

## Vertical distribution of dissolved iron, copper, and cadmium in Ballenas Channel, Gulf of California

### Distribuciones verticales de hierro, cobre y cadmio disueltos en el canal de Ballenas, golfo de California

JA Segovia-Zavala<sup>1\*</sup>, F Delgadillo-Hinojosa<sup>1</sup>, ML Lares-Reyes<sup>2</sup>, MA Huerta-Díaz<sup>1</sup>, A Muñoz-Barbosa<sup>1</sup>, E Santamaría del Ángel<sup>3</sup>, EV Torres-Delgado<sup>1</sup>, SA Sañudo-Wilhelmy<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California, Km. 103 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada 22860, Baja California, México.

<sup>2</sup> Departamento de Oceanografía Biológica, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada 22860, Baja California, México.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, Km. 103 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada 22860, Baja California, México.

<sup>4</sup> Department of Biological Sciences, University of Southern California, 3616 Trousdale Parkway, AHF 206, Los Angeles, CA 90089-0371, USA.

\* Corresponding author. E-mail: jsegovia@uabc.edu.mx

**ABSTRACT.** Dissolved iron, copper, and cadmium data are reported for the upper 450 m of the water column in Ballenas Channel, Gulf of California. Two water masses were identified: Gulf of California Water and Subtropical Subsurface Water. The 34.95 isohaline moved upward from 400 to 250 m depth, suggesting deep-water upwelling. Similarly, at surface level (50–60 m), the 26 and 27 °C isotherms and 35.45 and 35.65 isohalines moved up to the surface. Sea surface temperature imagery showed that Ballenas Channel surface water was relatively cooler (1.5–2.0 °C) than the water of the Midriff region during the study period. The vertical distribution of iron and copper showed mixed profiles (scavenging and nutrient types) with high concentrations at the surface (Fe = 3.58 and Cu = 3.29 nM), which immediately decrease with depth (Fe = 0.88 and Cu = 1.16 nM, scavenging type) and subsequently increase towards the bottom (Fe = 1.90 and Cu = 1.69 nM, nutrient type). Cadmium showed a nutrient-type vertical profile with low surface concentrations (0.75 nM) that increase with depth (1.12 nM). The dissolved concentrations of these three metals are higher in relation to highly productive areas in the Gulf of California and California Current. Preliminary estimates suggest that dissolved iron (76%) and copper (70%) are mostly generated by vertical advection and the rest by surface advection and atmospheric contributions, whereas 80% of cadmium enrichment is the result of vertical advection and the rest seems to be removed from surface water by photosynthesis.

*Key words:* metals, iron, copper, cadmium, Gulf of California.

**RESUMEN.** Se registraron concentraciones de hierro, cobre y cadmio disueltos para los primeros 450 m de la columna de agua en el canal de Ballenas, golfo de California. Se identificaron dos masas de agua: el Agua del Golfo de California y el Agua Subsuperficial Subtropical. La isohalina de 34.95 se elevó desde los 400 m hasta los 250 m de profundidad, lo que sugiere un aporte de agua profunda. A nivel superficial (50–60 m), las isotermas de 26 y 27 °C, e isohalinas de 35.45 y 35.65 se elevaron hasta la superficie. Las imágenes de la temperatura superficial del mar para el periodo de estudio mostró que el agua del canal de Ballenas es relativamente más fría (1.5 a 2.0 °C) que el agua de la región entre las Grandes Islas. La distribución vertical de hierro y cobre disueltos presentó perfiles mixtos (tipo remoción y tipo nutrientes) con concentraciones altas en la superficie (Fe = 3.58 y Cu = 3.29 nM), que enseguida disminuyeron con la profundidad (Fe = 0.88 y Cu = 1.16 nM; tipo remoción) para luego incrementarse hacia el fondo (Fe = 1.90 y Cu = 1.69 nM; tipo nutrientes). El cadmio exhibió un perfil vertical de tipo nutrientes con concentraciones bajas en la superficie (0.75 nM) que aumentan con la profundidad (1.12 nM). Las concentraciones de los tres metales disueltos son más altas en relación con las zonas altamente productivas dentro del golfo de California y la corriente de California. Los cálculos preliminares sugieren que el hierro y el cobre disueltos (76 y 70%, respectivamente) son aportados por la advección vertical y el resto por la advección superficial y el aporte atmosférico. En contraste, el cadmio disuelto (80%) se atribuye al aporte por advección vertical y el resto parece ser removido de la capa superficial por fotosíntesis.

*Palabras clave:* metales, hierro, cobre, cadmio, golfo de California.

## INTRODUCTION

The Gulf of California (GC) is one of the most productive marginal seas in the world and has been well studied in relation to primary productivity and nutrients (Álvarez-

## INTRODUCCIÓN

El golfo de California (GC) es uno de los mares marginales más productivos del mundo donde se ha realizado un considerable número de estudios sobre productividad y

Borrego *et al.* 1978, Álvarez-Borrego and Lara-Lara 1991, Santamaria del Ángel *et al.* 1994, Gaxiola-Castro *et al.* 1995, Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001). Within the GC, Ballenas Channel (BCh) is known to be an area of high biological productivity (Álvarez-Borrego and Lara-Lara 1991) attributed to the upwelling of cold deep water. This water is responsible for the relatively low surface temperature in the basin and for nutrient input to surface waters under highly mixed conditions (López *et al.* 2006). Consequently, BCh can be considered an important biogeochemical province, yet studies are lacking on the biogeochemistry and supply of bioactive trace metals such as Fe, Cu, and Cd (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001; Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010), which are important cofactors controlling primary productivity.

As far as we know, there are no previous studies on the dynamics of trace metals in the dissolved phase in BCh. The few studies on the biogeochemistry of dissolved trace metals in the GC address only Cd, Mn, and Fe, and show that the water in the Midriff region of the GC is enriched with Cd, Mn, and Fe relative to the adjacent Pacific Ocean (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001, 2006; Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). This enrichment is attributed to external sources, such as the aeolian deposition of particles from the surrounding deserts and benthic remobilization, that influence the distribution of dissolved Mn and Fe in the GC; these dissolved metals display scavenging-type profiles because their concentrations are high at the surface and decrease with depth (Bruland and Lohan 2004). Conversely, Cd and Fe enrichment is due to upwelling of intermediate waters with high concentrations of these elements (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001; Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). To the south of the Midriff region, the dissolved Fe and Cd profiles indicate that their distribution is closely linked to photosynthesis and the remineralization of organic matter (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001; Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). Dissolved Fe and Cd thus have nutrient-type profiles (Bruland *et al.* 1978, Bruland and Lohan 2004). The only paper addressing trace metals in BCh deals with seaweeds, and reports that Fe, Mn, and Cu in macroalgae are likely enriched by vertical mixing off Ángel de la Guarda Island (Huerta-Díaz *et al.* 2007).

It has recently been shown that the circulation over the sills to the south of San Lorenzo Island and north of BCh produces a deep inflow of water (convergence) and an outward flow near the surface (divergence) at both ends of BCh (López *et al.* 2006, 2008). This circulation suggests constant vertical advection of deep Subtropical Subsurface Water in BCh and flow speeds are comparable to those of other upwelling regions of the world (López *et al.* 2006). In BCh this process may play a role in the concentration and vertical distribution of elements with nutrient-type profiles like Fe, Cu, and Cd. This study aimed to establish the vertical distribution of dissolved Fe, Cu, and Cd concentrations in BCh and infer the processes that determine them. Our findings are

nutrientes (Álvarez-Borrego *et al.* 1978, Álvarez-Borrego y Lara-Lara 1991, Santamaria del Ángel *et al.* 1994, Gaxiola-Castro *et al.* 1995, Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001). Dentro del GC, el canal de Ballenas (CB) se considera como una de las zonas con mayor productividad biológica (Álvarez-Borrego y Lara-Lara 1991) atribuida a surgencias de agua fría y profunda. Esta agua es responsable de la temperatura superficial relativamente baja en la cuenca y del aporte de nutrientes a la superficie en condiciones de alta mezcla (López *et al.* 2006). Consecuentemente, al CB se le puede considerar como una provincia biogeoquímica importante; sin embargo, no ha sido estudiado desde la perspectiva de la biogeoquímica y el aporte de metales traza bioactivos como el Fe, Cu y Cd (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001; Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010), que son importantes cofactores para el control de la productividad primaria.

Hasta donde se tiene conocimiento, no existen antecedentes de trabajos que hayan estudiado la dinámica de los metales traza en la fase disuelta en el CB. Los únicos estudios sobre la biogeoquímica de los metales traza disueltos en el GC se han limitado al Cd, Mn y Fe, y han mostrado que el agua del GC en la región de las Grandes Islas está enriquecida con Cd, Mn y Fe en relación con el océano Pacífico adyacente (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001, 2006; Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). Este enriquecimiento se debe a que existen fuentes externas, como la depositación eólica de los desiertos circundantes y la remobilización béntica, que influyen en las distribuciones de Mn y Fe disueltos dentro del GC. Los perfiles de estos metales disueltos son denominados de remoción debido a que sus concentraciones son altas en la superficie y disminuyen con la profundidad (Bruland y Lohan 2004). En contraste, el enriquecimiento de Cd y Fe se debe al surgimiento de aguas intermedias con alta concentración de estos elementos (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001; Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). Al sur de la región de las Grandes Islas, el Fe y el Cd disueltos presentan perfiles que indican que sus distribuciones están estrechamente asociadas al proceso de fotosíntesis y a la remineralización de la materia orgánica (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001; Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). Por lo tanto, el Fe y Cd disueltos muestran perfiles del tipo nutriente (Bruland *et al.* 1978, Bruland y Lohan 2004). El único estudio referente a metales traza en el CB es sobre algas marinas, y señala que el Fe, el Mn y el Cu en macroalgas están enriquecidos posiblemente por la mezcla vertical frente a la isla Ángel de la Guarda (Huerta-Díaz *et al.* 2007).

Recientemente, se ha mostrado que la circulación profunda a través de los umbrales al sur de la isla San Lorenzo y al norte del CB propician un flujo de aguas profundas hacia adentro del CB (convergencia) y un flujo hacia afuera en la superficie (divergencia) en ambos extremos (López *et al.* 2006, 2008). Esta circulación implica una advección vertical constante del Agua Subsuperficial Subtropical profunda en el CB y tiene una velocidad comparable con las de otras regiones de surgencias en el mundo (López *et al.* 2006).

compared with those documented for other ocean regions to schematize the distribution of these elements.

### Description of the study area

Ballenas Channel has a maximum depth of ~1600 m (Shepard 1950) and is isolated from the central part of the GC by a submerged ridge and by Ángel de la Guarda Island. The BCh water is a mixture of surface water and water from the bottom of the ridge (Álvarez-Borrego and Lara-Lara 1991). Primary production shows clear seasonal variation throughout the GC except in BCh (Santamaría del Ángel *et al.* 1994), one of its most biologically productive areas (Álvarez-Borrego and Lara-Lara 1991); this, in addition to that described by López *et al.* (2006), may be due to strong mixing of the water column as a result of strong tidal currents interacting with a complex bathymetry (Badan-Dangon *et al.* 1985). The high biological productivity in BCh has also been attributed to strong local wind events (Marinone and Lavín 2003).

### MATERIAL AND METHODS

An oceanographic cruise was conducted in late summer 2004 aboard the R/V *Francisco de Ulloa*. Three hydrographic stations (7, 8, and 9; fig. 1) were sampled on 5 September. Water samples for the analysis of dissolved trace metals were only taken at station 8 because the vertical advection of water was assumed to be more evident in the central section.

Trace metal samples were collected and processed using ultra-clean techniques (Bruland *et al.* 1979). A prefabricated laboratory (plastic clean room, area ~6 m<sup>2</sup>) was installed on board and equipped with a portable laminar flow hood (Environment Class 100) to create a positive atmosphere and dust-free environment (Segovia-Zavala *et al.* 1998).

Samples were collected using 5-L Teflon-coated Go-Flo bottles mounted on a rosette. The rosette was previously treated with epoxy paint and covered with plastic adhesive tape (Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). To minimize contamination from sacrificial zinc anodes and the rosette, samples were collected by deploying the Go-Flo bottles when the rosette was rising at a speed of 5 m min<sup>-1</sup> (Cullen and Sherrell 1999). In general, water samples were collected at 10, 20, 50, 75, 100, 200, and 450 m depth. A SeaBird CTD was used to obtain temperature, salinity, and dissolved oxygen profiles.

### Metal analysis

For the determination of metals, the water from the Go-Flo bottles was filtered in the clean room. From 1 to 5 L of seawater were filtered through polycarbonate membrane filters (0.45- $\mu$ m pore size, 47-mm diameter), using an in-line filtration system consisting of Teflon tubing and a peristaltic pump (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001). The membrane

Este proceso en el CB podría jugar un papel en el control y distribución vertical de la concentración de elementos con perfiles del tipo nutriente como el Fe, Cu y Cd. El presente trabajo se orienta a conocer, de manera preliminar, la distribución vertical de las concentraciones de Fe, Cu y Cd disueltos en el CB para inferir los procesos que las determinan. Además, se comparan estos resultados con los encontrados en otras partes del océano para realizar un esquema general de la distribución de estos elementos.

### Descripción del área de estudio

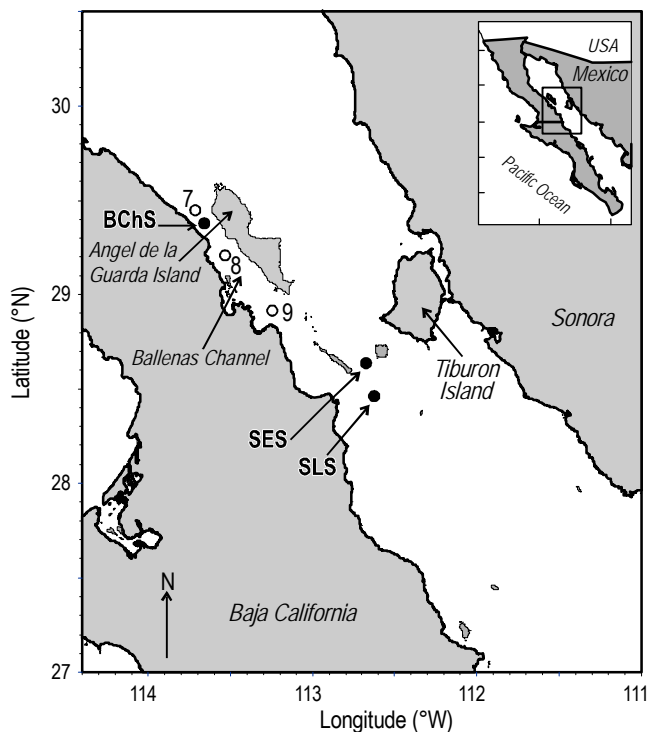
El CB tiene una profundidad máxima de ~1600 m (Shepard 1950) y está aislado de la parte central del GC por una cordillera submarina y por la isla Ángel de la Guarda. El agua del CB es una mezcla de aguas superficiales y aguas provenientes de la base de la cordillera (Álvarez-Borrego y Lara-Lara 1991). Aunque en el resto del GC se presenta una estacionalidad clara en la productividad primaria, esto no ocurre en el CB (Santamaría del Ángel *et al.* 1994), que es una de las regiones del GC con mayor productividad biológica (Álvarez-Borrego y Lara-Lara 1991). Además de lo descrito por López *et al.* (2006), lo anterior también puede ser consecuencia de una fuerte mezcla de la columna de agua que se ha atribuido a la interacción de corrientes por mareas fuertes con una batimetría compleja (Badan-Dangon *et al.* 1985). La alta productividad biológica en el CB también ha sido atribuida a los eventos locales de vientos fuertes (Marinone y Lavín 2003).

### MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó un crucero oceanográfico durante el verano tardío de 2004 a bordo del B/O *Francisco de Ulloa*. Se muestrearon tres estaciones hidrográficas (7, 8 y 9; fig. 1) el 5 de septiembre. Sólo en la estación 8 se muestreo agua para el análisis de metales traza disueltos debido a que en la zona central se esperaba que el aporte vertical de agua fuera más evidente.

El procedimiento de recolección y procesado de las muestras de metales traza se llevó a cabo mediante técnicas de "ultra limpieza" (Bruland *et al.* 1979). En el barco se instaló un laboratorio (cuarto limpio de plástico, área ~6 m<sup>2</sup>) prefabricado y equipado con una campana de flujo laminar portátil (*Environment Class 100*) para crear una atmósfera positiva y un ambiente libre de polvo (Segovia-Zavala *et al.* 1998).

La recolección de muestras se realizó con botellas Go-Flo de 5 L, recubiertas de teflón, montadas en una roseta. La roseta se trató previamente con pintura epóxica y se recubrió con cinta adhesiva de plástico (Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). Para minimizar la contaminación debida a los ánodos de sacrificio de zinc y a la roseta, la toma de la muestra se realizó disparando las botellas Go-Flo cuando la roseta ascendía a una velocidad de 5 m min<sup>-1</sup> (Cullen y Sherrell 1999). En general, las muestras de agua se recolectaron a 10,



**Figure 1.** Distribution of the hydrographic stations (7, 8, and 9) in Ballenas Channel, Gulf of California (metal samples were only collected at station 8). San Esteban sill (SES), San Lorenzo sill (SLS), and Ballenas Channel sill (BChS) are shown.

**Figura 1.** Distribución de las estaciones hidrgráficas (7, 8 y 9) en el canal de Ballenas, golfo de California (las muestras de metales sólo se recolectaron en la estación 8). Se indican el umbral de San Esteban (SES), el umbral de San Lorenzo (SLS) y el umbral del canal de Ballenas (BChS).

filters were previously acid washed, rinsed with deionized water, dried, and weighed (Cullen and Sherrel 1999). The dissolved phase was defined as all the material that passed through the 0.45- $\mu\text{m}$  filter. The samples were stored in 1-L low-density polyethylene bottles, which had been previously rinsed five times with the sample, then filled and acidified to  $\text{pH} < 2$ , adding 1 mL of Ultrex  $\text{HNO}_3$  per liter of seawater. The samples were stored in double plastic bags, in a plastic bucket, until subsequent analysis in the laboratory.

#### Measurement of dissolved-phase metals

Metals were analyzed by organic extraction and pre-concentration with an organic chelator (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, APDC) under a laminar flow hood (positive atmosphere) (Bruland *et al.* 1979). High-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (Finnigan Element II High Performance High Resolution ICP-MS) was used to determine the metals. The detection limits (three times the standard deviation of ten replicate measurements of the calibration blank) were 0.036 nM, 9 pM, and 6 pM for Fe,

20, 50, 75, 100, 200 y 450 m de profundidad. Los perfiles de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto se obtuvieron mediante un CTD *SeaBird*.

#### Análisis de metales

Para la determinación de los metales, el agua de las botellas Go-Flo se filtró en el cuarto limpio. Se filtraron de 1 a 5 L de agua de mar a través de membranas de policarbonato (poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , 47 mm de diámetro), mediante un sistema de filtración “en línea” que incluyó tubería de Teflón y una bomba peristáltica (Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001). Los filtros de membrana fueron, previamente, lavados con ácidos, enjuagados con agua desionizada, secados y pesados (Cullen y Sherrel 1999). La fase disuelta se definió como todo el material que pasa a través del filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ . Las muestras se guardaron en botellas de polietileno de baja densidad de 1 L, mismas que fueron enjuagadas previamente cinco veces con la muestra, luego llenadas y acidificadas a  $\text{pH} < 2$ , mediante la adición de 1 mL de  $\text{HNO}_3$  Ultrex por litro de agua de mar. Las muestras se almacenaron en doble bolsa de plástico y en una cubeta de plástico hasta su análisis posterior en el laboratorio.

#### Medición del metal en la fase disuelta

El análisis de los metales se llevó a cabo por la extracción orgánica y preconcentración con quelantes orgánicos (pirrolidin-ditiocarbamato de amonio, APDC) en una campana de flujo laminar bajo condiciones de atmósfera positiva (Bruland *et al.* 1979). La determinación de los metales se realizó mediante la técnica de espectrometría de masas de alta resolución con plasma acoplado por inducción (*Finnigan Element II High Performance High Resolution ICP-MS*). El límite de detección (tres veces la desviación estándar de 10 réplicas de los blancos analíticos) fue de 0.036 nM, 9 pM, y 6 pM para el Fe, el Cd, y el Cu, respectivamente. La exactitud del análisis se cuantificó con el análisis de un estándar de referencia de agua de mar de origen costero (CASS-4). Los valores medidos para Fe, Cu y Cd fueron de  $12.56 \pm 0.89$ ,  $10.15 \pm 0.96$  y  $0.24 \pm 0.038$  nM, respectivamente. Estos valores no presentaron diferencia significativa (95%) con los valores de los estándares de Fe, Cu y Cd de  $12.76 \pm 1.04$ ,  $9.31 \pm 0.86$  y  $0.23 \pm 0.026$  nM, respectivamente.

#### Variables hidroquímicas

La salinidad se determinó por medio de un CTD *Seabird*, calibrado con un salinómetro GuildLine 8400B. El oxígeno disuelto ( $\text{O}_2$ ) se analizó por el método microWinkler (Carpenter 1965). Los nitratos oxidativos ( $\text{NO}^-_{3ox}$ ), fosfatos oxidativos ( $\text{PO}^{3-}_{4ox}$ ) y la utilización aparente de oxígeno (UAO) se calcularon de acuerdo con Redfield *et al.* (1963).

Cd, and Cu, respectively. The accuracy of the analytical procedure was checked by analyzing the coastal seawater reference material CASS-4. The values obtained for Fe, Cu, and Cd were  $12.56 \pm 0.89$ ,  $10.15 \pm 0.96$ , and  $0.24 \pm 0.038$  nM, respectively. These values did not show significant differences (95%) with the values of the Fe, Cu, and Cd standards of  $12.76 \pm 1.04$ ,  $9.31 \pm 0.86$ , and  $0.23 \pm 0.026$  nM, respectively.

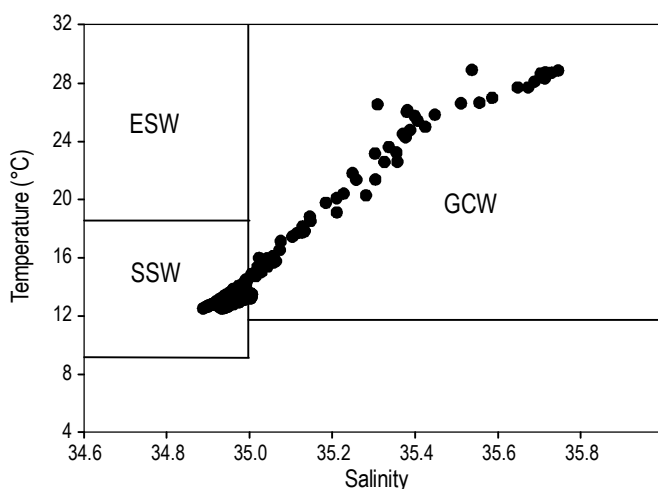
### Hydrochemical variables

Salinity was determined using a SeaBird CTD, calibrated on a GuildLine 8400B salinometer. Dissolved oxygen ( $O_2$ ) was analyzed by the micro-Winkler method (Carpenter 1965). Oxidized nitrates ( $NO_{3ox}^-$ ), oxidized phosphates ( $PO_{4ox}^{3-}$ ), and apparent oxygen utilization (AOU) were calculated according to Redfield *et al.* (1963).

## RESULTS

### Water masses

Two of the four water masses reported for the GC (Álvarez-Borrego and Schwartzlose 1979, Bray 1988, Torres-Orozco 1993) were identified (fig. 2). The two water masses, identified according to Torres-Orozco (1993), were Gulf of California Water (GCW;  $S \geq 35$  and  $T > 12^\circ C$ ) and



**Figure 2.** Temperature-salinity diagram of the Ballenas Channel region in the Gulf of California. The continuous lines indicate the water mass classification according to Torres-Orozco (1993): Gulf of California Water (GCW), Equatorial Surface Water (ESW), and Subtropical Subsurface Water (SSW).

**Figura 2.** Diagrama de temperatura y salinidad de la región del canal de Ballenas en el golfo de California. Las líneas continuas indican la clasificación de las masas de agua según Torres-Orozco (1993): Agua del Golfo de California (GCW), Agua Superficial Ecuatorial (ESW) y Agua Subsuperficial Subtropical (SSW).

## RESULTADOS

### Masas de agua

Se identificaron dos de las cuatro masas de agua reportadas para el GC (Álvarez-Borrego y Schwartzlose 1979, Bray 1988, Torres-Orozco 1993) (fig. 2). Las masas de agua, identificadas de acuerdo con Torres-Orozco (1993), fueron la Masa de Agua del Golfo de California (AGC;  $S \geq 35$  y  $T > 12^\circ C$ ) y el Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt;  $34.5 < S < 35.0$  y  $9^\circ C \leq T < 18^\circ C$ ). El AGC ocupó toda la capa superficial del área estudiada (fig. 3a). El grosor de la capa del AGC fue de 175 m en la sección del norte (estación 7), 160 m en la sección central (estación 8) y 200 m en la sección sur (estación 9). Abajo del AGC, entre 160–500 m de profundidad, se observó la masa del ASsSt.

La temperatura superficial (fig. 3b) no presentó variación importante. En relación con la profundidad, las isotermas estuvieron muy estratificadas (fig. 3b); sin embargo, a partir de los 50 m (estación 7), las isotermas de 27 y 28 °C, ubicadas entre las estaciones 8 y 9, se elevaron ligeramente hacia la superficie.

### Concentración y distribución de metales

En general, los perfiles mostraron dos patrones de distribución. El Fe y Cu disueltos presentaron perfiles mixtos (tipo remoción y tipo nutriente), con concentraciones altas en la superficie (Fe = 2.84–3.58 nM y Cu = 2.24–3.29 nM), que disminuyeron con la profundidad (Fe = 0.88 nM y Cu = 1.16 nM) y luego incrementaron hacia el fondo (fig. 4a). El Cd presentó un perfil del tipo nutriente (fig. 4a), con concentraciones bajas en la superficie (< 0.8 nM) que fueron aumentando con la profundidad hasta los 450 m (1.12 nM). Sin embargo, a los 200 m de profundidad la concentración de Cd disminuyó ligeramente (0.88 nM) y luego se incrementó a valores relativamente altos (> 1.00 nM, fig. 4a); no queda claro si esto se debió a las técnicas del muestreo o a otras causas.

## DISCUSIÓN

### Masas de agua

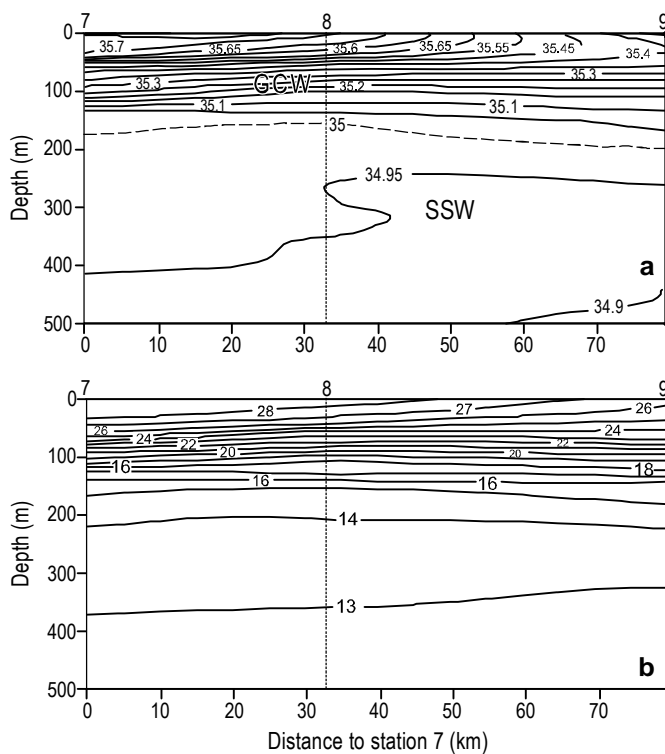
En el presente estudio el diagrama de temperatura y salinidad, y la distribución horizontal de salinidad (figs. 2, 3) mostraron la presencia de dos masas de agua (AGC y ASsSt). El AGC se presentó en toda la capa superficial del área de estudio y mostró un gradiente de salinidad con altas concentraciones en la parte norte, que fueron disminuyendo hacia el sur del área de estudio (fig. 3a). Este resultado indica que el AGC, que se origina en la región norte (Lavin *et al.* 1995, López 1997), está siendo advectada superficialmente hacia el sur.

Subtropical Subsurface Water (SSW;  $34.5 < S < 35.0$  and  $9^{\circ}\text{C} \leq T < 18^{\circ}\text{C}$ ). The former occupied all the surface layer of the study area (fig. 3a). The thickness of the GCW layer was 175 m in the northern section (station 7), 160 m in the central section (station 8), and 200 m in the southern section (station 9). Below GCW, SSW was observed between 160 and 500 m depth.

Surface temperature (fig. 3b) did not show significant variation. Isotherms were highly stratified with depth (fig. 3b); however, in the top 50 m (station 7), the 27 and  $28^{\circ}\text{C}$  isotherms, located at stations 8 and 9, rose slightly to the surface.

### Concentration and distribution of metals

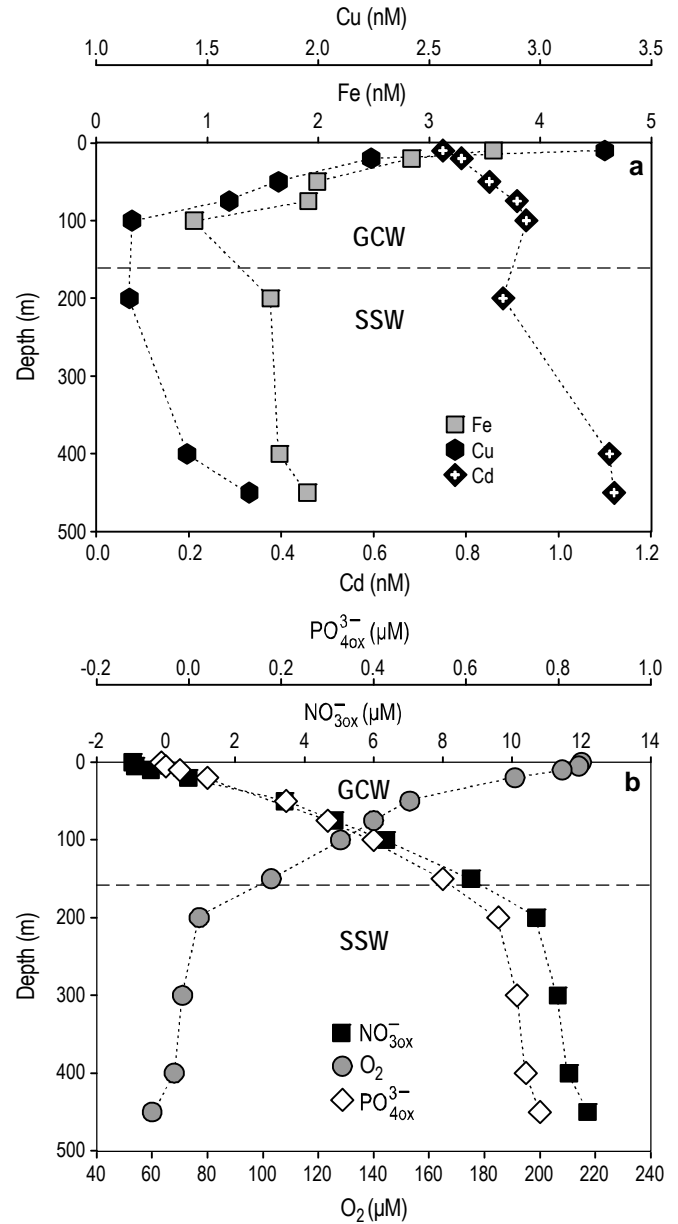
The vertical profiles showed two distribution patterns. Dissolved Fe and Cu had mixed profiles (scavenging and nutrient types), with high concentrations at the surface (Fe = 2.84–3.58 nM and Cu = 2.24–3.29 nM), which decreased with increasing depth (Fe = 0.88 nM and Cu = 1.16 nM) and



**Figure 3.** Vertical distribution of (a) salinity and (b) temperature in Ballenas Channel during summer 2004. The numbers over the horizontal axis correspond to the sampling stations. The dashed isoline delimits the water masses: Gulf of California Water (GCW) and Subtropical Subsurface Water (SSW).

**Figura 3.** Distribución vertical de (a) salinidad y (b) temperatura en el canal de Ballenas durante el verano de 2004. Los números sobre el eje horizontal superior indican las estaciones de muestreo. La isolínea discontinua delimita las masas de agua: Agua del Golfo de California (GCW) y Agua Subsuperficial Subtropical (SSW).

Por debajo del AGC, el ASsSt se observó desde los 160 m de profundidad (fig. 3a). La localización del ASsSt es congruente con lo reportado por López y García (2003), quienes proponen que esta masa de agua fluye al interior del GC, pasa por encima del Umbral de San Esteban, a través de



**Figure 4.** (a) Vertical profiles of dissolved Fe, Cu, and Cd, and (b) vertical profiles of dissolved  $\text{NO}_{3\text{ox}}^-$ ,  $\text{PO}_{4\text{ox}}^{3-}$ , and  $\text{O}_2$  in Ballenas Channel. The dotted isolines delimit the water masses: Gulf of California Water (GCW) and Subtropical Subsurface Water (SSW).

**Figura 4.** (a) Perfiles verticales de Fe, Cu y Cd disueltos. (b) Perfiles verticales de  $\text{NO}_{3\text{ox}}^-$ ,  $\text{PO}_{4\text{ox}}^{3-}$  y  $\text{O}_2$  disueltos en el canal de Ballenas. La línea punteada delimita las dos masas de agua: Los acrónimos son: Agua del Golfo de California (GCW) y Agua Subsuperficial Subtropical (SSW).

increased again towards the bottom (fig. 4a). Dissolved Cd had a nutrient-type profile (fig. 4a), with low concentrations at the surface (<0.8 nM) and subsequent increase with depth until 450 m (1.12 nM). At 200 m depth, however, the concentration of Cd decreased slightly (0.88 nM) before continuing to increase (>1.00 nM; fig. 4a); it is not clear whether this trend was introduced by the sampling procedure or other causes.

## DISCUSSION

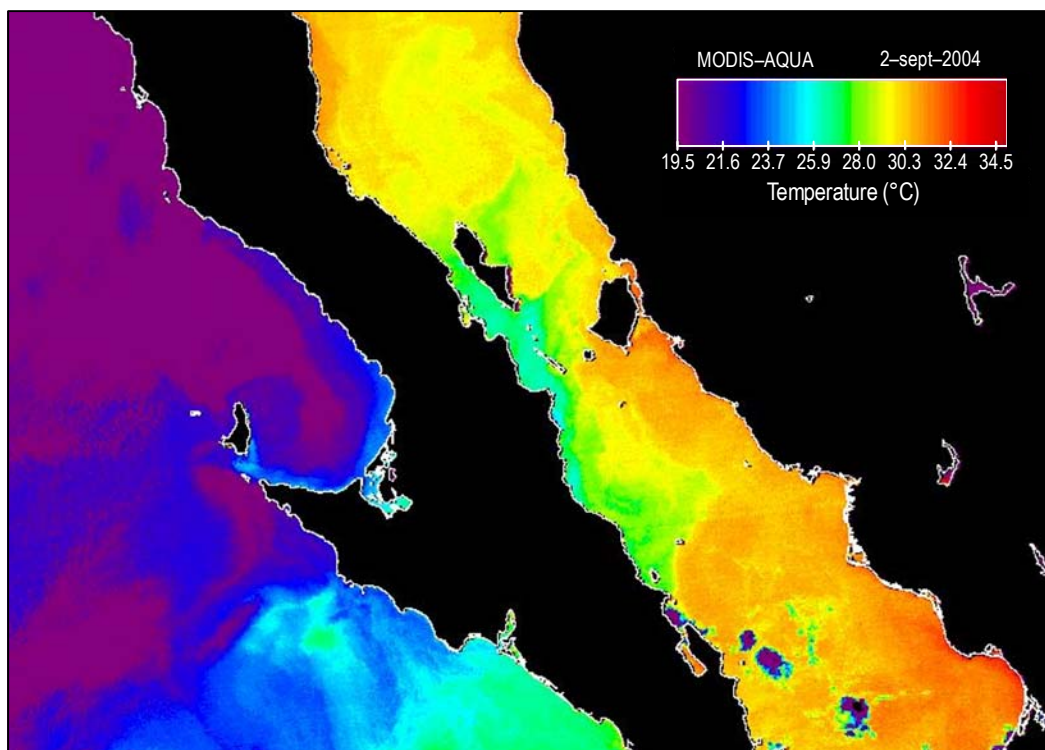
### Water masses

The temperature-salinity diagram and the horizontal distribution of salinity (figs. 2, 3) revealed the presence of two water masses (GCW and SSW). In the study area, GCW occupied all the surface layer and showed a salinity gradient with high concentrations in the northern section, decreasing southward (fig. 3a). This result indicates that GCW, which originates in the northern GC (Lavín *et al.* 1995, López 1997), is being advected southward.

Lying beneath GCW, SSW was observed below 160 m depth (fig. 3a). The location of SSW concurs with that reported by López and García (2003), who observed that this water mass flows within the GC, through San Esteban sill, Tiburón Basin, Delfín Basin, and finally reaches BCH (fig. 1).

la cuenca Tiburón, la cuenca Delfín y finalmente llega al CB (fig. 1).

Nuestros resultados no presentan evidencias de un flujo profundo hacia adentro en el norte y sur del CB (convergencia) y un flujo hacia fuera en la superficie en ambos extremos (divergencia), como ha sido reportado por López *et al.* (2006); sin embargo, se muestran ligeros elevamientos superficiales (50–60 m) de la isoterma de 26 y 27 °C, e isohalinas de 35.45 y 35.65 (fig. 3a, b). No obstante, la isohalina de 34.95 se elevó desde los 420 m (estación 7) hasta los 250 m de profundidad (estación 8, fig. 3a). Lo anterior sugiere que hubo un importante flujo vertical de agua profunda en el CB, la cual posteriormente fue estratificada en la superficie. De acuerdo con una imagen de temperatura superficial del mar (fig. 5), se puede observar que el agua del CB es relativamente más fría (1.5 a 2.0 °C) que el agua de la región entre las Grandes Islas del GC. Por lo tanto, se sugiere que hubo un aporte más intenso de agua fría a la superficie en el CB que en la zona entre las Grandes Islas. Lo anterior es congruente con lo registrado por López *et al.* (2006), quienes afirman que en el CB se presenta un bombeo por mareas durante las mareas vivas, que provoca la convergencia y divergencia de agua que induce al surgimiento de agua fría a la capa superficial. Sin embargo, los valores negativos y bajos de UAO (–16 a 11 μM) calculados para los primeros 20 m superficiales indican que de este nivel a la superficie el agua tuvo intercambio de aire con la atmósfera o, en su



**Figure 5.** Sea surface temperature image for summer (2 September) 2004.

**Figura 5.** Imagen satelital de la temperatura superficial del mar para el verano (2 de septiembre) de 2004.

Our findings do not provide evidence of a deep inward flow (convergence) and an outward surface flow (divergence) at both ends of BCh, as was reported by López *et al.* (2006), though the 26 and 27 °C isotherms and 35.45 and 35.65 isohalines rose slightly at the surface (50–60 m; fig. 3a, b). The 34.95 isohaline rose from 420 m depth at station 7 to 250 m at station 8 (fig. 3a); this suggests that there was an important vertical advection of deep water in BCh, which was subsequently stratified at the surface. According to a sea surface temperature image (fig. 5), BCh water is relatively cooler (1.5–2.0 °C) than the water of the Midriff region. Hence, we suggest that there was a greater input of cold water at the surface in BCh than in the area between the large islands. This concurs with that reported by López *et al.* (2006) who affirm that tidal pumping occurs during spring tides in BC, causing the convergence and divergence of water that generates the upwelling of cold water to the surface. However, the negative and low AOU values (–16 to 11  $\mu\text{M}$ ) estimated for the top 20 m indicate that from this depth to the surface there was air exchange between water and atmosphere or else there was an increase in  $\text{O}_2$  due to photosynthesis in a stratified water column (fig. 3). High AOU values ( $62 \pm 27 \mu\text{M}$ ) have been reported for surface BCh waters (0–50 m), attributed to subsurface waters recently transported to the surface (Hernández-Ayón *et al.* 2007). Therefore, our samples were taken several days after the cold water had risen to the surface and had been warmed and transformed into GCW during neap tide and after phytoplankton had reproduced.

## Concentration and distribution of metals

### *Distribution of Fe*

The mean concentration of dissolved Fe ( $2.04 \pm 0.82 \text{ nM}$ ) is relatively higher than that reported for the northwestern Pacific Ocean and similar to that documented for upwelling zones off the coast of California (Landing and Bruland 1987, Martin and Gordon 1988, Bruland *et al.* 2001, Johnson *et al.* 2003). Likewise, it falls within the range of values reported by Segovia-Zavala *et al.* (2009, 2010) for the central GC (0.13–1.32 and 5.57–7.21 nM to the south and north, respectively, of the large islands).

Segovia-Zavala *et al.* (2009, 2010) reported a mixed (scavenging- and nutrient-type) vertical distribution profile of dissolved Fe in the GC. The higher concentration at the surface that decreases with increasing depth (fig. 4a) indicates that the input of dissolved Fe occurs in the surface layer. Hence, the high concentration of dissolved Fe at the surface in BCh is the combined result of atmospheric inputs, surface transport from the northern GC (fig. 3a), and possibly photoreduction processes, as has been suggested by Segovia-Zavala *et al.* (2009, 2010). This surface enrichment results in a greater integrated concentration of Fe throughout the water column of 1.60 nM, relative to the 1.17 nM reported by

defecto, hubo un incremento de  $\text{O}_2$  disuelto por fotosíntesis en una columna de agua estratificada (fig. 3). Para el CB, se han reportado valores altos de UAO ( $62 \pm 27 \mu\text{M}$ ) en aguas superficiales (0–50 m), atribuidos a aguas subsuperficiales recién transportadas hacia la superficie (Hernández-Ayón *et al.* 2007). Por lo tanto, en este estudio se muestreó días después de que el agua fría había subido a la superficie, ya que se había calentado y se había transformado a AGC durante el periodo de marea muerta y el fitoplancton se había reproducido.

## Concentración y distribución de metales

### *Distribución de Fe*

La concentración promedio del perfil de Fe disuelto de  $2.04 \pm 0.82 \text{ nM}$  es relativamente más alta que las reportadas para el océano Pacífico Nororiental y similar a lo encontrado en el sistema de surgencias de la costa de California (Landing y Bruland 1987, Martin y Gordon 1988, Bruland *et al.* 2001, Johnson *et al.* 2003). Asimismo, esta concentración promedio se encuentra en el intervalo de las registradas por Segovia-Zavala *et al.* (2009, 2010) para la región central del GC: 0.13–1.32 nM y 5.57–7.21 nM para el sur y para el norte, respectivamente, de las Grandes Islas.

El perfil de Fe disuelto con una distribución mixta (fig. 4a), del tipo remoción en la superficie y del tipo nutriente en aguas más profundas, fue registrado recientemente para el GC (Segovia-Zavala *et al.* 2009, 2010). La concentración mayor en la superficie y luego la disminución hacia el fondo indican que la fuente de Fe disuelto es superficial (fig. 4a). Entonces, el máximo superficial de Fe disuelto en la región del CB es el resultado de la combinación de la entrada atmosférica, el transporte superficial proveniente del norte del GC (fig. 3a) y posiblemente los procesos de fotoreducción, lo que ya ha sido sugerido por Segovia-Zavala *et al.* (2009, 2010). Este enriquecimiento superficial produce una mayor concentración integrada de Fe de 1.60 nM en toda la columna de agua, respecto a la de 1.17 nM que registró Segovia-Zavala *et al.* (2010) para el agua que entra por la parte sur del umbral de San Esteban (fig. 1); estas concentraciones son mayores que las de las aguas del Pacífico Nororiental Tropical frente a las costa de Jalisco, México (Landing y Bruland 1987, Segovia-Zavala *et al.* 2010). Consecuentemente, se observa que el AGC y el ASSSt (en menor grado) en el CB tienen un mayor enriquecimiento de Fe disuelto con relación a la parte sur del umbral de San Esteban. Lo anterior sugiere que los procesos que afectan la concentración superficial y subsuperficial de Fe disuelto en el CB son más intensos que los que afectan a ambas masas de agua al sur del umbral de San Esteban (fig. 1).

La distribución de Fe del tipo nutriente que se presenta por debajo de los 100 m de profundidad (capa inferior del AGC y toda la capa del ASSSt) es probablemente el producto de la mineralización de la materia orgánica. La



Segovia-Zavala *et al.* (2010) for the water flowing through the southern part of San Esteban sill (fig. 1); however, these values are higher than those reported for tropical northeastern Pacific waters off the coast of Jalisco, Mexico (Landing and Bruland 1987, Segovia-Zavala *et al.* 2010). Consequently, GCW and SSW (to a lesser extent) in BCh show greater dissolved Fe enrichment relative to the southern part of San Esteban sill. This suggests that the processes affecting the surface and subsurface concentration of dissolved Fe in BCh are more intense than those affecting both water masses in San Esteban sill (fig. 1).

The nutrient-type Fe distribution observed below 100 m depth (lower layer of GCW and entire layer of SSW) can be attributed to mineralization of organic matter. Mineralization is observed by the association between Fe and  $\text{NO}^-_{3\text{ox}}$  and  $\text{O}_2$  (fig. 4b), which show a positive (Pearson's  $r = 0.99$ ) and negative relationship (Pearson's  $r = -0.94$ ), respectively. In contrast, the release of dissolved Fe under reducing conditions is discarded because the minimum concentration of  $\text{O}_2$  (450 m) was  $60 \mu\text{M}$  (fig. 4a). Segovia-Zavala *et al.* (2010) found that suboxic conditions ( $\text{O}_2 < 20 \mu\text{M}$ ) to the south of San Esteban sill generated high concentrations of Fe ( $3.15\text{--}5.73 \mu\text{M}$ ) in the oxygen minimum zone. According to Álvarez-Borrego (2008), the minimum  $\text{O}_2$  concentrations typical of the southern GC do not occur in BCh. Thus, the correlation between Fe and  $\text{NO}^-_{3\text{ox}}$  and  $\text{PO}^{3-}_{4\text{ox}}$ , which are essential nutrients, suggests a coupling of Fe with the oceanic biological cycle (Martin *et al.* 1989, Measures and Vink 2001).

#### Distribution of Cu

The mean concentration of dissolved Cu ( $1.80 \pm 0.70 \text{ nM}$ ) is similar to the values reported for the North Pacific ( $0.43\text{--}1.46 \text{ nM}$ , Coale and Bruland 1990) and for coastal Pacific waters ( $0.90\text{--}1.90 \text{ nM}$ , Sañudo-Wilhelmy and Flegal 1996). Like dissolved Fe, the Cu profile shows a scavenging-type distribution at the surface (fig. 4a), as has also been indicated for the North Pacific, California Current, and Mediterranean Sea, with surface concentrations of 3.0, 1.7, and 3.6 nM, respectively (Boyle *et al.* 1977, Bruland *et al.* 1979, Boyle *et al.* 1985); these concentrations are similar to those reported herein. Surface enrichment of dissolved Cu has been attributed to river inputs, distribution of shelf sediments, input of atmospheric particles, and anthropogenic sources (Boyle *et al.* 1985). Of all these, the most plausible source of surface enrichment in BCh is aeolian inputs, since Segovia-Zavala *et al.* (2009) found that total particulate atmospheric input to the GC is greater during the summer ( $>65 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). As in the case of Fe, the high surface concentrations of dissolved Cu can be attributed to surface transports from the northern GC, where aeolian particle input is more evident because of the location of the Baja California and Sonora deserts that surround the northern GC. River inputs of dissolved Cu can be discarded since BCh is far

mineralización es observada por la asociación del Fe con el  $\text{NO}^-_{3\text{ox}}$  y el  $\text{O}_2$  (fig. 4b), que presentan una relación positiva ( $r$  de Pearson = 0.99) y negativa ( $r$  de Pearson = -0.94), respectivamente. En contraste, se descarta la liberación de Fe disuelto por las condiciones reductoras, ya que la concentración mínima de  $\text{O}_2$  (450 m) fue de  $60 \mu\text{M}$  (fig. 4a). Segovia-Zavala *et al.* (2010) documentaron que al sur del umbral de San Esteban se presentan condiciones suboxicas ( $\text{O}_2 < 20 \mu\text{M}$ ) que generan concentraciones altas de Fe disuelto ( $3.15\text{--}5.73 \mu\text{M}$ ) en la zona del mínimo de oxígeno. Se ha registrado que en el CB no se presentan los mínimos de  $\text{O}_2$  característicos de la zona sur del GC (Álvarez-Borrego 2008). Entonces, la correlación del Fe con  $\text{NO}^-_{3\text{ox}}$  y  $\text{PO}^{3-}_{4\text{ox}}$ , sustancias nutritivas esenciales, sugiere el acoplamiento de Fe con el ciclo biológico oceánico (Martin *et al.* 1989, Measures y Vink 2001).

#### Distribución de Cu

La concentración promedio del perfil de Cu disuelto ( $1.80 \pm 0.70 \text{ nM}$ ) es similar a las registradas para el Pacífico Norte ( $0.43\text{--}1.46 \text{ nM}$ , Coale y Bruland 1990) y para aguas costeras del Pacífico ( $0.90\text{--}1.90 \text{ nM}$ , Sañudo-Wilhelmy y Flegal 1996). Al igual que el Fe disuelto, el perfil de Cu presentó una distribución del tipo remoción a nivel superficial (fig. 4a), misma que ha sido señalada para el Pacífico Norte, la corriente de California y el mar Mediterráneo, con concentraciones superficiales de 3.0, 1.7 y de 3.6 nM, respectivamente (Boyle *et al.* 1977, Bruland *et al.* 1979, Boyle *et al.* 1985). Estas concentraciones son similares a la registrada en el presente estudio. El enriquecimiento superficial de Cu disuelto ha sido atribuido al aporte por ríos, a la difusión de sedimentos de la plataforma, al aporte de partículas atmosféricas y a fuentes antropogénicas (Boyle *et al.* 1985). De todas estas posibles fuentes a la capa superficial del CB, la más plausible es la fuente eólica, ya que Segovia-Zavala *et al.* (2009) reportaron que el flujo atmosférico de partículas totales al GC es mayor durante la temporada de verano ( $> 65 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Como en el caso del Fe, las altas concentraciones superficiales de Cu disuelto se pueden atribuir al transporte superficial de Cu proveniente del norte del GC, donde el aporte eólico de partículas es más evidente debido a la ubicación de los desiertos de Baja California y Sonora que rodean la parte norte del GC. En cambio, se pueden descartar las fuentes por ríos porque el CB está muy alejado (cientos de kilómetros) de las desembocaduras de los ríos en Sonora y Sinaloa, y, además, está separado por la barrera física de las islas Tiburón y Ángel de la Guarda (fig. 1); adicionalmente, la temporada de lluvias en la zona de estudio no es en el verano ( $4.5 \text{ mm mes}^{-1}$ ; Ruiz-Corral *et al.* 2006).

La distribución vertical del tipo nutriente del Cu disuelto que se presenta por debajo de los 100 m de profundidad (capa inferior del AGC y toda la capa del ASsSt), al igual que la del Fe, es producto de la mineralización de la materia orgánica. La liberación del Cu disuelto por mineralización es sugerida

removed (hundreds of kilometers away) and separated by Tiburón and Ángel de la Guarda islands from the river mouths on the coasts of Sonora and Sinaloa (fig. 1); moreover, the rainy season in the study area does not occur in summer ( $4.5 \text{ mm month}^{-1}$ , Ruiz-Corral *et al.* 2006).

The nutrient-type vertical distribution of dissolved Cu observed below 100 m depth (lower layer of GCW and entire layer of SSW) is, like in the case of Fe, the result of mineralization of organic matter. The release of dissolved Cu due to mineralization is suggested by the association between Cu and  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{O}_2$  (fig. 4b), which present a positive (Pearson's  $r = 0.70$ ) and negative (Pearson's  $r = -0.70$ ) relationship, respectively.

The integrated concentration of Cu (1.44 nM) is higher than that reported for the California Current (0.53 nM, Bruland *et al.* 1979). This suggests that the processes influencing Cu enrichment in BCh (i.e., atmospheric input and remineralization) are more intense than in the productive zone of the California Current.

#### Distribution of Cd

The mean concentration of dissolved Cd ( $0.92 \pm 0.14 \text{ nM}$ ) is higher than the values reported for upwelled surface waters to the south of the large islands in the GC (0.52–0.64 nM, Bruland *et al.* 1978), in the North Pacific (0.04–0.16 nM, Bruland 1980), and in the upwelling zone on the northeastern Pacific coast (0.14–0.16 nM, Segovia-Zavala *et al.* 1998). It is also higher than the highest concentrations of surface waters in the Midriff region of the GC (0.21–0.35 nM, Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001) and relatively higher than that recorded at the entrance of San Esteban sill ( $0.68 \pm 0.26 \text{ nM}$ , Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001). Hence, dissolved Cd enrichment occurs in BCh relative to the area to the south of the large islands. This enrichment can be quantitatively compared because the integrated concentration for BCh (0.90 nM) is higher than that reported for San Esteban sill (0.80 nM, Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001), suggesting that internal processes in BCh have a greater affect on dissolved Cd distribution and enrichment than at the southern entrance of the channel.

Unlike dissolved Fe and Cu, dissolved Cd had a nutrient-type profile (fig. 4a), showing a positive relationship with  $\text{PO}_4^{3-}$  (Pearson's  $r = 0.88$ ) and a negative relationship with  $\text{O}_2$  (Pearson's  $r = -0.70$ ). This indicates that in surface waters, dissolved Cd and  $\text{PO}_4^{3-}$  are being consumed by photosynthesis and  $\text{O}_2$  is produced. In contrast, in deeper waters, dissolved Cd and  $\text{PO}_4^{3-}$  are released and  $\text{O}_2$  is consumed by the oxidation of organic matter. Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2001) reported a nutrient-type distribution of Cd from the central region to the mouth of the GC. These authors indicate that when enriched surface GC waters are advected southward, Cd and  $\text{PO}_4^{3-}$  are removed from the dissolved phase and incorporated into particulate organic tissue, suggesting

por la asociación entre el Cu y el  $\text{NO}_3^-$  y el  $\text{O}_2$  (fig. 4b), que presentan una relación positiva ( $r$  de Pearson = 0.70) y negativa ( $r$  de Pearson = -0.70), respectivamente.

La concentración integrada del perfil de Cu (1.44 nM) en el CB es más alta que la concentración integrada del perfil de la corriente de California de (0.53 nM, Bruland *et al.* 1979). Lo anterior sugiere que los procesos que influyen en el enriquecimiento de Cu dentro del CB, como son el aporte atmosférico y la remineralización de la materia orgánica, son más intensos que en la zona productiva de la corriente de California.

#### Distribución de Cd

La concentración promedio del perfil de Cd disuelto ( $0.92 \pm 0.14 \text{ nM}$ ) es mayor que las registradas para aguas superficiales durante las surgencias al sur de las Grandes Islas en el GC (0.52–0.64 nM, Bruland *et al.* 1978), en el Pacífico Norte (0.04–0.16 nM, Bruland 1980) y en la zona de surgencia de la costa noreste del Pacífico (0.14–0.16 nM, Segovia-Zavala *et al.* 1998). También es mayor que las concentraciones más altas de las aguas superficiales de la región de las Grandes Islas del GC (0.21–0.35 nM, Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001) y relativamente mayor que la del perfil localizado a la entrada del umbral de San Esteban ( $0.68 \pm 0.26 \text{ nM}$ , Delgadillo-Hinojosa *et al.* 2001). Por lo tanto, se presenta un enriquecimiento de Cd disuelto en el CB con respecto a las aguas de la región sur de las Grandes Islas. Este enriquecimiento se puede comparar cuantitativamente debido a que la concentración integrada del perfil del CB (0.90 nM) es mayor que la registrada para el perfil del umbral de San Esteban (0.80 nM, Delgadillo *et al.* 2001). Lo anterior sugiere que los procesos internos en el CB están influyendo en mayor grado en la distribución y el enriquecimiento de Cd disuelto que en la entrada sur del canal.

A diferencia del Fe y el Cu disueltos, el Cd disuelto presentó un perfil del tipo nutriente (fig. 4a), donde se presentó una asociación positiva con los  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $r$  de Pearson = 0.88) y negativa con el  $\text{O}_2$  ( $r$  de Pearson = -0.70). Lo anterior indica que en aguas superficiales, el Cd disuelto y el  $\text{PO}_4^{3-}$  están siendo consumidos por la fotosíntesis y el  $\text{O}_2$  es producido. En contraste, en aguas más profundas, el Cd y el  $\text{PO}_4^{3-}$  disueltos son liberados y el  $\text{O}_2$  es consumido por la oxidación de la materia orgánica. Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2001) registraron la distribución del tipo nutriente del Cd desde la región central hasta la boca del GC. Estos autores señalan que cuando el agua superficial enriquecida del GC es advectada hacia el sur, el Cd y el  $\text{PO}_4^{3-}$  son removidos de la fase disuelta y luego incorporados al tejido orgánico particulado, lo que sugiere una gran influencia de los procesos biológicos de fotosíntesis y remineralización de la materia orgánica en la biogeoquímica del Cd disuelto. Entonces, se sugiere que en el CB los procesos físicos (advección vertical) y biológicos (fotosíntesis y remineralización) deben estar

considerable influence of the biological processes of photosynthesis and remineralization on the biogeochemistry of dissolved Cd. We thus propose that physical (vertical advection) and biological (photosynthesis and remineralization) processes must occur to a larger extent in BCh, in view of the high concentration of dissolved Cd recorded relative to previous studies within and outside the GC.

#### *Vertical advection of dissolved metals*

Figure 5 shows that BCh water is relatively cooler (1.5 to 2.0 °C) than the water between the large islands of the GC. This indicates that there was a greater input of cold water in the surface layer in BCh than in the area between the large islands. According to López *et al.* (2006), the vertical advectons are due to the entry of deep SSW at both ends of BCh observed at about 470 m depth (average). Considering that vertical advection is identified by the 26.3 isopycnal (50 km in length), observed from 200 m to above 100 m depth and across the width of the 20-km-wide channel (López *et al.* 2006), we estimate that the vertical advection area is  $1 \times 10^9$  m<sup>2</sup> and, if this is multiplied by the upwelling velocity of 5.8 m d<sup>-1</sup> (López *et al.* 2006), we estimate a vertical advection of water in BCh of  $5.8 \times 10^9$  m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>. Finally, if the vertical advection is multiplied by the mean dissolved metal concentrations between 200 and 450 m depth (1.71 ± 0.17, 1.42 ± 0.27, and 1.04 ± 0.13 nM for Fe, Cu, and Cd, respectively; fig. 4a), the vertical advection of metals will be obtained. A preliminary estimate revealed an input of 556 ± 55, 553 ± 99, and 676 ± 84 kg d<sup>-1</sup> of dissolved Fe, Cu, and Cd, respectively, in the surface layer; however, the mean concentrations of Fe, Cu, and Cd in the surface layer (0–100 m) were 2.24 ± 0.45, 2.02 ± 0.80, and 0.846 ± 0.07 nM, respectively. Hence, we estimate that dissolved Fe, Cu, and Cd inputs in the surface layer are 728 ± 146, 744 ± 294, and 551 ± 45 kg d<sup>-1</sup>, respectively. A comparison of both layers reveals that in the surface layer there is an excess of 24% and 30% of dissolved Fe and Cu, respectively, whereas there is a deficit of 20% of dissolved Cd. These preliminary results suggest that in the case of dissolved Fe and Cu, vertical advection explains 76% and 70%, respectively, and the rest may be the result of surface advection and atmospheric inputs. In contrast, in the case of dissolved Cd, vertical advection explains 80%, and the remaining 20% is removed from the surface layer by photosynthesis.

#### CONCLUSIONS

The vertical distribution of dissolved Fe and Cu showed mixed profiles, with high Fe and Cu concentrations at the surface (3.58 and 3.29 nM, respectively), which immediately decrease with depth (0.88 and 1.16 nM, respectively; scavenging type) and then increase again towards the bottom (1.90 and 1.69 nM, respectively; nutrient type). Dissolved Cd showed a nutrient-type profile, with low concentrations at

presentándose en un mayor grado, al registrar una mayor concentración de Cd disuelto que los estudios previos dentro y fuera del GC.

#### *Aporte vertical de metales disueltos*

De acuerdo con la figura 5, se puede observar que el agua del CB es relativamente más fría (1.5 a 2.0 °C) que el agua de la región entre las Grandes Islas del GC. Lo anterior sugiere que hubo un aporte de agua fría a la superficie más intenso en el CB que en la zona entre las islas grandes. Según los resultados de López *et al.* (2006), los aportes verticales al CB se deben a la entrada de ASSSt profunda que proviene de ambos extremos del canal y surge a partir de ~470 m de profundidad (promedio). Considerando que el flujo vertical se identifica por la isopícnica de 26.3 (50 km de longitud), que surge desde los 200 m hasta por arriba de los 100 m subsuperficiales y a todo lo ancho del canal de 20 km (López *et al.* 2006), se determina que el área de advección vertical es de  $1 \times 10^9$  m<sup>2</sup>. Si la advección vertical se multiplica por la velocidad de surgencia de 5.8 m d<sup>-1</sup> (López *et al.* 2006), se estima un flujo vertical de agua en el CB de  $5.8 \times 10^9$  m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>. Finalmente, si el flujo vertical es multiplicado por las concentraciones promedio de metales disueltos entre los 200 y 450 m de profundidad (Fe = 1.71 ± 0.17 nM, Cu = 1.42 ± 0.27 nM y Cd = 1.04 ± 0.13 nM; fig. 4a), se obtendría el flujo vertical de metales. Por lo tanto, se calcula preliminarmente que se aportan a la capa superficial 556 ± 55, 553 ± 99 y 676 ± 84 kg d<sup>-1</sup> de Fe, Cu y Cd disueltos, respectivamente; sin embargo, las concentraciones promedio de Fe, Cu y Cd en la capa superficial (0–100 m) fueron de 2.24 ± 0.45, 2.02 ± 0.80 y 0.846 ± 0.07 nM, respectivamente. Entonces, se estima que los flujos de Fe, Cu y Cd disueltos en la capa superficial son de 728 ± 146, 744 ± 294 y 551 ± 45 kg d<sup>-1</sup>, respectivamente. De la comparación de ambas capas se puede deducir que el Fe y el Cu disueltos en la capa superficial están excedidos en 24% y 30%, respectivamente, mientras que para el Cd disuelto se tiene un déficit de un 20%. Estos resultados preliminares sugieren que para el caso del Fe y Cu disueltos, el aporte vertical explica el 76% y 70%, respectivamente, y el resto podría ser resultado de la advección superficial y el aporte atmosférico. En contraste, se sugiere que el Cd disuelto se explica en un 80% por el aporte vertical, mientras que el 20% restante se propone que es removido de la capa superficial por la fotosíntesis.

#### CONCLUSIONES

La distribución vertical de Fe y Cu disueltos presentaron perfiles mixtos (tipo remoción y tipo nutriente), con concentraciones altas de Fe y Cu en la superficie (3.58 y 3.29 nM, respectivamente), que enseguida disminuyen con la profundidad (0.88 y 1.16 nM, respectivamente; tipo remoción) para luego incrementarse hacia el fondo (1.90 y 1.69 nM, respectivamente; tipo nutriente). El Cd disuelto presentó un

the surface (0.75 nM) that increased with increasing depth (1.12 nM). The concentrations of all three dissolved metals were higher in relation to highly productive areas in the GC and California Current. Dissolved Fe and Cu enrichment in the surface layer is due to atmospheric input and surface and vertical advection, whereas dissolved Cd enrichment is due to vertical advection.

Preliminary estimates suggest that dissolved Fe (76%) and Cu (70%) are mostly generated by vertical advection and the rest by surface advection and atmospheric contributions. In contrast, 80% of dissolved Cd is attributed to vertical advection and the other 20% seems to be removed from surface water by photosynthesis.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Mexican Council for Science and Technology (CONACYT grant number SEP-2004-C01-46576), and by the Autonomous University of Baja California (UABC internal project 565). We thank the anonymous reviewers for their valuable comments and suggestions.

English translation by Christine Harris.

## REFERENCES

- Álvarez-Borrego S. 2008. Oceanografía. In: Danemann GD, Ezcurra E (eds.), Bahía de los Angeles: Recursos Naturales y Comunidad, Línea Base 2007. Capítulo 2. SEMARNAT, INE, PRONATURA, San Diego Natural History Museum, México DF, pp. 45–66.
- Álvarez-Borrego S, Schwartzlose RA. 1979. Water masses of the Gulf of California. *Cienc. Mar.* 6: 43–63.
- Álvarez-Borrego S, Lara-Lara R. 1991. The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In: Dauphin JP, B. R. Simoneit (eds.), The Gulf Penninsular Province of the Californias. AAPG Memoir 47, pp. 555–567.
- Álvarez-Borrego S, Rivera JA, Gaxiola-Castro G, Schwartzlose RA. 1978. Nutrientes en el Golfo de California. *Cienc. Mar.* 5: 53–71.
- Badan-Dangon A, Koblinsky CJ, Baumgartner T. 1985. Spring and summer in the Gulf of California. *Oceanol. Acta* 8: 13–22.
- Boyle EA, Slater FR, Edmond JM. 1977. The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 37: 38–54.
- Boyle EA, Chapnick SD, Bai XX, Spivack A. 1985. Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 74: 405–419.
- Bray N. 1988. Thermohaline circulation in the Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 93(C5): 4993–5020.
- Bruland KW. 1980. Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 17: 176–198.
- Bruland KW, Lohan MC. 2004. The control of trace metals in seawater. In: Elderfield H (ed.), The Oceans and Marine Geochemistry, Vol. 6 in Treatise on Geochemistry (Holland HD, Turekian KK (eds.)), pp. 23–47.
- Bruland KW, Knauer GA, Martin JH. 1978. Cadmium in northeast Pacific waters. *Limnol. Oceanogr.* 23: 618–625.
- Bruland KW, Franks RP, Knauer GA, Martin JH. 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per l level in seawater. *Anal. Chim. Acta* 105: 233–245.
- Bruland KW, Rue AL, Smith GJ. 2001. Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: implications for diatom blooms. *Limnol. Oceanogr.* 46: 1661–1674.
- Carpenter JH. 1965. The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnol. Oceanogr.* 10: 141–143.
- Coale KH, Bruland KW. 1990. Spatial and temporal variability in copper complexation in the North Pacific. *Deep-Sea Res.* 37: 317–336; doi:10.1016/0198-0149(90)90130-N.
- Cullen JT, Sherrell RM. 1999. Techniques for determination of trace metals in small samples of size-fractionated particulate matter: Phytoplankton metals off central California. *Mar. Chem.* 67: 233–247.
- Delgadillo-Hinojosa F, Macías-Zamora JV, Segovia-Zavala JA, Torres-Valdés S. 2001. Cadmium enrichment in the Gulf of California. *Mar. Chem.* 75: 109–122.
- Delgadillo-Hinojosa F, Segovia-Zavala JA, Huerta-Díaz MA, Atilano-Silva H. 2006. Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California waters. *Deep-Sea Res. I* 53: 1301–1319.
- Gaxiola-Castro G, García-Córdova J, Valdez-Holguín JE, Botello-Ruvalcaba M. 1995. Spatial distribution of chlorophyll *a* and primary productivity in relation to winter physical structure in the Gulf of California. *Cont. Shelf Res.* 15: 1043–1059.
- Hernández-Ayón JM, Delgadillo-Hinojosa F, Camiro-Vargas T, López-Mariscal M. 2007. Estudio de variables del CO<sub>2</sub> en la región de las Grandes Islas del Golfo de California en condiciones de invierno. In: Hernández de la Torre B, Gaxiola

- Castro G (eds.), Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México. SEMARNAT-CICESE, pp. 59–74.
- Huerta-Díaz MA, de León-Chavira F, Lares ML, Chee-Barragán A, Siqueiros-Valencia A. 2007. Iron, manganese and trace metal concentrations in seaweeds from the central west coast of the Gulf of California. *Appl. Geochem.* 22: 1380–1392.
- Johnson KS, Elrod VA, Fitzwater SE, Plant JN, Chavez FP, Tanner SJ, Gordon RM, Westphal DL, Perry KD, Wu J, Karl DM. 2003. Surface ocean-lower atmosphere interactions in the Northeast Pacific Ocean Gyre: Aerosols, iron and the ecosystem response. *Global Biogeochem. Cycles* 17(2), 1063, doi: 10.1029/2002GB002004.
- Landing WM, Bruland KW. 1987. Contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 29–43.
- Lavín MF, Gaxiola-Castro G, Robles JM, Richter K. 1995. Winter water masses and nutrients in the northern Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 100: 8587–8605.
- López M. 1997. A numerical simulation of water mass formation in the northern Gulf of California during winter. *Cont. Shelf Res.* 17: 1581–1607.
- López M, García J. 2003. Moored observations in the northern Gulf of California: A strong bottom current. *J. Geophys. Res.* 108(C2), 3048, doi: 10.1029/2002JC001492.
- López M, Candela J, Argote ML. 2006. Why does the Ballenas have the coldest SST in the Gulf of California? *Geophys. Res. Lett.* 33, L11603, doi: 10.1029/2006GL025908.
- López M, Candela J, García J. 2008. Two overflows in the northern Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 113(C0), 8023, doi: 10.1029/2007JC004575.
- Marinone SG, Lavín MF. 2003. Residual flow and mixing in the large islands regions of the central Gulf of California. In: Velasco Fuentes OU, Sheinbaum J, Ochoa de la Torre JL (eds.), *Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics*. Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, pp. 213–236.
- Martin JH, Gordon RM. 1988. Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. *Deep-Sea Res.* 35: 177–196.
- Martin JH, Gordon RM, Fitzwater SE. 1989. VERTEX: Phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.* 35: 649–680.
- Measures C, Vink S. 2001. Dissolved Fe in the upper waters of the Pacific sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Res.* 48: 3913–3941.
- Redfield AC, Ketchum BH, Richards FA. 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill MN (ed.), *The Sea*. Vol. 2. Wiley Interscience, New York, pp. 26–77.
- Ruiz-Corral JA, Díaz-Padilla G, Guzmán-Ruiz SD, Medina-García G, Silva-Serna MM. 2006. Estadísticas climatológicas básicas del estado de Baja California (periodo 1961–2003). Centro de Investigación Regional del Noroeste, Ciudad Obregón, Sonora, México. Libro Técnico No. 1, 164 pp.
- Santamaría del Ángel E, Álvarez Borrego S, Muller-Karger F. 1994. Gulf of California biogeographic regions based on coastal zone color scanner imagery. *J. Geophys. Res.* 99: 7411–7421.
- Sañudo-Wilhelmy SA, Flegal AR. 1996. Trace metal concentrations in the surf zone and in coastal waters off Baja California, Mexico. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1575–1580; doi:10.1021/es9505560.
- Segovia-Zavala JA, Delgadillo-Hinojosa F, Álvarez-Borrego S. 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 46: 475–481.
- Segovia-Zavala JA, Delgadillo-Hinojosa F, Lares-Reyes ML, Huerta-Díaz MA, Muñoz-Barbosa A, Torres-Delgado EV. 2009. Atmospheric input and concentration of dissolved iron in the surface layer of the Gulf of California. *Cienc. Mar.* 35: 75–90.
- Segovia-Zavala JA, Lares-Reyes ML, Delgadillo-Hinojosa F, Tovar-Sánchez A, Sañudo-Wilhelmy SA. 2010. Dissolved iron distributions in the central region of the Gulf of California. *Deep-Sea Res.* 1: 53–64.
- Shepard FP. 1950. Submarine topography of the Gulf of California. Part 3 of the 1940 *EW Scripps* cruise to the Gulf of California. *Geol. Soc. Am. Mem.* 43, 32 pp.
- Torres-Orozco E. 1993. Análisis volumétrico de las masas de agua del Golfo de California. MSc thesis, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, México, 80 pp.

*Received March 2011;  
accepted October 2011.*