporta oxígeno hacia el fondo, funcionando como un mecanismo de ventilación de las aguas subsuperficiales. Durante el invierno, las aguas del Golfo norte presentan un claro enriquecimiento subsuperficial con oxígeno. Por ejemplo, la isolínea de  $100 \mu\text{M}$  se encontró a 100 m en el verano, mientras que en invierno se localizó alrededor de los 200m (figura 28, 29). Este enriquecimiento subsuperficial de oxígeno sugiere un hundimiento de las aguas del Golfo norte (Alvarez-Borrego y Schwarztlose, 1979; Lavín *et al.*, 1995), contribuyendo a la intensificación de la mezcla (López, 1997) y al proceso de ventilación de las aguas subsuperficiales del golfo. La elevación de la isolínea de los  $10 \mu\text{M}$  de oxígeno durante invierno, sugiere un incremento en la mezcla y posiblemente también refleje el consumo del oxígeno durante la remineralización de la materia orgánica.

#### **Distribución vertical de Mn disuelto ( $\text{Mn}_d$ )**

La distribución vertical del  $\text{Mn}_d$  a lo largo del transecto central del Golfo de California mostró un patrón similar en ambas estaciones del año (figuras 30, 31). La distribución vertical del  $\text{Mn}_d$  muestra un máximo superficial con valores de 3.2 hasta 6.9 nM en el verano y 1.8 a 5.3 nM en el invierno. Del mismo modo, con excepción de algunos picos, las concentraciones de  $\text{Mn}_d$  disminuyeron a medida que se incrementó la profundidad. Generalmente, las concentraciones menores de  $\text{Mn}_d$  se detectaron entre 50 y 100 m, coincidiendo con la presencia de la oxiclina y la base de la zona eufótica.

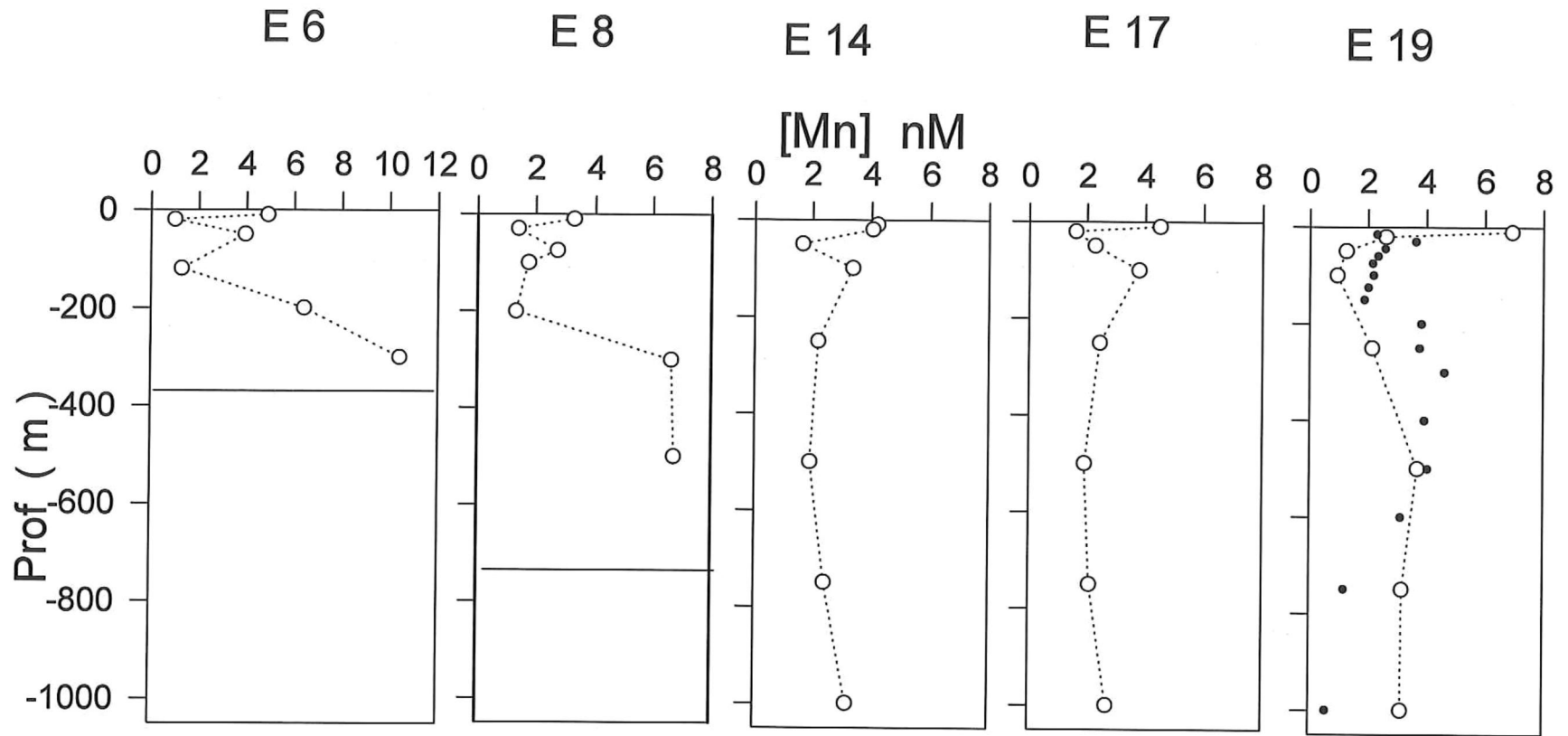


Figura 30. Perfiles verticales de Mn disuelto (nM) en el Golfo de California del verano de 1996. En la última figura se presentan los datos colectados en el núcleo del Pacífico Nororiental por Landing and Bruland (1987) en la estación VERTEX II (●), la cual se localiza a 500 km (18° N, 108° W) al sur de la boca del Golfo de California.

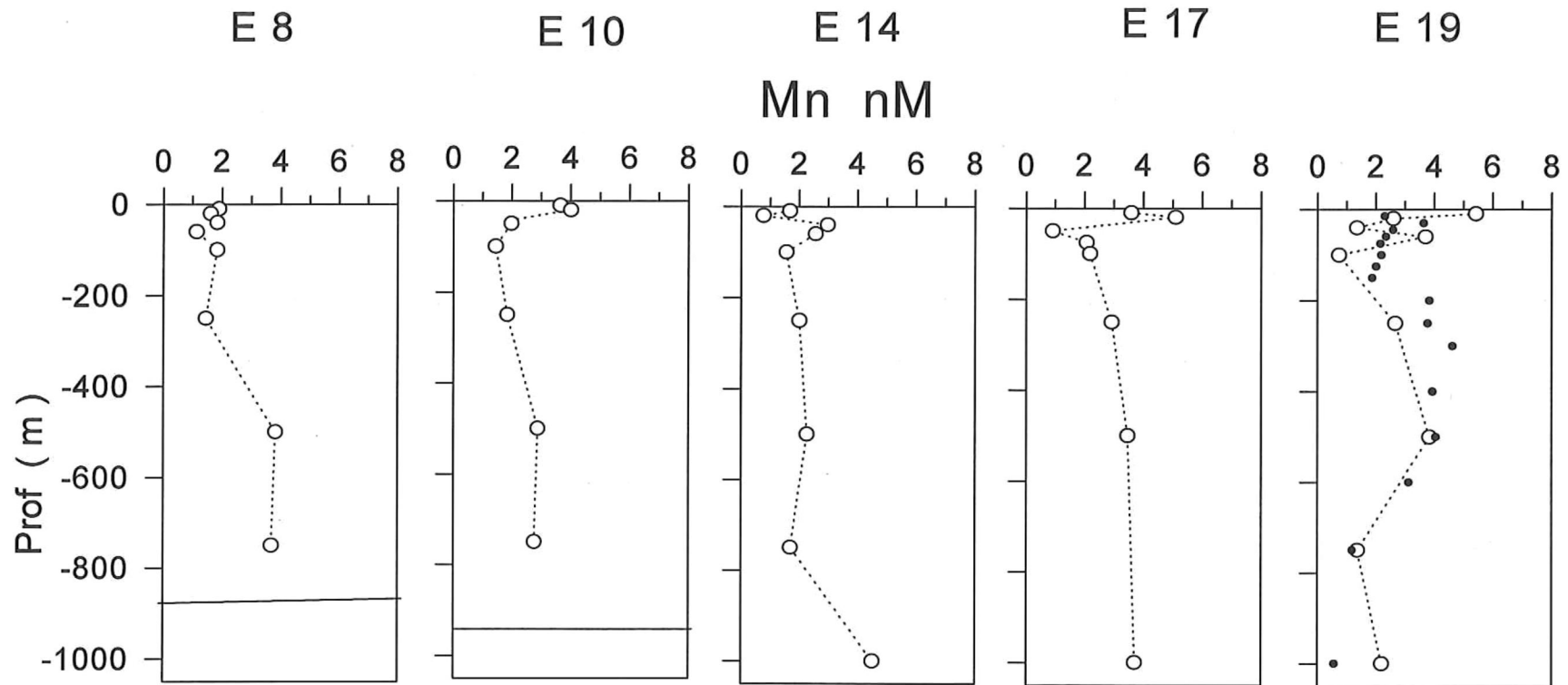


Figura 31. Perfiles verticales de Mn disuelto (nM) en el Golfo de California del invierno de 1997. En la última figura se presentan los datos colectados en el núcleo del Pacífico Nororiental por Landing and Bruland (1987) en la estación VERTEX II (●), la cual se localiza a 500 km (18° N, 108° W) al sur de la boca del Golfo de California.

En las estaciones centrales del golfo (E14, E17) no se detectó un máximo de  $Mn_d$  como se esperaba, por el contrario las concentraciones medidas fueron alrededor de 2 nM entre 250 y 750 m de profundidad. Un aumento en la concentración de  $Mn_d$  asociado a la presencia de un mínimo de oxígeno sólo se observó en la E19, en ambas estaciones del año (figura 30, 31). Durante el invierno el aumento a concentraciones  $>3$  nM en la región del mínimo de oxígeno, también se manifestó en la estación E17.

Finalmente las aguas profundas de la región de las islas presentaron un marcado enriquecimiento de  $Mn_d$  (figura 30, 31). Las estaciones 6 y 8, muestreadas durante el verano, presentaron un intervalo de concentraciones  $Mn_d$  de 6.4 a 10.4 nM. A profundidades  $>200$  m, en la estación 6 se registró un valor promedio de 8.4 nM. En la estación 8, una concentración promedio de 6.7 nM se midió a profundidades  $>300$  m (figura 30). Durante el invierno, la estación 8 mostró este enriquecimiento de las aguas profundas con una concentración de  $Mn_d$  promedio de 3.7 nM (figura 31). En ambas estaciones del año, la muestra más profunda se colectó a menos de 100 m del fondo marino, sugiriendo un aporte importante proveniente de los sedimentos.

#### **Distribución vertical del Mn particulado ( $Mn_p$ ) de invierno.**

La distribución vertical del material total en suspensión (seston) a lo largo del transecto central del Golfo de California se presenta en las figuras 32. Durante el crucero de invierno, los niveles de seston variaron de 0.19 – 4 mg/L, con los valores mas altos en la superficie de las estaciones cercanas a la boca y disminuyendo hacia el fondo. Consistentemente los valores mas

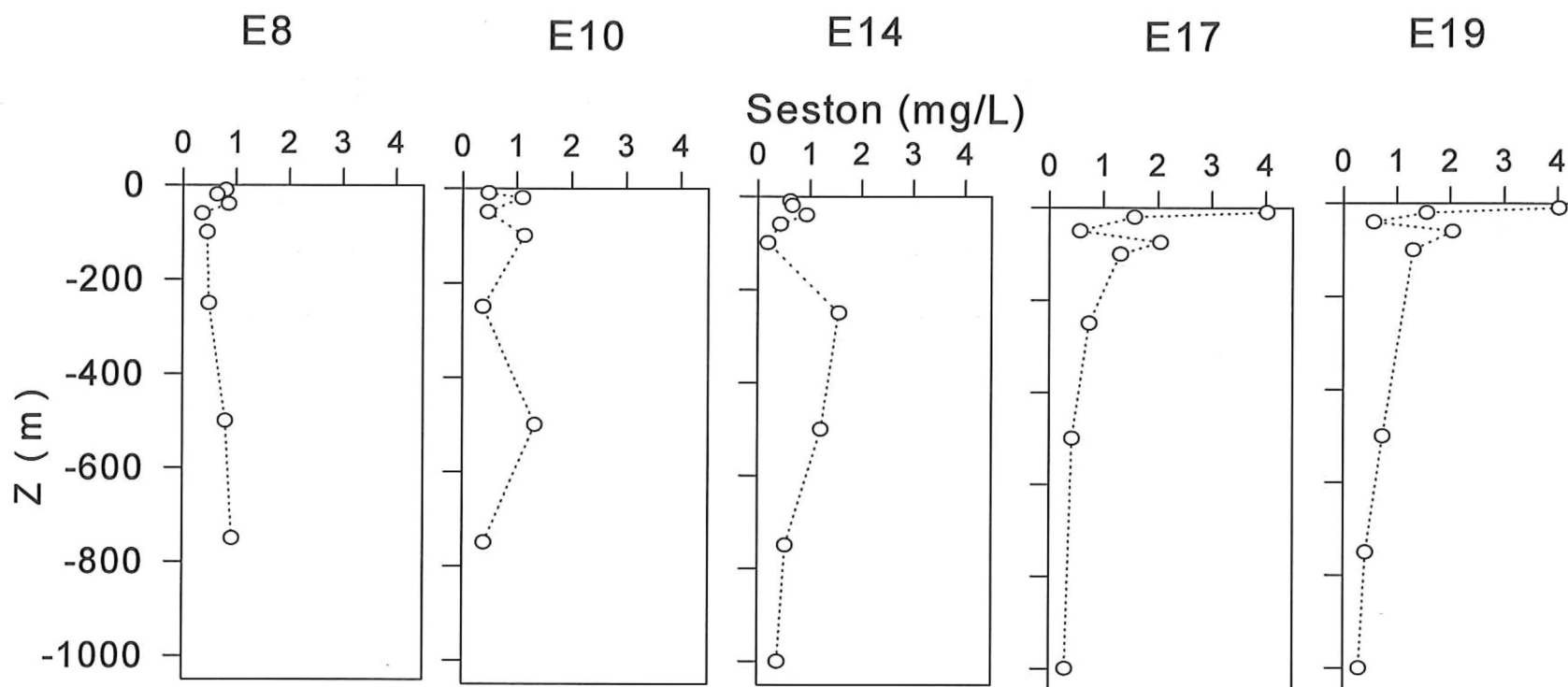


Figura 32. Perfiles verticales de seston (mg/L) en el Golfo de California del invierno de 1997.

bajos se registraron a 1000 m de profundidad. La estación 8 mostró un perfil vertical relativamente homogéneo con valores menores de 1 mg/L (figura 32).

Desafortunadamente sólo se cuenta con datos de  $Mn_p$  de invierno. La distribución vertical del  $Mn_p$  (peso/volumen) a lo largo del transecto central del Golfo de California registrada durante el invierno se presenta en la figura 33a. En general, las concentraciones menores de  $Mn_p$  se detectaron en los 60 m superficiales, coincidiendo con la zona eufótica. Los valores medidos de  $Mn_p$  en esta capa variaron entre 96 y 266 pM, con excepción de la E17 donde se registró un valor máximo de 835 pM. (figura 33). A 100 m de profundidad se presentó un pequeño incremento en la concentración de  $Mn_p$  en todas las estaciones con excepción de la E17 y la E14. Por debajo de los 100 m, las concentraciones de  $Mn_p$  tendieron a aumentar a medida que se incrementó la profundidad. En la región de las islas se presentó un claro aumento de la concentración de  $Mn_p$  (>2 nM) a profundidades mayores de 100 m, mientras que a profundidades mayores de 500 m en las estaciones E10 y E14 se registraron los valores más altos de  $Mn_p$  medidos en este estudio.

La distribución de  $Mn_p$  (peso/peso) mostró una distribución vertical con valores bajos en la superficie (0.05 – 0.3  $\mu\text{mol/g}$ ) y valores mayores de 7  $\mu\text{mol/g}$  en aguas profundas (figura 33b). En la región de las islas de manera particular, por debajo de los 100m se detectaron valores 2 a 5  $\mu\text{mol/g}$  indicando un proceso de resuspensión de sedimentos.

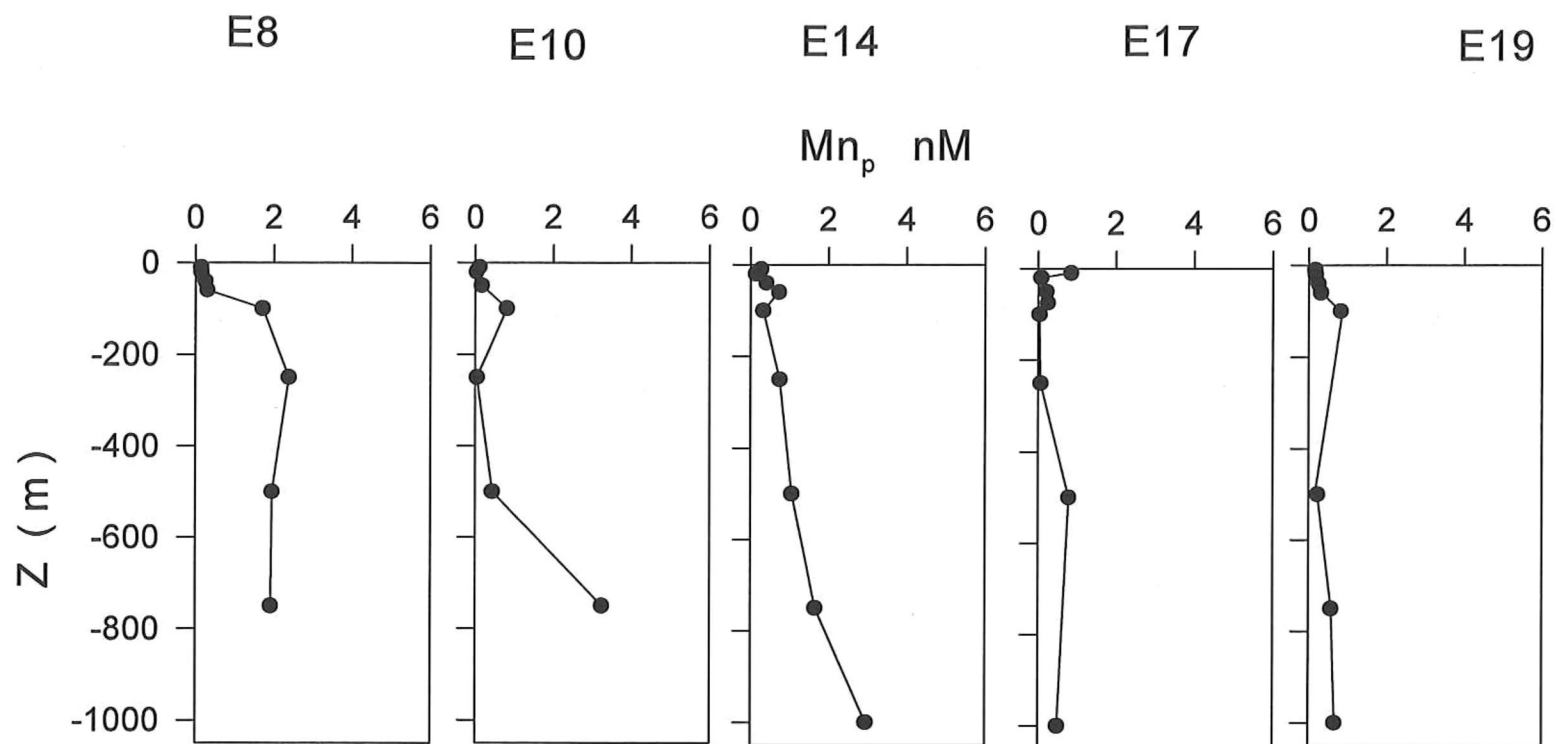


Figura 33a. Perfiles verticales de Mn particulado (●) en el Golfo de California del invierno de 1997. La estación 8 se localiza en la región de las islas y la E19 en la boca del Golfo.

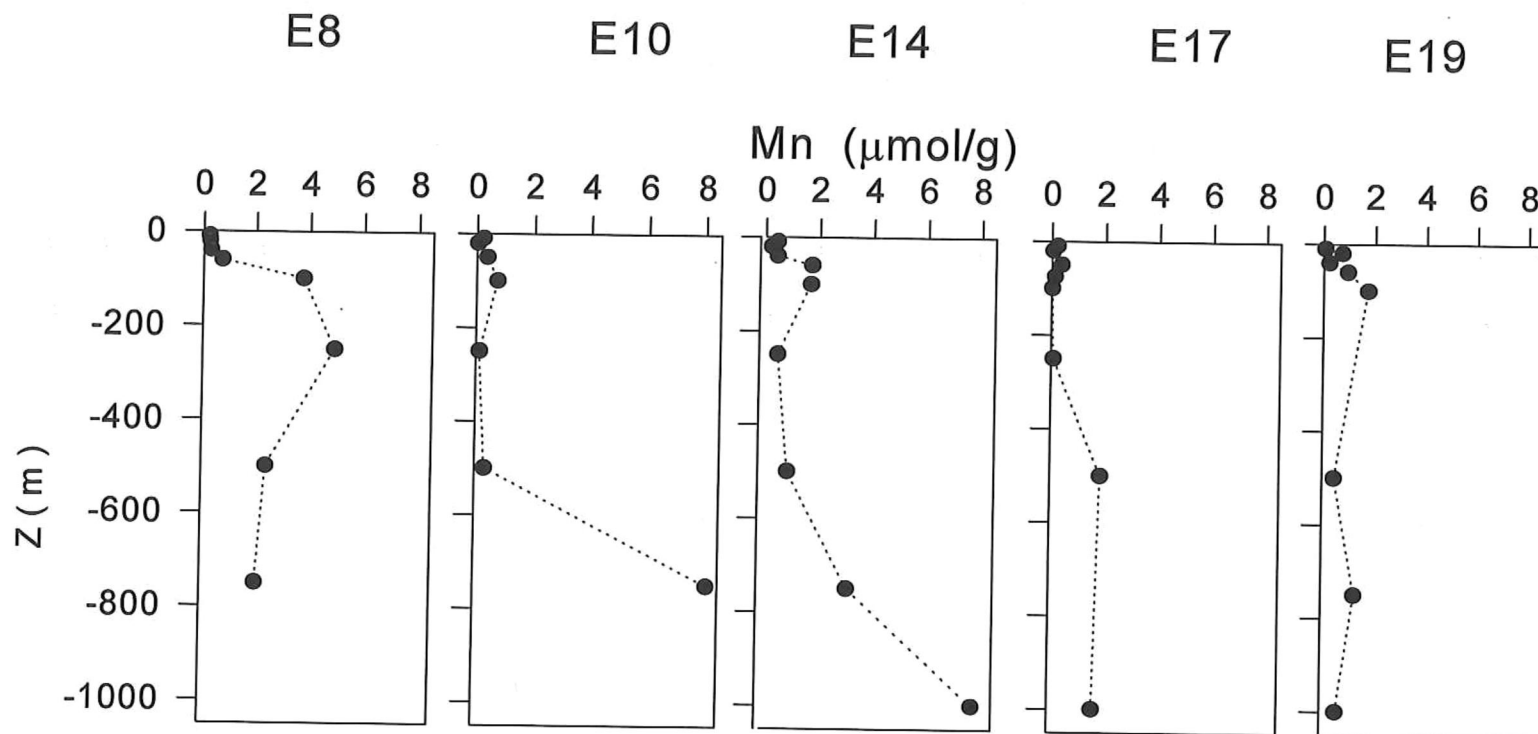


Figura 33b. Perfiles verticales de Mn particulado (●) en el Golfo de California del invierno de 1997. Las unidades están en  $\mu\text{mol/g}$ . La estación 8 se localiza en la región de las islas.

### **Contenido de metales en las trampas.**

El contenido promedio de Mn y Al en el material particulado colectado en las trampas de sedimentos bajo condiciones de verano e invierno se presenta en la tabla VII. No hubo diferencias en el contenido de Mn y Al entre las muestras de las islas y las de la boca en cada estación del año. Sin embargo, se presentó una marcada diferencia en la concentración de Mn y Al entre verano e invierno. Las muestras de verano mostraron claramente un mayor contenido de Mn. Del mismo modo, en la tabla VII se presenta el factor de enriquecimiento de las muestras de las trampas de sedimento de ambos cruceros. A diferencia de los aerosoles, las muestras de las trampas se encontraron enriquecidas con Mn. En la región de las islas, el FE medido fue >6.0 en ambas estaciones del año. En cambio, en la estación de la boca el FE varió de 5.1 en el verano a 2.8 en invierno.

## 7. Discusión

Los perfiles de  $Mn_d$  predicho por el modelo de mezcla y el  $Mn_d$  medido para el período de verano en el GC se presentan en la figura 34. Esta figura ilustra que, a diferencia del Cd, la mezcla de las masas de agua durante este período no es suficiente para explicar la distribución vertical de  $Mn_d$ . Por ejemplo, el modelo no explica la alta concentración superficial indicando que existe un exceso. Este resultado, en parte tiene sentido, ya que las concentraciones superficiales altas de  $Mn_d$  no pueden producirse por efecto de la mezcla vertical o de las surgencias, dado que las concentraciones de  $Mn_d$  de las aguas por debajo de la superficie, presentan niveles de Mn menores que en la capa superficial. Tampoco predice los valores bajos medidos por debajo de los 20 m que sugieren un proceso de remoción, ni el enriquecimiento en las aguas profundas de la región de las islas, el cual indica un aporte proveniente de los sedimentos. Sin embargo, el modelo sí reproduce los valores a 250 m del ASSt desde la boca hasta cerca de las islas. Del mismo modo, el contenido de Mn de cada una de las masas de agua detectadas en cada uno de los cruceros y su relación con la salinidad mostraron gran dispersión indicando la influencia de factores adicionales a los procesos físicos (figura 35a,b). En particular, durante el invierno, el contenido de  $Mn_d$  entre ASST y el AIP presentó una relación relativamente lineal lo que sugiere que el efecto de los procesos físicos fué mayor durante este período (figura 35b). Así, el análisis usando el modelo de mezcla y la relación  $Mn_d$ -salinidad, resulta bastante ilustrativo ya que indica que otros procesos – además de los físicos - deben

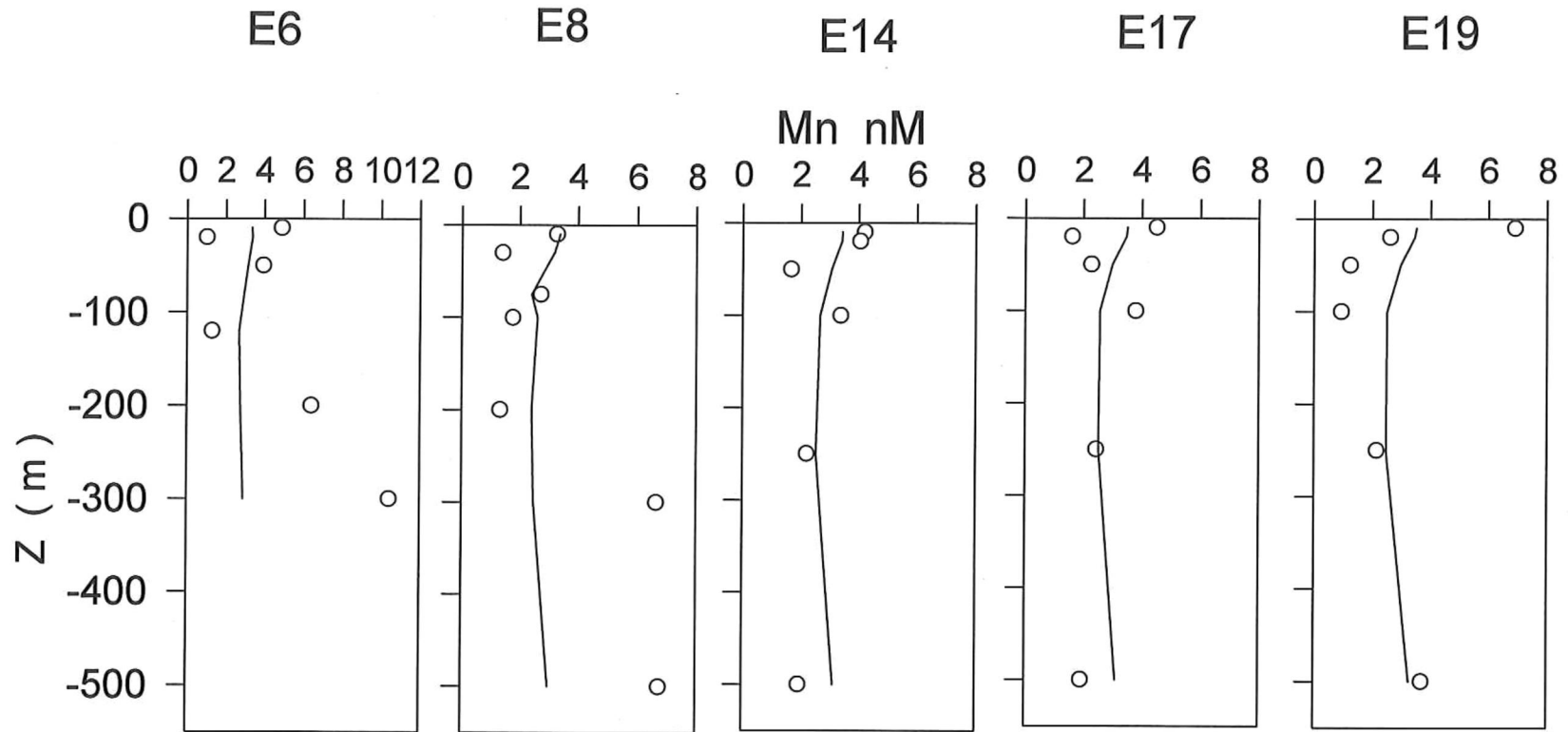


Figura 34. Distribución vertical de la concentración de Mn medido ( O ) y Mn predicho ( — ) con el modelo de mezcla para las condiciones del verano. El contenido de Mn de cada masa de agua fuente se presenta en la tabla V. La figura muestra la salida del modelo a lo largo de un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2.

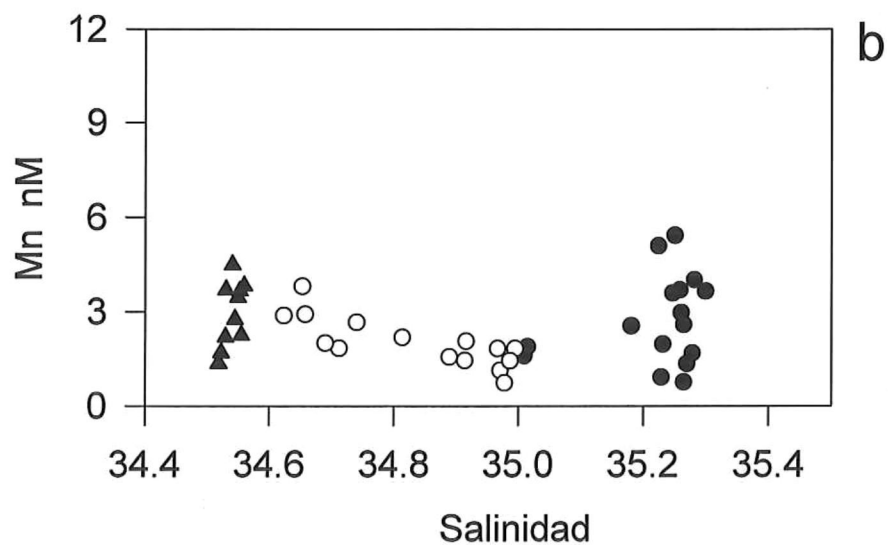
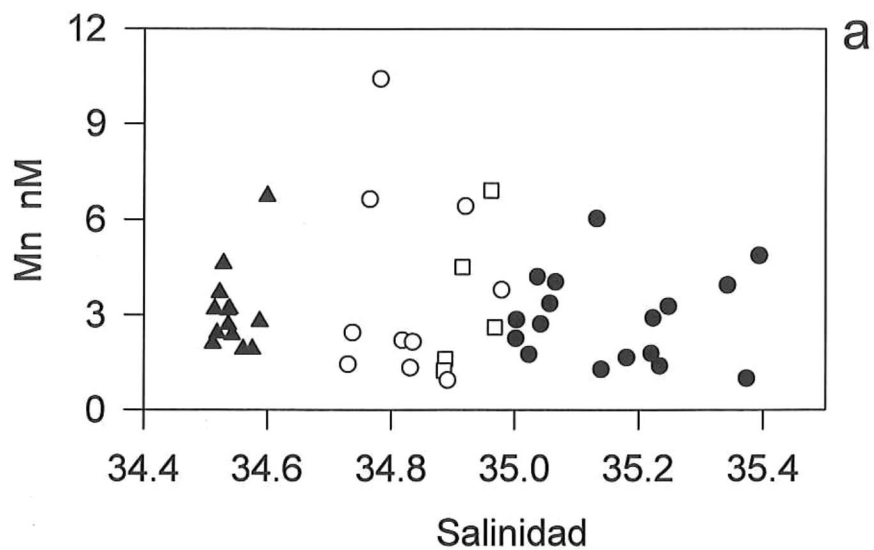


Figura 35. Concentración de Mn disuelto (nM) como función de la salinidad en el Golfo de California. a) verano; b) invierno. (●) AGC; (□) ASE; (○) ASST; (▲) AIP.

controlar la distribución del  $Mn_d$  en el Golfo de California. En general, la distribución del Mn en el océano está influenciado por procesos de introducción a través de la atmósfera, aporte desde los sedimentos por difusión o hidrotermalismo, remineralización de la materia orgánica y remoción por su incorporación a la fase sólida a través de la formación de óxidos y/o incorporación en material biogénico y sobreimpuesto a ellos, el efecto de los procesos físicos de mezcla y advección.

### **El máximo superficial.**

La mayoría de los perfiles del Mn reportados en este estudio, mostraron un máximo superficial localizado en los primeros 50 m de profundidad (figuras 30, 31). Estos valores de  $Mn_d$  superficiales se encuentran dentro del intervalo de concentraciones reportado por varios autores para el océano Pacífico y el sistema de surgencias de la costa de California (Klinkhammer y Bender, 1980, Landing y Bruland, 1980; 1987; Bruland *et al.*, 1994; Johnson *et al.*, 1996). En particular, se comparan favorablemente con los reportados para el sistema de surgencias de la costa de California (Landing y Bruland, 1980), quienes registraron valores entre 2 y 15 nM de Mn en la costa de California y el Pacífico Nororiental (Landing y Bruland, 1987; Martin y Knauer, 1984).

Las distribuciones superficiales del  $Mn_d$  en el Pacífico (figura 26) y en el Atlántico presentan típicamente un máximo superficial (Landing y Bruland, 1980; Johnson *et al.* 1996; Statham *et al.*, 1998). En mares marginales como el Mar Mediterráneo también se han reportado máximos superficiales de  $Mn_d$  similares (Morley *et al.*, 1997). Este es un fenómeno que se manifiesta

ampliamente, y para explicar la ocurrencia de este máximo se ha recurrido al efecto de fuentes externas como son los aportes fluviales, flujos bálticos hidrotermales y eólicos ( Bruland, 1983; Guieu *et al.*, 1994) y procesos internos como la fotoreducción (Sunda y Huntsman, 1983; 1988). Entre estas posibilidades, en el Golfo de California se pueden descartar los aportes fluviales debido al represamiento de la mayoría de los ríos en la porción continental (Baumgartner *et al.*, 1991). Los perfiles se midieron en el centro del golfo donde el fondo oceánico se encuentra relativamente alejado de la superficie, más de 400 m en la mayoría de los casos, por lo que los flujos provenientes del sedimentos se pueden descontar como causantes de los altos niveles de Mn en los primeros metros. Así, el enriquecimiento superficial de Mn en el GC puede ser el resultado de una combinación de aporte eólico y de un proceso de fotoreducción.

Una de las primeras investigaciones que descubrieron el máximo superficial de Mn en el Pacífico Nororiental la realizaron Klinkhammer y Bender (1980). Ellos encontraron una fuerte asociación entre el  $^{210}\text{Pb}$  y la concentración superficial de  $\text{Mn}_d$  por lo que sugirieron que los niveles altos se debían a la desadsorción del Mn de las partículas atmosféricas. En la actualidad se sabe que la ruta eólica provee el Mn en forma particulada a la superficie marina (Chester *et al.*, 1999). También, a pesar de que los cálculos termodinámicos basados en el par  $\text{MnO}_2(\text{s})$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en agua de mar oxigenada, sugieren que la concentración en equilibrio de  $\text{Mn}_d$  debe ser menor de un nM (Bruland *et al.*, (1991), se ha encontrado que el nivel de saturación de  $\text{Mn}_d$  en

agua de mar es de aproximadamente 60 nM a partir de experimentos de disolución de partículas atmosféricas de origen mineral y de aerosoles marinos (Guieu *et al.*, 1997). Además, la cinética de disolución del Mn<sub>p</sub> en agua de mar es muy rápida, alrededor del 30% del Mn de los aerosoles marinos y minerales se disuelve después de 10 minutos de exposición en agua de mar (Guieu *et al.*, 1997). Estas características de disolución del Mn presente en los aerosoles, se combina con la cinética de oxidación de Mn(II) a Mn(IV) la cual ocurre lentamente (Burton y Statham, 1990; von Langen *et al.*, 1997). De este modo, altas concentraciones de Mn(II) pueden observarse en aguas adyacentes a zonas de aporte o descarga de Mn(II) y esa señal puede persistir en escalas grandes de tiempo y espacio.

#### **a)Flujo eólico al GC.**

Recientemente Thunell (1998) mostró la importancia de los flujos de origen continental al GC. Este autor estudió los aportes totales al sedimento en la región central del golfo y reportó que estaban compuestos principalmente de ópalo silíceo y de material litogénico (75% del total). Los flujos totales tienden a estar dominados por material terrígeno durante el verano y el otoño temprano ( $125 \pm 110 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; n=153), mientras que el material biogénico del otoño tardío a la primavera. Así, la formación de los sedimentos laminados se produce por la depositación de la lámina clara (ópalo biogénico principalmente) durante el período de otoño-primavera y la lámina oscura (material terrígeno) durante el verano. La investigación de Thunell (1998) resalta la importancia de los flujos de origen continental, ya que demostró que el cambio estacional en la

dominancia de un tipo de sedimento combinada con condiciones de niveles de oxígeno bajas y la ausencia de bioturbación son los procesos que generan los sedimentos laminados del golfo.

Anteriormente para explicar el origen de los sedimentos laminados, Baumgartner *et al.* (1991) sugirieron que gran parte del aporte terrígeno al golfo se debía al aporte eólico asociado a las tormentas en el Desierto de Sonora. En este trabajo, los flujos atmosféricos de partículas totales medidos en la estación de Bahía Kino, variaron de 12.4 a 143 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> con un valor promedio de 53.1 ± 36.3 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (n=11). Los valores mayores de 65 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> se presentaron durante los meses de verano - otoño con excepción del muestreo de octubre de 1997. En contraste, las tasas de depositación menores 52 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> se registraron durante los meses de invierno-primavera, mostrando una tendencia a decrementarse a partir de noviembre hasta principios de junio (figura 27b).

La variación temporal que presentaron los flujos atmosféricos totales reportados en este estudio es muy similar a la variación de los flujos a los sedimentos al golfo (Thunell, 1998). Sin embargo se encuentran por debajo del promedio de los flujos litogénicos a los sedimentos reportado por Thunell (1998). Estos datos indican que al menos parcialmente (43%) los aportes eólicos contribuyen al flujo de material terrígeno como ha sido sugerido por Baumgartner *et al.* (1991). También apoyan la interpretación de Thunell (1998) quien encontró una asociación entre los flujos litogénicos y la precipitación por

lo que sugirió que otra parte del flujo de material terrígeno a los sedimentos se debe a aporte por escurrimientos durante la temporada de lluvia.

Durante el año de medición de la depositación atmosférica en Bahía Kino, la composición de Mn en los aerosoles mostró cambios relativamente pequeños que indican una posible variación de la composición mineralógica (figura 27a). Sin embargo, el factor de enriquecimiento sugiere que la corteza continental es la fuente predominante de aerosoles en esta zona costera (tabla VII). Tres muestras de aerosoles colectadas en el mismo período en Puerto Peñasco, Sonora, mostraron una concentración de Mn promedio similar.

El flujo de Mn asociado a los aerosoles varió de  $0.05 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  en la primavera hasta  $0.83 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  durante la época de lluvias en el verano (figura 27b). La variación del flujo de Mn fue parecida a la variación mostrada por el flujo total de aerosoles, es decir, a mayores tasas de depositación mayor flujo de Mn. De este modo, la depositación atmosférica de Mn promedio fue de  $0.24 \pm 0.12 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Estas tasas de depositación atmosférica se encuentran dentro del intervalo de los flujos reportados en otros lugares del mundo. Por ejemplo, Chester *et al.* (1999) reportaron las tasas de depositación seca de Mn  $0.06 - 0.20 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  en muestras colectadas en la costa del Mar Mediterráneo. Guieu *et al.* (1994) estudiando la contribución en el aporte atmosférico de los pulsos de polvo del desierto del Sahara que ingresan al Mar de los Sargazos, registraron tasas de depositación seca de Mn de  $0.51 - 1.11 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Así, aunque esta por resolverse aún la magnitud, la frecuencia y la

variación espacial de los aportes atmosféricos en este mar marginal, las observaciones de los flujos atmosféricos medidos en la estación costera de Bahía Kino y la circulación atmosférica sugieren que los aportes eólicos pueden influenciar fuertemente el contenido de Mn en la capa superficial del Golfo de California.

Los metales presentes en los aerosoles alcanzan la superficie marina por depositación seca y por depositación húmeda en la que los metales arriban al océano ya disueltos total o parcialmente en el agua de lluvia (Chester, 1990, Guieu *et al.*, 1997). En general, la solubilización del Mn en los aerosoles de origen mineral reportada en la literatura varía de 25 - 50% (Hodge *et al.*, 1978; Statham y Chester, 1988; Guieu *et al.*, 1994). Chester *et al.* (1993) y Guieu *et al.* (1994) reportaron que el Mn en los aerosoles de origen terrígeno se solubiliza el 34% y 30%, respectivamente. Hodge *et al.* (1978) reportó una solubilización de 45 - 47% para aerosoles de la región Pacífica de la Península de Baja California.

Así, considerando un intervalo de solubilización del Mn de aerosoles minerales del 25% a 50% (Hodge *et al.*, 1978; Statham y Chester, 1988), en conjunto con el flujo atmosférico de Mn promedio medido en la estación de Bahía Kino ( $235 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) se puede estimar un flujo de Mn al Golfo de California de aproximadamente  $60 - 120 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Esta estimación parece razonable cuando se comparan con el flujo atmosférico de otras regiones (tabla VIII). Por ejemplo, basados en sus experimentos de solubilización, Guieu *et al.* (1994) calcularon un flujo atmosférico de Mn de aerosoles provenientes

del Sahara hacía el Mar de los Sargazos de  $160 - 330 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Del mismo modo, Bruland *et al.* (1994) calcularon un flujo atmosférico de Mn al Giro Central del Pacífico de  $24.6 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

Estos datos permiten estimar el tiempo de residencia ( $\tau$ ) del Mn en la capa superficial del Golfo de California suponiendo que el aporte eólico es la única fuente. El intervalo de la concentración integrada de Mn en los primeros 100 m del Golfo de California fue de  $225 - 293 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$  y el flujo atmosférico estimado de  $60 - 120 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (tabla VIII). Por lo tanto, el tiempo de residencia del Mn en la capa superficial del Golfo de California se calcula de 5 - 13 años.

Estas estimaciones del tiempo de residencia del Mn son comparables con las reportadas en el Pacífico adyacente, la cuales varían entre 5 y 25 años (Tabla VIII; Klinkhammer y Bender, 1980; Landing y Bruland, 1987; Bruland *et al.*, 1994). Sin embargo, son mucho menores que las del Giro Central del Pacífico (tabla VIII), lo cual indica que a pesar de encontrar niveles de Mn mayores en la capa superficial del golfo, producto de los aportes externos, las tasas de remoción son de suficiente magnitud para balancearlos produciendo tiempos de residencia más bajos. Estos resultados sugieren que el Mn en el Golfo de California se comporta como un elemento sumamente reactivo y se remueve de la columna de agua relativamente rápido.

Tabla VIII. Concentración integrada de Mn, flujo atmosférico de Mn, flujo de Mn asociado a las partículas y tiempo de residencia ( $\tau$ ) del Mn en la capa superficial del Golfo de California. La integración se realizó en los primeros 100 m de cada estación muestreada. El promedio de verano es el resultado de 6 perfiles (figura 16) y el de invierno de 5 (figura 17).  $\tau_1$  es el tiempo de residencia calculado utilizando el flujo atmosférico y  $\tau_2$  es el tiempo de residencia calculado a partir del flujo de partículas. El flujo de Mn asociado a las partículas se calculó usando la concentración de Mn medida en las trampas (tabla VII) y un flujo de partículas promedio de  $0.125 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  estimado a partir de trampas de sedimentos en el Golfo de California (Thunell, 1998; Smoak *et al.*, 1999).

	[Mn] <sup>integrada</sup> $\mu\text{mol m}^{-2}$	Flujo atmosférico $\text{nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	$\tau_1$ años	Flujo de partículas $\text{nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	$\tau_2$ años
Verano	$225.8 \pm 49.3$	60 - 120	5 - 10	211 - 343	3
Invierno	$293.4 \pm 64.3$	60 - 120	6 - 13	211 - 343	2.3
Mar Mediterráneo		140 - 600 $\phi$			
Pacífico = Norte	27 - 109.6	15	5 - 20		
Pacífico * Nororiental	247			62	11
Giro Central del Pacífico **	153 (113)	24.6		5.6	74 (55)
Mar de los Sargasos		160 - 330 $\dagger$			
Atlántico Nororiental		284 <sup>&amp;</sup>		180 - 330 $\ddagger$ 290 $\pm$ 123 <sup>£</sup>	

= Klinkhammer y Bender (1980)

<sup>&</sup>Chester y Murphy (1990)

<sup>£</sup>Kremling y Streu (1993)

\*\* Bruland *et al.* (1994)

$\dagger$ Guieu *et al.* (1994)

$\phi$ Guieu *et al.* (1997)

$\ddagger$  Kuss y Kremling (1999)

\*Landing y Bruland (1987) calcularon  $\tau_2$  considerando una capa superficial de 135 m. El número entre paréntesis es el valor corregido considerando una columna de 100m.

## b) Fotoreducción

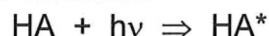
Es posible que la fotoreducción de los óxidos de Mn sea un factor que contribuya a la configuración del máximo superficial de  $Mn_d$  en el Golfo de California. El mecanismo de fotoreducción implica la formación de peróxido de hidrógeno (Spokes y Liss, 1995), cuya producción la favorecen los niveles de irradiancia altos y el contenido elevado de materia orgánica (Sunda *et al.*, 1983). Las principales fuentes de peróxido en agua de mar son la depositación húmeda y seca y la producción fotoquímica (Sarhou *et al.*, 2000; ver recuadro). La fotoproducción de peróxido en la superficie marina depende de varios factores, como la productividad de la zona, concentraciones del material fotoreactivo, la luz incidente y la eficiencia de su penetración en la capa superficial (Sikorsky y Zika, 1993). Finalmente, la producción de peróxido se combina con una cinética de oxidación del  $Mn^{+2}$  lenta (von Langen *et al.*, 1997) y la fotoinhibición de las bacterias que catalizan oxidación de Mn(II) durante el día (Sunda y Huntsman, 1990).

Así, la fotoreducción permite que en la superficie se mantengan elevadas concentraciones de  $Mn_d$  (Sunda *et al.*, 1983; Sunda y Huntsman, 1988; Waite y Szymczak, 1993) y conduce a que se produzcan concentraciones reducidas de  $Mn_p$  en la superficie (Bruland *et al.*, 1994). La figura 36 muestra la distribución vertical del  $Mn_p$  y  $Mn_d$  del crucero de invierno. El  $Mn_p$  mostró una distribución vertical típica, con valores bajos en la superficie y un aumento hacía el fondo. Las concentraciones de  $Mn_p$  menores de 0.25 nM se detectaron entre los 50 y 100 m superficiales, coincidiendo con el máximo

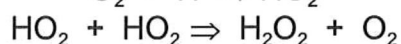
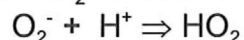
superficial de  $Mn_d$  ( $>3$  nM). En esta capa superficial, el  $Mn_p$  fué menos del 9% del contenido de Mn total ( $Mn_d + Mn_p$ ) a lo largo de todo el golfo. Bruland *et al.* (1994) reportó que el 99% del Mn medido en el Giro Central se encontró en la fase disuelta, el restante 1% era  $Mn_p$ . El incremento de  $Mn_p$  por debajo de la zona eufótica lo atribuyó a la remoción hacia la fase particulada en ausencia de fotoreducción.

#### El proceso de fotoreducción en el agua de mar.

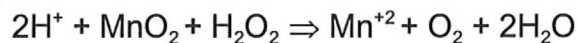
Entre los metales traza, posiblemente el Mn sea el elemento más influenciado por procesos fotoquímicos en el medio ambiente marino (Waite y Szymczak, 1993). Un mecanismo de fotoreducción de los óxidos de Mn propuesto es el siguiente (Spokes y Liss, 1995): una molécula orgánica cromofórica (HA) absorbe un fotón de luz y se genera una molécula orgánica en estado excitado:



Esta molécula excitada reacciona con el oxígeno disuelto para formar un catión radical y un anión superóxido. La formación de peróxido de hidrógeno ocurre por la desproporción del superóxido.



Finalmente, la producción de Mn(II) ocurre cuando el peróxido reduce a los óxidos de Mn(IV).



Una versión mas detallada se puede consultar en la página en Internet del Profesor Frank Millero de Florida State University. (<http://mscserver.cox.miami.edu/MSC215/MSC215.HTM>)

La alta productividad del golfo sugiere niveles altos de material orgánico disuelto. Dado que la región es desértica, un alto porcentaje del tiempo el cielo se encuentra despejado y niveles de irradiancia de  $300 \text{ Wm}^{-2}$  se registran normalmente en el golfo en ambas estaciones del año. En este trabajo se

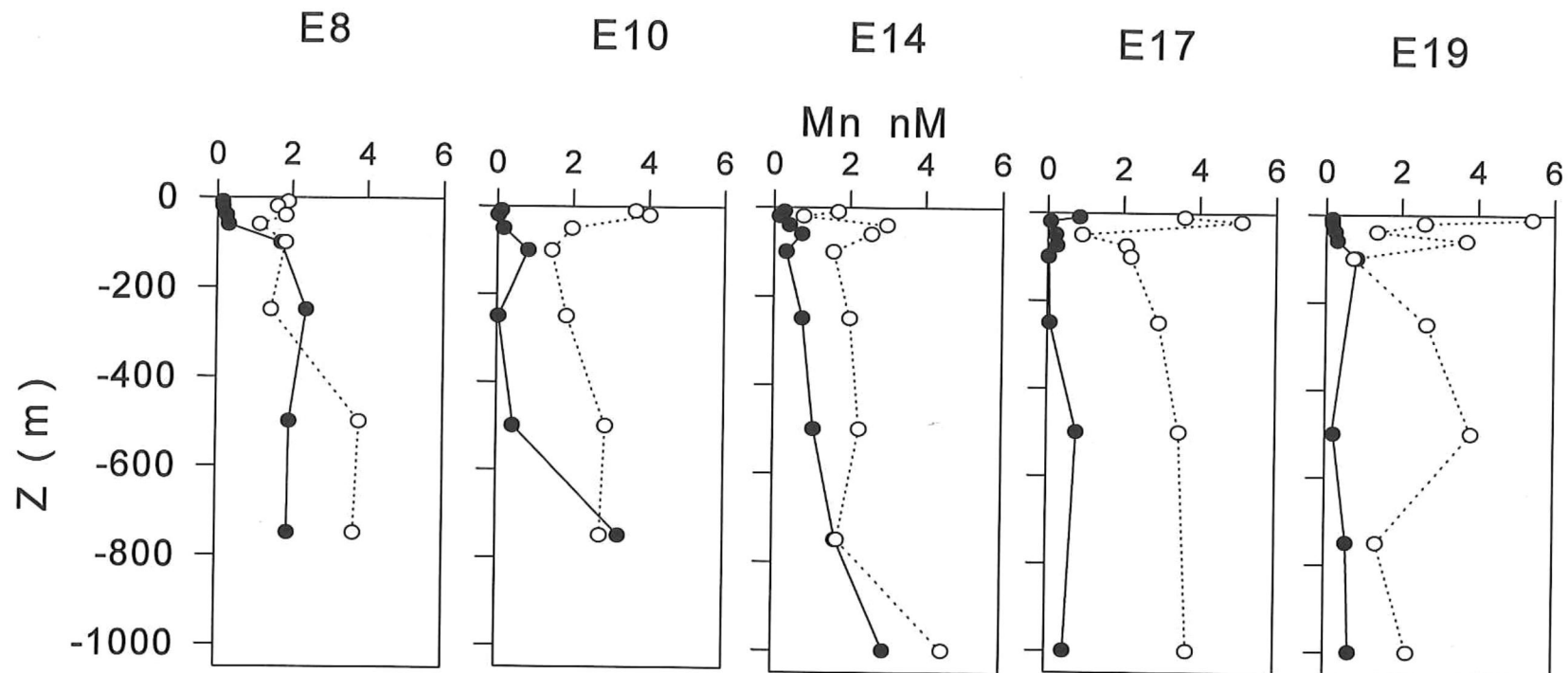


Figura 36. Perfiles verticales de Mn disuelto (○) y Mn particulado (●) en el Golfo de California del invierno de 1997. La estación 8 se localiza en la región de las islas y la E19 en la boca del Golfo.

encontró que las bajas concentraciones superficiales de  $Mn_p$  coincidieron con el máximo superficial de  $Mn_d$ . Estas condiciones sugieren que la fotoreducción de los óxidos de Mn probablemente contribuya a mantener el máximo superficial de  $Mn_d$  en el Golfo de California. En el futuro se requiere de un diseño experimental más cuidadoso que incluya mediciones más detalladas y que permitan evidenciar estos procesos en la región del Golfo de California.

#### **El máximo subsuperficial.**

El máximo subsuperficial de  $Mn_d$  ( $>3$  nM) asociado al mínimo de oxígeno sólo se observó en la estación más "oceánica" de la red de muestreo (E19, figuras 30, 31) en ambos períodos de muestreo. El perfil de  $Mn_d$  medido en la E19 se compara favorablemente con la distribución vertical de  $Mn_d$  reportada por Landing y Bruland (1987) en una estación localizada a 500 km al sur de la entrada del Golfo (VERTEX II). En esta región del Pacífico Nororiental, el mínimo de oxígeno/máximo de Mn se localiza entre los límites superior de ASST y la parte superior del AIP (Rue *et al.*, 1997). Estas masas de agua penetran al Golfo de California producto de la circulación en la región (Torres-Orozco, 1993; Badán-Dangón, 1998).

En invierno, el máximo subsuperficial  $Mn_d$  se introdujo un poco más al norte, formando una lengüeta con valores de  $Mn_d >3$  nM y alcanzando la E17 (figura 37b). Del mismo modo, la distribución vertical del oxígeno de invierno indica una mayor penetración del agua con niveles de oxígeno reducido ( $<10$   $\mu$ M) al interior del golfo (figura 29a), consistente con la distribución de las

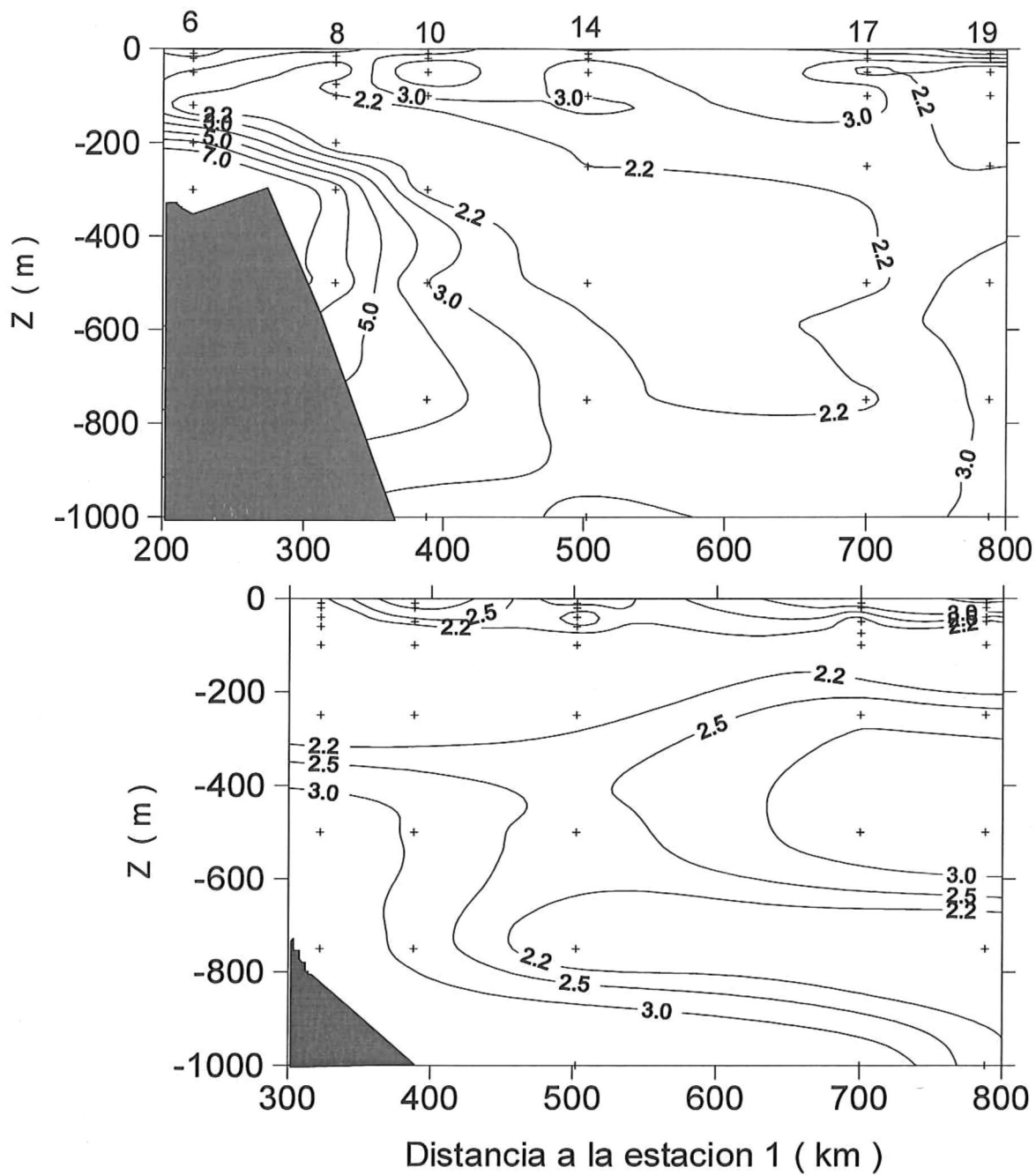


Figura 37. Distribución vertical de Mn (nM) en un transecto paralelo al eje principal del Golfo de California de a) verano de 1996 y b) invierno de 1997. Los números en la parte superior representan las estaciones de la figura 2.

fracciones de masa de agua (figura 11). Estos resultados sugieren que la advección horizontal hacia el Golfo de California de las aguas subsuperficiales provenientes del Pacífico Nororiental es importante. Martin y Knauer (1985) y Landing y Bruland (1987) atribuyen gran parte del máximo de  $Mn_d$  en el Pacífico Central a la mezcla horizontal. Bruland *et al.* (1994) encontraron evidencias de este aporte en el Giro Central del Pacífico. El  $Mn_d$  se remueve rápidamente hacia la fase particulada ( $270 \text{ nmol m}^{-3} \text{ año}^{-1}$ ) en el máximo de Mn del Giro central del Pacífico (500 –1100 m). El agua debe transportarse a una velocidad de  $6 - 9 \text{ cm s}^{-1}$  hacia el mínimo de oxígeno para soportar la remoción del  $Mn_d$  (Martin y Knauer, 1985). En el Mar de Arabia Saager (1988) reportó que la distribución del  $Mn_d$  en el mínimo de oxígeno está controlada por procesos de advección de la masa de Agua del Mar Rojo, la cual intersecta los sedimentos anóxicos de la región. Estos regímenes subóxicos pueden actuar como fuentes de  $Mn_d$ , dado que se resolubiliza  $Mn_p$  formando una capa con concentraciones elevadas de  $Mn_d$ . Este  $Mn_d$  se puede movilizar hacia las regiones del océano con niveles de oxígeno más altos por la mezcla a lo largo de las isopícnas y posteriormente ser removido de la columna de agua por el proceso de oxidación hacia la fase particulada (Rue *et al.*, 1997).

La presencia de un máximo subsuperficial en la entrada del golfo, muy parecido al reportado para el Pacífico Nororiental, sugiere además, que procesos similares deben influenciar la distribución del Mn en el golfo. Aunque en la actualidad se desconoce cual es el mecanismo responsable que genera el máximo subsuperficial, se han propuesto tres posibles mecanismos: a) en

los sedimentos del margen continental que intersectan el mínimo de oxígeno ocurre la reducción de los óxidos de Mn(IV) a Mn(II) y posteriormente este se transporta al interior del océano. b) la reducción de Mn(IV) dentro del mínimo de oxígeno, al estar ocurriendo el equilibrio de la fase mineral con el agua de mar bajo condiciones de oxígeno y pH bajos. c) la liberación del Mn(II) al remineralizarse la materia orgánica. Estos mecanismos requieren de un suministro de Mn, el cual puede provenir de los óxidos de Mn y/o de fuentes de origen biogénico como son los carbonatos y la materia orgánica. Durante el hundimiento de estas partículas, el Mn puede liberarse durante la reducción de los óxidos, la disolución de los carbonatos y la regeneración de la materia orgánica, respectivamente (Johnson *et al.*, 1992)

Klinkhammer y Bender (1980) y Martin y Knauer (1982) sugirieron que el máximo de Mn asociado al mínimo de oxígeno en el Pacífico se originó por la reducción de los óxidos de Mn en los sedimentos y subsecuente advección hacia el agua adyacente. Johnson *et al.* (1992) midieron los flujos difusivos de Mn en el margen continental del Pacífico Oriental y reportaron un flujo béntico promedio de  $5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  con los flujos más bajos registrados en la zona del mínimo de oxígeno. Ellos concluyeron que los flujos difusivos provenientes de los sedimentos no son responsables del máximo Mn disuelto en el mínimo de oxígeno del Pacífico, por lo tanto los procesos actuando en el interior del océano son los causantes de los máximos.

Los procesos redox en la columna de agua parecen jugar un papel muy importante. Klinkhammer y Bender (1980) han mostrado que la reducción in situ de los hidróxidos de Fe y Mn es intensa donde prevalecen condiciones subóxicas y existen indicios de reducción de los nitratos. Un procedimiento que se utiliza para probar que la reducción de los óxidos está actuando en el lugar de estudio, es realizar una extracción del metal con ácido acético (Chester y Hughes, 1968). Los estudios realizados en cuencas subóxicas, como el Pacífico Nororiental y en el Mar de Arabia, la fracción del Mn que se extrae en ácido acético es sumamente pequeña, sugiriendo que los oxihidróxidos de Mn se reducen y el  $Mn_p$  pasa a la fase disuelta (Landing y Bruland, 1987; Rue *et al.*, 1997; Balakrishnan-Nair *et al.*, 1999).

Las testas de carbonato de calcio de los cocolitofóridos y pterópodos puede ser una fase importante de transporte de Mn a las aguas subsuperficiales (Martín y Knauer, 1983). Thunell (1998) en sus experimentos con las trampas de sedimentos en la cuenca de Guaymas, reportó un flujo de carbonatos promedio de  $0.056 \pm 0.066 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (una razón de 4 con respecto al carbono orgánico). También, el valor de saturación de la calcita ( $\Omega$ ) calculado a partir de los datos de  $\text{TCO}_2$  y Alcalinidad de carbonatos a 500 m de profundidad en las estaciones 10 y 14 fueron 1.81 y 1.84, respectivamente (Hernández-Ayón, M., comunicación personal). Ambos resultados indican que las aguas del GC, por encima de los 500 m se encuentran sobresaturadas con respecto a la calcita, y termodinámicamente los carbonatos no se disuelven.

Por lo tanto, este análisis sugiere que los carbonatos no son una fuente importante de Mn a las aguas intermedias del golfo.

El flujo vertical de materia orgánica particulada al océano profundo, con el subsecuente reciclamiento del carbono y liberación del Mn a la columna de agua ha sido propuesto como una fuente importante de Mn disuelto en aguas subsuperficiales (Klikhamer y Bender, 1980; Landing y Bruland, 1987; Johnson *et al.*, 1996). En el GC, la remineralización de la materia orgánica ocurre con mayor intensidad por encima de los 500 m como lo sugieren los flujos de carbono reportados por Thunell (1998) y el análisis de la distribución vertical de Cd y PO<sub>4</sub> remineralizado de este trabajo (figuras 23b, c, 24b, c). Considerando los datos de producción primaria de la tabla VI, y la razón Mn/C de  $44 \times 10^{-6}$  (mol/mol) calculada por Johnson *et al.* (1996), nos indica que la remineralización retornaría hasta  $13.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$  en la capa superior del GC.

### **Remoción.**

En la literatura existen varias líneas de evidencia que soportan la remoción de Mn de la fase disuelta a la fase particulada en aguas oxigenadas. Martín y Knauer (1985) usando trampas de sedimentos mostraron que los flujos de Mn<sub>p</sub> aumentaron con la profundidad en el Pacífico, indicando que el Mn<sub>d</sub> estaba siendo removido hacia la fase particulada. Bruland *et al.* (1994) encontraron que el Mn en el material en suspensión del Pacífico central presentó un factor de enriquecimiento de 10 con respecto al contenido de la corteza terrestre. El 96% del Mn particulado se encontró en la fase de

extracción en ácido acético, indicando que el  $Mn_p$  se originaba localmente. Kuss y Kremling (1999) estudiaron la composición en las partículas suspendidas en el Océano Atlántico y reportaron factores de enriquecimiento de Mn de 4 - 7, los cuales se comparan favorablemente con los presentados en la tabla VII. El material de la corteza tiene una razón Mn/Al de 0.006, pero generalmente se esperan razones mas altas en partículas de agua de mar debido a la remoción del  $Mn_d$ .

Existen varias evidencias que sugieren que el Mn se remueve de las aguas del Golfo de California. El primer argumento que sugiere la remoción del  $Mn_d$  de las aguas del golfo, es que la concentración integrada en los primeros 100 m medida en ambos cruceros, no fue significativamente diferente (tabla VIII). El suministro de Mn disuelto a la capa superficial se debe balancear, al menos parcialmente, por conversión a la fase particulada y la subsecuente remoción vertical.

Segundo, los resultados de este trabajo, en general, muestran que las concentraciones de  $Mn_d$  disminuyen a medida que se incrementa la profundidad (figuras 30, 31). Concentraciones de  $Mn_d$  menores de 2 nM se detectaron por debajo de los 20 m, coincidiendo con la presencia de la oxiclina y la base de la zona eufótica. Tercero, durante el verano en las estaciones centrales del golfo (E14, E17) no se detectó un máximo de  $Mn_d$  como se esperaba, por el contrario las concentraciones medidas fueron alrededor de 2 nM entre 250 y 750 m de profundidad (figura 30). Cuarto, durante el invierno, los niveles de  $Mn_d$  menores de 2.2 nM se registraron entre lo 50 y los 250m,

los cuales corresponden con el límite inferior del AGC y el núcleo del ASST (figura 37b). Esta disminución en la concentración de Mn sugiere un efecto más importante de los procesos de remoción sobre los de adición. Por último, la razón Mn/Al del material particulado proveniente de las trampas ubicadas en el ASST (a 200 m), se encontró enriquecida 2.8 - 6 veces más comparada con la razón Mn/Al de la corteza (tabla VII) indicando un exceso de Mn en estas partículas. La disminución de la concentración de Mn<sub>d</sub> con la profundidad, en combinación con los valores altos de la razón Mn/Al, sugieren un enriquecimiento *in situ* de la fracción particulada de este elemento en el Golfo de California.

A diferencia de las zonas oceánicas, en las zonas costeras el material en suspensión se encuentra formado por una gran cantidad de material orgánico de origen biogénico y material de origen terrígeno o sedimentos resuspendidos. Generalmente se considera que, detectar niveles altos de metales en la fracción particulada son una buena indicación de aporte fluvial, aporte atmosférico y resuspensión o transporte de sedimento (Landing y Bruland, 1987). El material terrígeno o resuspendido presenta niveles de Mn relativamente altos (8  $\mu\text{mol/g}$ ; Chester, 1990). En cambio, el material orgánico contiene niveles de Mn muy bajos (0.2  $\mu\text{mol/g}$ ; Chester, 1990). Cuando se tiene una mezcla de ese tipo de partículas, como es el caso del Golfo de California, el resultado es una pobre asociación entre las fases.

Aunque se esperaría una estrecha asociación entre ambas fases, en este trabajo no se encontró una buena correlación entre el  $Mn_p$  y  $Mn_d$  ( $r = 0.1$ ; figura no presentada), ni entre el seston y el  $Mn_p$ . ( $r = -0.30$ ). Esta pobre asociación se debe a varias causas. La figura 38 muestra que el material en suspensión medido durante el invierno es una mezcla de al menos dos tipos diferentes de partículas: material orgánico pobre en Mn y material inorgánico rico en Mn. En la superficie predominaron los valores de seston orgánico, mientras que en las zonas mayores de 100 m predominaron las partículas inorgánicas (figuras 32 y 39b,c). Posiblemente para tratar de mostrar experimentalmente el efecto de la fase particulada sobre la distribución del Mn disuelto en el golfo, en una fase inicial se tendría que recurrir a un procedimiento de extracción secuencial del material en suspensión (Noriki *et al.*, 1997) para cuantificar específicamente la fase de los oxihidróxidos y asociarla a la distribución del Mn en la fase disuelta. Los resultados de este trabajo muestran que aunque la fase disuelta de Mn predominó sobre la fracción particulada; ambas juegan un papel importante en controlar la distribución del Mn total en el golfo (figura 38c,d).

Recientemente, estudios con trampas de sedimentos en el golfo han demostrado que el flujo de partículas en el ciclo anual tiene dos componentes principales 1) flujo litogénico de verano/otoño depositado durante la estación de lluvia, 2) flujo invernal biogénico consistente en un ópalo silíceo depositado cuando la estratificación disminuye por la mezcla generada por el viento (Thunell *et al.*, 1994; Sanceta 1995; Pike y Kemp, 1997; Thunell, 1998). Adicionalmente, los flujos de partículas también presentan variaciones

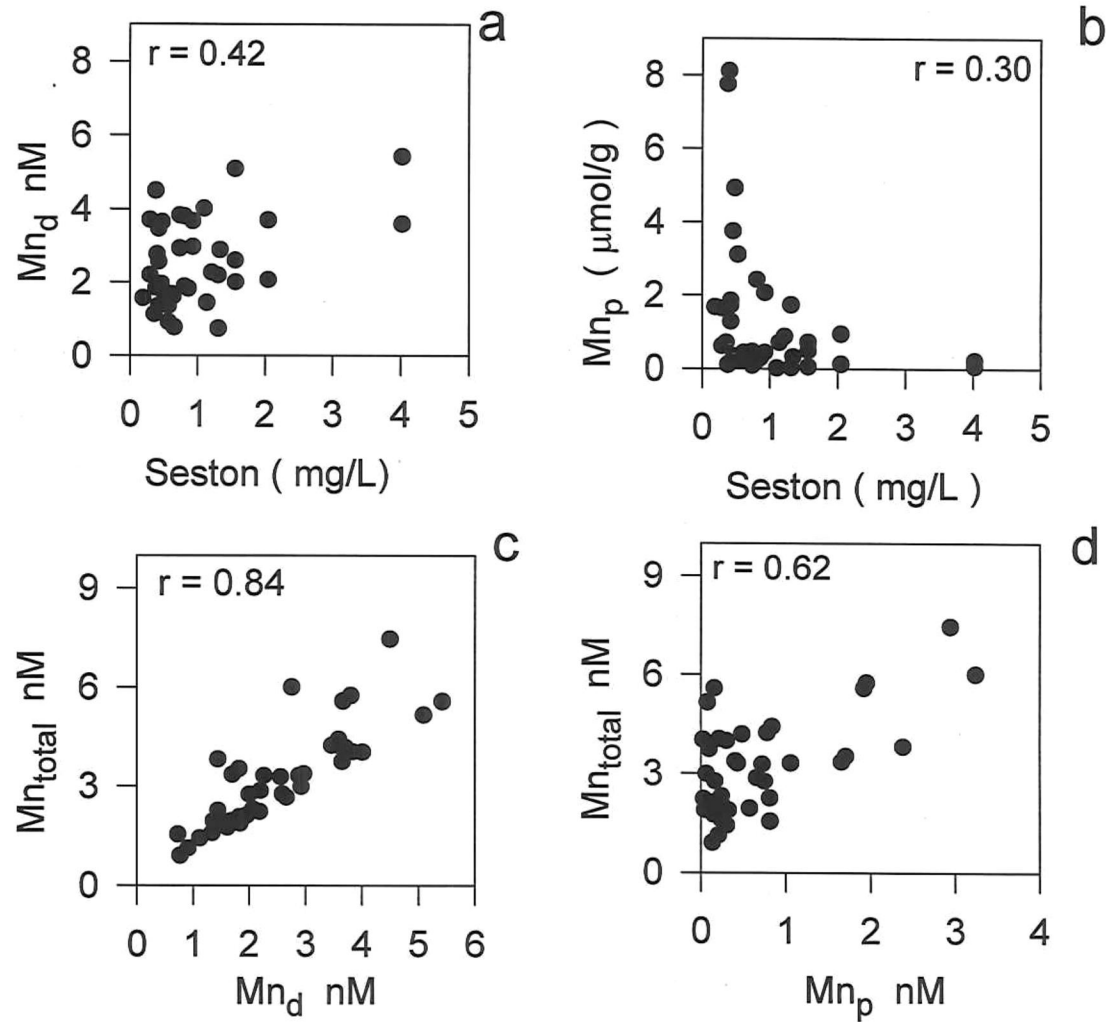


Figura 38. a) Relaciones Seston –  $Mn_d$ ; b) Seston -  $Mn_p$ ; c)  $Mn_d$  –  $Mn_{total}$ ; y d)  $Mn_p$  -  $Mn_{total}$  para el invierno de 1997 en el Golfo de California.

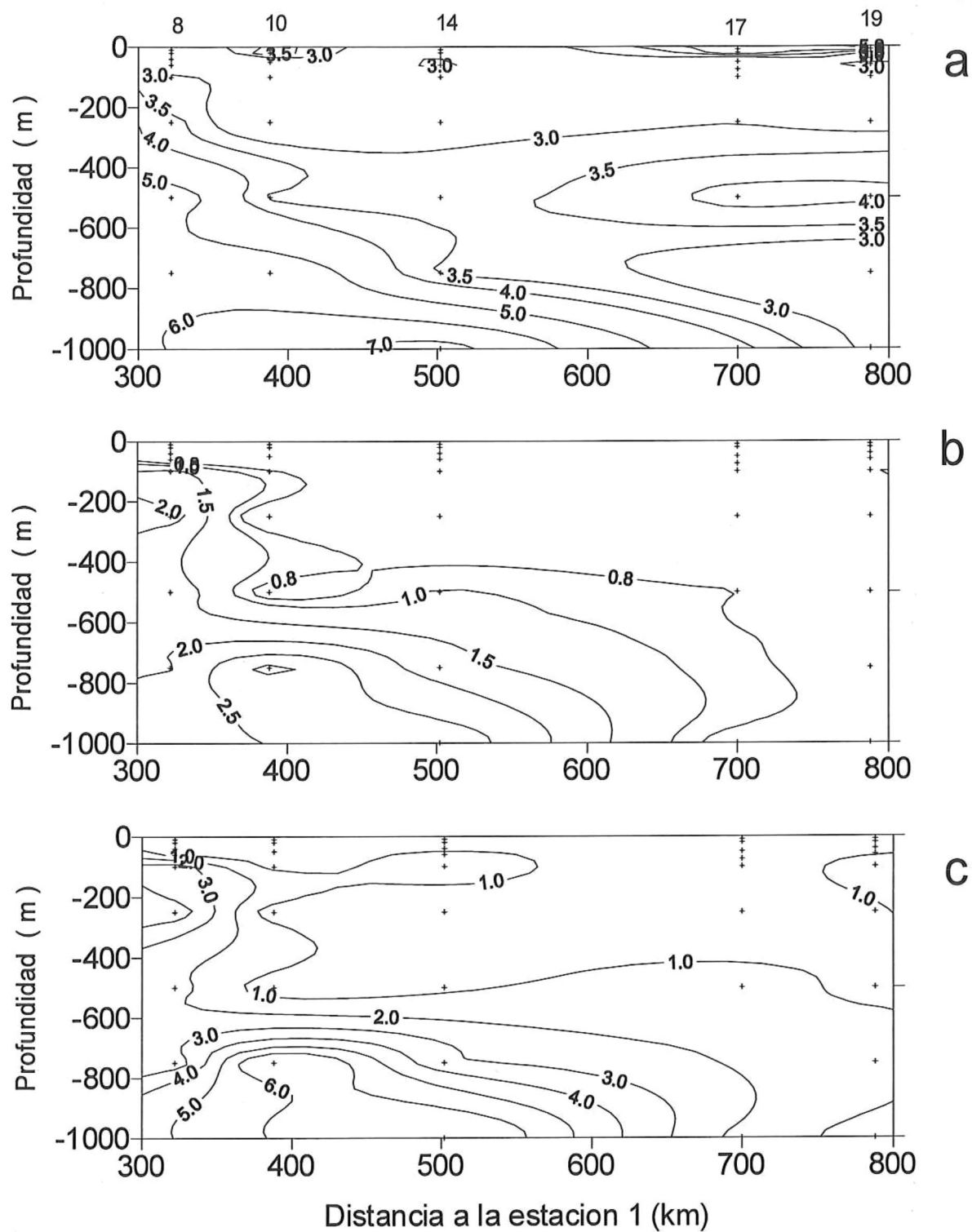


Figura 39. Distribución vertical de a)  $Mn_{total}$  (nM); b)  $Mn_p$  (nM); c)  $Mn_p$  ( $\mu moles/g$ ) a lo largo del eje central del Golfo de California del crucero de invierno de 1997.

estacionales e interanuales, así como diferentes "cualidades de remoción". Por ejemplo, Smoak *et al.* (1999) estudiaron los flujos verticales de los isótopos  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{Th}$  y  $^{210}\text{Pb}$  de las mismas trampas de sedimentos y reportaron una mayor eficiencia en la remoción de estos isótopos durante condiciones del fenómeno de El Niño que bajo condiciones no El Niño. Los mecanismos que analizaron para explicar este comportamiento fueron un incremento en el tiempo de residencia de las partículas en la columna de agua, remoción por óxidos de Fe y Mn, tamaño de partículas más finas y más alta productividad. Los autores concluyeron que ninguno de estos mecanismos podía explicar tal comportamiento. Es obvio que se requiere más trabajo para evaluar el rol que juegan las partículas en el control de la concentración de los metales traza en el Golfo de California.

#### **Enriquecimiento profundo.**

Se detectó un enriquecimiento de Mn en las aguas profundas de la región de las islas. Este enriquecimiento fue mucho mayor durante el crucero de verano con concentraciones de  $\text{Mn}_d > 10 \text{ nM}$  y de  $4 \text{ nM}$  en el invierno (figura 37). Del mismo modo, el enriquecimiento también se manifestó en la concentración de Mn en la fase particulada de invierno (figura 33a,b, 39c). El predominio de partículas con niveles altos de Mn en las aguas cercanas al fondo sugiere un proceso que tiene origen en los sedimentos.

En la región de las islas, el Mn particulado constituyó más del 40% del Mn total por debajo de los 100 m. Las estaciones cercanas a las islas (E10, E14) también mostraron una importante contribución de material particulado en

las aguas profundas (figura 39c). Las altas concentraciones de  $Mn_p$  en las aguas profundas y una razón Mn/Al cercana a la de la corteza, indican que los aportes provienen de los sedimentos. Este resultado muestra que los sedimentos del Golfo de California constituyen un fuente importante de Mn a las aguas adyacentes.

Este enriquecimiento puede explicarse debido a la difusión de Mn desde los sedimentos combinada con la agitación intensa de las capas cercanas al fondo marino que ocurre en esta región. Otra causa probable de este enriquecimiento es la actividad hidrotermal debido a la presencia de la dorsal del Pacífico (East Pacific Rise) que penetra por el eje central del golfo. Así, las principales fuentes de Mn disuelto en las aguas profundas del golfo pueden restringirse al flujo béntico y a los aportes hidrotermales.

Los flujos bénticos de Mn a la columna de agua han sido considerados como una causa importante del enriquecimiento en las capas adyacentes al sedimento. Varios autores han encontrado altas concentraciones en la pendiente continental o en las aguas de la plataforma y las han atribuido a la difusión desde los sedimentos (Boyle *et al.*, 1981; Bruland y Franks, 1983, Kremling, 1983b; Heggie *et al.*, 1987; van Geen *et al.*, 1991). En los sedimentos, el Mn asociado al carbono orgánico particulado, a los carbonatos de calcio y a los óxidos de Mn se transforma en  $Mn^{+2}$  a través de los procesos de respiración, disolución de carbonatos y la reducción de óxidos de Mn, respectivamente (Johnson *et al.*, 1992). La profundidad a la cual las reacciones redox ocurren depende del contenido de material orgánico y de la

descomposición de la materia orgánica. En regiones con alta producción primaria y alto flujo de partículas esta profundidad puede ser pequeña y gran parte del Mn reducido se remobiliza hacia las aguas circundantes (Kremling y Hydes, 1988).

Heggie *et al.* (1987) por ejemplo, reportaron concentraciones mayores de 20 nM de Mn en la capa cercana al fondo (<30m del fondo) de su red de estaciones muestreadas en la plataforma continental de Alaska. Estos autores mostraron que las concentraciones de Mn en las aguas intersticiales fueron un orden de magnitud más altas que las aguas suprayacentes y calcularon que debido al intenso flujo béntico y al transporte pendiente abajo cerca del fondo, las aguas intersticiales pudieron ser una fuente importante de Mn y Cu para las aguas de océano abierto. Estudios en las aguas del Mar del Norte llevadas a cabo por Kremling (1985), Kremling y Hydes (1988) registraron valores de Mn >15 nM y lo atribuyeron al aporte de los sedimentos. Johnson *et al.* (1992) midieron directamente los flujos difusivos de Mn en la plataforma continental de la costa de California usando cámaras bénticas. Estos investigadores reportaron que los flujos de Mn más altos se detectaron en la plataforma continental ( $5 \mu\text{moles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) y concluyeron que los altos flujos de Mn desde los sedimentos pueden explicar las altas concentraciones de Mn que se encuentran en las aguas de la zona costera. Campbell *et al.* (1988) a partir de mediciones en el agua intersticial en el sedimento de la Cuenca de Guaymas

reportaron un calculo del flujo béntico al Golfo de California de  $3.6 \mu\text{moles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ .

### **Flujo hidrotermal**

Los aportes hidrotermales representan una fuente importante de  $\text{Mn}_d$  en el océano profundo. Debido a esta asociación con las plumas hidrotermales, el Mn se utiliza como un trazador de este tipo de actividad (Klinkhammer y Hudson, 1986). Las chimeneas submarinas son pequeñas estructuras difíciles de detectar que producen plumas de agua caliente, las cuales se mezclan con el agua de mar y flotan através de la columna de agua hasta alcanzar la densidad de equilibrio, dispersándose lateralmente. Una pluma puede integrar un gran número de ventilas individuales llevando información de la características físicas y químicas de los sistemas hidrotermales que los producen (Mottl *et al.*, 1995).

En el fondo del Oceano Pacífico los valores de  $\text{Mn}_d$  son menores de alrededor de 0.3 nM (Landing y Bruland, 1987; Bruland *et al.*, 1994; Johnson *et al.* 1996; Statham *et al.*, 1998). Considerando este valor, el Mn se convierte en un elemento químico muy sensitivo de la actividad hidrotermal. Así, concentraciones de  $\text{Mn}_d > 3 \text{ nM}$  cercanas al fondo marino, se consideran un potencial indicador de la presencia de una pluma hidrotermal (Mottl *et al.*, 1995).

Los estudios realizados a lo largo de la dorsal del Pacífico (East Pacific Rise; EPR) indican que las altas concentraciones de Mn registradas se deben

al aporte hidrotermal. La altura de las plumas hidrotermales varía de 20 – 300 m por encima del piso oceánico a lo largo del EPR, el cual se extiende hacia el Golfo de California a lo largo de su eje principal. Fuera del Golfo de California, las ventilas están descubiertas de sedimento, mientras que dentro de él, tienen una cubierta de sedimento rico en carbono orgánico derivado de la productividad de sus aguas. De manera particular, en la cuenca de Guaymas se encuentra uno de los sistemas hidrotermales más estudiados del mundo (Von Damm, 1991).

Este mismo autor, realizando mediciones directas en las chimeneas hidrotermales de la Cuenca de Guaymas, reportó que el contenido de Mn en los fluidos se encuentra entre 130 y 240  $\mu\text{M}$  (Von Damm *et al.*, 1985). Estas concentraciones son al menos 100,000 veces mayores que los valores medidos en este trabajo en las aguas subsuperficiales del Golfo de California. Tan altas concentraciones sugieren que aún aportes pequeños de fluido hidrotermal pueden influenciar de manera significativa el contenido de Mn de las aguas adyacentes. Regiones de agua cálida, más turbia por encima del fondo son características conspicuas de la columna de agua en la vecindad de los montes hidrotermales de la Cuenca de Guaymas. Las plumas presentan un enriquecimiento en Sílice, Bario, Berilio y Mn (Gieskes *et al.*, 1991).

Una de las características más notables del sistema hidrotermal de Guaymas es que presenta extensas nubes de material particulado de más de 300 m por encima de las chimeneas (Gieskes *et al.*, 1991). Las mediciones de

$Mn_p$  y  $Mn_{total}$  muestran niveles significativos de  $Mn_d$  por encima de las ventilas de la cuenca de Guaymas, sin embargo, alejándose unos cuantos kilómetros de ellas, el  $Mn_p$  es la forma que predomina (Gieskes *et al.*, 1991). Campbell *et al.* (1988) y Gieskes *et al.* (1991) detectaron concentraciones  $Mn_p > 100$  nM en las plumas hidrotermales, a 200 m por encima de la chimeneas y alterando la composición del Agua Profunda del Pacífico. Estos autores reportaron valores de 5 nM de  $Mn_p$  a 1200 m de profundidad en la cuenca de Guaymas, proveniente de una ventila a 2000 m (figura 5 de Campbell *et al.*, 1988).

Field y Sherrell (2000) estudiaron una pluma hidrotermal del EPR (9° 45' N) y reportaron niveles de  $Mn_d$  de 193 – 16 nM, mientras que el  $Mn_p$  se mantuvo relativamente constante entre 1 y 2 nM y lo atribuyeron a la resuspensión del sedimento. También, Feely *et al.* (1994) reportaron que la distribución vertical del  $Mn_p$  en la pluma hidrotermal presentó un incremento hacia el fondo sugiriendo resuspensión de los sedimentos del fondo. Campbell *et al.* (1988) observaron que la mayor parte del Mn en las plumas se encontraba en la fase particulada y calcularon que el tiempo de residencia del Mn proveniente de las chimeneas hidrotermales en las aguas profundas que ocupan la cuenca de Guaymas es de 7 -10 días. Este fenómeno se atribuyó a que los procesos de precipitación/oxidación del Mn son catalizados por bacterias. Este tiempo de residencia contrasta con el calculado en este estudio de 5 - 13 años en la capa superficial del golfo.

Así, tomando en consideración lo anterior, en este trabajo se muestra que en las cercanías a los sedimentos del fondo, se registraron valores altos

de Mnd y Mnp, los cuales se encuentran dentro del intervalo reportado como indicativo de influencia hidrotermal. Sin embargo, a pesar que en el fondo del Golfo de California se localiza la dorsal del Pacífico, el número de muestras y mediciones con que se cuenta en este trabajo, se encuentra limitado por la falta de otros indicadores como el metano o los silicatos y/o tritio, que permitan definir cual es el origen de este enriquecimiento en las aguas cercanas al fondo en el golfo.

Finalmente, se puede ver la importancia relativa de cada uno de los flujos de Mn contrastando su magnitud. La tabla IX presenta las estimaciones de los flujos de Mn hechas en este trabajo y comparadas con algunos reportes de la literatura. Campbell *et al.* (1988) estimaron que el flujo de Mn proveniente de las chimeneas hidrotermales de Guaymas varió de 16.4 – 35.6  $\mu\text{moles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . La magnitud de este flujo contrasta con el flujo eólico (0.06 – 0.12  $\mu\text{moles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) reportado en este trabajo. El aporte eólico resulta al menos 100 veces más pequeño que los flujos hidrotermales. Por otra parte, la remineralización y los flujos béticos son aproximadamente de igual magnitud, y se comparan favorablemente a los flujos béticos de la costa de California (5  $\mu\text{moles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , Jhonson *et al.* 1996) y del Mar de Arabia ( 8  $\mu\text{moles m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ; Yadav, 1996). Este breve análisis sugiere que los flujos hidrotermales juegan un papel relevante introduciendo Mn a las aguas del golfo; sin embargo, es necesario enfatizar que los procesos de reciclamiento como son el flujo bético y la

remineralización de la materia orgánica son también, al parecer, muy importantes.

Tabla IX. Comparación de flujos de Mn en el Golfo de California.

Proceso	Flujo de Mn $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$	Autor
Flujo béntico	3.6	Campbell et al (1988)
Flujo hidrotermal	16.4 – 35.6	Campbell et al (1988)
Flujo eólico	0.06 – 0.12	Este estudio
Remineralización	0.06 - 13.4	Este estudio

### **Mezcla vertical.**

El invierno se caracterizó por una intensificación de la mezcla y un rompimiento de la estratificación de verano ( $\phi < 100 \text{ J m}^{-3}$ ; figura 9a, b y c). Las concentraciones de  $\text{Mn}_d$  en la capa superficial fueron elevadas, mostrando un marcado decremento desde la región de la boca (5.3 nM, E19) hacia la región de las islas (1.8 nM, E8). Como se mencionó arriba, el aporte eólico puede causar el enriquecimiento superficial y la fotoreducción podría mantener altos niveles de Mn en solución. Sin embargo, la mezcla vertical intensa en la región de las islas juega un papel importante en el control que ejerce sobre la composición del agua presente en la capa superficial del Golfo de California, como se mostró en el caso del Cd. Así, en la estación del archipiélago, el Mn presentó una distribución vertical relativamente homogénea en los primeros

200 m bajo condiciones de invierno (figura 17). El control ocurre al diluir agua superficial enriquecida con agua subsuperficial con niveles de Mn bajos. Así, en la región del archipiélago, cualquier aporte eólico de Mn que ingrese en la capa superficial se mezcla relativamente rápido dentro de la capa de mezcla produciendo un perfil superficial verticalmente homogéneo (figura 31). El control de los procesos físicos sobre la distribución superficial del Mn en otras regiones del mundo ya ha sido reportado. Por ejemplo, Saager *et al.* (1997) investigaron la distribución de varios metales traza, incluyendo el Mn, en el Atlántico Norte y reportaron que bajo condiciones de convección invernal la mezcla vertical remueve el máximo superficial homogenizando la columna de agua.

## **8. Conclusiones.**

La distribución vertical del Mn presentó un máximo superficial en los primeros 50 m, con concentraciones elevadas (1.7 - 6.9 nM), disminución en aguas subsuperficiales (~ 1.5 nM) y un aumento en aguas intermedias (> 2 nM).

El máximo superficial de Mn disuelto se explica por los aportes atmosféricos de Mn en los aerosoles al Golfo de California (0.14 a 0.83  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ) y probablemente se incrementa debido a un proceso de fotoreducción de los óxidos de Mn en las aguas superficiales.

El tiempo de residencia del Mn en la capa superficial del Golfo de California se calculó de 5 - 13 años indicando que el Mn en el Golfo de California se comporta como un elemento sumamente reactivo y se remueve de la columna de agua relativamente rápido.

El máximo subsuperficial característico de las regiones con condiciones subóxicas, se detectó sólo en la boca de golfo en ambos muestreos, indicando que los procesos de advección de agua subsuperficial rica en Mn proveniente del Pacífico Nororiental afectan la distribución del Mn en el Golfo de California.

Las aguas profundas de la región de las islas presentaron un marcado enriquecimiento de  $Mn_d$  y  $Mn_p$ , sugiriendo un aporte importante proveniente de los sedimentos a través de difusión combinada con agitación intensa y/o hidrotermalismo.

Durante el invierno en la región de las islas, la concentración de Mn presentó una distribución vertical relativamente homogénea en los primeros 200m, sugiriendo que la mezcla vertical controla la distribución vertical de Mn al diluir agua superficial enriquecida con agua profunda con niveles de Mn bajos.

## Referencias

- Abe, K. y K. Matsunaga, 1988. Mechanism controlling Cd and PO<sub>4</sub> concentrations in Funaka Bay, Japan. *Marine Chemistry*. 23: 145-152.
- Achterberg, E. P., C. Colombo y C. M. G. van den Berg, 1999. The distribution of dissolved Cu, Zn, Ni, Co and Cr in English coastal surface waters. *Continental Shelf Research*. 19: 537-558.
- Altabet, M. A., C. Pilska, R. Thunell, C. Pride, D. Sigman, F. Chavez y R. Francois, 1999. The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific. *Deep-Sea Research I*. 46: 655-679.
- Álvarez-Borrego, S., J. A. Rivera, G. Gaxiola-Castro, J.M. Acosta-Ruiz y R.A. Schwartzlose, 1978. Nutrientes en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*. 5: 53-71.
- Álvarez-Borrego, S. y R. A. Schwartzlose, 1979. Water masses of the Gulf of California. *Ciencias Marinas*. 6: 43-63.
- Álvarez-Borrego, S. y G. Gaxiola-Castro, 1988. Photosynthetic parameters of the Gulf of California phytoplankton. *Continental Shelf Research*. 8(1): 37-47.
- Álvarez-Borrego, S. y J. R. Lara-Lara, 1991. The physical environment and primary productivity of the Gulf of California: En: *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. (Dauphin, J. P. y Simoneit, B. R., eds). *AAPG Memoir*. 47: 555-567.

- Álvarez-Salgado, X. A., C. G. Castro, F. F. Pérez, y F. Fraga, 1997. Nutrient mineralization patterns in shelf waters of the western Iberian upwelling. *Continental Shelf Research*. **17(10)**: 1247-1270.
- Argote, M. L., A. Amador, M. F. Lavin y J. R. Hunter, 1995. Tidal dissipation and stratification in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*. **100(C8)**: 16103-16118.
- Badán-Dangón, A., D. J. Koblinsky y T. Baumgartner, 1985. Spring and summer in the Gulf of California: Observations of surface thermal patterns. *Oceanologica Acta*. **8(1)**: 13-22.
- Badán-Dangón, A., M. C. Hendershott y M. F. Lavin, 1991. Underway Doppler current profiles in the Gulf of California. *Trans. Am. Geophys. Union*. **72**: 209-218.
- Badán-Dangón, A., 1998. Coastal circulation from the Galápagos to the Gulf of California. En: *The Sea*. Volume 11. Chapter 11. A.R. Robinson y K. H. Brink Eds. John Wiley & Sons: 315-343.
- Balakrishnan Nair, T. M., V. Ramaswamy, R. Shankar y V. Ittekkot, 1999. Seasonal and spatial variations in settling manganese fluxes in the Northern Arabian Sea. *Deep Sea Research I*. **46**: 1827-1839.
- Bargar, J. R., B. B. Tebo y J. E. Villinski, 2000 In situ characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus sp.* Strain SG-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64(16)**: 2775-2778.

- Baumgartner, T. R., V. Ferrira-Bartrina, P., Moreno-Hentz, 1991. Varve formation in the central Gulf of California: A reconsideration of the origin of the dark laminae from the 20<sup>th</sup> century varve record. En: The gulf and peninsular Province of the Californias. Dauphin, J. P., Simoneit, B. (Eds.), *American Association of Petroleum Geologists Memoir*. 47: 617-635.
- Beron-Vera, F. J. y P. Ripa, 2000. Seasonal salinity balance in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*. En prensa.
- Berón-Vera, F. J. y P. Ripa, 2000. Three-dimensional aspects of the seasonal heat balance in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*. En prensa.
- Bethoux, J. P., P. Morin, C. Chaumery, O. Connan, B. Gentili, D. Ruiz-Pino, 1999. Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Marine Chemistry*. **63**: 155-169
- Boyle, E. A., F. Scatler y J. M. Edmond, 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*. **263**: 42-44.
- Boyle, E. A., S. S. Husteded y S. P. Jones, 1981. On the distribution of copper, nickel and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific oceans. *Journal of Geophysical Research*. 86: 8048-8066.

- Boyle, E. A., S. D. Chapnick, X. X. Bai y A. Spivack, 1985. Trace metal enrichment in the Mediterranean Sea. *Earth Planetary Science Letters* **74**: 405-419.
- Boyle, E. A., 1988. Cadmium: chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanography*. **3**: 471-489.
- Bray, N., 1988a. Thermohaline circulation in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*. **93**(C5): 4993-5020.
- Bray, N., 1988b. Water masses formation in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*. **93** (C8): 9223-9240.
- Bray, N. y J. M. Robles, 1991. Physical oceanography of the Gulf of California: En: *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. (Dauphin, J. P. & Simoneit, B. R., eds). *AAPG Memoir* **47**: 511-553.
- Bruland, K. W., G. A. Knauer y J. H. Martin, 1978. Cadmium in Northeast Pacific waters. *Limnology and Oceanography*. **23**: 618-625.
- Bruland, K. W., R. P. Franks, G. A. Knauer y J. H. Martin, 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in seawater. *Analitica Chimica Acta*. **105**: 233-245.
- Bruland, K. W., 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth Planetary Science Letters*. **47**: 176-198.

- Bruland, K. W., R. P. Franks, 1983. Mn, Ni, Cu and Cd in the western North Atlantic. En: Trace metals in sea waters; NATO Conf. Series 4. Vol. 9 pp. 395-414. Plenum.
- Bruland, K. W., 1983. Trace elements in sea water. En: Chemical Oceanography (J. P. Riley & R. Chester Eds.), Vol. 8 Academic press, London, pp. 157-220.
- Bruland, K. W., K. H. Coale y L. Mart, 1985. Analysis of seawater for dissolved cadmium, copper and lead: An inter-comparison of voltametry and atomic absorption methods. *Marine Chemistry*. **17**: 285-300.
- Bruland, K. W., J. R. Donat y D. A. Hutchins, 1991. Interactive influences of bioreactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology and Oceanography*. **36**: 1555-1577.
- Bruland, K. W., K. J. Orians y J. P. Cowen, 1994. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **58(15)**: 3171-3182.
- Burton, J. D. y P. J. Statham, 1990. Trace metals in seawater. En: Heavy Metals in the Marine Environment (Rainbow, P. S. & R. W. Furness Eds.), CRC Press. pp. 5-25.
- Campbell, A. C., J. M. Gieskes, J. H. Lupton y P. F. Lonsdale, 1988. Manganese geochemistry in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **52**: 345-357.
- Castro, R., M. Lavín y P. Ripa, 1994. Seasonal heat balance in the Gulf of California. *Journal Geophysical Research*. **99**: 3249-3261.

- Castro, C. A., A. S. Mascarenhas, R. Durazo y C. A. Collins, 2000. Seasonal variation of the temperature and salinity at the entrance of the Gulf of California, México. *Ciencias Marinas* (en prensa).
- Chester, R., y M. J. Hughes, 1968. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals, and absorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.* **2**:249-262.
- Chester, R., 1990. *Marine Geochemistry*. Chapman and Hall. London. 698 pp.
- Chester, R., K. J. T. Murphy, F. J. Lin, A. S. Berry, G. A. Bradshaw y P. A. Corcoran, 1993. Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the "dry" deposition mode. *Marine Chemistry*. **42**: 107-126.
- Chester, R., M. Nimmo y M. R. Preston, 1999. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the western Mediterranean. *Marine Chemistry*. **68**: 15-30.
- Collins, C. A., N. Garfield, A. S. Mascarenhas, M. G. Spearman y T. A. Rago, 1997. Ocean currents across the entrance to the Gulf of California. *Journal Geophysical Research*. **102**(C9): 20927-20936.
- Cortés-Lara, M. C., S. Álvarez-Borrego y A. D. Giles-Guzmán, 1999. Efecto de la mezcla vertical sobre la distribución de nutrientes y fitoplancton en dos regiones del Golfo de California, en verano. *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural*. **49**: 1-14.

- Cowen, J. P. y K. Bruland, 1985. Metal deposits associated with bacteria: implications for Fe and Mn marine biogeochemistry. *Deep-Sea Research*. **32**: 253-272.
- Cullen, J. T., T. W. Lane, F. M. M. Morel y R. M. Sherrel, 1999. Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO<sub>2</sub> concentration. *Nature*. **402**: 165-167.
- de Baar, H. J. W., P. M. Saager, R. F. Nolting y J. van der Meer, 1994. Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Marine Chemistry*. **46**: 261-281.
- Douglas, M. W., R. W. Maddox, K. Howard y S. Reyes, 1993. The mexican monsoon. *Journal of climate*. **6**: 1665-1677.
- Elderfield, H. y R. E. Rickaby, 2000. Oceanic Cd/P ratio and nutrient utilization in the glacial Southern Ocean. *Nature*. **405**: 305-310.
- Etter, D. M. 1998. Solución de Problemas de Ingeniería con MATLAB. 2<sup>da</sup> Edición. Prentice-Hall Hispanoamericana. México. 329pp.
- Feely, R. A., J. F. Gendron, E. T. Baker y G. T. Lebon, 1994. Hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8° 4' to 11°50'N: Particle distribution and composition *Earth Planetary Science Letters* **128**: 19-36.
- Field, M. P. y R. M. Sherrel, 2000. Dissolved and particulate Fe in a hydrothermal plume at 9° 45' N East Pacific Rise: Slow Fe(II) oxidation kinetics in Pacific plumes. *Geochimica et Cosmochimica acta* **64(4)**: 619-628.

- García-Pámanes, J., 1999. Flujo de carbono dentro de la zona epipelágica de la región central del Golfo de California. *Tesis de Doctorado CICESE*. Ensenada, B. C. 163 pp.
- Gaxiola-Castro, G. S. Álvarez-Borrego y R. A. Schwartzlose, 1978. Sistema del bióxido de carbono en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*. **5(2)**: 25-40.
- Gaxiola-Castro, G. y S. Álvarez-Borrego, 1986. Productividad primaria del Pacífico Mexicano. *Ciencias Marinas*. **12**: 26-33.
- Gaxiola-Castro, G., J. García-Córdova, J. E. Valdéz-Holguín, y M Botello-Ruvalcaba, 1995. Spatial distribution of chlorophyll *a* and primary productivity in relation to winter physical structure in the Gulf of California. *Continental Shelf Research*. **15(9)**: 1043-1059.
- Gieskes, J. M., T. Shaw, T. Brown, A. Sturz y A. C. Campbell, 1991. Interstitial water and hydrothermal water chemistry, Guaymas Basin, Gulf of California. En: *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. (Dauphin, J. P. & Simoneit, B. R., eds). *AAPG Memoir* **47**: 511-553.
- Guieu, C., R. Duce y R. Arimoto, 1994. Dissolved input of manganese to the ocean: aerosol source. *Journal Geophysical Research*. **99(D9)**: 18789-18800.
- Guieu, C., R. Chester, R. Nimmo, J. -M. Martin, S. Guerzoni, E. Nicolas, J. Mateu y S. Keyse, 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the Northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Research II*. **44(3-4)**: 655-674.

- Hall, I.R., D. J. Hydes, P. J. Statham y J. Overnell, 1999. Seasonal variations in the cycling of aluminium, cadmium and manganese in a Scottish sea loch: biogeochemical processes involving suspended particles. *Continental Shelf Research*. **19**: 1783-1808.
- Hartnett, H., R. G. Keil, J. I. Hedges y A. H. Devol, 1998. Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments. *Nature*. **391**: 572-574.
- Hedges, J. I. y R. G. Keil, 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*. **49**: 81-115.
- Heggie, D., G. Klinkhammer y D. Cullen, 1987. Manganese and copper fluxes from continental margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **51**: 1059-1070.
- Hinrichsen, H. -H. y M. Tomczak, 1993. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the western North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*. **98**(C6): 10155-10169.
- Hodge, V., S. R. Johnson y E. D. Goldberg, 1978. Influence of atmospherically transported aerosol on surface water ocean water composition. *Geochemistry Journal*. **12**: 7-20.
- Hupe, A. y J. Karstensen, 2000. Redfield stoichiometry in Arabian Sea subsurface waters. *Global Biogeochemical Cycles*. **14**(1): 357-372.
- Jickells, K., 1995. Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Marine Chemistry*. **48**: 199-214.

- Johnson, K. S., W. M. Berelson, K. H. Coale, T. L. Coley, V. A. Elrod, W. R. Fairey, H. D. Lams, T. E. Kilgore y J. L. Nowicki, 1992. Manganese flux from continental margin sediments in a transect through the oxygen minimum. *Science*. **257**: 1242-1245.
- Johnson, K. S., K. H. Coale, W. M. Berelson y R. M. Gordon, 1996. On the formation of the manganese maximum in the oxygen minimum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **60(8)**: 1291-1299.
- Karstensen, J. y M. Tomczak, 1998. Age determination of mixed water masses using CFC and oxygen data. *Journal of Geophysical Research*. **103(C9)**: 18599-18610.
- Kingston, H. M., Barnes, I. L., Brady, T. J., Rains y T. C., 1978. Separation of eighth transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with a quelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry*. **50**: 2064-2070.
- Klinkhammer, G. P. y M. L. Bender, 1980. The distribution of manganese in the Pacific Ocean. *Earth Planetary Science Letters*. **46**: 361-384.
- Klinkhammer, G. P. y A. Hudson, 1986. Dispersal pattern for hydrothermal plumes in the South Pacific using manganese as a tracer. *Earth Planetary Science Letters*. **79**: 241-249.

- Knap, A. H., A. F. Michaels, R. L. Dow, R. J. Johnson, K. Gundersen, J. C. Sorensen, A. R. Close, F. A. Howse, M. Hammer, N. Bates, A. Doyle y T. Waterhouse, 1993. BATS Methods. US-JGOFS, Bermuda Atlantic Time Series Study. Bermuda Biological Station for Research, Inc. 107 pp.
- Knauer, G. A. y J. H. Martin, 1981. Phosphorus-cadmium cycling in northeast Pacific waters. *Journal of Marine Research*. **39**: 65-76.
- Kremling, K., 1983a. Determination of trace metals. En: *Methods of Seawater Analysis*. (Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K., eds). Verlag Chemie. Weinheim. 419 pp.
- Kremling, K., 1983b. Trace metal fronts in European shelf waters. *Nature*. **303**: 225-227.
- Kremling, K., 1985. The distribution of cadmium, nickel, manganese, and aluminium in surface waters of the open Atlantic an European shelf area. *Deep Sea research* **32**: 531-555.
- Kremling, K. y D. Hydes, 1988. Summer distribution of dissolved Al, Cd, Co, Cu, Mn and Ni in surface waters around the British Isles. *Continental Shelf Research*. **8(1)**: 89-105.
- Kremling, K. y C. Pohl, 1989. Studies on the spatial and seasonal variability of dissolved cadmium, copper and nickel in northeast Atlantic surface waters. *Marine Chemistry*. **27**: 43-60.

- Kremling, K. y P. Streu, 1993. Saharan dust influenced trace elements fluxes in deep North Atlantic subtropical waters. *Deep Sea Research*. **40(6)**: 1155-1168.
- Kudo, I., H. Kokubun y K. Matsunaga, 1996. Chemical fractionation of phosphorus and cadmium in the marine diatom *Phaedactylum tricorutum*. *Marine Chemistry*. **52**: 221-231.
- Kuss, J. y K. Kremling, 1999. Particulate trace element fluxes in the deep northeast Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research I*. **46**: 149-169.
- Landing, W. M. y K. W. Bruland, 1980. Manganese in the North Pacific. *Earth Planetary Science Letters*, **49**: 45-56.
- Landing, W. M. y K. W. Bruland, 1987. The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **51**: 29-43.
- Landing, W. M. y B. L. Lewis, 1991. Collection, processing, and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals. En: *Marine Particles: Analysis and Characterization*. American Geophysical Union. *Geophysical Monograph* **63**: 263-272.
- Lara-Lara J. R. y E. Valdéz-Olguin, 1988. Biomasa y productividad primaria del Golfo de California por fracción de tamaños durante primavera de 1984. *Ciencias Marinas*. **14(1)**: 1-14.
- Lavín, M. y S. Organista, 1988. The surface heat flux in the northern Gulf of California. *Journal of Geophysical Research* **93**: 1433-1445.

- Lavín, M.F., G. Gaxiola-Castro, J. M Robles y K. Richter, 1995. Winter water masses and nutrients in the norther Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*. **100(5)**: 8587-8605.
- Lavin, M., E. Beier y A. Badán, 1997. Estructura hidrográfica y circulación del Golfo de California: Escalas estacional e interanual. En: *Contribuciones a la Oceanografía en México*. Cap 7: 141-171.
- Le Gall, A. C., P. J. Statham, N. H. Morley, D. J. Hydes y C. H. Hunt, 1999. Processes influencing distributions and concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni at North West European shelf break. *Marine Chemistry* **68**: 97-115.
- Lee, J. G., S. B. Roberts y F. M. M. Morel, 1995. Cadmium: a nutrient for the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography*. **40(6)**: 1056–1063.
- Libes, S. M., 1992. An Introduction to Marine Biogeochemistry. Jhon Wiley and Sons, Inc. New York :734 pp
- López, M., 1997. A numerical simulation of water mass formation in the northern Gulf of California during winter. *Continental Shelf Research*. **17(13)**: 1581-1607.
- Loscher, B. M., J. T. M. de Jong y H. J. W. de Baar, 1998. The distribution and preferential biological uptake of cadmium at 6° W in the Southern Ocean. *Marine Chemistry*. **62**: 259-286.

- Maamaatuaiahutapu, K., V. C. Garçon, C. Provost, M. Boulaïdid y A. P. Osiroff, 1992. Brazil-Malvinas confluence: water mass composition. *Journal of Geophysical Research*. **97**(C6): 9493–9505.
- Macías-Carranza, V. A., 1999. Pigmentos fitoplanctonicos por HPLC en el Golfo de California: período verano-invierno 1996-1997. Tesis de Maestría en Ciencias en Oceanografía Costera. Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, México:75 pp.
- Mackas, D. L., Denman, K. L. y A. Bennett, 1987. Least squares multiple trace analysis of water mass composition. *Journal of Geophysical Research*. **92**(C3): 2907–2918.
- Martin, J. H. y G. A. Knauer, 1982. Manganese cycling in northeast Pacific equatorial waters. *Journal of Marine Research*. **40**(4): 1213-1225.
- Martin, J. H. y G. A. Knauer, 1983. VERTEX: Manganese transport with CaCO<sub>3</sub>. *Deep-Sea Research. Part A*. **30**(4A): 411–427.
- Martin, J. H. y G. A. Knauer, 1984. VERTEX: Manganese transport through oxygen minima. *Earth Planetary Science Letters*. **67**: 35-47.
- Martin, J. H. y G. A. Knauer, 1985. Lateral transport of Mn in the north-east Pacific Gyre oxygen minimum. *Nature*. **314**: 524-526.
- Martin, J. H. y G. A. Knauer y W. W. Broenkow, 1985. VERTEX: the lateral transport of manganese in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research. Part A*. **32**(11A): 1405 – 1428.

- Martin, J. -M. y H. L. Windom, 1991. Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements. En: Ocean Margin Processes in Global Change. R. F. C. Mantoura, J. -M. Martin and R. Wollast (Eds). J. Wiley and Sons. 45-67 pp.
- Martin, J. -M. y A. J. Thomas, 1994. The global insignificance of telluric input of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni and Zinc) to ocean margins. *Marine Chemistry*. **46**: 165-178.
- Martinez-Sepúlveda, M., 1994. Descripción de la profundidad de la capa mezclada superficial en el Golfo de California. Tesis de Licenciatura en Oceanología. Facultad de Ciencias Marinas. UABC. Ensenada, B.C. 48 pp.
- Morel F. M. M., 1994. Zinc and carbon colimitation of marine phytoplankton. *Nature*. **369**: 740-742.
- Morley, N. H., J. D. Burton, S. P. C. Tankere y J. -M. Martin, 1997. Distribution and behavior of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research II*. **44(3-4)**: 675-691.
- Mottl, M. J., F. J. Sansone, C. G. Wheat, J. A. Resing, E. T. Baker y J. E. Lupton, 1995. Manganese and methane in hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8° 40' to 11°50' N. *Geochimica Cosmochimica Acta*. **59(20)**:4147 –4165.
- Nealson, K. H., B. M. Tebo y R. A. Rosson, 1988. Occurrence and mechanisms of microbial oxidation of manganese. *Advances in Applied Microbiology*. **33**: 279-318.

- Nelson, D. M., P. Tréguer, M. A. Brzezinski, A. Leynaert y B. Quéguigner, 1995. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycle*. **9(3)**: 359-372.
- Nolting, R. F. y H. J. W. de Baar, 1994. Behavior of nickel, copper, zinc and cadmium in the upper 300 m of a transect in the Southern Ocean (57° - 62°S, 49°W). *Marine Chemistry*. **45**: 225-242.
- Noriki, S., N. Ishimori, K. Harada, and S. Tsunogai, 1985. Removal of trace metals from seawater during phytoplankton bloom as studied with sediment traps in Funaka Bay, Japan. *Marine Chemistry*. **17**: 75-89.
- Noriki, S., T. Shiribiki, H. Yokomizo, K. Harada y S. Tsunogai, 1997. Copper and nickel in settling particle collected with sediment trap in the western North Pacific. *Geochemical Journal*. **31**:373-382.
- Paden, C. A., M. R. Abbott y C. D. Winant, 1991. Tidal and atmospheric forcing of the upper ocean in the Gulf of California. 1. Sea surface temperature variability. *Journal of Geophysical Research*. **96(C10)**: 18337-18359.
- Pai, S. -C., 1992. A low contamination Chelex-100 technique for shipboard preconcentration of heavy metals in seawater. *Marine Chemistry*. **29**: 295-306.

- Pike, J. y A.E.S. Kemp, 1997. Early holocene decadal-scale ocean variability recorded in Gulf of California laminated sediments. *Paleoceanography*. **12(2)**: 227-238.
- Pohl, C., G. Kattner y M. Schulz-Baldes, 1993. Cadmium, copper, lead and zinc on transects through Arctic and Eastern Atlantic surface and deep waters. *Journal of Marine Systems*. **4**: 17-29.
- Poole, R. y M. Tomczak, 1999. Optimum multiparameter analysis of the water mass structure in the Atlantic Ocean thermocline. *Deep-Sea Research I* **46**: 1895-1921.
- Price, N. M. y F. M. M. Morel, 1990. Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature*. **344**: 658-660.
- Roden, G. I., 1964. Oceanographic aspects of the Gulf of California. En: *Marine geology of the Gulf of California* (T. H. van Andel & G. G. Shor Eds.) American Association of Petroleum Geologists Memoir **3**: 30-58.
- Rue, E. L., G. J. Smith, G. A. Cutter y K. W. Bruland, 1997. The response of trace elements redox couples to suboxic conditions in the water column. *Deep-Sea Research I*. **44(1)**: 113-134.
- Saager, P. M., H. J. W. de Baar y P. H. Burkill, 1989. Manganese and iron in Indian Ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica acta*. **53**: 2259-2267.

- Saager, P. M., H. J. W. de Baar, J. T. M. de Jong, R. F. Nolting y J. Schijf, 1997. Hydrography and local sources of dissolved trace metal Mn, Ni, Cu, and Cd in the northeast Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*. **57**: 195 - 216.
- Sancetta, C., 1995. Diatoms in the Gulf of California: Seasonal Flux patterns and the sediment record for the last 15,000 years. *Paleoceanography*. **10(1)**: 67-84.
- Santamaria-del-Angel, E., S. Alvarez-Borrego y F. E. Muller-Karger, 1994. Gulf of California biogeographic regions based on coastal color scanner imagery. *Journal of Geophysical Research*. **99**: 7411-7421.
- Santamaria-del-Angel, E., S. Alvarez-Borrego, R. Millán-Nuñez y F. E. Müller-Karger, 1999. Sobre el efecto débil de las surgencias de verano en la biomasa fitoplanctonica del golfo de California. *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural*. **49**: 207-212.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A. y A. R. Flegal, 1991. Trace element distribution in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contribution of natural processes vs anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*. **33**: 371-392.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A. y A. R. Flegal, 1996. Trace metal concentrations in the surf zone and in coastal waters off Baja California, Mexico. *Environmental, Science and Technology*. **30**: 1575-1580.

- Sarthou, G., C. Jeandel, L. Brisset, D. Amouroux, T. Besson y O. F. X. Donard, 2000. Fe and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> distributions in the upper water column in the Indian sector of the Southern Ocean. *Earth Planetary Science Letters*. **147**: 83-92.
- Segovia-Zavala, J. A., F. Delgadillo-Hinojosa y S. Alvarez-Borrego, 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuarine, Coastal, and Shelf Sciences*. **46**: 475-481.
- Schoemann, V., H. J. W. de Baar, J. T. M. de Jong y C. Lancelot, 1998. Effects of phytoplankton blooms on the cycling of manganese and iron in coastal waters. *Limnology and Oceanography*. **43(7)**: 1427-1441.
- Sikorsky, R. J. y R. G. Zika, 1993. Modeling mixed-layer photochemistry of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: physical and chemical modeling of distribution. *Journal of Geophysical Research*. **98**:2329-2340.
- Simpson, J. H., A. J. Souza, y M. F. Lavín, 1994. Tidal mixing in the Gulf of California. En: *Mixing and Transport in the Environment*. (Beven, K. J., Chatwin, P. C. and Millbank, J. H. Eds.). J. Wiley and Sons. New York, 169-182.
- Slauenwhite, D. E. y P. J. wangersky, 1991. Behaviour of copper and cadmium during a phytoplankton bloom: a mesocosm experiment. *Marine Chemistry*. **32**: 37-50.

- Smoak, J. M., W. S. Moore, R. C. Thunell y T. J. Shaw, 1999. Comparison of  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ , and  $^{210}\text{Pb}$  fluxes with fluxes of major sediment components in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Marine Chemistry*. **65**: 177-194.
- Soto-Mardones, L., S. G. Marinone y A. Parés-Sierra, 1999. Time and spatial variability of the sea surface temperature in the Gulf of California. *Ciencias Marina*. **25(1)**: 1-30.
- Souza, A. J. G., 1991. Mixing in the midriff island region of the Gulf of California, Mexico. M.S. Thesis. University of Wales. 41 pp.
- Spokes, L. J. y P. S. Liss, 1995. Photochemically induced redox reactions in seawater, I. Cations. *Marine Chemistry*. **49**:201-213.
- Statham, P. J., J. D. Burton y D. J. Hydes, 1985. Cd and Mn in the Alboran Sea and adjacent North Atlantic: geochemical implications for the Mediterranean. *Nature*. **313**: 565-566.
- Statham, P. J. y R. Chester, 1988. Dissolution of manganese from marine atmospheric particulates into seawater and rainwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **52**: 2433-437.
- Statham, P. J., Yeats, P. A. y W. M. Landing, 1998. Manganese in the eastern Atlantic Ocean: processes influencing deep and surface water distributions. *Marine Chemistry*. **61**: 55-68.
- Strickland, J. D. H. y T. R. Parsons, 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Bulletin of the fisheries Research Board of Canada* 2<sup>nd</sup> ed. **167**: 1-310.

- Sunda, W. G., S. A. Huntsman y G. R. Harvey, 1983. Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications. *Nature*. **301**: 234-236.
- Sunda, W. G. y S. A. Huntsman, 1988. Effect of sunlight on redox cycles of manganese in the southwestern Sargasso Sea. *Deep-Sea Research. Part A*. **35(8A)**: 1297-1318.
- Sunda, W. G. y S. A. Huntsman, 1990. Diel cycles in microbial manganese oxidation and manganese redox speciation in coastal waters of the Bahama Islands. *Limnology and Oceanography*. **35(2)**: 325-338.
- Sunda, W. G. y S. A. Huntsman, 1995. Cobalt and iron inter-replacement in marine phytoplankton: biological and geochemical implications. *Limnology and Oceanography*. **40**: 1404-1417.
- Sunda, W. G. y S. A. Huntsman, 1998. Control of cadmium concentrations in a coastal diatom by interactions among free ionic Cd, Zn, and Mn in seawater. *Environmental Science and Technology*. **32**: 2961-2968.
- Taylor, R, 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **28**: 1273-1285.
- Thingstad, F. y F. Rassoulzadegan, 1995. Nutrient limitations, microbial food webs, and 'biological C-pumps': suggested interactions in a P-limited Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series*. **117**: 299-306.

- Thunell, R. C., C. J. Pride y E. Tappa. y F. E. Müller-Karger, 1993. Varve formation in the Gulf of California: insights from time series sediment trap sampling and remote sensing. *Quaternary Science Reviews* **12**: 451-464.
- Thunell, R. C., C. J. Pride y E. Tappa, 1994. Biogenic silica fluxes and accumulation rates in the Gulf of California. *Geology*. **22**:303-306.
- Thunell, R.C., 1998. Seasonal and annual variability in particle fluxes in the Gulf of California: A response to climate change. *Deep-Sea Research I*. **45**:2059-2083.
- Torres-Orozco, E, 1993. Análisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California. Tesis de Maestría. CICESE, Ensenada, México. 80 pp.
- Torres-Valdez, S., 2000. Distribución espacial y variabilidad temporal de nutrientes en el golfo de California. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Marinas - UABC, Ensenada, México. 62 pp.
- Tortell, P. D. y N. M. Price, 1996. Cadmium toxicity and zinc limitation in centric diatoms of the genus *Thalassiosira*. *Marine Ecology Progress series*. **138**:245-254.
- Turekian, K. K. y K. H. Wedepohl, 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*. **72**:175-192.
- van Geen, A., P. Rosener, y E. A. Boyle, 1988. Entrainment of trace metal-enriched Atlantic-shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea. *Nature*. **331**: 423-426.

- van Geen, A., E. A. Boyle, y W. S. Moore, 1991. Trace metal-enrichments in water of the Gulf of Cadiz, Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **55**: 2173-2191.
- van Geen, A., S. N. Luoma, C. C. Fuller, R. Anima, H. E. Clifton y S. Tumbore, 1992. Evidence from Cd/Ca ratios in foraminifera for greater upwelling off California 4000 years ago. *Nature*. **358**: 54-56.
- van Geen, A. y D. M. Husby, 1996. Cadmium in the California Current System: tracer of past and present upwelling. *Journal of Geophysical Research*. **101(C2)**: 389-3507
- Von Damm, K. L., J. M. Edmond, C. I. Measures y B. Grant, 1985. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **49**: 2197-2220.
- Von Damm, K. L., 1991. A comparison of Guaymas Basin hydrothermal solutions with other sedimented systems and experimental results. En: *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. (Dauphin, J. P. & Simoneit, B. R., eds). *AAPG Memoir* **35**: 743 - 751.
- von Langen, P. J., K. S. Johnson, K. H. Coale y V. A. Elrod, 1997. Oxidation kinetics of manganese (II) in seawater at nanomolar concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61(23)**: 4945-4954.
- Waite, D.T. y R. Szymczak., 1993. Manganese dynamic in surface waters of the Eastern Caribbean. *Journal Geophysical Research*. **98(C2)**: 2361-2369.

- Wollast, R., 1991. The coastal organic cycle: fluxes, sources and sinks. In: *Ocean Margin Processes in Global Change*. R.F.C. Mantoura, J.-M. Martin and R. Wollast (Eds). J. Wiley and Sons. 365-381.
- Yadav, D.N., 1996. Manganese mobilization from the western continental margin of India. *Current Science*. **71**:900-905.
- Yeats, P. A. y P.M. Strain, 1990. The oxidation of manganese in seawater: rate constants based on field data. *Estuarine Coastal & Shelf Science*. **32**:11-24.
- Yeats, P. A., 1998. An isopycnal analysis of cadmium distributions in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*. **61**: 15-23.
- Yoon, Y. Y., J. -M. Martin y M. H. Cotté, 1999. Dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea: total concentration and fraction isolated by C18 Sep-Pak technique. *Marine Chemistry*. **66**:129-148.