

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra con  
orientación en Geociencias Ambientales**

---

**Variabilidad climática en los últimos 4,000 años a partir de  
análisis geoquímico de sedimentos laminados provenientes de  
la Cuenca La Paz, Baja California Sur**

Tesis  
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Lita Castañeda Betancur**

Ensenada, Baja California, México  
2016

Tesis defendida por  
**Lita Castañeda Betancur**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Javier Helenes Escamilla**  
Director de tesis

**Dr. Mario González Escobar**

**Dra. Ma. Elena Solana Arellano**

**Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz**

**M.C. Francisco Suárez Vidal**



---

**Dr. Juan García Abdeslem**  
Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Lita Castañeda Betancur** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales.

**Variabilidad climática en los últimos 4,000 años a partir de análisis geoquímico de sedimentos laminados provenientes de la Cuenca La Paz, Baja California Sur**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Javier Helenes Escamilla  
**Director de Tesis**

La Cuenca de La Paz se localiza en el sur del Golfo de California y tiene fondo anóxico, por lo cual representa una oportunidad ideal para extraer buenos datos paleoclimáticos de una región subtropical. El análisis geoquímico de 100 muestras del núcleo BAP94-9K, tomadas a 745 m de profundidad en esta cuenca permite reconocer fluctuaciones seculares en las condiciones climáticas desde ~4,487 hasta ~260 años AP. Como indicadores paleoclimáticos indirectos se analizaron, mediante Fluorescencia por Rayos X, los siguientes elementos: Ti y Fe (aporte terrígeno, o precipitación), Mo (anoxia) y Al (elemento normalizador). Además, se midió con CO<sub>2</sub> Coulómetro, el carbono orgánico total (productividad primaria), el cual se determinó por diferencia entre carbono total y carbono inorgánico total. Los resultados de los análisis de Ti y Fe tienen una correlación alta y significativa entre sí, indicando su confiabilidad como indicadores de influjo de terrígenos y en consecuencia de precipitación pluvial. Además, todos los resultados geoquímicos tienen una correlación estadística significativa (análisis de correlación canónica) y correspondencia gráfica con datos palinológicos en muestras de este mismo núcleo. También se compararon con otros resultados obtenidos geoquímicamente para aporte de terrígenos y productividad primaria, pero con elementos y metodologías diferentes, encontrándose correspondencia a lo largo del núcleo, principalmente de 4,487 a 3,000 años AP, y de 1,200 a 260 años AP. Se identifican 6 intervalos con características dominantes de precipitación y productividad primaria en el periodo de estudio. En el intervalo 1 (4,487-3,004 años AP), la precipitación pluvial y la productividad fueron bajas y estables; el intervalo 2 (3,004-2,248 años AP), se caracteriza por precipitación pluvial y productividad altas y fluctuantes; el intervalo 3 (2,248-1,280 años AP), fue lluvioso y medianamente productivo; en contraste, el intervalo 4 (1,280-1,078 años AP), fue seco y poco productivo; el intervalo 5 (1078-706 años AP), se caracteriza por haber sido altamente lluvioso y poco productivo, características similares han sido reportadas regionalmente para el Periodo Cálido Medieval; finalmente el intervalo 6 (706-260 años AP), fue poco lluvioso y altamente productivo, condiciones similares a las reportadas para La Pequeña Edad del Hielo en el Golfo de California.

**Palabras clave:** Sedimentos laminados, Cuenca La Paz, Geoquímica, Aporte de terrígenos, Productividad primaria marina, Dinoflagelados, Análisis de correlación canónica.

Abstract of the thesis presented by **Lita Castañeda Betancur** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Earth Sciences with orientation in Environmental Geosciences

**Climate Variability in the last 4,000 years from geochemical analysis of laminated sediments from La Paz Basin, Baja California Sur**

Abstract approved by:

---

Dr. Javier Helenes Escamilla  
Thesis Director

The La Paz Basin is located in the southern part of the Gulf of California and has anoxic bottom water, so it represents an excellent opportunity to obtain good paleoclimatic data from a subtropical site. Geochemical analyses of 100 samples from core BAP94-9K, taken at a depth of 745 m, allow to recognize century scale changes in regional climatic conditions, from ~4,487 to ~260 years BP. As paleoclimatic proxies we determined, with X-ray fluorescence analyses, the following elements: Ti and Fe (terrigenous influx), Mo (anoxia), and Al (normalizing agent). Additionally, the Total Organic Carbon (primary productivity) was calculated as the difference between total inorganic carbon and the total carbon content in the samples, as measured via CO<sub>2</sub> coulometer. Concentrations of Ti and Fe have a high statistical and graphic correlation among them, indicating their reliability as proxies for terrigenous influx and consequently rainfall. Additionally, our chemical results have significant statistical correlations (canonical correlation analysis) and good graphic similarity with palynological data obtained from some of the same samples. Other geochemical data representing terrigenous influx and primary productivity, from the same basin, but with different methodology, were compared with our results. These are also correlationable, particularly from 4,487 to 3,000 years BP, and from 1,200 to 260 years BP. The following six intervals with dominant rainfall (RF) and primary productivity (PP) values are defined: Interval 1 (4,487-3,004 years BP), with stable but low RF and PP; Interval 2 (3,004-2,248 years BP), presents high and fluctuating RF and PP; interval 3 (2,248-1,280 years BP), was rainy and moderately productive; in contrast, interval 4 (1,280-1,078 years BP) was dry and unproductive; interval 5 (1,078-706 years BP), is characterized by being highly rainy and unproductive, features which have been reported regionally for the Medieval Warm Period; and finally interval 6 (706-260 years BP) was slightly rainy and highly productive, similar conditions to those reported for the Little Ice Age in the Gulf of California.

**Keywords:** Laminated sediments, La Paz Basin, Geochemistry, Terrigenous influx, Primary productivity, Dinoflagellates, Canonical Correlation Analysis.

## Dedicatoria

*A mi padre celestial Dios por brindarme esta gran oportunidad de seguirme preparando profesionalmente, por permitir que este nuevo reto en mi vida fuera culminado con éxito y por levantarme en tantos momentos en que sentí desfallecer.*

*A mi madre, padre y hermano por comprenderme, quererme y por haberme apoyado para que realizará este largo viaje donde podría continuar superándome profesionalmente. A mi esposo por haberme invitado a vivir esta nueva aventura juntos, por amarme y demostrármelo en cada momento que transcurre en nuestras vidas. A la familia de mi esposo por brindarme su cariño y apoyo.*

*A todos los anteriores los Amo mucho y los llevo en mi corazón.*

## Agradecimientos

A Dios por prestarme la vida para disfrutar este nuevo logro en mi vida, por ser mi guía y mi todo. A mi esposo por toda su paciencia, apoyo incondicional y amor. A mis padres, hermano y familia de mi esposo por todas sus oraciones, apoyo comprensión y amor.

Al Dr. Javier Helenes Escamilla por toda su paciencia, su gran apoyo, ayuda y por compartir sus conocimientos de una forma clara y concisa, permitiendo concluir satisfactoriamente este proyecto. Por demostrar que se puede ser un gran investigador y a su vez un excelente amigo.

Al Dr. Javier Helenes y a su esposa Martha González, por convertirse en nuestra familia adoptiva en este lugar.

A todos los miembros de mi comité de mi tesis el Dr. Mario González Escobar, Dra. Elena Solana Arellano, Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz y M.C. Francisco Suárez Vidal, por toda la paciencia, amabilidad, buena disposición para impartir sus conocimientos y por todos sus valiosos aportes que contribuyeron a llevar a cabo un muy buen trabajo.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por dar esta excelente y valiosa oportunidad a estudiantes extranjeros que provenimos de países donde el acceso a un posgrado es muy complejo y limitado.

Al CONACYT por apoyarme económicamente con la colegiatura y manutención, mediante la beca que me otorgaron, siendo el número de becario 570183 y al CICESE por el financiamiento de este proyecto con el cual pude realizar la tesis y culminar satisfactoriamente la maestría.

Al Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz por su buena disposición y voluntad para proporcionarme el equipo XRF y el laboratorio de servicios del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la Universidad Autónoma de Baja California, donde pude realizar el análisis geoquímico.

A la M.C. Karla Gabriela Mejía Piña por explicarme el funcionamiento del XRF y toda la metodología que se requirió para llevar a cabo el análisis geoquímico de las muestras.

Al Dr. Oscar González Yajimovich por su buena voluntad y amabilidad para facilitarme el CO<sub>2</sub> Coulómetro y el laboratorio de Investigación de Geología en la Universidad Autónoma de Baja California, y a su vez por enseñarme el funcionamiento y toda la metodología que se necesitó para determinar el contenido de Carbono Orgánico Total en las muestras.

A la Oceanóloga Edna Collins por toda la ayuda brindada en la preparación y medición de las muestras, por su amabilidad, sus consejos y por brindarme su amistad.

Al Oceanólogo Gabriel Rendón por todas sus enseñanzas, colaboración y buena disposición siempre mostrada para ayudar.

A los docentes y personal técnico que contribuyeron en mi formación académica.

A todo el personal administrativo tanto de Ciencias de la Tierra como en general del CICESE por todo el respeto y amabilidad con la cual me trataron.

A todos los amigos y compañeros que hicieron que el paso por este lugar fuera mas divertido.

Al programa de Becas OEA-CONACYT-AMEXCID 2014 del cual fui beneficiaria.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xi
<b>Capítulo 1</b>	
1. Introducción.....	1
1.1 Área de estudio.....	5
1.2 Antecedentes.....	7
1.3 Hipótesis.....	8
1.4 Objetivos.....	9
1.4.1 Objetivo General.....	9
1.4.2 Objetivos Específicos.....	9
<b>Capítulo 2</b>	
2. Metodología.....	10
2.1 Obtención de muestras.....	10
2.2 Cronología.....	10
2.3 Análisis geoquímico.....	12
2.3.1 Preparación de las muestras de sedimento para ser analizadas.....	14
2.3.2 Determinación de la concentración de titanio, hierro, molibdeno y aluminio por medio de Fluorescencia por Rayos X (XRF).....	14
2.3.3 Determinación de carbono orgánico total (COT), carbono inorgánico total (CIT) y carbono total (CT).....	17
2.4 Normalización de hierro y molibdeno y determinación de factores de enriquecimiento.....	18
2.5 Presentación de datos.....	19
2.6 Comparación de datos geoquímicos.....	19
2.6.1 Comparación de datos geoquímicos con datos palinológicos.....	19

2.6.2 Comparación de datos geoquímicos con otras variables químicas.....	21
2.6.3 Comparación de datos geoquímicos con fenómenos climáticos.....	21
2.7 Análisis estadístico.....	22
<b>Capítulo 3</b>	
3. Resultados.....	23
3.1 Análisis geoquímico.....	23
3.1.1 Normalización de hierro y molibdeno.....	27
3.1.2 Factores de enriquecimiento (FE).....	28
3.2 Comparación de datos geoquímicos con datos palinológicos.....	30
3.2.1 Análisis de frecuencias para los datos geoquímicos y palinológicos.....	31
3.3 Análisis estadístico.....	33
3.3.1 Correlación canónica.....	34
3.4 Comparación de datos geoquímicos con factores climáticos.....	36
<b>Capítulo 4</b>	
4. Discusión.....	38
4.1 Correlación canónica de datos geoquímicos con palinológicos.....	38
4.1.1 Relación de la ciclicidad entre datos geoquímicos con palinológicos.....	39
4.2 Datos geoquímicos y factores climáticos.....	39
4.3 Indicador de condiciones anóxicas en Cuenca La Paz.....	41
4.4 Comparación de datos geoquímicos.....	42
4.4.1 Comparación de datos geoquímicos con otras variables químicas.....	42
4.4.2 Comparación de datos geoquímicos con datos palinológicos.....	44
4.4.3 Datos geoquímicos y paleoclimas.....	46
<b>Capítulo 5</b>	
5. Conclusiones.....	50
<b>Literatura citada.....</b>	<b>51</b>

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Ubicación del sitio donde fue colectado el núcleo BAP94-9K en La Cuenca de la Paz, Baja California Sur, México.....	6
2	Análisis de una muestra de sedimento mediante Fluorescencia por Rayos X (XRF), usando el analizador portátil.....	13
3	Coulómetro (equipo del centro) utilizado para la determinación de carbono total (módulo de combustión, lado derecho) y carbono inorgánico total (módulo de acidificación, lado izquierdo).....	14
4	Curvas de calibración construidas para los elementos Ti, Fe, Mo y Al, presentes en los estándares medidos con el XRF y los valores de referencia certificados.....	16
5	Concentración de palinomorfos marinos y continentales, evidenciándose el pico anómalo de la muestra 94 (ovalado en color rojo).....	21
6	Concentración de Ti, Fe, Mo y COT en 100 muestras de sedimento del núcleo BAP94-9K. La línea discontinua vertical representa el promedio de la concentración para cada elemento. Concentraciones mayores al promedio serán tomadas como aumentos y las menores como decrementos. Los símbolos en cada perfil representan la ubicación de cada muestra. Las flechas discontinuas en color rojo representan la tendencia en la concentración desde los últimos 1000 años AP hacia el presente.....	25
7	Comparación de las concentraciones de Fe y Mo sin normalizar y normalizado. La línea discontinua vertical representa el promedio de la concentración para cada elemento. Las flechas discontinuas en color rojo representan la tendencia en la concentración desde los últimos 1000 años AP hacia el presente.....	28
8	Perfiles de los factores de enriquecimiento (FE) calculados para Mo y Fe. La línea discontinua roja representa el valor de FE = 1 para el Fe.....	29
9	Frecuencias obtenidas para los indicadores geoquímicos Ti, Fe, Mo y COT, para 48 muestras de sedimentos provenientes de Cuenca La Paz. Los círculos en color rojo representan las frecuencias más representativas para cada indicador.....	31
10	Frecuencias obtenidas para los datos palinológicos de 48 muestras de sedimento proveniente de Cuenca La Paz. Los círculos en color rojo representan las tres frecuencias más representativas para cada indicador.....	32
11	Representación gráfica de los pares de variantes canónicas, donde se evidencia la distribución de las muestras con análisis geoquímicos y palinológicos respecto a los ejes canónicos arrojados en el análisis estadístico multivariado de correlación canónica.....	36

12	Comparación de las concentraciones Ti y COT, con fenómenos climáticos como ENOA (Solanki <i>et al.</i> , 2004) y manchas solares (Moy <i>et al.</i> , 2002).....	41
13	Comparación de las concentraciones halladas en este trabajo para los indicadores de aportes de terrígenos (Ti y Fe) y productividad primaria (COT), con los datos obtenidos por Bernal-Franco (2001) para % de terrígenos y % de ópalo biogénico (productividad primaria), para el núcleo BAP94-9K. Las muestras no corresponden exactamente a los mismos intervalos.....	43
14	Comparación de datos geoquímicos y datos palinológicos del BAP94-9K. Las flechas en color rojo ubicadas a lo largo del perfil de palinomorfos continentales (PC), dinoflagelados totales y peridiniales, hacen referencia a las concentraciones que sobrepasaron la escala del eje X. En el caso de los PC, estos valores corresponden al aporte continental de polen de gimnospermas por vía eólica. Los intervalos de tiempo representan las condiciones climáticas registradas por indicadores geoquímicos y palinológicos. Los datos palinológicos fueron obtenidos por Flores-Trujillo <i>et al.</i> (2015).....	45
15	Perfiles de concentración de Ti, Fe y COT, contenido en 100 muestras de sedimento del núcleo BAP94-9K. Los intervalos de tiempo representan las condiciones climáticas evidenciadas por dichos indicadores.....	49

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Cronología establecida a partir de $^{14}\text{C}$ para las muestras analizadas en este trabajo pertenecientes al núcleo BAP94-9K (Bernal-Franco, 2001).....	11
2	Edad de las muestras analizadas Antes del Presente (AP).....	12
3	Estándares medidos con el XRF para la construcción de las curvas de calibración....	15
4	Límites de detección, coeficientes de determinación y significancia de los coeficientes de correlación de <i>Pearson</i> para los elementos medidos (Ti, Fe, Mo, Al).....	16
5	Estadística básica para los resultados obtenidos, en los análisis geoquímicos de Ti, Fe, Mo y COT en 100 muestras del núcleo BAP94-9K.....	23
6	Matriz de correlación de <i>Pearson</i> aplicada a las concentraciones obtenidas para las variables geoquímicas, donde los valores de la parte superior corresponden al coeficiente de correlación ( $r$ ) y los de la parte inferior a la significancia estadística para un valor de $p < 0.05$ . Los valores en rojo están altamente correlacionados y son estadísticamente significativos.....	26
7	Estadística básica para los resultados obtenidos para la comparación de datos geoquímicos con datos palinológicos de las mismas 48 muestras. Los palinomorfos continentales están representados por las iniciales PC. Los palinomorfos marinos están indicados por las letras P (Peridinales), G (Gonyaulacales) y Gym (Gymnodinales).....	30
8	Valores de frecuencia, periodo y ciclicidad aproximada en dominio del tiempo (años), para los indicadores geoquímicos analizados en 48 muestras pares pertenecientes al núcleo BAP94_9K procedentes de Cuenca La Paz. Los valores en rojo corresponden a ciclos que presentan el mismo número de años para indicadores químicos y palinológicos. Los valores en azul corresponden a ciclos comunes con los indicadores geoquímicos.....	33
9	Valores de frecuencia, periodo y ciclicidad aproximada en dominio del tiempo (años), para los indicadores palinológicos analizados en 48 muestras pertenecientes al núcleo BAP94_9K. Los valores en rojo corresponden a ciclos que presentan el mismo número de años para indicadores químicos y palinológicos.....	33
10	Matriz de correlación entre datos geoquímicos y datos palinológicos. Las variables que presentan coeficientes de correlación estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) se encuentran sombreados en color verde y en negrillas.....	34

11	Coeficientes de correlación canónica arrojados para las variables geoquímicas y palinológicas, estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ).....	35
12	Pares de variantes de correlación canónica obtenidos para las variables geoquímicas y palinológicas. Los valores mayores a 0.30 se tomaron para realizar la interpretación (valores en color rojo), ya que son considerados como de alta correlación (valor $r > 0.30$ ).....	35
13	Matriz de correlación entre datos geoquímicos y factores climáticos. Las variables que presentan coeficientes de correlación estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) se indican en negrillas y se encuentran en los recuadros sombreados en color verde.....	37

# Capítulo 1

---

## Introducción

El estudio de los componentes de sedimentos marinos proporciona datos importantes para entender las condiciones sedimentarias. Estos depósitos incluyen sedimentos de diversas fuentes, siendo los componentes más relevantes los biogénicos y los terrígenos, los cuales pueden brindar información valiosa sobre las condiciones paleoceanográficas y paleoambientales dominantes durante la sedimentación. El conocimiento de estas condiciones, a su vez, puede ayudar a definir y entender acontecimientos climáticos tanto del pasado como actuales (Bernal-Franco, 2001).

El tipo de sedimento y la composición mineralógica (Smoot, 2009) de sedimentos marinos proporciona información acerca de aspectos tales como la productividad marina primaria y pluviosidad registrados en diferentes periodos de tiempo (Molina *et al.*, 2002), además, de representar una alternativa para realizar investigaciones paleoceanográficas. Entre los sedimentos marinos, aquellos que son laminados representan una excelente oportunidad de obtener información directa y bien preservada de las condiciones sedimentarias que los originaron. Para la formación de sedimentos laminados se necesita principalmente la ausencia de bioturbación, lo cual sucede cuando el agua tiene concentraciones de oxígeno disuelto menores a 0.2 mL/L (Anderson, 1996; Molina *et al.*, 2002). Esta condición de hypoxia, o anoxia es característica de las zonas que presentan alta productividad primaria, con lo cual el gasto de oxígeno para oxidar la materia orgánica va a ser más alto que la producción de ésta. Los factores anteriores propician las condiciones necesarias para la preservación de sedimentos laminados (Anderson, 1996).

Las láminas de los sedimentos son alternativamente de colores claros y oscuros que se detectan a través de análisis de rayos X (Molina-Cruz *et al.*, 2002). Las láminas claras están compuestas principalmente de material biogénico, mientras que las láminas oscuras contienen mayor proporción de material terrígeno (Thunell, *et al.*, 1993). El material biogénico es atribuido a la productividad primaria influenciada por procesos de surgencia y mezcla en las masas de agua, mientras que los terrígenos se deben a aportes por precipitaciones, vientos y ríos (Molina-Cruz, 2003)

En el Golfo de California (GdeC) hay varias cuencas con las condiciones anteriormente mencionadas. En esas cuencas existe alta productividad primaria y poco recambio de sus aguas profundas, lo cual que favorece la formación y preservación de sedimentos laminados (Álvarez-Borrego, 1983; Álvarez-Borrego

y Lara-Lara, 1991). Específicamente, una de las cuencas dentro del Golfo de California y con dichas particularidades, es la Cuenca La Paz, situada en la región suroeste del GdeC, cuyas condiciones climáticas y oceanográficas serán brevemente descritas en el apartado 1.1, correspondiente al área de estudio.

El GdeC está ubicado en la parte Noroeste de México, en la margen oriental del Océano Pacífico, es un mar estrecho, alargado y profundo (Bernal-Franco, 2001; Douglas *et al.*, 2007), cuyas medidas son aproximadamente 1,100 km de largo y entre 50-240 km de ancho (Pérez-Cruz *et al.*, 2009). Hacia la parte sur, el GdeC se encuentra comunicado con el Océano Pacífico, hacia el este lo limitan los estados de Sonora en el norte y Sinaloa en el sur, mientras que hacia el oeste se encuentra limitado por la Península de Baja California, la cual presenta ambientes principalmente áridos, semiáridos y sistemas montañosos (Douglas *et al.*, 2007; Pérez-Cruz *et al.*, 2009).

Las condiciones climáticas que modulan los vientos en el GdeC tienen una marcada estacionalidad que se origina en variaciones en los centros de presión atmosférica tanto hacia la parte norte como en la sur y cuyo sistema montañoso que rodea al Golfo benefician este comportamiento (Badan-Dangon *et al.*, 1991). En invierno y primavera, los vientos provienen del noroeste con velocidades de 8 a 12  $\text{ms}^{-1}$ , mientras en verano y otoño provienen del sureste con velocidades entre 2 y 5  $\text{ms}^{-1}$  (Badan-Dangon *et al.*, 1991). Al ser más fuertes los vientos de invierno-primavera, se producen surgencias, que traen nutrientes y favorecen la alta productividad primaria (Douglas *et al.*, 2007) en el lado oriental del GdeC (Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991). En el resto del año los vientos de verano-otoño son menos intensos, provocando un decremento en la productividad (Douglas *et al.*, 2007).

La precipitación pluvial y la temperatura superficial del mar (TSM) se derivan de la interacción estacional de la circulación atmosférica entre latitudes bajas y latitudes medias, así como de la influencia de las masas de agua provenientes del Pacífico Ecuatorial Oriental. Esta interacción propicia la formación de un clima tipo monzón, con veranos cálidos y húmedos mientras que los inviernos son fríos y secos (Bordoni *et al.*, 2004; Douglas *et al.*, 2007). La circulación oceánica en el Golfo de California también muestra esta tendencia estacional: durante el invierno y primavera domina el giro anticiclónico del Pacífico Norte, representado por la Corriente de California que es más fría, mientras que durante el verano y otoño están dominados por la corriente cálida Norecuatorial, con entrada de la corriente de Costa Rica hacia el GdeC (Baumgartner y Christensen, 1985).

Para realizar estudios paleoceanográficos y paleoclimáticos en la región, se han usado diversos indicadores indirectos (“proxies”) para identificar cambios climáticos registrados en los sedimentos del fondo del GdeC. Además los indicadores indirectos también han sido de gran utilidad para otros estudios climáticos en otras zonas como en el Océano Pacífico Tropical (Douglas *et al.*, 2007; Pérez-Cruz *et al.*, 2009). Algunos de los indicadores geoquímicos más usados han sido: aluminio (Al), hierro (Fe), titanio (Ti), potasio (K), silicio (Si), calcio (Ca), molibdeno (Mo), los isótopos estables de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, además de los contenidos de carbono orgánico e inorgánico (Tenorio-Peña, 2011). En este estudio se utilizaron: Ti, Fe, Mo y carbono orgánico total (COT) como indicadores indirectos, mientras que el Al se usó como elemento normalizador para las concentraciones de Mo y Fe. Estos indicadores tienen las siguientes características:

**Titanio (Ti).** Este elemento es utilizado para estimar aportes de terrígenos del continente al fondo marino (Dean y Arthur, 1998), lugar al cual puede llegar por la acción del viento, lluvias y ríos (Zabel *et al.*, 1999). En ausencia de ríos en la parte sur de Baja California que afecten la Cuenca La Paz, las altas concentraciones de Ti han sido usadas como indicador indirecto de precipitaciones (Pérez-Cruz, 2013).

**Hierro (Fe).** Este elemento se ha usado como un indicador indirecto de la entrada de terrígenos (Baba *et al.*, 1991); sin embargo, se debe tener en cuenta que el hierro puede tener cierta fracción de origen autigénico (Roy *et al.*, 2012), por lo cual, en este trabajo, se usará como evidencia independiente secundaria para apoyar las concentraciones de Ti.

**Molibdeno (Mo).** El metal de transición que se encuentra en mayor concentración en los océanos es el molibdeno. Debido a su baja reactividad en el agua del mar (Tenorio-Peña, 2011) este elemento se comporta conservativamente (Morford y Emerson, 1999) y, en su forma disuelta en los océanos se encuentra especialmente como el compuesto molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) (Emerson y Husted, 1991). Bajo condiciones óxicas, el  $\text{MoO}_4^{2-}$ , se asocia especialmente a los oxihidróxidos de manganeso (Bertine y Turekian, 1973; Calvert y Pedersen 1993). Estos oxihidróxidos serán disueltos al entrar a la parte reducida del sedimento (Calvert y Pedersen 1996), liberando en el agua intersticial el Mo capturado previamente por los oxihidróxidos de manganeso (Crusius *et al.*, 1996). Este Mo puede desplazarse hasta una zona con condiciones anóxicas-sulfídicas, lo que genera un cambio en la especiación del Mo, que pasa de molibdato (especie poco reactiva) a tiomolibdatos (especies reactivas) (Helz *et al.*, 1996). Estos compuestos reactivos, son formados al encontrarse en ambientes con concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  de  $\sim 10\mu\text{M}$ , que es cuando puede producirse el ión tetratiomolibdato ( $\text{MoS}_4^{2-}$ ), el

cual puede ser incorporado a compuestos orgánicos y/o sulfuros de hierro que se forman bajo condiciones anóxicas-sulfídicas, como la piritita ( $\text{FeS}_2$ ) (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Crusius *et al.*, 1996; Helz *et al.*, 1996; Tribovillard *et al.*, 2004). Por las razones anteriores, el Mo es generalmente utilizado como un indicador indirecto de condiciones anóxicas (Dean, 2006) y su abundancia en sedimentos indica que el ambiente en que fue depositado era reductor (Calvert y Pedersen 1993; Tribovillard *et al.*, 2006).

**Carbono Orgánico Total (COT).** Este parámetro es un indicador de productividad primaria, tanto marina como continental. Por lo tanto, las variaciones en la concentración de COT reflejan cambios en el contenido de palinomorfos continentales como polen y esporas, y marinos como dinoflagelados (Zegarra y Helenes, 2011).

**Aluminio (Al).** Este es el segundo elemento más abundante en la corteza continental (Pérez-Cruz, 2013) y es un elemento conservativo (Herut y Sandler, 2006) cuya concentración es altamente natural, por lo que presenta baja contaminación antropogénica. Es el componente más importante de la estructura molecular de las arcillas (Cheevaporn y San Diego-McGlone, 1997) y en ambientes marinos generalmente no participa en las reacciones biogeoquímicas de la diagénesis temprana (Bruland *et al.* 1974, Förstner y Wittmann, 1981). Por estas características, el Al ha sido utilizado como elemento normalizador de las concentraciones de metales traza presentes en sedimentos marinos. Tales concentraciones pueden ser afectadas por las variaciones en la composición mineralógica (Cheevaporn y San Diego-McGlone, 1997; Herut y Sandler, 2006) y por la granulometría. Esta última característica se debe a la afinidad que poseen dichos metales para unirse a las partículas de sedimento, cuyo tamaño va a influenciar en la concentración del elemento: entre menor sea el tamaño de grano, mayor será la cantidad de metal que podrá acumular el sedimento (Cheevaporn y San Diego-McGlone, 1997). Por las razones anteriores en este trabajo se utilizará a Al como elemento normalizador de las concentraciones de Fe y Mo. La normalización de los metales traza (Me) con Al permite calcular los factores de enriquecimiento (FE) cuando se les compara con las razones Me/Al de las concentraciones de fondo de la zona de estudio o, en su defecto, con las razones Me/Al de la corteza terrestre.

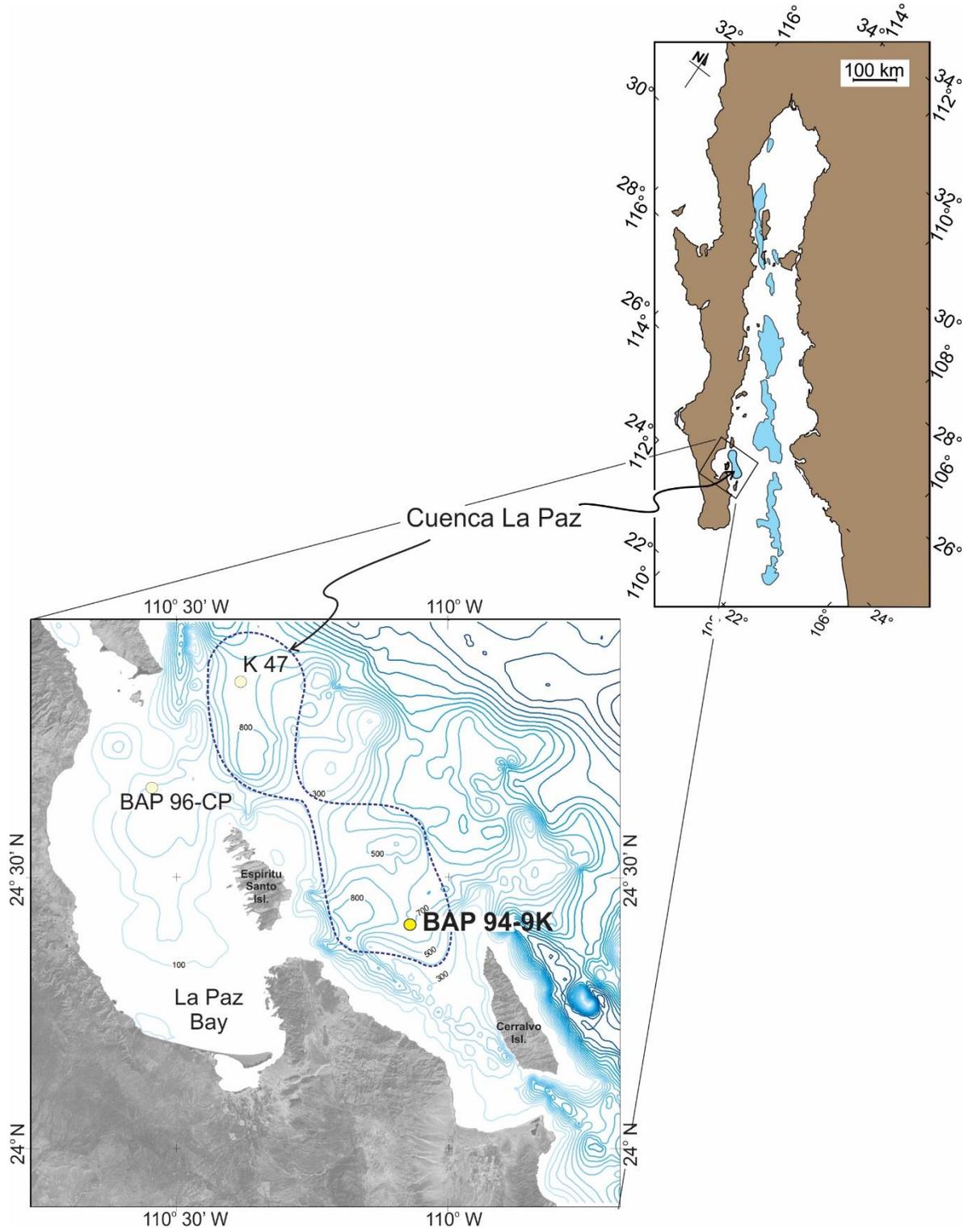
Para establecer la variabilidad climática a escala secular en los últimos 4,000 años, estudiamos los cambios en los elementos anteriormente mencionados (Ti, Fe, Mo, COT) presentes en muestras de núcleo de Cuenca La Paz en Baja California Sur. Estas muestras corresponden a sedimentos laminados y representan un período de depositación correspondiente a los últimos 4,000 años. Además, vamos a comparar estos datos con resultados de estudios palinológicos y geoquímicos previamente realizados en las mismas muestras, o en muestras similares de la misma cuenca.

## 1.1 Área de estudio

La Cuenca La Paz se encuentra ubicada aproximadamente en la posición 24°23'N y 110°4'O (Figura 1), en el estado de Baja California Sur, México, dentro del GdeC y al este de la Bahía de la Paz (Palafox, 2013). Esta cuenca se halla en la zona sur del golfo, en donde la variación climática y oceanográfica se encuentra principalmente afectada por la convergencia entre la Corriente Norecuatorial y el giro del Pacífico Norte, representado por la Corriente de California (Bernal-Franco, 2001). Esta interacción está directamente asociada a fenómenos climáticos de escala interanual e interdecadal como El Niño Oscilación Austral (ENOA) y la Oscilación Decadal del Pacífico (ODP) (Emery y Hamilton, 1985; Mantua *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 1997). Para el sur del GdeG, el ENOA que es originario del Pacífico Tropical, está relacionado principalmente con la precipitación pluvial y temperaturas anómalas de la superficie del mar. Mientras que el ODP, proveniente del Pacífico Norte, está más relacionado con los vientos, y con menor relevancia a la precipitación pluvial y la temperatura (Bernal-Franco, 2001).

Las alteraciones climáticas en el GdeC, a escala estacional, interanual e interdecadal, pueden presentarse por la combinación de diferentes factores climáticos. Por ejemplo, un verano en condiciones positivas de ENOA (El Niño) y ODP, da como resultado poca productividad marina, pero con incremento de lluvias. En caso contrario, un invierno con condiciones negativas del ENOA (La Niña) y ODP aumenta la productividad primaria y disminuye la precipitación pluvial (Bernal-Franco, 2001). En esta región, la mayor cantidad de lluvia se produce entre mayo y octubre, constituyendo el 70 % de la precipitación pluvial anual (Douglas *et al.*, 1993). Durante invierno-primavera, de diciembre a abril se presentan algunas precipitaciones, pero son poco representativas (Salina-Zavala *et al.*, 1990). La precipitación anual aumenta al presentarse un incremento por encima de los 28°C de la TSM (Bernal-Franco, 2001).

La alta productividad en la Cuenca La Paz, que se presenta durante el invierno-primavera es probablemente generada por la formación de un frente divergente al entrar de manera general en contacto la circulación en el Golfo con la de Bahía La Paz (Jiménez-Illescas, *et al.*, 1997). Otra razón para explicar la productividad en esta temporada, es el desplazamiento de masas de agua por acción de remolinos, desde el lado este del Golfo hacia el oeste (Santamaría del Angel, *et al.*, 1994).



**Figura 1.** Ubicación del sitio donde fue colectado el núcleo BAP94-9K en La Cuenca de la Paz, Baja California Sur, México.

## 1.2 Antecedentes

Diferentes estudios geoquímicos de sedimentos se han llevado a cabo en el Golfo de California, para determinar condiciones climáticas y oceanográficas en diferentes periodos de tiempo. Bernal-Franco (2001) interpretó la variabilidad climática y oceanográfica utilizando muestras de sedimento de Cuenca La Paz. En ese estudio se midieron ópalo biogénico (Obio), carbono total (CT), carbono inorgánico (CI), carbono orgánico (COT), calcita (Ca) y terrígenos (Te). Además, se analizaron los isótopos estables  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en foraminíferos planctónicos.

Los resultados obtenidos por Bernal-Franco (2001) le permitieron deducir que la variabilidad climática y oceanográfica en la Cuenca La Paz en los últimos mil años responde a las condiciones que rigen a la parte sur del Golfo. Aquí se presentan dos patrones que producen esta variabilidad, uno proveniente del Pacífico sur está relacionado con el índice ENOA y el otro proveniente del Pacífico Norte se relaciona con el índice ODP. Esta investigadora también concluye que las lluvias producidas durante el verano pueden intensificarse durante eventos de El Niño y que estas precipitaciones dominan la precipitación pluvial en el margen oeste del Golfo. Por último, Bernal-Franco (2001) establece que existe una variabilidad milenaria del aporte de terrígenos a la cuenca y dominada por periodos de aproximadamente 2000 a 2500 años. También determina una variabilidad centenaria de la productividad primaria, definida por periodos entre 200 y 500 años, y relacionada a alta productividad durante el Holoceno, pero que fue más relevante hacia el último milenio con un promedio de periodicidad de 330 años.

En la cuenca Guaymas, ubicada en la parte central del GdeC, Barron *et al.* (2004) analizaron diatomeas, silicoflagelados y concentraciones de Al, Ti y Fe de muestras proveniente de núcleos del *Deep Sea Drilling Project Site 480*, que representan depositación durante 15,000 años. Estos investigadores presentan valores de la relación Si/Al, carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y COT, como indicadores de productividad. Según sus resultados, durante el intervalo cálido *Bølling-Allerød* (14.6-12.9 Ka) hubo enriquecimientos de sílice biogénico en los sedimentos laminados, especialmente de diatomeas, bajo condiciones parecidas a las actuales. Por otro lado, en el intervalo frío conocido como *Dryas Joven* (12.9-11.6 Ka) se presentaron disminuciones de sílice y aumentos de carbonato de calcio, además de incrementos de diatomeas y silicoflagelados tropicales, lo que se interpretó como predominancia de condiciones tropicales. Durante el Holoceno temprano (11.6-10 Ka) y Holoceno medio (10-6.2 Ka) el sílice aumentó progresivamente, pero el carbonato disminuyó, indicando decremento de las condiciones tropicales. Por último, entre 2.8 y 2.4 Ka hubo aumento de Al, Ti y Fe, indicando probablemente condiciones negativas de ENOA más frecuentes, e inicio de las condiciones oceanográficas actuales.

En la misma Cuenca de Guaymas, Dean (2006) utilizó como indicadores indirectos al Al para determinar el aporte de sedimentos, al cadmio (Cd), para productividad orgánica, y al Mo para condiciones anóxicas. En general, sus resultados indican que los sedimentos laminados de dicha cuenca están constituidos por componentes terrígenos, altos contenidos de ópalo biogénico, y bajas concentraciones de carbonatos y carbono orgánico (Dean, 2006). Sin embargo, los sedimentos laminados que se hallan en la mayoría de los márgenes continentales a nivel mundial registran altos valores, tanto de carbono orgánico como de elementos traza, que presentan sensibilidad a cambios en las condiciones redox. Estas condiciones en la Cuenca Guaymas son contrarias a las bajas concentraciones de carbono orgánico, Mo y Cd en algunos de sus intervalos de tiempo para los últimos 17,000 años.

El análisis geoquímico de sedimentos laminados de Cuenca Alfonso, al sur del Golfo de California (Pérez-Cruz, 2013) permite interpretar la influencia de factores climáticos en la variación de la productividad y precipitación pluvial durante el Holoceno medio y tardío. Los factores que afectan estos parámetros son: el Monzón de Norte América, la migración de la Zona de Convergencia InterTropical (ZCIT), y los cambios en la insolación. Los contenidos de los elementos Al, Fe, Ti, K y Si los utilizó Pérez-Cruz (2013) como indicadores indirectos de aporte de terrígenos a la cuenca. La relación Zr/Al se usó como indicador de transporte eólico, mientras que la relación Ba/Al fue utilizada como indicador de productividad. Los resultados obtenidos sugieren una disminución en la productividad de la Cuenca aproximadamente de 6,200 a 2,400 años AP, con un aumento en la escorrentía y el aporte de terrígenos a la cuenca. Este aumento se explica por intensificación del monzón, que fue provocada por la migración de la ZCIT desde el Pacífico Ecuatorial hacia el norte. Posteriormente, entre 2400-1900 y 700-500 AP Pérez-Cruz (2013) reporta una época de sequía, que ocasionó disminución en la escorrentía debido al decaimiento de la precipitación por el monzón de verano. En estos periodos la productividad primaria se incrementa y el aporte eólico se manifiesta, indicando condiciones de invierno (Pérez-Cruz, 2013).

### **1.3 Hipótesis**

Los indicadores geoquímicos como Ti, Fe y COT pueden ayudar a interpretar la variabilidad climática en los últimos 4,000 años. Existe correlación entre datos geoquímicos y palinológicos que ayuden a interpretar cambios climáticos en el pasado.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo General

Determinar la relación entre variabilidad climática en los últimos 4,000 años con datos geoquímicos de sedimentos laminados provenientes de la Cuenca La Paz y correlacionarlos con datos palinológicos establecidos para dicha cuenca.

### 1.4.2 Objetivos Específicos

- Realizar análisis geoquímicos de titanio, hierro, molibdeno, aluminio y carbono orgánico total.
- Comparar mediante análisis estadístico multivariado y gráficamente los análisis geoquímicos con datos palinológicos (Flores-Trujillo *et al.*, 2015) y otros datos geoquímicos (Bernal-Franco, 2001).
- Interpretar el significado paleoclimático de los datos geoquímicos y palinológicos.
- Determinar por medio de procedimiento estadístico la correlación y significancia entre indicadores geoquímicos y factores climáticos.

## Capítulo 2

---

### Metodología

A continuación, se describe los procedimientos llevados a cabo para el cumplimiento de los objetivos propuestos en este trabajo, que incluye: obtención de las muestras, determinación de la cronología del núcleo y las muestras a estudiar, análisis geoquímico de las muestras, análisis estadísticos de los resultados y, por último, la interpretación de los resultados.

### 2.1 Obtención de muestras

El núcleo analizado es el BAP94-9K, obtenido por medio de un nucleador de gravedad tipo Kasten y extraído en la Cuenca La Paz, localizada al sur del GdeC, a 745 m de profundidad. Fue colectado en el año 1994 a bordo del Buque Oceanográfico El Puma, administrado por el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). El núcleo tiene 1.76 m de largo y está constituido por cuatro cajas, las cuales fueron analizadas por medio de radiografías en escala de grises, permitiendo establecer las láminas en el sedimento. Posteriormente se utilizaron las radiografías para muestrear el núcleo a escala centimétrica, obteniéndose un total de 173 muestras (Bernal-Franco, 2001). Para este estudio se usaron 100 muestras, desde la muestra 3 hasta la 103 (excepto la 21), correspondientes a la parte media y superior del núcleo. Las muestras 1, 2 y 21 no pudieron ser utilizadas, ya que no había sedimento disponible. La muestra más profunda y antigua tiene una edad promedio de 4,487 años AP.

### 2.2 Cronología

En la Universidad de Boulder, Colorado (INSTAAR –AMS Radiocarbon Research Laboratory) se realizaron 3 fechamientos por carbono 14 ( $^{14}\text{C}$ ) en los intervalos 7.88 cm ( $1,070 \pm 45$  años), 73 cm ( $3,850 \pm 35$  años) y 116 cm ( $5,150 \pm 50$  años), considerándose una vida media del  $^{14}\text{C}$  5,568 años y un error analítico de 35 – 50 años. Posteriormente se realizó una corrección a las edades por un reservorio de 680 años y por medio de las tablas de calibración de Stuiver *et al.* (1998). Para eliminar el efecto de las turbiditas en el

modelo de edad, se corrigieron las profundidades en las que se observan y se aplicó un ajuste lineal ( $r=0.999$ ). Teniendo en cuenta todo lo anterior, se efectuó el cálculo de las edades, obteniendo una edad de 7,560 años para la muestra 173 (Bernal-Franco, 2001), como se muestra en la Tabla 1.

Esta cronología fue recalculada para las primeras 100 muestras (Flores Trujillo, comunicación personal, 2014) utilizando 2 velocidades de sedimentación, la primera de  $0.23 \text{ mm a}^{-1}$  y la segunda  $0.25 \text{ mm a}^{-1}$  para las muestras comprendidas entre la 1-74 y 75-103 respectivamente. Las edades se convirtieron a años antes del presente (AP), obteniéndose una resolución de muestreo promedio de  $42 \pm 7.4$  años (Tabla 2).

**Tabla 1.** Cronología establecida a partir de  $^{14}\text{C}$  para las muestras analizadas en este trabajo pertenecientes al núcleo BAP94-9K (Bernal-Franco, 2001).

<b>Numero de muestra</b>	8-10	75-76	119
<b>Profundidad (cm)</b>	7.88	73	116
<b>Edad radiocarbono (<math>^{14}\text{C}</math>)</b>	$1070 \pm 45$	$3850 \pm 35$	$5150 \pm 50$
<b>Velocidad de sedimentación (mm/a)</b>		0.23	0.33
<b>Edad corregida Reservorio= 680 años</b>	1460	-1417	-3165
<b>Velocidad de sedimentación (mm/a)</b>		0.23	0.25

**Tabla 2.** Edad de las muestras analizadas Antes del Presente (AP)

NUMERO DE MUESTRA	EDAD CALIBRADA (AP)
3	260.95
4	290.82
5	314.06
6	359.43
7	422.50
8	471.19
9	516.56
10	563.03
11	597.33
12	627.21
13	667.05
14	706.88
15	741.18
16	775.49
17	826.39
18	877.29
19	910.48
20	948.11
22	999.01
23	1042.16
24	1078.68
25	1109.66
26	1140.64
27	1167.20
28	1198.18
29	1239.13
30	1280.07
31	1326.54
32	1375.23
33	1419.49
34	1465.97
35	1514.65
36	1554.49
37	1591.01
38	1634.16
39	1678.42
40	1717.15
41	1755.88
42	1793.50
43	1839.98
44	1898.62
45	1947.31
46	1997.11
47	2048.01
48	2098.91
49	2154.23
50	2204.03
51	2248.29

NUMERO DE MUESTRA	EDAD CALIBRADA (AP)
52	2293.66
53	2337.92
54	2382.18
55	2426.44
56	2468.49
57	2510.54
58	2554.80
59	2606.81
60	2657.71
61	2703.08
62	2745.13
63	2789.39
64	2831.44
65	2866.84
66	2911.11
67	2959.79
68	3004.06
69	3046.10
70	3085.94
71	3134.63
72	3187.74
73	3234.22
74	3282.90
75	3338.23
76	3391.00
77	3441.00
78	3487.00
79	3529.00
80	3572.00
81	3609.00
82	3645.00
83	3685.00
84	3734.00
85	3779.00
86	3811.00
87	3849.00
88	3892.00
89	3933.00
90	3968.00
91	4007.00
92	4058.00
93	4105.00
94	4143.00
95	4182.00
96	4222.00
97	4259.00
98	4295.00
99	4334.00
100	4375.00
101	4410.00
102	4446.00
103	4487.00

### 2.3 Análisis geoquímico

Las concentraciones de titanio, hierro, molibdeno y aluminio en 100 muestras del núcleo BAP94-9K se obtuvieron por medio de fluorescencia por rayos X, utilizando un analizador portátil XRF OLYMPUS NDT

DELTA PREMIUM, en modo ANALITICO GEOCHEM (Figura 2). Al aplicar rayos X a la muestra, los electrones que se encuentran en orbitales de menor energía (cercanos al núcleo) pasan a orbitales de mayor energía (alejados del núcleo), haciendo que el átomo se excite y provocándole inestabilidad. El átomo buscará su estabilidad cubriendo los espacios generados al producirse esta transición electrónica, para lo cual realiza saltos desde los orbitales más externos hacia los orbitales más internos. Este cambio en la posición de los electrones origina liberación de energía que se expresa como fotones fluorescentes de rayos X. Dicha señal es detectada por el analizador del equipo, cuantificada y posteriormente guardada en el microprocesador del instrumento (Tenorio-Peña, 2011; Álvarez-Vásquez, 2012).



**Figura 2.** Análisis de una muestra de sedimento mediante Fluorescencia por Rayos X (XRF), usando el analizador portátil.

También se calculó el contenido de carbono orgánico total (COT) por diferencia entre el contenido de Carbono Total (CT) y carbono inorgánico total (CIT). El CT y el CIT se midieron utilizando un Coulómetro UIC, Inc. modelo CM5014 y su respectivo módulo de combustión y de acidificación (Figura 3).



**Figura 3.** Coulómetro (equipo del centro) utilizado para la determinación de carbono total (módulo de combustión, lado derecho) y carbono inorgánico total (módulo de acidificación, lado izquierdo).

### 2.3.1 Preparación de las muestras de sedimento para ser analizadas

- Pesar 1.5 gramos de cada muestra, previamente liofilizadas.
- Macerar las muestras en un mortero de ágata hasta pulverizarlas aproximadamente a 2  $\mu\text{m}$ .
- Calentar en la estufa por 2 h a una temperatura entre 40 y 60°C para eliminar totalmente la humedad.
- Guardar en bolsas *ziploc* para su posterior análisis.

### 2.3.2 Determinación de la concentración de titanio, hierro, molibdeno y aluminio por medio de Fluorescencia por Rayos X (XRF)

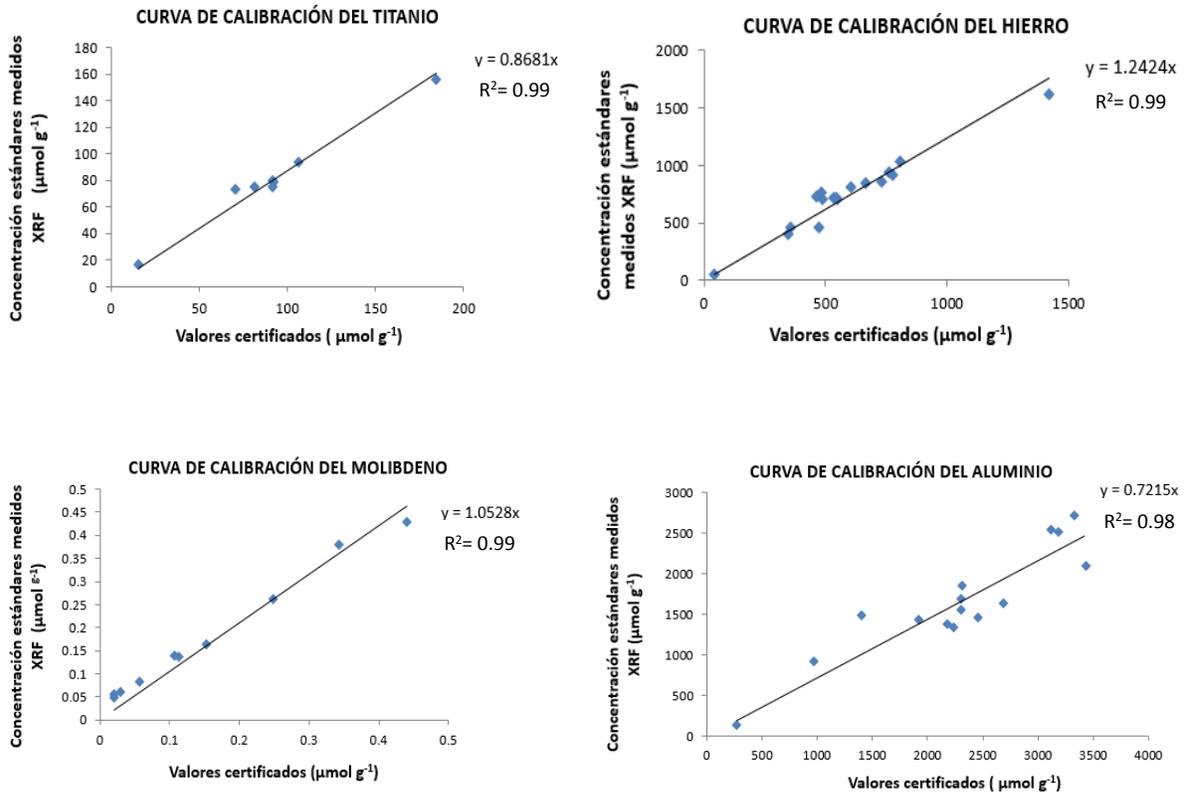
El análisis geoquímico de los elementos Ti, Fe, Mo y Al, fue realizado en el Laboratorio de Biogeoquímica y Contaminación Marina del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la Universidad Autónoma de Baja California, con la orientación de la M.C. Karla Gabriela Mejía Piña. Dicho análisis se realizó por medio del analizador portátil XRF, aplicando el siguiente procedimiento:

1. Medir 25 estándares, de los cuales 9 son certificados, 12 son internos y 4 son mezclas de estándares certificados (Tabla 3). Se construyen curvas de calibración con los promedios de las concentraciones obtenidas para el Ti, Fe, Mo y Al contenidas en dichos estándares, junto con las concentraciones certificadas del material de referencia para estos elementos (Figura 4).

2. Usar el promedio de las concentraciones obtenidas en los estándares para ajustar el modelo de regresión lineal entre la concentración de los estándares medidos (variable dependiente) y los valores de referencia certificados (variable independiente). Se determina el nivel de significancia de los coeficientes de correlación de *Pearson* y se calculan los límites de detección (LD) para los elementos analizados (Tabla 4).
3. Depositar 1.5 g de cada muestra en un contenedor hueco adecuado para contenerla, poniendo una película *SpectroMembrane® mylar® Thin-Film*, con un grosor de 3.6  $\mu\text{m}$ , en su parte inferior la cual es sostenida por dos argollas de plástico que son incrustadas en el contenedor.
4. Medir 3 veces un estándar para cada indicador geoquímico durante el análisis de las 100 muestras: i) antes de iniciar el análisis de las muestras, ii) en el primer set de 29 muestras consecutivas y iii) en el segundo set de 29 muestras consecutivas.
5. Colocar cada contenedor con su muestra sobre el equipo portátil de XRF.
6. Realizar 3 mediciones por muestra y por elemento químico analizado, incluyendo la calibración del equipo (medición de estándares). Utilizar la concentración promedio de las tres lecturas.

**Tabla 3.** Estándares medidos con el XRF para la construcción de las curvas de calibración

Estándares certificados	Estándares internos	Mezclas
MESS-3	MTX-2	MEZCLA 1
HISS-1	MTX-3	MEZCLA 2
PACS-2	BTS-7	MEZCLA 3
NBS-ESTUARINE SEDIMENT	BTS-21	MEZCLA 4
BCSS	XIXIMI-1	-
CLP SOIL	XIXIMI-2	-
METALS INS SOIL (MS)	XIXIMI-3	-
TRACE METALS- FRESH WATER SEDIMENTS (FWS)	SAUZAL	-
NIST	AGC E-7	-
-	AGC E-6	-
-	RP-43	-
	RP-104	



**Figura 4.** Curvas de calibración construidas para los elementos Ti, Fe, Mo y Al, presentes en los estándares medidos con el XRF y los valores de referencia certificados.

**Tabla 4.** Límites de detección, coeficientes de determinación y significancia de los coeficientes de correlación de *Pearson* para los elementos medidos (Ti, Fe, Mo, Al).

Elementos analizados	Límites de detección $\mu\text{mol g}^{-1}$	Coefficientes de determinación ( $R^2$ )	Significancia del coeficiente de correlación de <i>Pearson</i> ( $p < 0.05$ )
Ti	3.8	0.99	$p = 9.2 \times 10^{-10}$
Fe	1.7	0.99	$p = 1.9 \times 10^{-17}$
Mo	0.033	0.99	$p = 7.4 \times 10^{-10}$
Al	67	0.98	$p = 4.0 \times 10^{-13}$

### 2.3.3 Determinación de carbono orgánico total (COT), carbono inorgánico total (CIT) y carbono total (CT)

Para determinar la concentración de carbono orgánico total (COT) se requirió medir la concentración de carbono total (CT) y carbono inorgánico total (CIT). El COT se determinó por diferencia entre CT y CIT. El análisis de CT y CIT se desarrolló en la Universidad Autónoma de Baja California, en el Laboratorio de Investigación de Geología, con la orientación del Dr. Oscar González Yajimovich. La determinación del CIT se llevó a cabo con un coulómetro, utilizando el módulo de acidificación modelo CM5230, con una precisión de un estándar de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) de  $\pm 0.013\%$ , usando el siguiente procedimiento:

1. Calibración del equipo:
  - a. Medición de una muestra blanco correspondiente a 5 mL de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) 2 N.
  - b. Medición de 5 mg del estándar de  $\text{CaCO}_3$ , con 5 mL de  $\text{HClO}_4$ . El ácido reacciona con los carbonatos presentes en la muestra, liberando  $\text{CO}_2$  que, al llegar a la celda del coulómetro, es absorbido cuantitativamente. Dicha celda contiene un indicador colorimétrico de pH y etanolamina que reacciona con el  $\text{CO}_2$  liberado, formando ácidos valorables, que provocan cambios de pH y de color en la solución. Estos cambios son percibidos por la fotodetección del equipo como un porcentaje de la transmitancia (%T) y convertidos a microgramos de carbono ( $\mu\text{g C}$ ).
2. Al obtener el resultado de la medición del estándar y con el fin de obtener el % CIT, se requirió aplicar la siguiente fórmula:

$$\%C = (0.1) (\mu\text{g C} - \text{Blanco}) / (\text{Peso de la muestra en mg}) \quad (1)$$

En donde:

%C= porcentaje de carbono inorgánico total (CIT) que está en la muestra

$\mu\text{g C}$  = cantidad de carbono que está en la muestra y es el valor arrojado por el equipo.

Al realizar el cálculo anterior el valor debió estar alrededor del 12% (peso del carbono), con lo cual pudo iniciarse el análisis de las muestras.

3. Se pesaron aproximadamente 20 mg de cada muestra, acidificándose con  $\text{HClO}_4$  cuya reacción provocó la formación de  $\text{CO}_2$ , que fue cuantificado de igual forma a lo descrito en el paso 1b.
4. El % de CIT que contiene cada muestra fue determinado por el coulómetro.

El análisis de CT se llevó a cabo en el coulómetro por medio del módulo de combustión modelo CM5120, con una precisión del estándar de  $\text{CaCO}_3$  de  $\pm 0.093 \%$  y se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Medición del blanco por medio del análisis de un crisol sin muestra.
2. Medición de 5 mg del estándar de  $\text{CaCO}_3$ . Se requirió suministro de oxígeno entre 10 y 15 PSI y sometimiento a temperatura a  $930 \text{ }^\circ\text{C}$ , el resto del procedimiento se llevó a cabo tal y como fue descrito para la determinación de CIT, pero sin la adición de  $\text{HClO}_4$ .
3. Se pesaron 20 mg de cada muestra, siendo sometidas tanto al suministro de oxígeno como a la temperatura ya mencionada, llevándose a cabo una reacción de combustión, donde el  $\text{CO}_2$  producido fue cuantificado por el coulómetro, siguiendo la misma metodología para el análisis de CIT.
4. El % de CT fue calculado y registrado por el coulómetro.

Durante los análisis, tanto de CIT y CT, se hicieron mediciones por triplicado de 20 muestras tomadas al azar, garantizando el buen funcionamiento del coulómetro durante todo el análisis.

## **2.4 Normalización de hierro y molibdeno y determinación de factores de enriquecimiento (FE)**

La normalización de las concentraciones de hierro y molibdeno fueron realizadas con aluminio (Fe/Al, Mo/Al), eliminando de esta forma los efectos producidos en las concentraciones de las muestras por variaciones en tamaño de grano, composición (Loring, 1991; Cheevaporn y San Diego-McGlone, 1997; Herut y Sandler, 2006) e influjo detrítico de dichos elementos a la cuenca (Calvert y Pedersen, 1993; Tribovillard *et al.*, 1994). Posteriormente se hizo una relación entre los elementos normalizados y material de referencia en la corteza terrestre en lutitas (Turekian y Wedepohl, 1961), lo que permitió hallar los factores de enriquecimiento para Mo y Fe, en donde  $\text{FE} > 1$  representa enriquecimiento, mientras que  $\text{FE} < 1$  significa empobrecimiento del elemento en las muestras analizadas en relación a los valores promedio de la corteza terrestre (Li y Schoonmaker, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006; Herut y Sandler, 2006)

$$\text{FE} = \frac{(\text{M}/\text{Al})_{\text{muestra}}}{(\text{M}/\text{Al})_{\text{material de referencia}}} \quad (2)$$

En donde:

FE= factor de enriquecimiento, M representa la concentración del elemento analizado en las muestras y en el material de referencia y A<sub>i</sub> representa la concentración del elemento normalizador, tanto en las muestras como en el material de referencia.

## 2.5 Presentación de Datos

Las gráficas de perfiles de concentración vs edad, datos geoquímicos, palinológicos, manchas solares y ENOA mostradas en este trabajo fueron realizadas con el programa *Grapher* versión 9. Las gráficas de Frecuencias se obtuvieron mediante el método de transformada rápida de Fourier, utilizando el programa *Origin* versión 6. Para los análisis estadísticos se usó el *software Statistica* versión 7.

## 2.6 Comparación de datos geoquímicos

### 2.6.1 Comparación de datos geoquímicos con datos palinológicos

Se comparan las concentraciones obtenidas para las variables geoquímicas analizadas (Ti, Fe y COT) con datos palinológicos obtenidos por Flores-Trujillo *et al.* (2015) para 48 muestras, partiendo de la muestra 4 a la 100. La muestra 94 se excluyó de la interpretación de los resultados ya que se evidenció un posible error en la elaboración de la placa palinológica, el cual se manifestó al observar valores anómalos de los palinomorfos y de las esporas de *Lycopodium clavatum*.

Las esporas de *L. clavatum* provienen de un tipo de helecho que no se encuentra en la región y que es utilizado como marcador para hallar la concentración absoluta de palinomorfos. Se añaden cantidades conocidas de dicho marcador a una muestra de sedimento de peso conocido, y se cuentan al igual que los palinomorfos después del procesamiento (Stockmarr, 1971). Estos conteos permiten calcular la concentración de los palinomorfos por gramo de sedimento, por medio de la siguiente ecuación (Benninghoff, 1962):

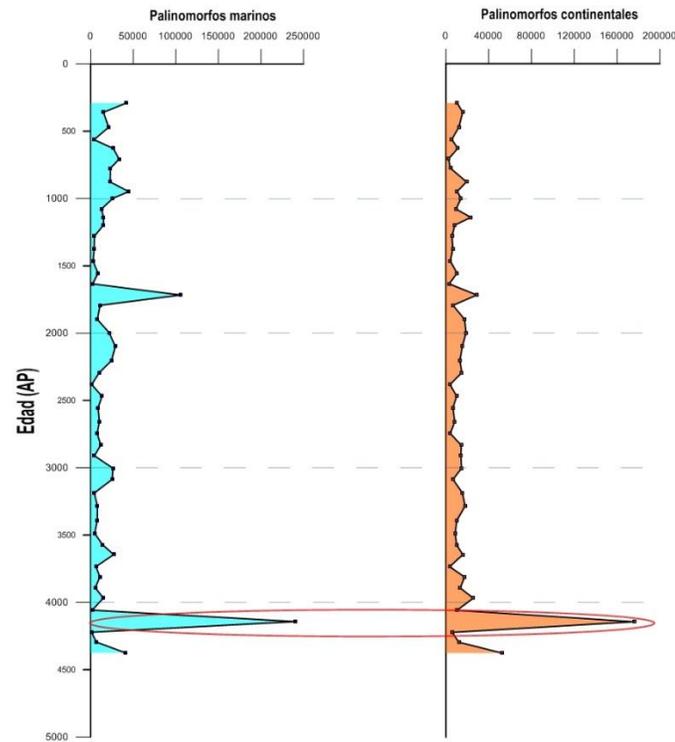
$$C = d_c * L_t * t / L_c * W \quad (3)$$

En donde  $C$  = número de palinomorfos por gramo de sedimento;  $dc$  = número de palinomorfos contados;  $Lt$  = número de esporas de *Lycopodium* por tableta;  $t$  = número de tabletas agregadas a la muestra;  $Lc$  = número de esporas de *Lycopodium* contadas, y  $W$  = peso de la muestra seca expresada en gramos. Un caso especial lo constituye el valor anómalo obtenido en la muestra 94. Los valores de las concentraciones, fuera de escala, sugieren que la baja recuperación de *Lycopodium* fue un error de conteo, dando como resultado que la concentración se incrementara artificialmente (Figura 5).

Se compararon las concentraciones, tanto de palinomorfos continentales, como de los marinos. Los palinomorfos continentales (PC) incluyen al polen y las esporas que son producidas por plantas vasculares terrestres. Estos microfósiles son transportados a la cuenca esencialmente por precipitación pluvial (prep), aunque una parte de este grupo, el polen de gimnospermas, es transportado por viento y se presenta en abundancia en algunas muestras. Debido a este tipo de producción y transporte, son utilizados como indicadores de aporte continental a la cuenca (Traverse, 1988; Flores-Trujillo, 2009).

Los palinomorfos marinos incluyen uno de los grupos fitoplanctónicos más relevantes, como los dinoflagelados, los cuales son indicadores de productividad primaria (Flores-Trujillo, 2009). Dentro de este grupo de microorganismos los dos órdenes taxonómicos más representativos son los autotróficos Gonyaulacales y los heterotróficos Peridinales (Fensome *et al.*, 1996), cuya abundancia está altamente asociada con surgencias (Sprangers, *et al.*, 2004; Pospelova, *et al.*, 2008). La proliferación en ambos ordenes se produce bajo condiciones de abundancia de luz solar y nutrientes (Peña-Manjarrez, *et al.*, 2005). Sin embargo, hay diferencias en cuanto a la abundancia de dichos órdenes de acuerdo a las condiciones oceanográficas dominantes. Las proliferaciones de dinoflagelados heterótrofos (P) han sido reportadas por lo común en zonas costeras con condiciones de surgencia (Dale *et al.*, 2002; Zonneveld *et al.*, 2001; Pospelova *et al.*, 2006), por lo cual su abundancia se ha usado como indicador indirecto de alta productividad primaria marina. Por otro lado las proliferaciones de dinoflagelados autótrofos (G), han sido reportadas en zonas con menor disponibilidad de nutrientes, en masas de agua superficial estratificada y cálida (Villanoy *et al.*, 2006; Heisler *et al.*, 2008; Morquecho *et al.*, 2012). Además, abundancias de dinoflagelados G han sido directamente asociados con aportes de terrígenos y nutrientes ocasionados por precipitación pluvial (Phlips *et al.*, 2004; 2006), particularmente en la costa oeste del GdeC (Morquecho *et al.*, 2012).

Otro orden dentro de los dinoflagelados son los Gymnodiniales (Gym), los cuales son menos abundantes e incluyen especies autótrofas y heterótrofas (Flores-Trujillo, 2009). Este grupo taxonómico también formó parte de las comparaciones realizadas entre datos geoquímicos y palinológicos.



**Figura 5.** Concentración de palinóforos marinos y continentales, evidenciándose el pico anómalo de la muestra 94 (ovalo en color rojo).

### 2.6.2 Comparación de datos geoquímicos con otras variables químicas

Se comparó la concentración del COT, Ti y Fe, arrojadas en este análisis con datos de % ópalo biogénico (Obio) y % de terrígenos (Te), obtenidos por Bernal-Franco (2001), para este mismo núcleo de estudio. El % Obio fue utilizado como indicador de productividad marina y el % Te como indicador de aporte de terrígenos. La resolución de las muestras para el % de Obio es, en promedio, de  $47 \pm 15$  años y para el % Te es en promedio  $46 \pm 11$  años (Bernal-Franco, 2001).

### 2.6.3 Comparación de datos geoquímicos con fenómenos climáticos

Se comparó la concentración de los indicadores geoquímicos Ti y COT con registros climáticos del ENOA, obtenidos de sedimentos laminados provenientes de la Laguna Pallcacocha, ubicada al sur de Ecuador

(Moy *et al.*, 2002) y con datos de actividad solar, teniendo en cuenta el número de manchas solares interpretadas a partir de mediciones de  $^{14}\text{C}$  en anillos de árboles (Solanki *et al.*, 2004).

## 2.7 Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó en las 100 muestras para las que se realizaron análisis químicos, mediante matrices de correlación de *Pearson* y la aplicación de Correlación Canónica (ACC). Esta técnica multivariada permite determinar la relación lineal que pueda existir entre un grupo de variables dependientes (Y) con un grupo de variables independientes (X) (Davis, 2002).

Para evaluar la correlación entre las variables geoquímicas analizadas y los datos palinológicos obtenidos por Flores-Trujillo *et al.* (2015), se realizó una matriz de correlación, en la cual se obtuvieron correlaciones bajas ( $r < 0.5$ ). Esta es una de las condiciones requeridas para aplicar un ACC, el cual se llevó a cabo con 49 datos palinológicos que se tenían disponibles y con los datos geoquímicos obtenidos en este trabajo para este mismo número de muestras.

## Capítulo 3

---

### Resultados

#### 3.1 Análisis geoquímico

Las 100 muestras de sedimento analizadas para el núcleo BAP94\_9K presentaron diferentes concentraciones para los indicadores geoquímicos realizados. A estos resultados se les aplicó técnicas estadísticas básicas (Tabla 5) para determinar promedios, desviaciones estándar y valores máximos y mínimos de las concentraciones de Ti, Fe, Mo y COT.

**Tabla 5.** Estadística básica para los resultados obtenidos, en los análisis geoquímicos de Ti, Fe, Mo y COT en 100 muestras del núcleo BAP94\_9K.

Variable	Promedio	Desviación estándar	Mínimo	Máximo
Ti	50.5	3.7	39	59
Fe	$4.00 \times 10^2$	$0.28 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$4.7 \times 10^2$
Mo	0.137	0.028	0.092	0.22
COT	$58.2 \times 10^2$	$4.3 \times 10^2$	$5.0 \times 10^3$	$6.8 \times 10^3$

A continuación, se hace una breve descripción de los resultados obtenidos en el análisis geoquímico de Ti, Fe, Mo y COT. Aumentos en los valores de Ti y Fe indican mayor aporte de terrígenos, probablemente asociado a mayor precipitación pluvial, mientras que una disminución en los valores indica decremento en la precipitación pluvial.

En sedimentos marinos, los valores de COT se asocian principalmente a la productividad primaria marina, pero también reflejan el aporte de material terrígeno. El Mo se usa como indicador indirecto de anoxia en cuencas, de tal manera que los valores altos de Mo sugieren condiciones anóxicas, mientras que valores bajos indican posiblemente disminución de tales condiciones en el fondo de la cuenca. En general, las concentraciones de Ti, Fe y Mo desde los últimos 1,000 años AP hacia el presente muestran tendencia a disminuir, mientras el COT muestra la tendencia opuesta (Figura 6).

**Titanio.** Las concentraciones de este elemento tienen un promedio de  $50.5 \pm 3.7 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Tabla 5) y fluctúan desde un mínimo de  $39 \mu\text{mol g}^{-1}$  (4,295 años AP) hasta un máximo de  $59 \mu\text{mol g}^{-1}$  (1,947 años

AP). Los valores más altos se obtuvieron en las muestras correspondientes a 1,947 y 948 años AP, mientras que los valores más bajos se obtuvieron en las muestras correspondientes a 4,295 y 1,140 años AP.

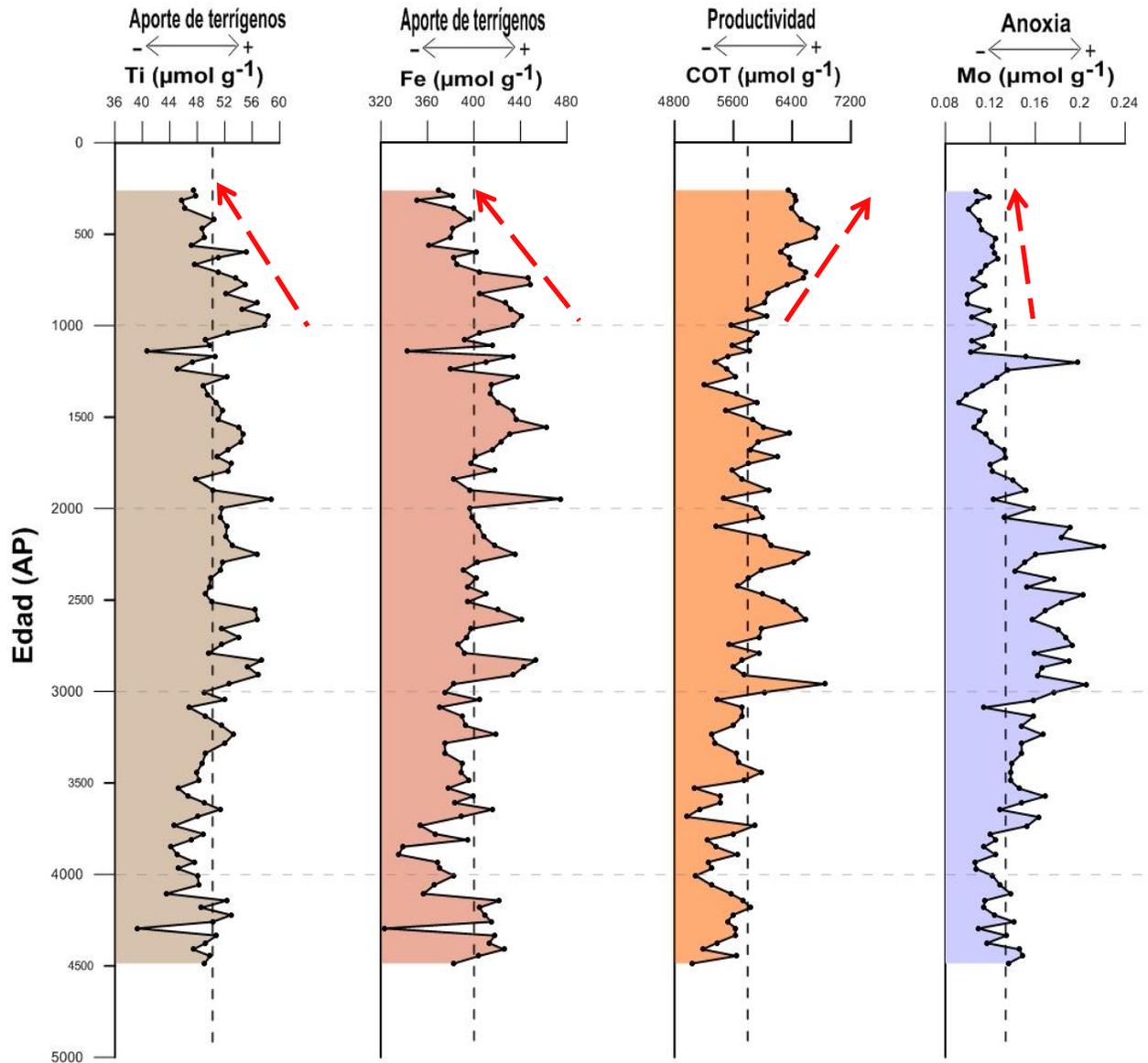
Se observan bajas concentraciones de Ti entre 4,487 a 3,004 años AP, pero a partir de este último año empiezan a aumentar hasta llegar al año 1,280 AP. Un fuerte decremento se presenta entre 1,280 y 1,140 años AP. A partir de este último año hasta 948 AP las concentraciones de Ti aumentan progresivamente, conservándose son altas hasta el año 706. Del año 706 al 260 AP se observa una tendencia a la disminución, alcanzando bajas concentraciones, con excepción del valor medio ( $55 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) a los 597 años AP (Figura 6).

**Hierro.** El promedio de las concentraciones de Fe es  $4.00 \times 10^2 \pm 0.28 \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Tabla 5) y oscilan entre  $3.2 \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$  (4295 años AP) y  $4.7 \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$  (1,947 años AP). Los valores más altos se observan en las muestras correspondientes a 1,947 y 1,554 años AP, mientras que los más bajos se encuentran en las muestras correspondientes a 4,295, 3,892, y 1,140 años AP. Desde 4,487 hasta 3,004 años AP se observan bajas concentraciones de Fe, pero de 3,004 a 1,280 años AP hay un incremento en la concentración. Posteriormente, se registran fluctuaciones pronunciadas de altas y bajas concentraciones entre 1,280 y 1,140 años AP, seguido de un incremento entre 1,140 y 706 años AP. Se observa una baja concentración entre 706 y 260 años AP (Figura 6).

**Carbono Orgánico Total.** El promedio de las concentraciones para COT fue de  $58.2 \times 10^2 \pm 4.3 \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Tabla 5), variando entre  $5.0 \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$  (3,685 años AP) y  $6.8 \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$  (2,959 años AP). Las máximas concentraciones se observan en las muestras correspondientes a 2,959 y 471 años AP y las más bajas en las muestras correspondientes a 3,685 y 4,487 años AP, aunque también se observan bajas concentraciones entre 4,487 y 3,046 años AP. El siguiente intervalo abarca desde 3,046 hasta 1,591 años AP, cuando se presentan concentraciones generalmente altas ( $6.8 \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), pero con ocasionales bajas concentraciones. En seguida se observa un intervalo de bajas concentraciones entre 1,591 y 999 años AP y, a partir de este último año, la tendencia del COT es a aumentar, alcanzando altas concentraciones en la parte superior del núcleo (Figura 6).

**Molibdeno.** El promedio de las concentraciones de Mo es de  $0.137 \pm 0.028 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Tabla 5), fluctuando entre  $0.092 \mu\text{mol g}^{-1}$  (1,419 años AP) y  $0.22 \mu\text{mol g}^{-1}$  (2,204 años AP). El valor más alto se presenta a los 2,204 años AP, seguido por otra concentración alta exhibida en la muestra correspondiente a 2,959 años AP. Este intervalo posiblemente representa un período con mayor

condición de anoxia, posiblemente generada por la oxidación de una mayor cantidad de materia orgánica, lo cual a su vez podría ser un reflejo de alta productividad. Las concentraciones mínimas se muestran hacia 1,419 y 1,375 años AP, indicando disminución de la anoxia en la cuenca. El Mo muestra bajas concentraciones de 4,487 a 3,779 años AP; pero se observa un aumento de 3,779 a 2,098 años AP, seguido por bajas concentraciones entre 2,098 y 260 años AP. Una excepción la constituye un valor alto ( $0.20 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) que se observa en la muestra correspondiente a 1,198 años AP (Figura 6).



**Figura 6.** Concentración de Ti, Fe, Mo y COT en 100 muestras de sedimento del núcleo BAP94\_9K. La línea discontinua vertical representa el promedio de la concentración para cada elemento. Concentraciones mayores al promedio serán tomados como aumentos y las menores como decrementos. Los símbolos en cada perfil representan la ubicación de cada muestra. Las flechas discontinuas en color rojo representan la tendencia en la concentración desde los últimos 1000 años AP hacia el presente.

También se hizo la matriz de correlación de *Pearson* para obtener el grado de relación lineal entre las variables analizadas (Tabla 6). Mediante la formulación de una hipótesis estadística se pudo comprobar cuáles de estas correlaciones son estadísticamente significativas al 95% de nivel de confianza. La hipótesis planteada es la siguiente:

$H_0$ : No existe correlación entre las variables ( $\rho = 0$ )

$H_1$ : Existe correlación entre las variables ( $\rho \neq 0$ )

**Tabla 6.** Matriz de correlación de *Pearson* aplicada a las concentraciones obtenidas para las variables geoquímicas, donde los valores de la parte superior corresponden al coeficiente de correlación ( $r$ ) y los de la parte inferior a la significancia estadística para un valor de  $p < 0.05$ . Los valores en rojo están altamente correlacionados y son estadísticamente significativos.

	Ti	Fe	Mo	COT
Ti	1 $p < 0.05$			
Fe	0.82 $p = 0.00$	1 $p < 0.05$		
Mo	0.17 $p = 0.086$	0.068 $p = 0.50$	1 $p < 0.05$	
COT	0.24 $p = 0.015$	0.064 $p = 0.53$	-0.049 $p = 0.63$	1 $p < 0.05$

De acuerdo a los resultados de la matriz y con el fin de determinar si los valores de correlación obtenidos son altos o bajos y significativos, se estableció un coeficiente de correlación  $r > 0.30$  como indicativo de alta correlación y valores de  $p < 0.05$  como estadísticamente significativa. Las variables Ti y Fe muestran una  $r = 0.82$  indicando que se encuentran altamente correlacionadas entre sí y con una  $p < 0.05$  rechaza  $H_0$ . Por lo tanto, con un 95% de confiabilidad interpretamos que estas dos variables tienen una correlación estadísticamente significativa. Esta alta correlación significativa sugiere que ambos parámetros reflejan cambios similares en el aporte de terrígenos a lo largo del núcleo, lo cual apoya la hipótesis de que el Ti y el Fe son indicadores confiables de la precipitación pluvial. La gráfica 6 muestra que Fe y Ti presentan una distribución similar a lo largo del intervalo de estudio.

El Ti y COT presentan una correlación baja ( $r = 0.24$ ), sin embargo, una  $p < 0.05$  indica que existe correlación significativa entre ambas variables, sugiriendo que una porción del COT contenido en las

muestras procede del continente. Consideramos que aunque el COT es principalmente un indicador de productividad primaria marina, también refleja el contenido de material terrígeno, evidencia apoyada por la presencia de palinomorfos continentales.

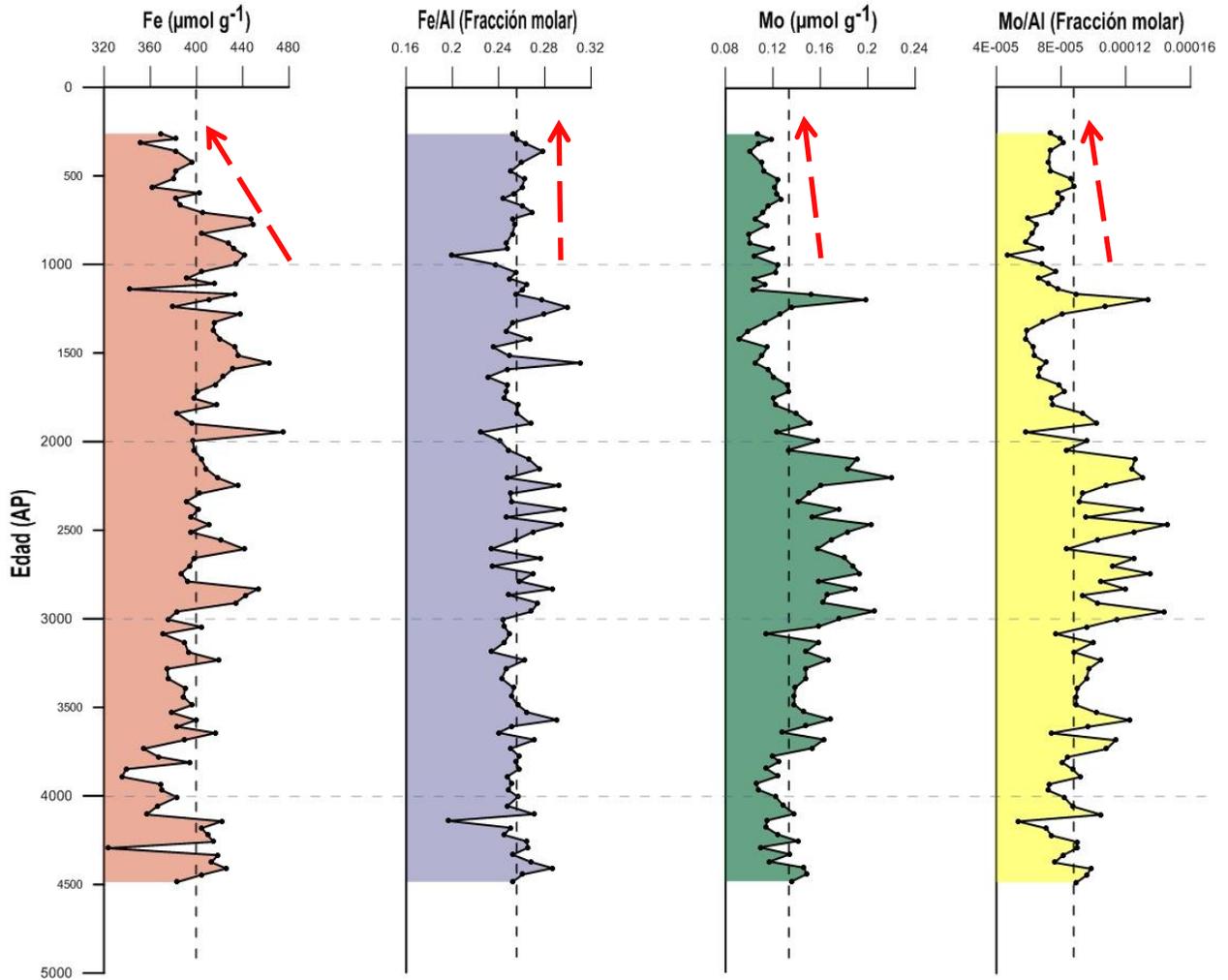
La baja correlación entre COT y Mo (-0.049) no permite usar al Mo como un indicador de productividad marina. Esta baja covariación puede ocurrir debido a la falta de H<sub>2</sub>S en el agua intersticial, lo que impide la formación de tiomolibdatos (Scott and Lyons, 2012) y, por lo tanto, el secuestro de estos compuestos por la materia orgánica.

### 3.1.1 Normalización de hierro y molibdeno

Se realizó la normalización de Fe y Mo con aluminio (Al) para eliminar efectos producidos en la concentración por tamaño de grano o por aportes de terrígenos a la cuenca (Tribovillard *et al.*, 1994), obteniéndose los siguientes resultados (Figura 7):

**Hierro normalizado (Fe/Al).** El promedio de la razón Fe/Al fue de  $0.256 \pm 0.018$ , observándose cambios en los valores, los cuales se encuentran alrededor del promedio (Figura 7). Los cambios en la razón Fe/Al respecto al Fe sin normalizar reflejan el influjo detrítico, indicando que la mayor parte del Fe contenido en las muestras proviene del continente. La alta similitud que exhiben el Fe sin normalizar y el Ti indican que ambos son indicadores de aporte de terrígenos. Esta tendencia similar entre ambos indicadores geoquímicos fue confirmada estadísticamente por la alta correlación ( $r=0.82$ ) de *Pearson* que presentan. Lo anterior indica que el Fe es un buen apoyo para las concentraciones de Ti y, por lo tanto, la interpretación gráfica de los resultados se hizo con el Fe sin normalizar.

**Molibdeno normalizado (Mo/Al).** El promedio de la razón Mo/Al es de  $8.9 \times 10^{-5} \pm 2.1 \times 10^{-5}$ . Se evidencian pocos cambios en la tendencia del Mo normalizado con respecto al Mo sin normalizar (Figura 7). En la gráfica de normalización del Mo/Al no se reflejan cambios abruptos a lo largo del perfil, lo cual corrobora que la concentración de Mo presente en las muestras no fue afectada fuertemente por variaciones en tamaño de grano, mineralogía o aporte detrítico a la cuenca. Por esta razón, se usaron los valores de Mo/Al para determinar el enriquecimiento de Mo en el intervalo de estudio.



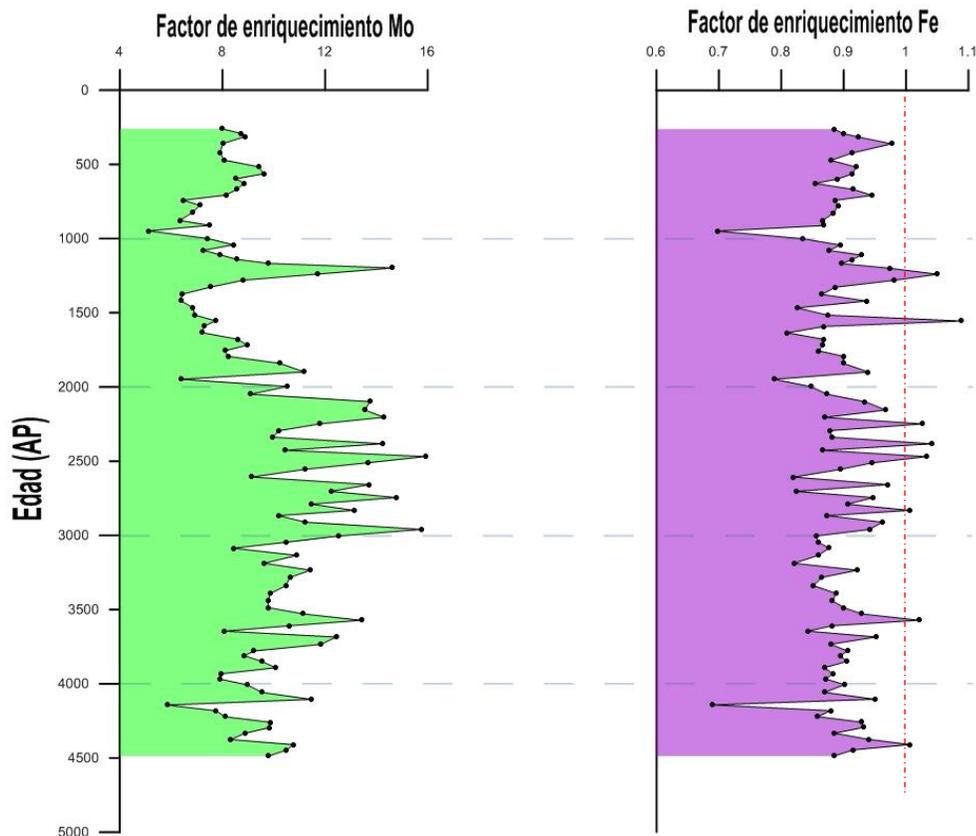
**Figura 7:** Comparación de las Concentraciones de Fe y Mo sin normalizar y normalizado. La línea discontinua vertical representa el promedio de la concentración para cada elemento. Las flechas discontinuas en color rojo representan la tendencia en la concentración desde los últimos 1,000 años AP hacia el presente.

### 3.1.2 Factores de enriquecimiento (FE)

Los FE hallados proporcionan diferente información, como en el caso del Mo, en donde puede brindar información acerca de las condiciones paleoreductoras del ambiente en el cual se depositó el sedimento (Tribovillard *et al.*, 2006; Scott y Lyons, 2012). El FE del Fe puede indicar disponibilidad de Fe reactivo que se tiene para formar minerales de azufre, como la  $\text{FeS}_2$  (pirita) (Lyons, 2003; Scott y Lyons, 2012). El cálculo de los FE para Fe y Mo en las 100 muestras de sedimento (Figura 8) arrojó los siguientes resultados:

**FE para Hierro.** El valor promedio de los FE del Fe es de  $0.90 \pm 0.06$ , en donde el FE más alto fue de 1.1 y el más bajo de 0.69. El 92% de las muestras presentó valores  $< 1$ , lo que sugiere empobrecimiento; mientras que el 8% presenta valores ligeramente  $> 1$ , indicando enriquecimiento del elemento. Estos resultados reflejan que existe poca disponibilidad de Fe reactivo para ser transformado en minerales como la piritita. Sin embargo, mediante los grados de piritización, es posible determinar la cantidad aproximada de Fe reactivo del total obtenido. Este valor permitiría deducir si las condiciones anóxicas llegaron a ser euxínicas o no, durante la depositación del sedimento (Lyons, 2003; Scott y Lyons, 2012), pero este tipo de análisis no fue contemplado en la realización de este proyecto, debido al tiempo estimado para los objetivos estipulados.

**FE para Molibdeno.** El valor promedio para los FE de Mo es de  $9.7 \pm 2.3$ , variando de 16 a 5.1. El 100% de las muestras presentó valores  $> 1$ , indicando enriquecimiento de Mo en las muestras a lo largo de todo el núcleo, reflejando condiciones anóxicas en el ambiente sedimentario (Calvert y Pedersen, 1993; Tribouillard *et al.*, 2006) durante todo el intervalo representado por las muestras estudiadas.



**Figura 8.** Perfiles de los factores de enriquecimiento (FE) calculados para Mo y Fe. La línea discontinua roja representa el valor de FE = 1 para el Fe.

### 3.2 Comparación de datos geoquímicos con datos palinológicos

Se compararon las concentraciones obtenidas para Ti, Fe y COT en el análisis geoquímico con datos palinológicos correspondientes a las mismas 48 muestras. Primero se elaboró la estadística básica de los datos palinológicos (Tabla 7) y se construyeron gráficas de perfiles para cada una de las variables. Como se mencionó previamente, los datos palinológicos se agruparon de acuerdo con su significancia ecológica, separando inicialmente los palinomorfos continentales (PC) de los marinos. Los palinomorfos marinos usados son quistes de dinoflagelados peridinioideos (P), gonyaulacoideos (G) y gymnodinioideos (Gym), resultando los siguientes grupos:

- 1.- Palinomorfos Continentales (PC), incluyen polen y esporas producidas por plantas terrestres que son transportados a la cuenca por escorrentía y vientos. Este grupo es el más numeroso de los comparados aquí.
- 2.- Dinoflagelados Peridinales (P), incluyen quistes de dinoflagelados heterótrofos y son el grupo más numeroso y variado de palinomorfos marinos.
- 3.- Dinoflagelados Gonyaulacales (G), incluyen quistes de dinoflagelados autótrofos.
- 4.- Dinoflagelados Gymnodiniales (Gym), incluyen quistes de dinoflagelados autótrofos y heterótrofos y son el grupo menos numeroso de los palinomorfos marinos usados en esta comparación.

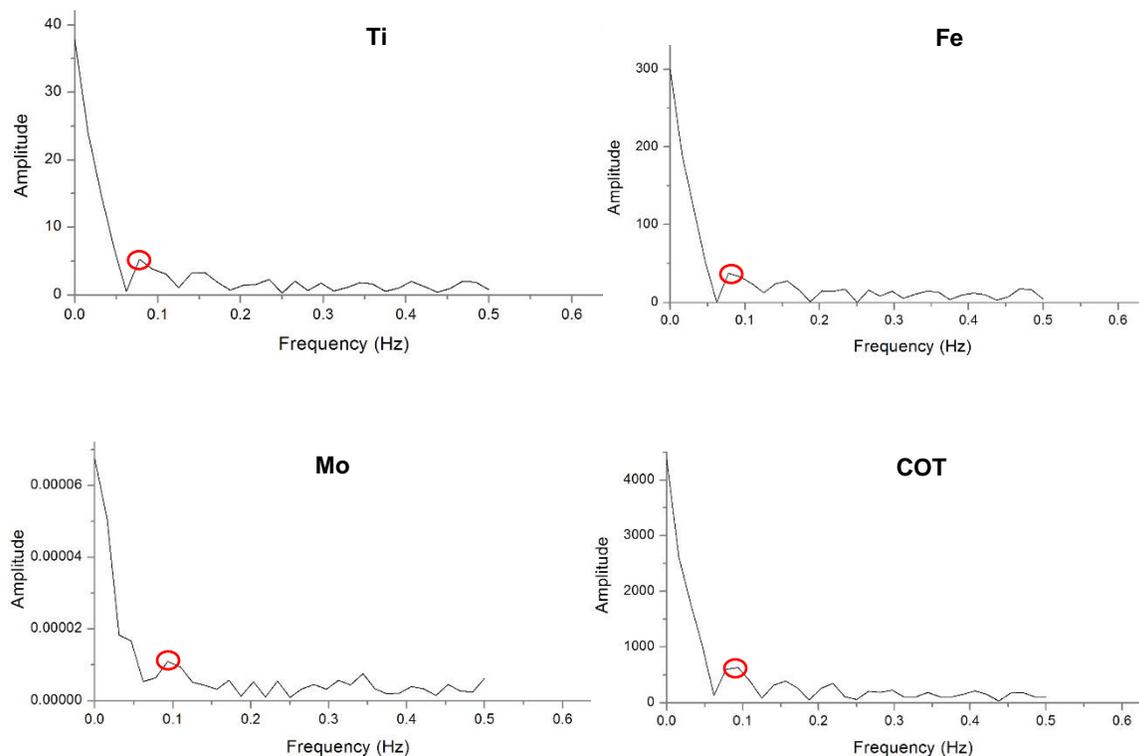
**Tabla 7.** Estadística básica para los resultados obtenidos para la comparación de datos geoquímicos con datos palinológicos de las mismas 48 muestras. Los palinomorfos continentales están representados por las iniciales PC. Los palinomorfos marinos están indicados por las letras P (Peridinales), G (Gonyaulacales) y Gym (Gymnodiniales).

Variables		Promedio	Mínimo	Máximo	Desviación estándar
Geoquímicas	Ti	50.4	39	58	4.1
	Fe	$4.00 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$4.6 \times 10^2$	$0.30 \times 10^2$
	Mo	$9.0 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-5}$
	COT	$58.3 \times 10^2$	$5.1 \times 10^3$	$6.7 \times 10^3$	$3.9 \times 10^2$
Palinológicas	PC	$12.4 \times 10^3$	$2.5 \times 10^3$	$1.8 \times 10^5$	$8.4 \times 10^3$
	P	$1.8 \times 10^3$	12	$1.3 \times 10^4$	$2.7 \times 10^3$
	G	$0.6 \times 10^3$	6.3	$5.7 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$
	Gym	$0.5 \times 10^2$	0	$7.3 \times 10^2$	$1.3 \times 10^2$
	Dinos. Totales	$2.4 \times 10^3$	44	$1.4 \times 10^4$	$3.1 \times 10^3$

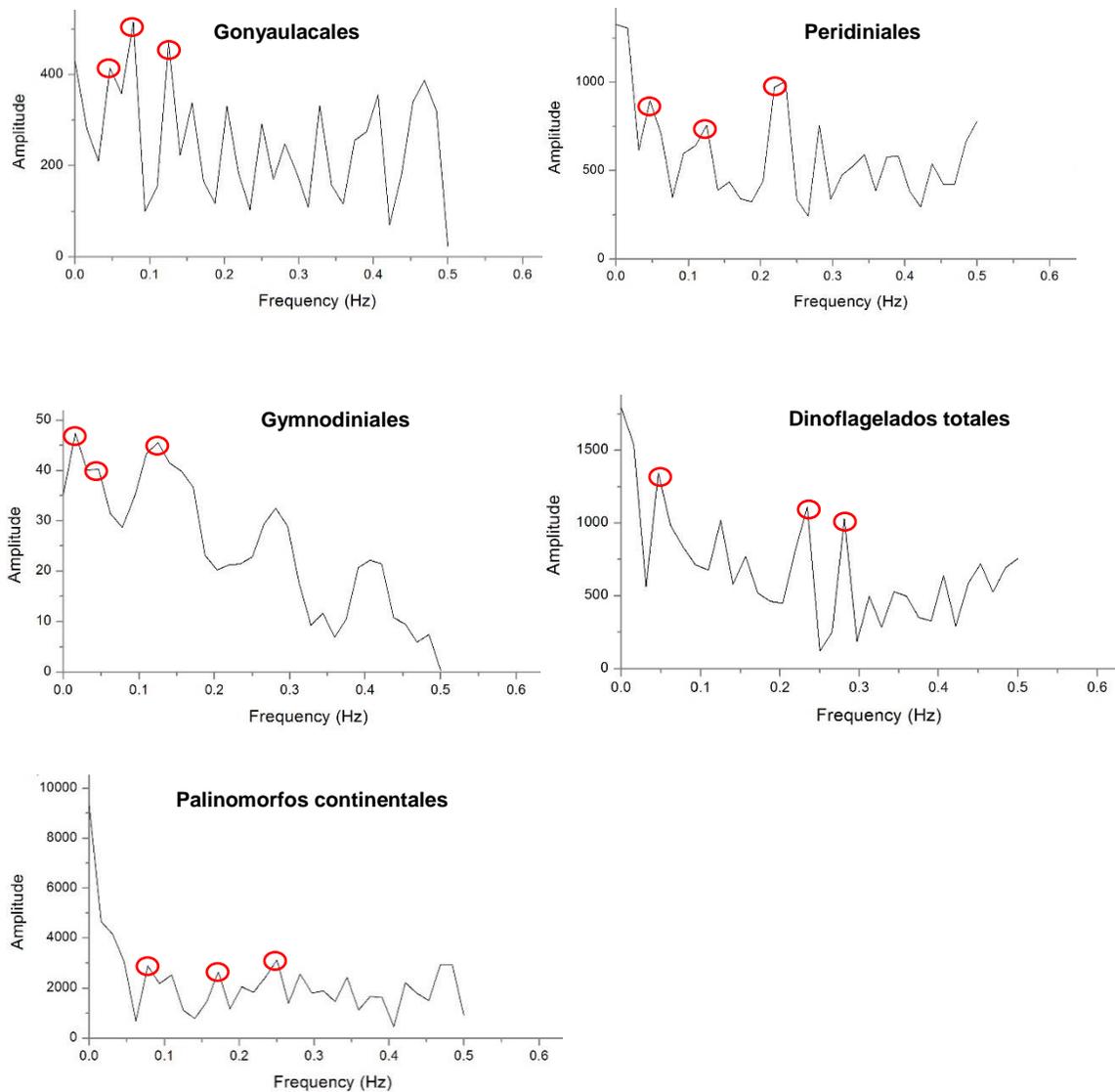
Con base en cambios en las concentraciones de las variables a lo largo del núcleo, es posible distinguir 6 intervalos de tiempo en las gráficas de perfiles. Estos intervalos se comparan con los datos geoquímicos para interpretar las condiciones climáticas predominantes en cada uno de ellos (Capítulo 4).

### 3.2.1 Análisis de frecuencias para los datos geoquímicos y palinológicos

El análisis de frecuencias realizado para los indicadores geoquímicos y palinológicos permite observar un menor número de frecuencias en los datos geoquímicos (Figura 9) que en los palinológicos (Figura 10). En el caso de los indicadores geoquímicos se tomó la frecuencia más representativa (Tabla 8); sin embargo, para los palinológicos se tomaron las tres frecuencias más representativas de acuerdo al valor de las amplitudes (Tabla 9). Con estas frecuencias se calcularon los periodos, los cuales se multiplicaron por el promedio de la diferencia de edades entre muestras ( $86 \pm 19$ ) para hallar ciclicidades aproximadas en común para los indicadores geoquímicos y palinológicos.



**Figura 9.** Frecuencias obtenidas para los indicadores geoquímicos Ti, Fe, Mo y COT, para 48 muestras de sedimento proveniente de Cuenca La Paz. Los círculos en color rojo representan las frecuencias más representativas para cada indicador.



**Figura 10.** Frecuencias obtenidas para los datos palinológicos de 48 muestras de sedimento proveniente de Cuenca La Paz. Los círculos en color rojo representan las tres frecuencias más representativas para cada indicador.

La ciclicidad de los indicadores geoquímicos y palinológicos (Tabla 8 y 9) indican que algunos de los ciclos de los indicadores geoquímicos concuerdan con los palinológicos. El Ti presenta ciclos de 1,118 años, al igual que los PC y G, mientras que el Mo muestra ciclos de 1806 años al igual que los G, P y Gym.

**Tabla 8.** Valores de frecuencia, periodo y ciclicidad aproximada en dominio del tiempo (años), para los indicadores geoquímicos analizados en 48 muestras pares pertenecientes al núcleo BAP94\_9K procedentes de Cuenca La Paz. Los valores en rojo corresponden a ciclos que presentan el mismo número de años para indicadores químicos y palinológicos. Los valores en azul corresponden a ciclos comunes con los indicadores geoquímicos.

Indicador geoquímico	Frecuencia (Hz)	Periodo	Ciclo (años)
Ti	0.079	13	1118
Fe	0.081	12	1032
Mo	0.047	21	1806
COT	0.086	12	1032

**Tabla 9.** Valores de frecuencia, periodo y ciclicidad aproximada en dominio del tiempo (años), para los indicadores palinológicos analizados en 48 muestras pertenecientes al núcleo BAP94\_9K. Los valores en rojo corresponden a ciclos que presentan el mismo número de años para indicadores químicos y palinológicos.

Indicador Palinológico	Frecuencia (Hz)	Periodo	Ciclo (años)
PC	0.079	13	1118
	0.17	5.9	507
	0.25	4	344
G	0.047	21	1806
	0.079	13	1118
	0.13	7.7	662
P	0.047	21	1806
	0.13	7.7	662.2
	0.23	4.3	370
Gym	0.017	59	5074
	0.047	21	1806
	0.13	7.7	662

### 3.3 Análisis estadístico

Las similitudes en la ciclicidad indican que las variables geoquímicas y palinológicas están relacionadas, por lo que se realizaron los siguientes análisis estadísticos para establecer el tipo de relación: matriz de

correlación, realizada entre los indicadores geoquímicos y los datos palinológicos (Tabla 10). Los resultados de este análisis muestran bajas correlaciones ( $r < 0.5$ ), aunque se observan correlaciones medias y significativas entre las variables Fe y Mo ( $r = 0.56$ ) y Gym y P ( $r = 0.54$ ).

**Tabla 10.** Matriz de correlación entre datos geoquímicos y datos palinológicos. Las variables que presentan coeficientes de correlación estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) se encuentran sombreados en color verde y en negrillas.

	Ti	Fe	Mo	COT	PC	G	Gym	P
Ti	1.00							
Fe	-0.18	1.00						
Mo	-0.12	<b>0.56</b>	1.00					
COT	0.14	0.018	-0.10	1.00				
PC	0.024	<b>-0.40</b>	-0.24	-0.10	1.00			
G	0.19	-0.07	-0.037	-0.12	<b>0.34</b>	1.00		
Gym	-0.088	-0.17	<b>-0.31</b>	<b>0.32</b>	<b>0.33</b>	-0.0097	1.00	
P	0.20	<b>-0.38</b>	-0.26	<b>0.36</b>	<b>0.36</b>	0.15	<b>0.54</b>	1.00

Considerando las bajas correlaciones mostradas entre variables geoquímicas y palinológicas, se aplicó entonces el análisis estadístico multivariado de correlación canónica.

### 3.3.1 Correlación canónica

El ACC realizado para determinar la correlación entre datos geoquímicos (variables independientes) y datos palinológicos (variables dependientes) presentó dos coeficientes de correlación canónica ( $r_i$ ), estadísticamente significativos, bajo la hipótesis:

$$H_0: r_i = 0$$

$$H_1: r_i = \text{son heterogéneos (por lo menos uno de ellos es diferente de 0)}$$

Los resultados de este análisis establecieron que los coeficientes de correlación canónica son diferentes de cero (Tabla 11) al 95% de nivel de confianza. Por consiguiente, los datos geoquímicos y palinológicos

se están correlacionando con un  $r_1 = 55 \%$  y con un  $r_2 = 46 \%$ . También se probó el supuesto de homogeneidad de varianzas aplicando la prueba de Bartlett, obteniendo con un 95 % de confiabilidad ( $p > 0.05$ ) que los datos son homogéneos.

**Tabla 11.** Coeficientes de correlación canónica arrojados para las variables geoquímicas y palinológicas, estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ).

Coeficiente de correlación canónica ( $r_i$ )	Valor de $r_i$	Valor $p < 0.05$
1	0.55	0.0097
2	0.46	0.055

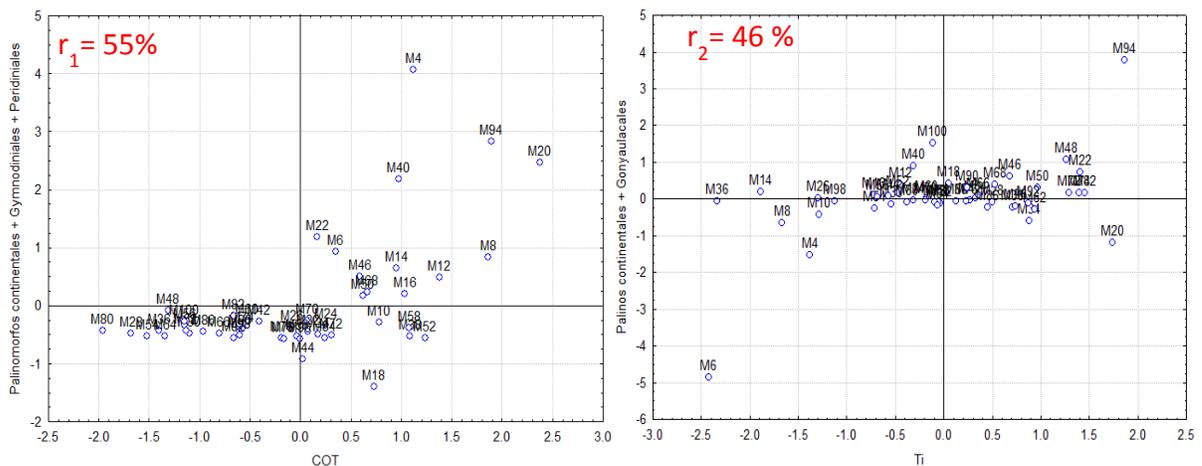
De acuerdo a lo anterior, el ACC permitió inferir dos pares de variantes canónicas, o combinaciones lineales, entre las variables geoquímicas y las palinológicas (Tabla 12). El primer par de variantes canónicas, con un  $r_1 = 55 \%$ , muestra que el COT está correlacionando con los P, Gym y PC ( $0.68 \text{ COT} \approx 0.96 \text{ P} + 0.66 \text{ Gym} + 0.41 \text{ PC}$ ). El segundo par de variantes canónicas con un  $r_2 = 46\%$ , refleja que el Ti se está correlacionando con los PC y G ( $0.40 \text{ Ti} \approx 0.60 \text{ PC} + 0.40 \text{ G}$ ). Esta última correlación entre variables corresponde con los ciclos de 1,118 años hallados para el Ti, PC y G.

**Tabla 12.** Pares de variantes de correlación canónica obtenidos para las variables geoquímicas y palinológicas. Los valores mayores a 0.30 se tomaron para realizar la interpretación (valores en color rojo), ya que son considerados como de alta correlación (valor  $r > 0.30$ ).

GRUPO	Variables	PARES DE VARIANTES CANONICAS	
		Primero	Segundo
Primero	Titanio (Ti)	0.21	0.40
	Molibdeno (Mo)	-0.54	0.037
	Hierro (Fe)	-0.72	-0.60
	Carbono orgánico total (COT)	0.68	-0.59
Segundo	Palinomorfos continentales (PC)	0.41	0.60
	Gonyaulacales (G)	-0.070	0.40
	Gymnodiniales (Gym)	0.66	-0.51
	Peridiniales (P)	0.96	0.10

$r_1 = 0.55$      $r_2 = 0.46$

La Figura 11 muestra gráficamente la relación de cada uno de los pares de variantes canónicas para  $r_1$  y  $r_2$ , respecto al comportamiento de las muestras con los ejes canónicos. Para el primer par de variantes canónicas ( $r_1 = 55\%$ ), el COT se correlaciona con casi todas las muestras, excepto con la 4, 20, 40 y 94. Para el segundo par de variantes canónicas ( $r_2 = 46\%$ ), el Ti se correlaciona con la mayoría de las muestras, excepto con la 6 y la 94. Lo anterior indica que la muestra 94 no está siendo explicada por ninguna de las posibles combinaciones lineales entre las variables geoquímicas y palinológicas realizadas por el ACC. Esto corrobora las concentraciones anómalas de la muestra 94 en los datos palinológicos, como se mencionó en el capítulo 2 (metodología).



**Figura 11.** Representación gráfica de los pares de variantes canónicas, donde se evidencia la distribución de las muestras con análisis geoquímicos y palinológicos respecto a los ejes canónicos arrojados en el análisis estadístico multivariado de correlación canónica.

### 3.4 Comparación de datos geoquímicos con factores climáticos

La matriz de correlación de *Pearson* realizada para determinar las correlaciones numéricas entre indicadores geoquímicos (Ti y COT) y factores climáticos (e.g., ENOA, manchas solares), permitió determinar bajas correlaciones ( $r < 0.30$ ) entre las variables geoquímicas y los factores climáticos (Tabla 13). El COT con las manchas solares muestra una correlación alta y negativa ( $r = -0.32$ ) y el Ti con ENOA una correlación baja a media, pero positiva ( $r = 0.29$ ).

**Tabla 13.** Matriz de correlación entre datos geoquímicos y factores climáticos. Las variables que presentan coeficientes de correlación estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) se indican en negrillas y se encuentran en los recuadros sombreados en color verde.

	Ti	COT	ENOA	Manchas solares
Ti	1.00			
COT	<b>0.23</b>	1.00		
ENOA	<b>0.29</b>	0.16	1.00	
Manchas solares	<b>-0.065</b>	<b>-0.32</b>	<b>-0.23</b>	1.00

Estos resultados indican que el COT presenta alta correlación inversa con las manchas solares, mientras que la correlación entre Ti y ENOA podría considerarse como alta, ya que su valor es muy cercano a 0.30. Además, ambas correlaciones son estadísticamente significativas al 95 % de nivel de confianza.

## Capítulo 4

---

### Discusión

Los análisis geoquímicos de Ti, Fe, COT y Mo elaborados en este trabajo, permiten interpretar condiciones paleoclimáticas desde ~4,475 hasta 260 años AP, registradas en los sedimentos laminados de Cuenca La Paz. La combinación que se realizó con datos palinológicos permite definir intervalos de tiempo con características paleoambientales distintivas.

#### 4.1. Correlación canónica de datos geoquímicos con palinológicos

Las interpretaciones paleoclimáticas realizadas se apoyan en los resultados estadísticos de correlación canónica (capítulo 3). Según dicho análisis, el indicador de productividad primaria COT se relaciona con dinoflagelados P, palinomorfos continentales y dinoflagelados Gym. Los dinoflagelados P son indicadores de surgencias (Dale *et al.*, 2002; Zonneveld *et al.*, 2001; Pospelova *et al.*, 2006) y de productividad primaria marina. Los palinomorfos continentales son indicadores de aporte terrestre (Traverse, 1988; Flores-Trujillo, 2009) y aportan datos sobre la productividad primaria terrestre en relación con la precipitación regional. Los dinoflagelados Gym son mixotróficos, pero la correlación obtenida probablemente sugiere la dominancia de formas heterótrofas dentro de los datos reportados de este grupo.

Este análisis también mostró la correlación entre Ti indicador de aporte de terrígenos (Dean y Arthur, 1998) por precipitación pluvial, con los PC y con los dinoflagelados G. Este último grupo prolifera preferentemente bajo condiciones de la TSM cálida (Villanoy *et al.*, 2006; Heisler *et al.*, 2008; Morquecho *et al.*, 2012) y en donde el aporte de nutrientes ha sido principalmente por influjo detrítico (Phlips *et al.*, 2004; 2006).

#### 4.1.1 Relación de la ciclicidad entre datos geoquímicos con palinológicos

Una ciclicidad de  $\sim 1,118$  años fue encontrada para Ti, PC y G. Dicha asociación entre datos geoquímicos y palinológicos también es observada en el resultado del análisis estadístico (ACC), en donde uno de los coeficientes de correlación canónica muestra que el Ti está relacionado con PC y G. La prep indicada por el Ti afecta directamente tanto la productividad continental como el transporte de los PC. Como se mencionó anteriormente, en el GdeC la prep ha sido relacionada con florecimientos de dinoflagelados autótrofos (G). La coherencia de los análisis de ACC y ciclicidad, indica que la influencia de algún factor o combinación de factores paleoclimáticos afecta de manera similar a estos tres indicadores.

El Mo revela ciclos de 1806 años de igual forma que los tres órdenes de dinoflagelados utilizados en este trabajo (P, G y Gym). Dicho elemento es un cofactor indispensable en el funcionamiento de diversas enzimas que ayudan al metabolismo celular, tanto de organismos autótrofos como heterótrofos (Zahalak *et al.*, 2004; Montero-Serrano *et al.*, 2009). Los dinoflagelados son el segundo grupo más importante dentro de la productividad primaria marina (Taylor, 1987; Gómez, 2005; Hoppenrath *et al.*, 2009), por lo tanto se sugiere que el Mo influye en el desarrollo de los dinoflagelados, los cuales lo incorporan y lo transportan al sedimento y, por ende, producen la existencia de dicha concordancia periódica.

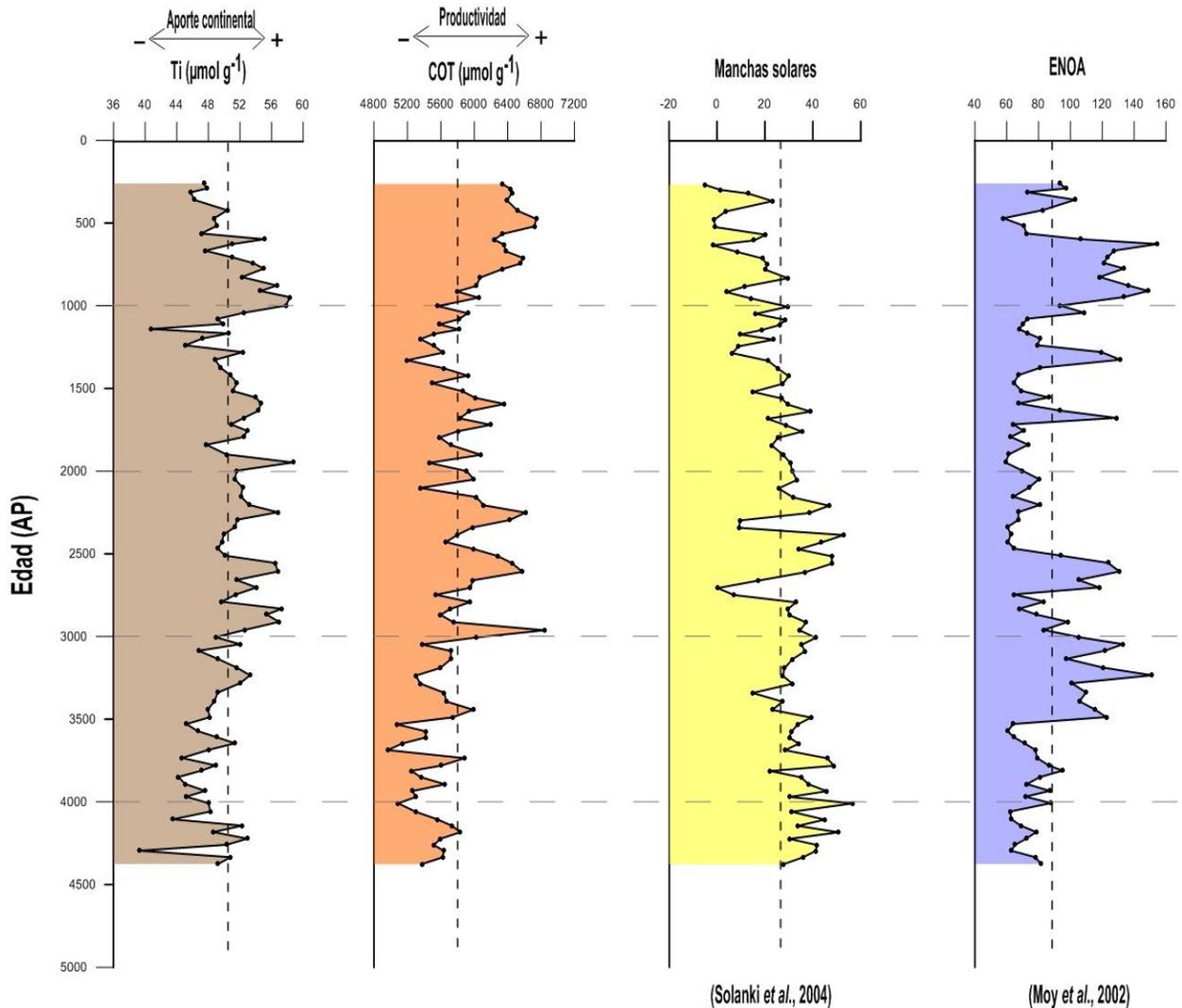
Finalmente, el COT y el Fe presentan ciclos de  $\sim 1,032$  años, resultados congruentes si se considera que el Fe disuelto es un factor limitante para la productividad primaria marina (Martin *et al.*, 1989; Sunda y Huntsman, 1997), la cual puede verse reflejada en este trabajo por medio de las concentraciones de COT.

#### 4.2 Datos geoquímicos y factores climáticos

La matriz de correlación de *Pearson* muestra una correlación negativa significativa media ( $r = -0.32$ ,  $p=0.001$ ) entre el número de manchas solares y el COT. Esta correlación significativa se puede explicar por el calentamiento producido por la mayor radiación solar (Solanki y Krivova, 2003; Solanki *et al.*, 2004). Este calentamiento afecta los océanos, ocasionando que se produzcan condiciones similares a las de El Niño, el cual disminuye las surgencias en la región de la Cuenca La Paz y, por ende, disminuye la productividad marina. Esta relación también se refleja gráficamente de manera general a lo largo de

todo el perfil (Figura 12), en donde baja actividad solar evidencia altas concentraciones de COT y viceversa.

El Ti y el ENOA muestran una relación positiva ( $r = 0.29$ ,  $p=0.004$ ) según la matriz de correlación de *Pearson*. Esta correlación positiva y significativa es reflejada gráficamente (Figura 12), ya que en los perfiles para estas dos variables se observan aumentos o decrementos de forma similar entre ~4,375 y ~3,529 años AP, ~2,789 hasta ~2,293 años AP, 1280 hasta ~741 años AP y 597 hasta ~260 años AP, evidenciando que existe una correspondencia gráfica en los datos arrojados para ambos estudios. Además, el estudio realizado por Moy *et al.* (2002) en Laguna Pallcacocha (Ecuador) sugiere que durante un ENOA fuerte (cálido) la precipitación aumenta, incrementando los drenajes de descarga a la laguna y, por lo tanto, produciendo mayores aportes detríticos inorgánicos, de manera similar a lo que se evidencia en Cuenca La Paz, en donde altas concentraciones de Ti reflejan periodos de alta precipitación pluvial.



**Figura 12.** Comparación de las concentraciones Ti y COT, con fenómenos climáticos como ENOA (Solanki *et al.*, 2004) y manchas solares (Moy *et al.*, 2002).

### 4.3 Indicador de condiciones anóxicas en Cuenca La Paz

El enriquecimiento de Mo en sedimentos sugiere ambientes anóxicos de depositación, pudiendo llegar a establecerse si las condiciones fueron anóxicas – euxínicas si los datos se complementan con enriquecimiento en uranio (U) y vanadio (V) (Algeo y Maynard, 2004); Tribovillard *et al.*, 2006). No obstante, concentraciones de Mo mayores al valor promedio de la corteza superior, que se considera 2 ppm ( $0.021 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) (Taylor y McLennan, 1995), pero menores a 25 ppm ( $0.26 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) corresponden con condiciones no euxínicas, donde el  $\text{H}_2\text{S}$  estuvo presente pero limitado al agua de poro (Scott y Lions, 2012). Por otro lado concentraciones por encima de 25 ppm es característico de cuencas euxínicas (Algeo y Lyons, 2006).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, este trabajo no puede indicar con certeza si las condiciones reductoras en el ambiente sedimentario llegaron hasta la euxinia, debido a la falta de otros indicadores químicos que complementen al Mo, a pesar de haber obtenido enriquecimiento en todas las muestras, cuya concentración máxima fue de  $0.22 \mu\text{mol g}^{-1}$  (promedio  $0.137 \mu\text{mol g}^{-1} \pm 0.028$ ). Estos valores son medianamente bajos, comparados con otras cuencas, donde las concentraciones exceden  $1.0 \mu\text{mol g}^{-1}$  de Mo y son consideradas cuencas euxínicas. Como los casos de: Fiordo Framvaren con una concentración máxima de  $2.8 \mu\text{mol g}^{-1}$  (promedio  $0.88 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) (Skei, 1981; 1983; 1986; Landing y Westerlund, 1988); Cuenca Cariaco, con una concentración máxima de  $1.9 \mu\text{mol g}^{-1}$  (promedio  $0.89 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) (Zhang y Millero, 1993; Yarincik *et al.*, 2000); Mar Negro, con una concentración máxima de  $2.0 \mu\text{mol g}^{-1}$  (promedio  $0.47 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) (Hirst, 1974; Shimkus y Trimonis, 1974).

#### 4.4 Comparación de datos geoquímicos

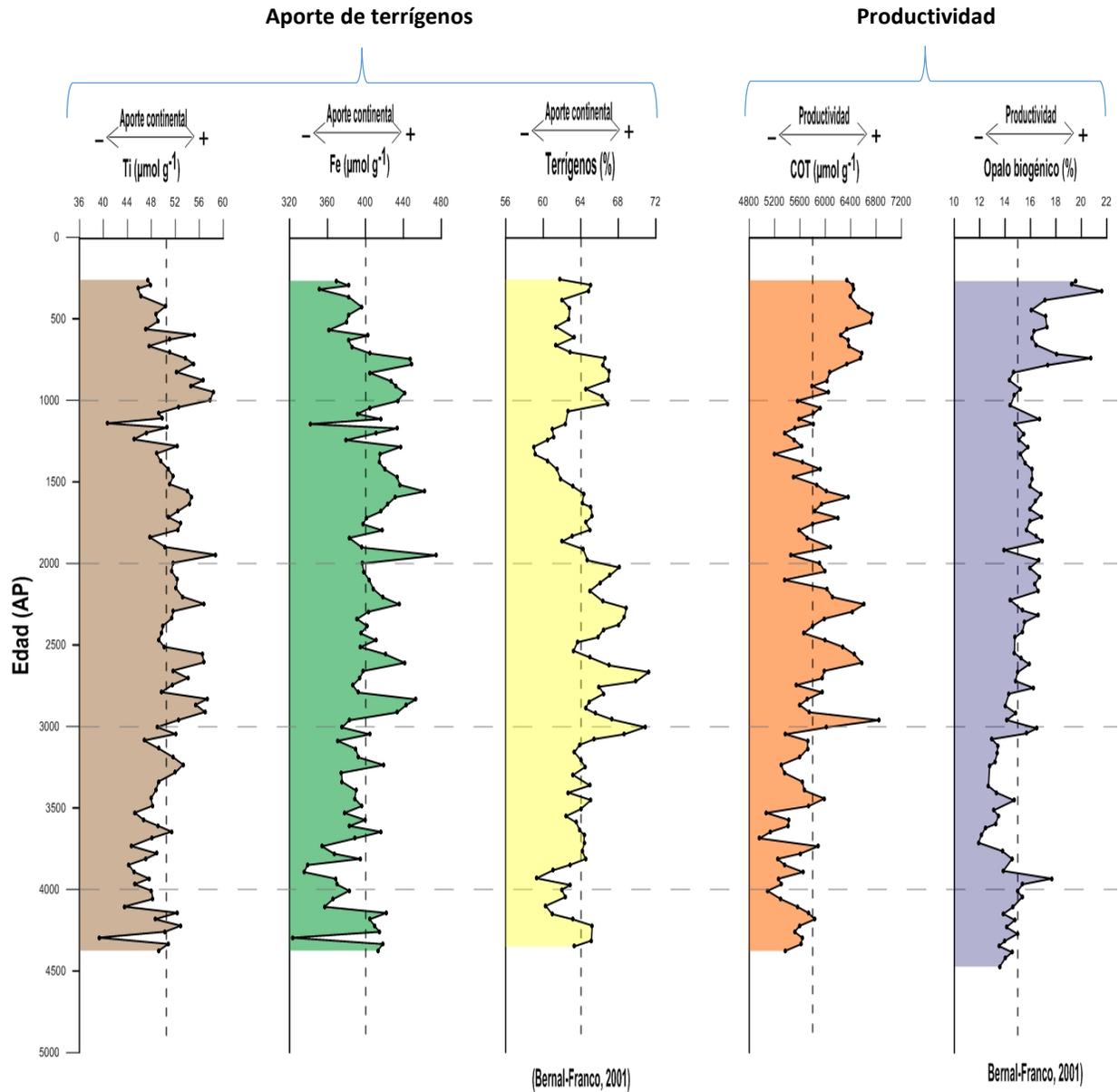
A continuación se discuten cuatro aspectos importantes de este trabajo: 1) comparación con otras variables geoquímicas; 2) comparación de estos análisis geoquímicos con datos palinológicos; 3) variaciones paleoclimáticas interpretadas a partir de los análisis geoquímicos y posible correlación de estos datos con fenómenos climáticos globales.

##### 4.4.1 Comparación de datos geoquímicos con otras variables químicas

Se evidencia un ligero desfase entre las edades para ambos estudios, porque no corresponden con el mismo intervalo de muestreo. La comparación de las gráficas elaboradas con nuestros datos y con los datos obtenidos por Bernal-Franco (2001) para el % de terrígenos, % de ópalo biogénico y las realizadas en este trabajo para Ti, Fe y COT (Figura 13) muestran correspondencia entre los Indicadores de aporte de terrígenos, Ti, Fe y % Te. Los intervalos sugeridos e interpretados en este estudio muestran fluctuaciones similares en tiempo a las exhibidas a lo largo del perfil realizado para los datos de Bernal-Franco (2001).

En cuanto a los Indicadores de productividad primaria marina (COT y % Obio) se observa que hacia la parte más profunda del núcleo (de  $\sim 4,375$  a  $\sim 3,046$  años AP) la productividad es baja, mientras que hacia la parte superior del intervalo de estudio ( $\sim$  últimos 1000 años) la productividad en ambos perfiles es alta. Sin embargo, entre los  $\sim 3,000$  y  $1,000$  años AP se presentan diferencias entre estos dos perfiles, en

donde los % Obio se encuentran cercanos al promedio y son poco fluctuantes, contrario a lo ocurrido con el COT, en donde las variaciones en las concentraciones son pronunciadas. Esta diferencia de comportamiento en los perfiles probablemente se debe a que el COT está influenciado tanto por la productividad marina como por la continental, como lo indican la correlación que se determinó aquí con los palinomorfos continentales.



**Figura 13.** Comparación de las concentraciones halladas en este trabajo para los indicadores de aportes de terrígenos (Ti y Fe) y productividad primaria (COT), con los datos obtenidos por Bernal-Franco (2001) para % de terrígenos y % de ópalo biogénico (productividad primaria), para el núcleo BAP94\_9K. Las muestras no corresponden exactamente a los mismos intervalos.

#### 4.4.2 Comparación de datos geoquímicos con datos palinológicos

Las condiciones climáticas evidenciadas mediante los indicadores geoquímicos para cada intervalo descrito por las 100 muestras, son también reflejadas en perfiles palinológicos elaborados con las 48 muestras. Estos datos fueron comparados, apoyados y complementados para las mismas muestras. Los registros mostrados por los dinoflagelados y los palinomorfos continentales (polen y esporas), sugieren variaciones climáticas similares a las registradas por los indicadores geoquímicos para la mayor parte del intervalo de muestreo. Los valores más altos de PC, señaladas con flechas en la Figura 14, corresponden principalmente a aportes de polen de plantas gimnospermas, los cuales se dispersan habitualmente por acción eólica (Flores-Trujillo *et al.*, 2015). Se proponen las siguientes condiciones climáticas que prevalecieron durante cada intervalo (Figura 14):

**Intervalo 1 (4375 – 3085 años AP) - “Precipitación pluvial y productividad bajas-estable”:** Periodo de baja productividad, inferido por las bajas concentraciones de COT y dinoflagelados, en donde la prep es de media a baja de acuerdo a los valores bajos, pero cercanos, al promedio mostrados por Ti y Fe, mientras que el aporte de los PC fue de moderado a alto.

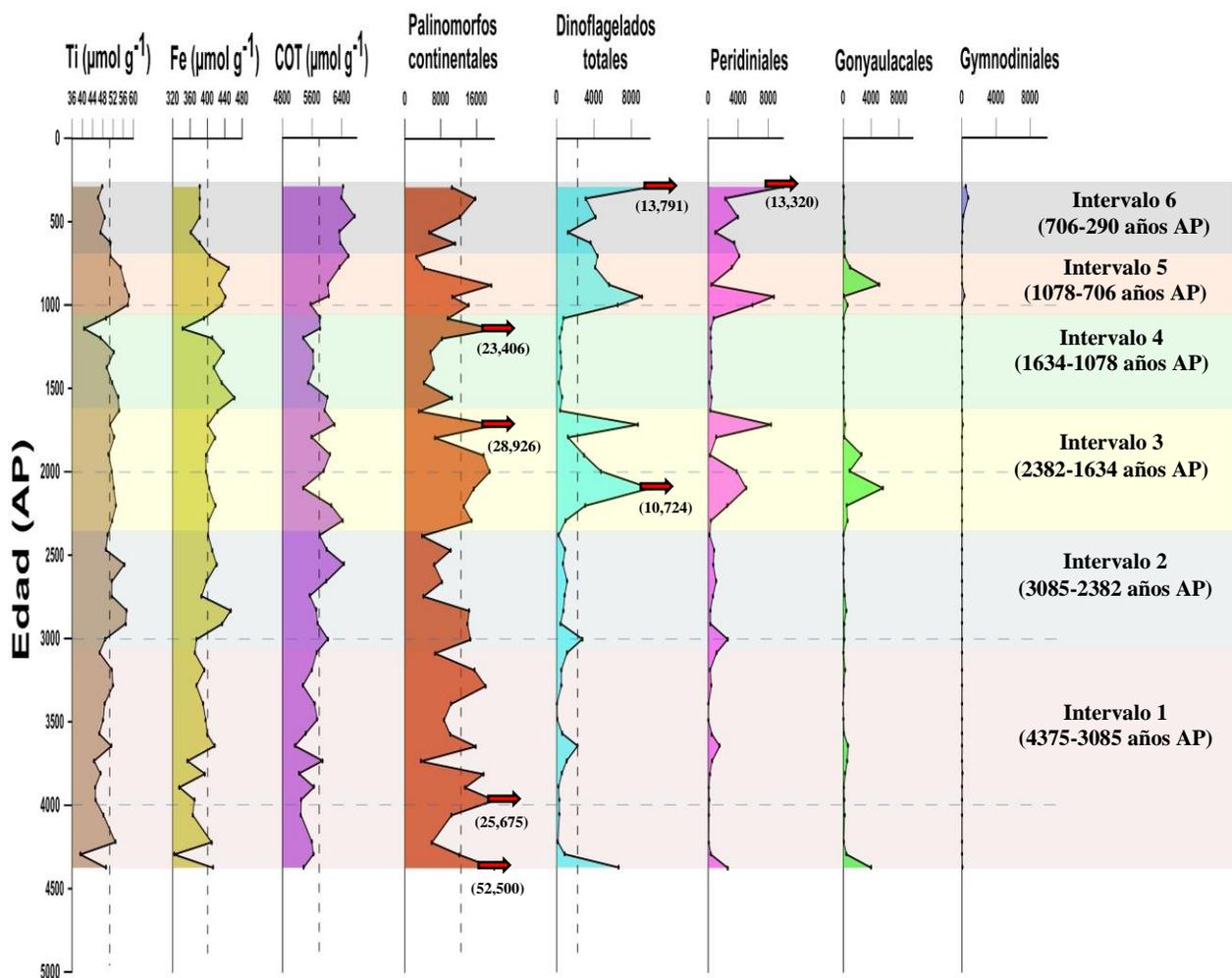
**Intervalo 2 (3085 – 2382 años AP) - “Lluvioso y medianamente productivo”:** Intervalo fluctuante en donde la productividad es incrementada, inferida por el aumento del COT y dinoflagelados P. Aumento en la prep deducido por el incremento de Ti, Fe y concentraciones entre medias y bajas de PC.

**Intervalo 3 (2382 – 1634 años AP) – “Medianamente lluvioso y altamente productivo”:** Alta productividad primaria marina inferida por las fluctuaciones altas en el COT y por una mayor concentración de dinoflagelados (en especial los P) y una prep moderada reflejada en las concentraciones medias de Ti, Fe y en las altas concentraciones de PC. Durante este periodo aparentemente hay alternancia de las condiciones climáticas, deducido por la presencia de dinoflagelados G, lo que sugiere condiciones cálidas durante algunos lapsos de tiempo, que es cuando los dinoflagelados P disminuyen para el mismo tiempo y viceversa.

**Intervalo 4 (1634 – 1078 años AP) – “Medianamente lluvioso y poco productivo”:** Periodo con escasa productividad, evidenciado por las bajas concentraciones de COT y dinoflagelados. Las concentraciones medias de Ti y Fe reflejan un tiempo medianamente lluvioso. Se manifiesta un período de sequía comprendido por los años 1,280 a 1,078 AP, el cual es reflejado en la fuerte caída del Ti y Fe.

**Intervalo 5 (1078 – 706 años AP) – “Altamente lluvioso y productivo”:** alta productividad primaria evidenciada por el incremento progresivo del COT y en la aparición de dinoflagelados (especialmente del orden P) y alta prep reflejada en el aumento abrupto de la concentración de Ti, Fe, y en el incremento de PC. Durante el lapso de tiempo comprendido entre 877 a 775 años AP aparecen dinoflagelados G y disminuyen los P, indicando condiciones cálidas de la TSM e influjo de terrígenos a la cuenca.

**Intervalo 6 (706 – 290 años AP) – “Precipitación pluvial baja y productividad alta”:** Alta productividad reflejada en los altos valores de COT y en el aumento en las concentraciones de dinoflagelados P. Baja prep es inferida por los bajos valores de Ti, Fe y, en algunos años, de PC.



**Figura 14.** Comparación de datos geoquímicos y datos palinológicos del BAP94\_9K. Las flechas en color rojo ubicadas a lo largo del perfil de palinomorfos continentales (PC), dinoflagelados totales y peridiniales, hacen referencia a las concentraciones que sobrepasaron la escala del eje X. En el caso de los PC, estos valores corresponden al aporte continental de polen de gimnospermas por vía eólica. Los intervalos de tiempo representan las condiciones climáticas registradas por indicadores geoquímicos y palinológicos. Los datos palinológicos fueron obtenidos por Flores-Trujillo *et al.* (2015).

#### 4.4.3 Datos geoquímicos y paleoclimas

De acuerdo a las fluctuaciones mostradas por Ti, Fe y COT durante el periodo de estudio (260 – 4475 años AP), se proponen 6 intervalos que reflejan las condiciones paleoclimáticas dominantes (Figura 15).

**Intervalo 1 (4487 – 3004 años AP) – “Precipitación pluvial y productividad bajas y estables”:** Los valores de Ti y Fe se encuentra ligeramente por debajo del promedio, evidenciando bajo aporte de terrígenos a la cuenca y poca prep. De la misma manera, el COT refleja baja productividad primaria.

La baja productividad durante este intervalo también fue observada por Bernal-Franco (2001) en el periodo comprendido entre 7000 – 3000 años AP. La disminución del % ópalo biogénico y el % CO indican que este intervalo representa condiciones predominantemente oligotróficas.

En Cuenca Alfonso (CA), que se encuentra aproximadamente a 100 km al noroeste de la localización del BAP94-9K, se encontró en muestras de núcleo bajo % de Ba/Al entre 5000 - 3100 años AP, indicando también baja paleoproductividad para este intervalo de tiempo (Pérez-Cruz, 2013). Sin embargo, entre los años 6200 y 3700 AP se reporta altas concentraciones de Ti y Fe, contrario a lo reportado en este trabajo para Cuenca La Paz (Pérez-Cruz, 2013).

**Intervalo 2 (3004 – 2248 años AP) – “Precipitación pluvial y productividad altas y fluctuantes”:** Los indicadores geoquímicos exhiben fluctuaciones muy fuertes. Ti y Fe reflejan variaciones en el aporte de material detrítico a la cuenca, generado por prep variante. Por su parte, el COT también fluctúa, indicando variaciones abruptas en la productividad primaria. Estas variaciones indican variaciones climáticas fuertes en periodos cortos de tiempo.

Para el caso de la Cuenca Alfonso, se han reportado incrementos de casi el doble en la razón Ba/Al, en 2600 años AP y 1900 años AP, sugiriendo periodos variables de alta productividad en dicho intervalo (Pérez-Cruz, 2013). Algo similar se ha descrito para la Cuenca de Guaymas, la cual se encuentra en el centro del Golfo de California, aproximadamente a 500 km al norte de Cuenca La Paz. En esta localidad se han reportado fluctuaciones muy abruptas de los indicadores de aporte de terrígenos para Ti, Fe y Al hacia el año ~2600 AP (Barron *et al.*, 2004). También en ~2400 AP se reportan aumentos en los indicadores de productividad biológica, como son Ba/Al, CO/Al y ópalo biogénico. Además, en ~2800 años AP aumenta el silicoflagelado *Octactis pulchra*, el cual es un indicador de alta productividad. Esto les permitió inferir a Barron *et al.* (2004) que de 2800 a 2400 años AP se presentaron condiciones

oceanográficas similares a las modernas en el GdeC, con incrementos de los ciclos ENOA y alta variabilidad.

Estas condiciones climáticas variables también concuerdan con lo reportado por Haug *et al.* (2001) para la Cuenca Cariaco en el norte de Venezuela. En esa cuenca del Caribe se registra un incremento en la amplitud de las fluctuaciones de Ti y Fe, lo que indica un incremento en la variabilidad del ENOA entre ~3800 y 2800 AP. Sin embargo, de acuerdo a las figuras mostradas en el trabajo de Haug *et al.* (2001) es posible observar como este aumento en las amplitudes en Cariaco abarca en realidad desde ~3800 hasta ~2300 años AP.

**Intervalo 3 (2248 – 1280 años AP) – “Lluvioso y medianamente productivo”:** En este intervalo se evidencia un aporte medio-alto de terrígenos a la cuenca, provocado por prep. El COT presenta fluctuaciones menos fuertes que en el intervalo anterior, evidenciando una mayor estabilidad y concentraciones más cercanas al promedio.

De acuerdo con Bernal-Franco (2001), el periodo correspondiente entre 1500 y 1000 años AP en Cuenca La Paz fue oligotrófico. Esto es congruente con lo observado en este trabajo, ya que a partir de 1591 años AP se observa un descenso gradual en la productividad primaria.

**Intervalo 4 (1280 – 1078 años AP) – “Seco y poco productivo”:** Durante este intervalo el Ti y el Fe reflejan una fuerte disminución en el aporte detrítico a la cuenca, lo cual sugiere mínima precipitación. La productividad primaria también es baja, pero tiende a aumentar, como lo indican las fluctuaciones del COT. Lo anterior evidencia un periodo de sequía. Bernal-Franco (2001), también reporta un periodo de baja productividad entre 1000-1500 años AP para la Cuenca La Paz.

En el lago Chichancanab, localizado en la Península de Yucatán (México) se han reportado 3 episodios secos, uno de ellos entre los años 1200 -925 AP (Hodell *et al.*, 2001). Estas sequías se interpretan por el aumento en el porcentaje de yeso precipitado en el sedimento, interpretación apoyada por los altos valores de <sup>18</sup>O entre 1150 y 860 años AP. Las anteriores evidencias le permitieron a Hodell *et al.* (2001) inferir la existencia de condiciones secas durante estos intervalos de tiempo.

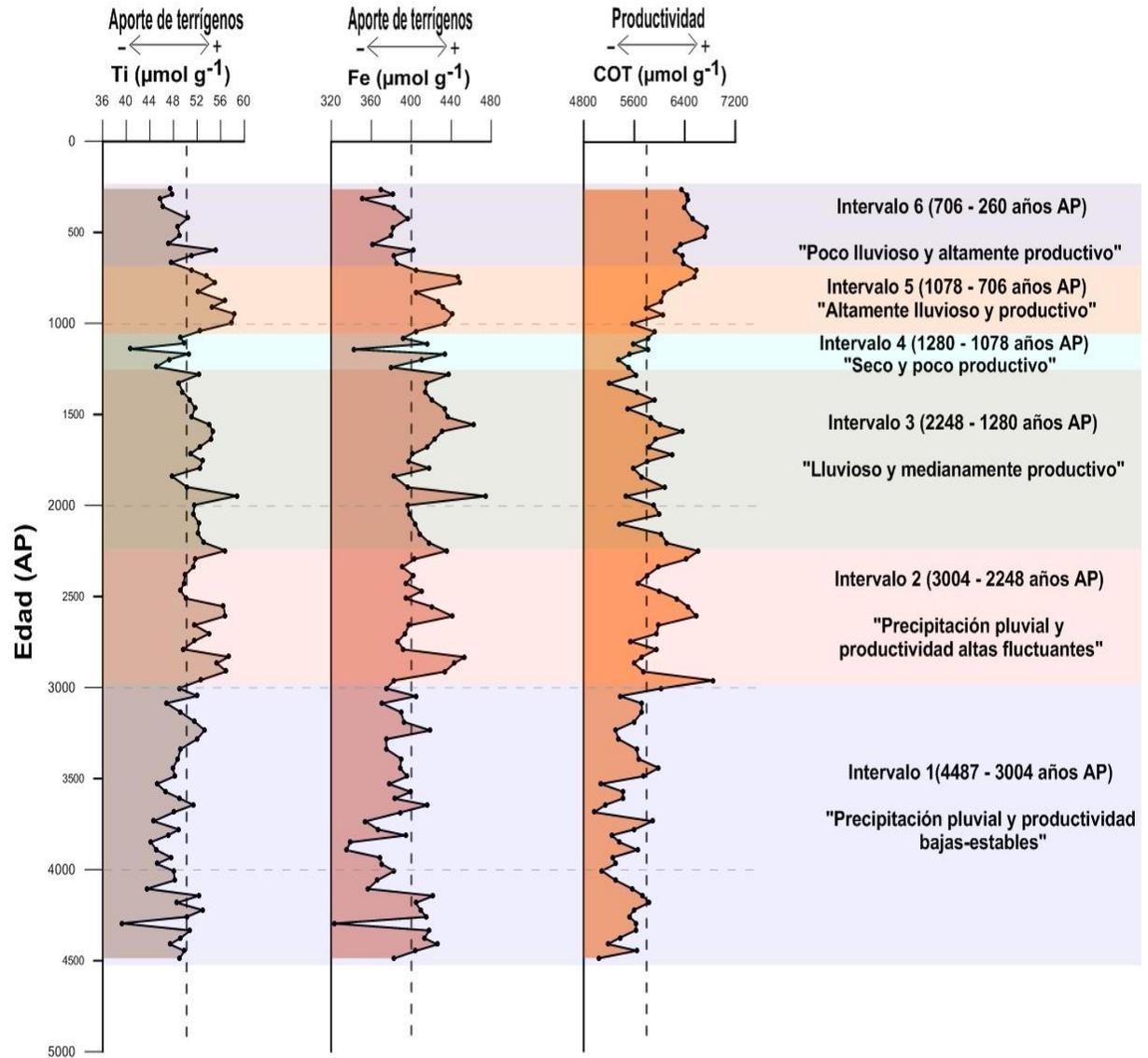
Estas mismas condiciones concuerdan con las descritas para la Cuenca Cariaco (Haug *et al.*, 2003), en donde se observan concentraciones mínimas de Ti entre 1190 – 1040 años AP, reflejando un periodo de tiempo muy árido, con la mayor aridez presente hacia 1140 años AP. Este periodo de tiempo de extrema

sequía coincide con el colapso de la civilización Maya, sugiriendo que dicha condición climática contribuyó a la desaparición de dicha civilización (DeMenocal, 2001; Hodell *et al.*, 2001; Haug *et al.*, 2003).

**Intervalo 5 (1078 – 706 años AP) - “Altamente lluvioso y productivo”:** El Ti y Fe reflejan un fuerte aumento en el influjo de terrígenos a la cuenca, propiciado por aumento en la prep, a su vez la productividad primaria aumenta progresivamente, de acuerdo a la tendencia mostrada por el COT. Las anteriores características corresponden a un periodo de alta prep y productividad primaria.

De manera gráfica este periodo es observado en el % de terrígenos reportado por Bernal-Franco (2001), en Cuenca La Paz, entre ~1,100 y 750 años AP. Además, un fuerte aumento en la precipitación pluvial es consecuente con las condiciones presentes durante el Periodo Cálido Medieval, el cual ha sido reconocido en Cuenca Alfonso (entre 1,038 y 963 años AP; Pérez-Cruz, 2006), Cuenca Guaymas (de 1040 a 810 años AP; Barron *et al.*, 2003), Pacífico Noreste incluyendo Baja California (desde 1050 hasta 650 años AP; MacDonald y Case, 2005), reconstrucción global de la temperatura superficial del mar (entre 1000 – 700 años AP; Mann *et al.*, 2009), Cuenca Farallón (de 959 a 769 años AP; Tenorio-Peña 2011), y Cuenca Cariaco (entre 1050 y 700 años AP; Haug *et al.*, 2001; entre 1070 y 850 años AP; Haug *et al.*, 2003).

**Intervalo 6 (706 – 260 años AP) – “Poco lluvioso y altamente productivo”:** Se registra una disminución progresiva en el aporte detrítico a la cuenca, indicando baja precipitación. La productividad primaria aumenta gradualmente, indicado por las altas concentraciones de COT. Estas características sugieren probablemente un periodo de tiempo seco con una alta productividad marina, las cuales concuerdan con las registradas durante la pequeña edad del hielo. Esta etapa ha sido reportada para Cuenca La Paz (entre 390-220 años AP; Bernal-Franco 2001), Cuenca de Guaymas (de 400 a 150 años AP; Barron *et al.*, 2003), reconstrucción global de la temperatura superficial del mar (entre 550 – 250 años AP; Mann *et al.*, 2009), Cuenca Cariaco (a partir del año 700 hasta ~ 170 años AP; Haug *et al.*, 2001; de ~500 a 200 años AP; Haug *et al.*, 2003).



**Figura 15.** Perfiles de concentración de Ti, Fe, y COT, contenido en 100 muestras de sedimento del núcleo BAP94\_9K. Los intervalos de tiempo representan las condiciones climáticas evidenciadas por dichos indicadores.

## Capítulo 5

---

### Conclusiones

- 1) Los indicadores geoquímicos Ti y Fe, de aporte continental utilizados en este trabajo son comparables y consistentes con otro tipo de metodologías utilizadas para determinar aportes de terrígenos en Cuenca La Paz. Además muestran fluctuaciones similares y simultáneas en la mayor parte de intervalo estudiado y una correlación estadística alta ( $r = 0.82$ ) y significativa ( $p = 0.00$ ), lo cual demuestra que los elementos Ti y Fe reflejan de manera confiable el aporte de terrígenos a la Cuenca La Paz.
- 2) El enriquecimiento en Mo para todas las muestras permitió establecer que el ambiente de depositación en Cuenca La Paz es o ha sido anóxico desde hace por lo menos  $\sim 4,487$  años. Esta condición permite usar los datos geoquímicos y palinológicos con más confianza.
- 3) Los indicadores geoquímicos y palinológicos mostraron una relación estadística robusta ( $r_1 = 55\%$ ;  $r_2 = 46\%$ ) y similitud gráfica. Además, algunas de estas variables presentan la misma ciclicidad en años para algunos de los indicadores, revelando la influencia simultánea del mismo factor en ambos tipos de variables. Este sincronismo denota que el uso combinado de estas dos herramientas aumenta la confiabilidad de las interpretaciones paleoclimáticas.
- 4) Se identifican seis intervalos a lo largo de todo el núcleo (4,487- 260 años AP) regidos por condiciones climáticas en donde la precipitación pluvial y la productividad fueron variantes, posibilitando la identificación de episodios registrados, tanto regionalmente, como en otras partes del mundo, como el Periodo Cálido Medieval y la Pequeña Edad del Hielo. Estos resultados sugieren que en Cuenca La Paz quedan registrados tanto cambios locales y/o regionales como globales.
- 5) En los últimos  $\sim 1,000$  años AP, la productividad primaria marina tiende a aumentar, como se refleja en el ascenso progresivo de la concentración de COT y en las altas concentraciones de dinoflagelados heterótrofos. En contraste, la precipitación pluvial tiende a disminuir, evidenciado por las bajas concentraciones de Ti y Fe, sugiriendo menor aporte detrítico a la cuenca.

## Literatura citada

---

- Algeo, T.J. and Maynard, J.B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-Type cyclothems. *Chem. Geol*, 206, 289-318.
- Algeo, T.J. and Lyons, T.W. (2006). Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography* 21, 1-23.
- Álvarez-Vázquez, M.A. (2012). *Caracterización analítica de los sedimentos de la Ría de Arousa mediante Fluorescencia de Rayos-X por Reflexión Total (TXRF)*. Tesis de Máster. Universidad de Vigo. 112 p.
- Álvarez-Borrego, S. (1983). Gulf of California. From: Ketchum, B. H. (Ed). *Ecosystems of the world. Estuaries and enclosed seas* (pp 427-449). Amsterdam, Elsevier Scientific Publisher Co.
- Álvarez – Borrego, S and Lara-Lara, J. R. (1991). The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. From: Dauphin, J. P y B. R. T. Simoneit. (Ed). *The Gulf of California and peninsular province of the California* (pp 556-567). Am. Assoc. Petroleum Geologists.
- Anderson, R.Y. (1996). Seasonal sedimentation: a framework for reconstructing climatic and environmental change. From: Kemp, A.E.S (Ed). *Paleoclimatology and palaeoceanography from Laminated Sediments* (pp 1-15). Geological Society Special Publication.
- Baba, J., Peterson, C.D. and Schrader, H.J. (1991). Modern fine-grained sediments in the Gulf of California. In: Dauphin, J.P. y, B. R. T. Simoneit (Ed). *The Gulf and Peninsular Province of the California* (pp 569-587). Am. Assoc. Petroleum Geologists.
- Badan-Dangon, A., Dorman, C. E., Merrifield, M. A. and Winant, C. D. (1991). The lower atmosphere over the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 96, 16877-16896.
- Barron, J.A., Bukry, D. and Bischoff, J.L. (2003). 2000-yr-long-record of climate from the Gulf of California. *Paclim*, 1-15.
- Barron, J.A., Bukry, D. and Bischoff J.L. (2004). High resolution paleoceanography of the Guaymas Basin, Gulf of California, during the last 15000 years. *Marine Micropaleontology*, 50, 185-207.
- Baumgartner, T.R. and Christensen, N. (1985). Coupling of the Gulf of California to large –scale interannual climatic variability. *Journal of Marine Research*, 43, 825-848.
- Benninghoff, W. S. (1962). Calculations of pollen and spore density in sediments by addition of exotic pollen in known quantities. *Pollen Spores*, 4, 332.
- Bernal Franco, G.R. (2001). *Registro paleoceanográficos en los sedimentos laminados de la Cuenca de La Paz, margen Occidental del Bajo Golfo de California*. Tesis de doctorado. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 110 p.
- Bertine, K.K and Turekian, K.K. (1973). Molybdenum in marine deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1415-1434.
- Bordoni, S., Ciesielski, P.E., Johnson, R.N., McNoldy, B.D. and Stevens, B. (2004). The low-level circulation of the North American Monsoon as revealed by QuikSCAT. *Geophysical Research Letters*, 31, 1-4.

- Bruland K, Bertine K, Koide, M. and Goldberg E. (1974). History of metal pollution in the southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.* 8, 425–432.
- Calvert, S.E. and Pedersen, T.F. (1993). Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67-88.
- Calvert, S.E. and Pedersen, T.F. (1996). Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology* 91, 3–37.
- Cheevaporn, V. and San Diego-McGlone, M.L. (1997). Aluminium Normalization of Heavy-Metal data from Estuarine and Coastal Sediments of the Gulf of Thailand. *Thammasat Int J Sci Tech*, 2, 37-46.
- Crusius J., Calvert, S., Pedersen, T. and Sage, D. (1996). Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic, and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 145, 65-78.
- Dale, B., Dale, A.L. and Jansen, F.J.H. (2002). Dinoflagellate cysts as environmental indicators in surface sediments from the Congo deep-sea fan and adjacent regions. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 185, 309–338.
- Davis, J. (2002). *Statistics and Data Analysis in Geology*. (3<sup>th</sup> ed). (pp. 1-656). Wiley.
- Dean, W.E. and Arthur, M.A. (1998). Geochemical expressions of cyclicity in Cretaceous pelagic limestone sequences: Niobrara Formation, Western Interior Seaway. Stratigraphy and paleoenvironments of the Cretaceous Western Interior Seaway. USA, Society of Economic Paleontologist and Mineralogists Concepts in Sedimentology and Paleontology (pp. 227–255).
- Dean, W.E. (2006). The geochemical record of the last 17,000 years in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Chemical geology*, 232, 87-98.
- DeMenocal, P.B. (2001). Cultural responses to climate change during the last Holocene. *Science*, 292, 667-673.
- Douglas, M. W., Maddox, R. A. and Howard, K. (1993). The Mexican monsoon. *Journal of Climate*, 6, 1665-1677.
- Douglas, R., Gonzalez-Yajimovich, O., Ledesma-Vazquez, J. and Staines-Urias, F. (2007). Climate forcing, primary production and the distribution of Holocene biogenic sediments in the Gulf of California. *Quaternary Science Review*, 26, 115-129.
- Emerson, S.R. and Husteded, S.S. (1991). Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry*, 34, 177–196.
- Emery, W.J. and Hamilton, K. (1985). Atmospheric forcing of interannual variability in the Northeast Pacific Ocean: Connections with El Niño. *Journal of Geophysical Research*, 90, 857-868.
- Fensome, R.A., Riding, J.B. and Taylor, F.J.R. (1996). Dinoflagellates. In: Jansonius, J., McGregor, D.C. (Ed). *Palynology: Principles and Applications* (pp 107-170). American Association of Stratigraphic Palynologists Foundation.

- Flores-Trujillo, J.G. (2009). *Registro palinológico en sedimentos laminados de la parte sur del Golfo de California y su relación con cambios paleoceanográficos y paleoclimáticos*. Tesis de doctorado. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 120 p.
- Flores-Trujillo, J.G., Helenes, J. y Palafox-Silva, L.H. (2015). La variabilidad ambiental y el registro de dinoflagelados (1000 1800 año calendario), en sedimentos laminados de Cuenca La Paz, México. Reunión Anual UGM, Puerto Vallarta, Jalisco, 2-7 noviembre, 2015.
- Förstner, U. and Wittmann, G. (1981). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2nd. ed. (486 pp). New York: Springer Verlag.
- Gómez, F. (2005). A list of free-living dinoflagellate species in the world's oceans. *Acta. Bot. Croat*, 64, 129-212.
- Haug, G.H., Hughen, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C. and Röhl, U. (2001). Southward migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene. *Science*, 293, 1304-1308.
- Haug, G.H., Günther, D., Peterson, L.C., Sigman, D.M., Hughen, K.A. and Aeschlimann, B. (2003). Climate and the Collapse of Maya Civilization. *Science*, 299, 1731-1735.
- Heisler, J., Glibert, P.M., Burkholder, J.M., Anderson, D.M., Cochlan, W., Dennison, W.C., Dortch, Q., Gobler, C.J., Heil, C.A., Humphries, E., Lewitus, A., Magnien, R., Marshall, H.G., Sellner, K., Stockwell, D.A., Stoecker, D.K., and Suddleson, M. (2008). Eutrophication and harmful algal blooms - A consensus. *Harmful Algae*, 8, 3-13.
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.F.W., Patrick, R.A.D., Garner, D.D. and Vaughan, D.J. (1996). Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3631-3642.
- Herut, B. and Sandler, A. (2006). Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. *Israel Oceanographic & Limnological Research*, 1-23.
- Hirst, D. M. (1974). Geochemistry of sediments from eleven Black Sea cores, in *The Black Sea—Geology, Chemistry, and Biology*, edited by E. T. Degens, and D. A. Ross. AAPG Mem, 20, 430- 455.
- Hodell, D.A., Brenner, M., Curtis, J. and Guilderson, T. (2001). Solar forcing of Drought frequency in the Maya lowlands. *Science*, 292, 1367-1370.
- Hoppenrath, M., Elbrachter, M. and Drebes, G. (2009). *Marine Phytoplankton. Selected microphytoplankton species from the North Sea around Helgoland and Sylt*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller). Stuttgart, p. 114.
- Huerta-Diaz, M.A. and Morse, J.W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2681-2702.
- Hughes, M. K. and Graumlich, L. J. (1996). Climatic variations and forcing mechanisms of the last 2000 years. Multi-millennial dendroclimatic studies from the western United States. *NATO ASI Series*, 141, 109-124.
- Jiménez-Illescas A.R., Obeso-Nieblas, M. y Salas de León, D.A. (1997). Oceanografía física de la Bahía de La Paz, B.C.S. En: Urbán, R.J y Ramírez, M (eds). *La Bahía de la Paz, investigación y conservación*. (pp

- 31-41). Universidad Autónoma de Baja California Sur, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, Scripps.
- Landing, W.M. and Westerlund, S. (1988). The solution chemistry of iron (II) in Framvaren Fjord. *Marine Chemistry*, 23, 329–343.
- Lavín, M.F., Beier, E. y Badan, A. (1997). Estructura hidrográfica y circulación del Golfo de California: Escalas estacionales e interanuales. En: Lavín, M.F. (Ed). *Contribuciones a la Oceanografía Física en México*. (pp. 141-171). Unión Geofísica Mexicana.
- Li, Y. H. and Schoonmaker, J.E. (2004). Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: Holland, H.D. and Turekian, K.K (Eds). *Sediments, Diagenesis and Sedimentary Rocks*. Treatise on Geochemistry. (pp. 1-30). Elsevier.
- Loring, D.H. (1991). Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *J. Mar. Sci*, 48, 101–115.
- Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J. and Murray, R.W. (2003). Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chemical Geology* 195, 131–157.
- MacDonald, G.M. and Case, R.A. (2005). Variations in the Pacific Decadal Oscillation over the past millennium. *Geophysical Research Letters*, 32, 1-4.
- Mann, M.E., Zhang, Z., Rutherford, S., Bradley, R.S., Hughes, M.K., Shindell, D., Ammann, C., Faluvegi, G. and Ni, F. (2009). Global Signatures and Dynamical Origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Science*, 326, 1256-1260.
- Mantua, N.J., Hare, S.R., Zhang, Y., Wallace, J.M. and Francis, R.C. (1997). A Pacific interdecadal climate oscillation with impacts on salmon production. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78, 1069-1079.
- Martin, J.H., Gordon, R.M., Fitzwater, S. and Broenkow, W.W. (1989). Vertex: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-sea Research*, 36, 649-680.
- Molina-Cruz, A., Pérez-Cruz, L. and Monreal-Gómez, M.A. (2002). Laminated sediments in Bay of La Paz, Gulf of California: a depositional cycle regulated by pluvial flux. *Sedimentology*, 49, 1401-1410.
- Molina-Cruz, A. (2003). Factores oceanográficos que influyen en la formación de sedimentos laminados en la Bahía de La Paz, Golfo de California. En: Soto, L.A. (Ed). Agustín Ayala-Castañares: universitario, impulsor de la investigación científica (pp. 161-165). UNAM.
- Montero-Serrano, J.C., Martínez-Santana, M., Tribovillard, N., Riboulleau, A. y Garbán, G. (2009). Comportamiento geoquímico del molibdeno y sus isótopos en el ambiente sedimentario – Un resumen bibliográfico. *Revista de biología y Marina y Oceanografía*, 44, 263-275.
- Morquecho, L., Alonso, R., Arreola, J. and Reyes, A. (2012). Factors associated with moderate blooms of *Pyrodinium bahamense* in shallow and restricted subtropical lagoons in the Gulf of California. *Bot. Mar*, 55, 611–623.
- Morford, J.L. and Emerson, S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1735-1750.

- Moy, C.M., Seltzer, G.O, Rodbell, D.T. and Anderson, D.M. (2002). Variability of El Niño/Southern Oscillation activity at millennial timescales during the Holocene epoch. *Nature*, *420*, 162-165.
- Palafox S, L.H. (2013). *Registro palinológico en sedimentos laminados de la cuenca La Paz, Baja California Sur y su relación con cambios paleoceanográficos y paleoclimáticos*. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. 75 p.
- Peña-Manjarrez, J.L., Helenes, J., Gaxiola-Castro, G., Orellana-Cepeda, E. (2005). Dinoflagellate cysts and Bloom events at Todos Santos Bay, Baja California, México, 1999-2000. *Continental Shelf Research*, *25*, 1375-1393.
- Pérez-Cruz, L. (2006). Climate and ocean variability during the middle and late Holocene recorded in laminated sediments from Alfonso Basin, Gulf of California, Mexico. *Quaternary Research*, *65*, 401-410.
- Pérez-Cruz, L. and Urrutia-Fucugauchi, J. (2009). Magnetic mineral study of Holocene marine sediments from the Alfonso Basin, Gulf of California - implications for depositional environment and sediment sources. *Geofísica Internacional*, *48*, 305-318.
- Phlips, E.J., Badylak, S., Youn, S and Kelley, K. (2004). The occurrence of potentially toxic dinoflagellates and diatoms in a subtropical lagoon, the Indian River Lagoon, Florida, USA. *Harmful Algae* *3*, 39-49.
- Phlips, E., Badylak, S., Bledsoe, E. and Cichra, M. (2006). Factors affecting the distribution of *Pyrodinium bahamense* var. *bahamense* in coastal waters of Florida. *Marine Ecology Progress Series*, *322*, 99 – 115.
- Pérez-Cruz, L. (2013). Hydrological changes and paleoproductivity in the Gulf of California during middle and late Holocene and their relationship with ITCZ and North American Monsoon variability. *Quaternary Research*, *79*, 138-151.
- Pospelova, V., Pedersen, T.F. and de Vernal, A. (2006). Dinoflagellate cysts as indicators of climatic and oceanographic changes during the past 40 kyr in the Santa Barbara Basin, southern California. *Paleoceanography*, *21*, 1-16.
- Pospelova, V., de-Vernal, A. and Pedersen, T.F. (2008). Distribution of dinoflagellate cysts in surface sediments from the northeastern Pacific Ocean (43-25°N) in relation to sea-surface temperature, salinity, productivity and coastal upwelling. *Marine Micropaleontology*, *68*, 21-48.
- Roy, P.D., Jonathan, M.P., Pérez-Cruz, L., Sánchez-Córdoba, M.M., Quiroz-Jiménez, J.D., Romero, F.M. (2012). A millennial-scale late Pleistocene-Holocene paleoclimatic record from western Chihuahua Desert, Mexico. *Boreas*, *41*, 707-718.
- Salinas-Zavala, C.A., Leyva-Contreras, A., Lluch-Belda, D. y Díaz-Rivera, E. (1990). Distribución geográfica y variabilidad climática de los regímenes pluviométricos en Baja California Sur, México. *Atmósfera*, *3*, 217-237.
- Santamaria del Ángel, E., Álvarez-Borrego, S. and Müller-Karger, F.E. (1994). The 1982-1984 El Niño in the Gulf of California as seen in coastal zone color scanner imagery. *Journal of Geophysical Research*, *99*, 7423-7431.

- Scott, C. and Lyons, T.W. (2012). Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology*, 324 – 325, 19-27.
- Shimkus, K. M. and Trimonis, E.S. (1974). Modern sedimentation in Black Sea, in *The Black Sea—Geology, Chemistry, and Biology*, edited by E. T. Degens and D. A. Ross, AAPG Mem, 20, 249–278.
- Skei, J. (1981). Et biogeokjemisk studium av en permanent anoksisk fjord—Framvaren ved Farsund. Nor. Inst. for Vannforsk (internal report in Norwegian). 108 p.
- Skei, J. (1983). Geochemical and sedimentological considerations of a permanently anoxic fjord—Framvaren, south Norway. *Sediment. Geol*, 36, 131– 145.
- Skei, J. (1986). The biogeochemistry of Framvaren: A permanent anoxic fjord near Farsund, south Norway. Nor. Inst. for Vannforsk, 256 p.
- Smoot, J. P. (2009). Sedimentary indicators of climate change En: Gornitz, V. (Ed). *Encyclopedia of paleoclimatology and ancient environments* (pp 902-907). New York, Springer.
- Solanki, S.K. y Krivova, N. (2003). Can solar variability explain global warming since 1970?. *Geophysical Research*, 108, 1-8.
- Solanki, S.K., Usoskin, I.G., Kromer, B., Shüssler, M. and Beer, J. (2004). Unusual activity of the sun during recent decades compared to the previous 11,000 years. *Nature*, 431, 1084-1087.
- Sprangers, M., Dammers, N., Brinkhuis, H., van Weering, T.C.E. and Lotter, A.F. (2004). Modern organic-walled dinoflagellate cyst distribution offshore NW Iberia, tracing the upwelling system. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 128, 97-106.
- Stockmarr, J. (1971). Tablets with spores used in absolute pollen analysis. *Pollen et Spores*, 13, 615-621.
- Stuiver, M., Reimer, P.J. and Braziunas, T.F. (1998). High-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples. *Radiocarbon*, 40, 1127-1151.
- Sunda W. G. and Huntsman S. A. (1997) Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth. *Nature*, 390, 389–392.
- Taylor, S. R. and McLennan, S.M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. (pp 312). Blackwell, Malden, Mass.
- Taylor, F.J.R. (1987). *The Biology of Dinoflagellates*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, p. 785.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33, 241-265.
- Tenorio-Peña, A. (2011). *Paleoceanografía holocénica de la Cuenca Farallón (Golfo de California): integración de datos geoquímicos y biológicos*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 63 p.

- Thunell, R.C., Pride, C.J., Tappa, E. y Muller-Karger, F.E. (1993). Varve formation in the Gulf of California: insights from time series sediment trap sampling and remote sensing. *Quaternary Sciences Review*, 12, 451-464.
- Traverse, A. (1988). Paleopalynology. (pp. 1-600).Unwin Hyman.
- Tribovillard, N., Desprairies, A., Lallier-Vergès, E., Moureau, N., Ramdani, A. and Ramanampisoa, L. (1994). Geochemical study of organic-rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 108, 165–181.
- Tribovillard, N., Riboulleau, S., Lyons, T. and Baudin, F. (2004). Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology*, 213, 385–401.
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., and Riboulleau, A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232, 12-32.
- Turekian, K.K and Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America, Bulletin*, 72, 175-192.
- Villanoy, C., Azanza, R., Altemaro, A. and Casil, A. (2006). Attempts to model the bloom dynamics of *Pyrodinium*, a tropical toxic dinoflagellate. *Harmful Algae*, 5, 156–183.
- Yarincik, K. M., Murray, R.W., Lyons, T.W., Peterson, L.C. and Haug, G.H. (2000). Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: Results from redox-sensitive metals (Mo, V, Mn, and Fe). *Paleoceanography*, 15, 593– 604.
- Zabel, M., Bickert T., Dittert, T. and Haese, R.R. (1999). Significance of the sedimentary Al: Ti ration as an indicator for variations in the circulations patterns of the equatorial North Atlantic. *Paleoceanography*, 14, 789-799.
- Zahalak, M., Pratte, B., Werth, K.J., Thiel, T., 2004. Molybdate transport and its effect on nitrogen utilization in the cyanobacterium *Anabaena variabilis* ATCC 29413. *Mol. Microbiol.* 51, 539–549.
- Zegarra, M. and Helenes, J. (2011). Changes in Miocene through Pleistocene dinoflagellales from the Eastern Equatorial Pacific (ODP site 1039), in relation to primary productivity. *Marine Micropaleontology*, 81, 107-121.
- Zhang, J.Z. and Millero, J.J. (1993). The chemistry of anoxic waters in the Cariaco Trench. *Deep Sea Res, Part I*, 40, 1023– 1041.
- Zhang, Y., Wallace, J.M. and Battisti, D.S. (1997). ENSO-like interdecadal variability: 1900-93. *Journal of Climate*, 10, 1004-1020.
- Zonneveld, K.A.F., Hoek, R.P., Brinkhuis, H. and Willems, H. (2001). Geographical distribution of organic-walled dinoflagellate cysts in surficial sediments of the Benguela upwelling region and their relationship to upper ocean conditions. *Progress in Oceanography*, 48, 25–75.