

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



**Doctorado en Ciencias
en Ecología Marina**

**Biogeoquímica del cadmio en la región profunda del Golfo de
México**

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

Presenta:

Isabel del Carmen Hernández Candelario

Ensenada, Baja California, México
2019

Tesis defendida por
Isabel del Carmen Hernández Candelario

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Director de tesis

Miembros del comité

Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar

Dra. Sharon Zinah Herzka Llona

Dra. Lorena Patricia Linacre Rojas



Dr. Jorge Adrián Rosales Casián
Coordinador del Posgrado en Ecología Marina

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Isabel del Carmen Hernández Candelario** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Ecología Marina.

Biogeoquímica del cadmio en la región profunda del Golfo de México

Resumen aprobado por:

Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Director de tesis

El objetivo de este estudio consistió en evaluar las distribuciones de las concentraciones de Cd disuelto (Cd_d), fosfato (PO_4^{3-}) y de la relación Cd_d/PO_4^{3-} en la región profunda del Golfo de México (GM) durante la campaña XIXIMI-2 (julio 2011). Las distribuciones de las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} se relacionaron con procesos físicos (estructuras de mesoescala y eventos de surgencia), así como también con la abundancia de fitoplancton, particularmente de dinoflagelados y diatomeas en aguas superficiales en esta región. Las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} de la cuenca del GM fueron más altas comparadas con las del Atlántico central occidental. Sin embargo, la pendiente de la relación Cd_d/PO_4^{3-} en muestras de la Corriente de Lazo (CL) ($242 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$; $R^2 = 0.96$) fue similar a la del Atlántico central occidental ($235 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$ $R^2 = 0.98$), mientras que la pendiente para todas las muestras dentro de la cuenca del GM ($248 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) fue ligeramente mayor y con una mayor dispersión ($R^2 = 0.91$). Esto indica que en el GM existe una alta variación espacial que podría ser explicada por: 1) una remineralización preferencial de PO_4^{3-} frente a Cd_d en aguas sub-superficiales, 2) un aporte de Cd_d de la región norte del GM transportado por procesos de mesoescala y, 3) interacciones de las masas de agua con la plataforma continental en la capa de mínimo de O_2 (~400 m). Cambios locales en la relación Cd_d/PO_4^{3-} fueron trazados mediante el Cd^* (desviación del Cd medido con respecto al esperado con base en la relación Cd_d vs. PO_4^{3-} del agua profunda). En general, este presentó valores negativos en aguas superficiales y sub-superficiales, lo que indica que existe una asimilación preferencial de Cd_d con respecto al PO_4^{3-} por el fitoplancton en la superficie y una remineralización preferencial de PO_4^{3-} con respecto al Cd_d en aguas sub-superficiales del GM. Para poder entender la variabilidad espacial de la distribución horizontal de Cd_d , PO_4^{3-} y la razón Cd_d/PO_4^{3-} en la capa superficial, se delimitaron tres regiones de acuerdo a las características físicas y biológicas: 1) Región Oligotrófica, donde la variación en la razón Cd_d/PO_4^{3-} principalmente se debe a la salinidad, 2) Península de Yucatán, donde la variabilidad de la razón Cd_d/PO_4^{3-} está dada por la abundancia de diatomeas y, 3) Bahía de Campeche, donde la variabilidad de Cd_d y la razón Cd_d/PO_4^{3-} , está influenciada por la surgencia ocasionada por el remolino ciclónico semi-permanente en esta región, mientras que la variabilidad del PO_4^{3-} se debe al consumo de este nutriente por el fitoplancton. El fraccionamiento de Cd con respecto a PO_4^{3-} en el GM, se relacionó con las especies de fitoplancton y se sugiere que los dinoflagelados presentan un mayor coeficiente de fraccionamiento aparente que las diatomeas debido a que las diatomeas tienen un mayor requerimiento de PO_4^{3-} . En general, se propone que la variabilidad de la distribución de Cd_d , PO_4^{3-} y su relación (Cd_d/PO_4^{3-}) en el GM se debe a la influencia de la Corriente de Lazo, la interacción de las estructuras de mesoescala en el interior de la cuenca, los eventos de surgencia, el aporte por ríos y la abundancia del fitoplancton.

Palabras clave: Cadmio disuelto, fosfato, razón Cd_d/PO_4^{3-} , Golfo de México, Mar marginal

Abstract of the thesis presented by **Isabel del Carmen Hernández Candelario** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Marine Ecology.

Biogeochemistry of cadmium in the deep region of Gulf of Mexico

Abstract approved by:

Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Thesis Director

The main goal of this study was to evaluate the distributions of dissolved Cd (Cd_d) and phosphate (PO_4^{3-}) concentrations, as well as the Cd_d/PO_4^{3-} ratio in the deep region of the Gulf of Mexico (GoM) during the oceanographic campaign XIXIMI-2 (July 2011). The distributions of Cd_d and PO_4^{3-} concentrations were related to physical processes (mesoscale structures and upwelling events), as well as to the abundance of phytoplankton, particularly with dinoflagellates and diatoms in the surface waters of this region. The Cd_d and PO_4^{3-} concentrations of the GoM basin were higher compared with those of the western central Atlantic. However, the slope of the Cd_d/PO_4^{3-} ratio in the Loop Current (LC) samples ($242 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$; $R^2 = 0.96$) was similar to that in the western central Atlantic ($235 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$; $R^2 = 0.98$), while the slope for all samples within the GoM basin ($248 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) was slightly higher but with a higher dispersion ($R^2 = 0.91$). This indicates that in the GoM there is a high spatial variation, which could be explained by 1) a preferential remineralization of PO_4^{3-} vs. Cd_d in sub-surface waters, 2) a contribution of Cd_d from the north, transported by mesoscale processes and, 3) water mass interactions with the continental shelf in the O_2 minimum layer ($\sim 400\text{m}$). Local changes in the $Cd_d-PO_4^{3-}$ relationship were traced through the Cd^* (deviation of the measured Cd with respect to the expected based on the Cd_d vs. PO_4^{3-} relationship of deep water). In general, this variable presented negative values in surface and sub-surface waters, indicating that there is preferential uptake of Cd_d with respect to PO_4^{3-} by the phytoplankton on the surface and preferential remineralization of PO_4^{3-} with respect to the Cd_d in sub-surface waters of the GoM. In order to understand the spatial variation of the horizontal distribution of Cd_d , PO_4^{3-} and the Cd_d/PO_4^{3-} ratio in the surface layer, three regions were delimited according to the physical and biological characteristics: 1) Oligotrophic region, where the variation in the Cd_d/PO_4^{3-} ratio was mainly explained by salinity, 2) Yucatan Peninsula, where the variability of Cd_d/PO_4^{3-} ratio is related to the diatom abundance and, 3) Bay of Campeche, where the variability of Cd_d and the Cd_d/PO_4^{3-} ratio is influenced by the upwelling caused by the semi-permanent cyclonic gyre in this region, while the variability of PO_4^{3-} is due to the consumption of this nutrient by the phytoplankton. The fractionation between Cd and PO_4^{3-} in the GoM, was related to the phytoplankton species, and it is suggested that the higher apparent fractionation coefficient exhibited by the dinoflagellates vs. the diatoms is due to the diatoms greater requirement of PO_4^{3-} . In general, it is proposed that the variability in the Cd_d , PO_4^{3-} and Cd_d/PO_4^{3-} distributions in the GoM could be explained by the influence of the Loop Current, the mesoscale structures interaction inside the basin, the upwelling events, the river inputs, and the phytoplankton abundance.

Keywords: Dissolved cadmium, phosphate, Cd_d/PO_4^{3-} ratio, Gulf of Mexico, marginal sea

Dedicatoria

A Dios

A mi Madre por ser mi fuerza y mi inspiración.

A mis hermanos

A Ricardo D. el gran amor de mi vida

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), darme la oportunidad de ser estudiante del Programa de Ecología Marina y haberme otorgado las facilidades y las herramientas para mi crecimiento profesional durante mi doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico con N° de becario 209824 para poder realizar mi doctorado.

Al Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) que a través del fondo de Biodiversidad de la Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO), que dieron sustento a este estudio, como parte del proyecto: Fase II Establecimiento de línea base en aguas profundas del Golfo de México en respuesta al derrame petrolero asociado a la plataforma Deepwater Horizon.

A la Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes, por haberme aceptado como estudiante en su laboratorio, por las facilidades otorgadas durante mi estancia en el CICESE, por los valiosos consejos y el apoyo en todo momento para la realización de esta tesis. Así como también por el apoyo económico que me brindó para poder finalizar este proyecto.

Agradezco también a mi comité de tesis, la Dra. Sharon Herzka, Dra. Lorena Linacre y Dr. Víctor Camacho, principalmente por aceptar ser parte de este y por ayudarme a salir adelante, por los aportes tan valiosos en cada avance de tesis y por todas las asesorías extras que me brindaron, muchas gracias.

A Eduardo Ortiz-Campos de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por el análisis de las muestras para obtención de nutrientes.

Al M. en C. Vicente Ferreira, por el apoyo en los análisis espaciales, pero sobre todo por su amistad incondicional, por las largas pláticas sobre mil temas y por cada uno de los consejos tanto profesionales como personales que me dio.

A Dolores Sarracino por el apoyo en todo momento por guiarme en el proceso administrativo, además por ofrecerme su amistad incondicional. A Citlali y Normita por la asistencia en cada trámite. A Alma Lilia Núñez, por su apoyo durante todo el proceso de la tesis.

Al Laboratorio de Metales traza (Pam, Andrea, Juan Carlos, Magali) por ayudarme en el procesamiento de mis muestras, en especial a Érica, quien estuvo hasta el final apoyándome en los análisis y echándome porras.

A mis colegas y amigos de CICESE en especial al Dr. Oscar Sosa, a todos los que me han dado ánimos y muy buenos consejos.

A mi familia, por el sacrificio que implica estar lejos, por saber esperar y apoyarme siempre. Gracias Mami.

Finalmente, a la familia Domínguez Reza, por estar siempre pendiente de mí y de mi proceso, por los ánimos y por el calor de familia que me han dado, gracias por permitirme conocer a una hermosa familia, gracias Bel, gracias a todos.

Gracias Ricardo por darme ese amor, paz y tranquilidad cuando más lo necesitaba, por cada día apoyándome. Eres mi luz. Eres la Luna perfecta para mi océano. Te amo demasiado.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xiii
Capítulo 1. Introducción general.....	1
Capítulo 2. Cadmio disuelto y su relación con el fosfato en la región profunda del Golfo de México.....	7
2.1 Introducción.....	7
2.2 Métodos.....	11
2.2.1 Área de estudio.....	11
2.2.2 Método analítico y de muestreo.....	13
2.2.2.1 Cadmio y Fosfato.....	13
2.2.2.2 Análisis estadístico y espacial.....	14
2.3 Resultados y discusión.....	15
2.3.1 Distribución vertical de las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} , y la variabilidad de la razón Cd_d/PO_4^{3-} en el Golfo de México.....	15
2.3.2 Relación entre las distribuciones de concentración de Cd_d y PO_4^{3-} y la abundancia de fitoplancton en la capa superficial.....	28
2.4 Conclusiones.....	41
Capítulo 3. Fraccionamiento aparente de cadmio y fosfato en la región profunda del Golfo de México.....	42
3.1. Introducción.....	42
3.2 Hipótesis.....	50
3.3 Objetivos.....	50
3.4 Metodología.....	51
3.5 Resultados y discusión.....	53
3.5.1 Concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} comparadas con el Modelo de Fraccionamiento en el Golfo de México y el Atlántico central occidental.....	53
3.5.2 Concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} comparadas con el Modelo de Fraccionamiento de acuerdo a la abundancia de fitoplancton en el Golfo de México.....	57
3.6 Conclusiones.....	71
Capítulo 4. Conclusión general.....	72
Literatura citada.....	75

Lista de figuras

Figura	Página
1 Perfiles verticales de la concentración de: a) cadmio (Cd) y b) fosfato (PO_4^{3-}) en el océano Atlántico y el océano Pacífico (Modificado de Sunda, 2012).....	2
2 Perfil vertical de la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ($\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$) en aguas oceánicas del: Atlántico y Pacífico (Modificado de Elderfield y Rickaby, 2000).....	3
3 Concentración de Cd disuelto (Cd_d) con respecto a la concentración de PO_4^{3-} en agua de mar en los diferentes océanos: Atlántico noroeste, Pacífico noroeste, Índico y Pacífico subantártico (Modificado de Cullen y Maldonado 2013).....	4
4 Estaciones muestreadas en el crucero XIXIMI-II durante julio 2011 en la región profunda del GM (Profundidad >1000 m). Las flechas rojas en el mapa del recuadro, representan la trayectoria de las masas de agua que entran al Mar Caribe desde el Atlántico Norte. Las flechas azules representan la trayectoria de la Corriente de Lazo. Los cuadros rojos indican la ubicación de las estaciones en la entrada (23 – 25 y 27) del GM, y las cruces blancas indican las estaciones del transecto GA02 de GEOTRACES el cual se utilizó como comparación (Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018).....	11
5 Perfiles verticales de: a) la concentración de cadmio disuelto (Cd_d), b) la concentración de fosfato (PO_4^{3-}), c) la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$, y d) concentración de oxígeno disuelto en el GM comparado con el promedio de estaciones seleccionadas: dentro de la Corriente de Lazo (cuadros rojos; 23 – 25 y 27; este estudio) y el Atlántico central occidental (cruces grises; PE28 – PE31 GEOTRACES-GA02; Middag et al., 2018). El triángulo amarillo representa el valor anómalo de Cd_d de la Estación 37 el cual fue excluido del análisis.....	18
6 Distribuciones verticales de las concentraciones de cadmio disuelto, fosfato y oxígeno disuelto en dos transectos del GM: a lo largo del paralelo 24°N (a, b y c, respectivamente) y a lo largo de los meridianos 94 – 95°W (d, e, y f, respectivamente). Las líneas blancas (en a-f) indican los contornos de densidad potencial, y las líneas negras punteadas y discontinuas indican las profundidades de 150 y 500 m, respectivamente. g) Mapa donde se muestran los transectos 24°N (rectángulo rojo) y el 94 – 95°W (polígono azul). h) Mapa del GM que muestra los transectos y las trayectorias basadas en la velocidad media de cinco años a 500 m de profundidad (de Sturges et al., 2004).....	20
7 a) Mapa con la posición de las estaciones (símbolos descritos abajo) incluidas en el análisis y el flujo de las masas de agua que entran al GM (flechas rojas): “18 °C water” (137 – 300 m), la CSUW (150 – 200 m), la TACW (400 – 600 m), la AAIW (600 – 900 m) y la NADW (por debajo de los 900 m), b) Altura media de la superficie del mar (SSH) para julio de 2011 (AVISO products; https://www.aviso.altimetry.fr) y las estaciones en la entrada al GM en la Corriente de Lazo (cuadros grises: este estudio; triángulo gris: Estación 1 de Boyle et al., 1984). Perfiles verticales de: c) la concentración de oxígeno disuelto (O_2), d) concentración de cadmio disuelto (Cd_d), y e) concentración de fosfato (PO_4^{3-}) y f) la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$. Los	

	cuadros y las cruces rojas indican las Estaciones 23 – 25 y 27, respectivamente, las cuales fueron comparadas con estaciones seleccionadas dentro y fuera del GM: una de las estaciones en el noreste del GM (Boyle et al., 1984; triángulo azul así como el triángulo gris en b), tres del Mar Caribe (Estaciones 2, 12 – 13 de WOCE, 2003; círculos rosa; sólo O ₂ y fosfato), tres muestras superficiales del Mar Caribe central (Estaciones 20 – 22 de Pinedo-González et al., 2015; estrellas moradas) y cuatro de Atlántico central occidental (Estaciones PE28 – PE31 del transecto GA02 de GEOTRACES, Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018), círculos verde-azulado, amarillo, azul y verde, respectivamente). Los datos entre las líneas punteadas corresponden a ~150 m, y la línea discontinua indica la profundidad de ~700 m.....	22
8	Relación entre Cd _d y PO ₄ ³⁻ en el GM (10 – 1000 m) comparada con datos de zonas adyacentes: estaciones del noroeste cerca de la Corriente de Lazo (Boyle et al., 1984) y estaciones de GEOTRACES del Atlántico central occidental (transecto GA02; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018) clasificadas por Puigcorbé et al. (2017) como Oligotróficas (20 – 35°N) e Influenciada por Ríos (10 – 20°N). Los intervalos de predicción fueron obtenidos de los datos de GEOTRACES (línea punteada azul). Los símbolos cruzados indican las muestras fuera de los intervalos de predicción con concentración de O ₂ ≤120 μmol kg ⁻¹ (círculos rojos, este estudio) y ≤123 μmol kg ⁻¹ (cuadros mostaza, región Influenciada por ríos). Los círculos cruzados en color rosa corresponden a muestras en el mínimo de O ₂ (350 – 700 m) y los círculos en verde a una profundidad de 800 – 1000 m indican muestras con concentraciones de Cd _d relativamente altas, las cuales tienen la influencia de la plataforma y/o están ubicadas en los bordes de los remolinos de mesoescala. Se incluyeron para cada análisis, la ecuación de la regresión lineal, el coeficiente de determinación (R^2) y el valor de P . Los círculos morados indican las muestras situadas en la entrada del GM, estas fueron similares a la Estación 1 de Boyle et al. (1984). El triángulo amarillo es el valor anómalo de Cd _d en superficie de la Estación 37 el cual no fue incluido en el análisis.....	24
9	Distribuciones horizontales de: a) concentración de cadmio disuelto (Cd _d), b) concentración de fosfato (PO ₄ ³⁻), c) razón Cd _d /PO ₄ ³⁻ y, d) concentración de oxígeno disuelto en el GM en la capa sub-superficial (~150 m). Los círculos cruzados rojos indican las estaciones de la Figura 5 (~150 m) con bajas concentraciones de O ₂ (≤120 μmol kg ⁻¹).....	26
10	Distribuciones horizontales de: a) cadmio disuelto (Cd _d) en la capa de mínimo de oxígeno, b) trayectorias de la velocidad media de cinco años a 500 m de profundidad en el GM (de Sturges et al., 2004), c) cadmio disuelto (Cd _d) entre 800 – 1000 m de profundidad, y d) trayectorias de la velocidad media de tres años a una profundidad de 1000 m en el GM (de Weatherly et al., 2004). Las estaciones con concentraciones de Cd _d relativamente altas comparadas con las de PO ₄ ³⁻ de la Figura 5 se encuentran marcadas en cada mapa (círculos cruzados rosa y verde, 350 – 700 m y 800 – 1000 m, respectivamente), así como la posible dirección del flujo que afecta a estas estaciones (flechas rojas).....	27
11	Distribuciones horizontales de: a) concentración de cadmio disuelto (Cd _d), b) concentración de fosfato (PO ₄ ³⁻), c) razón Cd _d /PO ₄ ³⁻ , d) concentración de oxígeno disuelto y abundancia de e) dinoflagelados y f) diatomeas (de Lara-Lara et al., 2012) en el GM. El triángulo amarillo indica el valor anómalo de la concentración de Cd _d en la Estación 37 que no fue incluido en el análisis.....	30

- 12 Distribución vertical de Cd^* (desviación del Cd medido con respecto al esperado con base en la relación Cd_d vs. PO_4^{3-} del agua profunda) para todas las muestras en el GM (círculos) comparado con cuatro estaciones del océano Atlántico central occidental (cuadros) transecto GA02 de GEOTRACES (PE28 – PE31; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018) en la entrada del Caribe (Fig. 4). Los símbolos negros y rojos indican muestras tomadas a ~150 m de profundidad con concentraciones de $O_2 \leq 120 \mu mol kg^{-1}$. El triángulo amarillo indica el valor anómalo de Cd_d de la Estación 37. Los cuadros mostaza y azules indican las estaciones de GEOTRACES de la región Oligotrófica (PE28 y PE29) y la región Influenciada por ríos (PE30 y PE31), respectivamente. $Cd^* = Cd_d \text{ medido} - (247 \times PO_4^{3-} \text{ medido} - 25)$, donde 247 y -25 son la pendiente e intercepto, respectivamente, de la ecuación de regresión..... 34
- 13 Distribuciones verticales de Cd^* en el GM a lo largo de: a) el paralelo 24°N y b) los meridianos 94 – 95°W (mismos que en la Fig. 6) y, c) transecto en la Bahía de Campeche, d) trayectorias de la velocidad media de cinco años a una profundidad de 500 m en el GM (de Sturges et al., 2004) donde se indican las estaciones y los transectos (rojo: transecto 24°N; azul: transecto 94 – 95°W; negro: transecto de la Bahía de Campeche)..... 35
- 14 a) Mapa del GM que muestra las regiones examinadas para cada Análisis de Componentes Principales (ACP) para las variables estudiadas. Se indican en el mapa las correlaciones significativas y el número de muestras (n) incluidas en el ACP. ACP para: a) región Oligotrófica (Región I), c) región de Surgencias al norte de la Península de Yucatán (Región II), con alta abundancia de diatomeas, d) región del giro ciclónico semi-permanente en la Bahía de Campeche (Región III), con alta abundancia de dinoflagelados. Las líneas discontinuas indican la carga de 0.5. Debido a que algunas variables se encontraron altamente correlacionadas ($P < 0.001$) dentro de las Regiones I y II (como se indica en el mapa), el O_2 y el Cd_d no se incluyeron en el análisis de la Región I, y el Cd_d no se incluyó en el análisis de la Región II. (T = temperatura)..... 38
- 15 Datos globales de la razón Cd/PO_4^{3-} en aguas superficiales (modificado de Elderfield y Rickaby, 2000)..... 43
- 16 Similitud entre los enlaces de Cd y Zn en la estructura molecular de la Anhidrasa Carbónica (CA) (modificado de Xu et al., 2008)..... 45
- 17 Ubicación de las estaciones muestreadas en la campaña XIXIMI-2 al GM (▼ estaciones de la entrada al GM 23 – 25 y 27) y de las estaciones del transecto GA02 de GEOTRACES del Atlántico central occidental (Mawji et al., 2015) clasificadas por Puigcorbé et al. (2017) como estaciones Oligotróficas (PE28 y PE29; 20 – 35°N; ●) e Influenciadas por Ríos (PE30 y PE31; 10 – 20°N; ●). También se indica la estación Y1 (●; Canal de Yucatán) muestreada durante la campaña XIXIMI-4 (utilizada para comparación; ver texto). Las flechas rojas representan la dirección de entrada de las masas de agua del océano Atlántico hacia el GM..... 52
- 18 Comparación del modelo de predicción del fraccionamiento de Cd_d con respecto a PO_4^{3-} propuesto por Elderfield y Rickaby (2000) con las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} de las estaciones de la entrada al Golfo de México (E23 – E25 y E27; de 10 m (■), 150 m (■),

- 600 – 1000 m; ■), y de las estaciones provenientes del transecto GA02 (GEOTRACES del Atlántico central occidental; Mawji et al., 2015) localizadas en la entrada hacia el Mar Caribe y que fueron clasificadas por Puigcorbé et al. (2017) como estaciones Oligotróficas (PE28 y PE29; 20 – 35°N; ●) e Influenciadas por Ríos (PE30 y PE31; 10 – 20°N; ●). Se incluyeron estaciones de agua profunda >1000 m: región profunda del GM (1200 – 3700 m; ■) y estaciones del Atlántico central occidental región Influenciada por ríos (■) y región oligotrófica (■) (1200 – 2500 m). Este modelo está basado en la Ecuación 5 (ver texto), y utiliza el valor más alto de la razón Cd_d/PO_4^{3-} reportada para el agua profunda ($0.36 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$) para la predicción de α , donde f es el incremento de la utilización y remoción de los nutrientes en la superficie del agua, y es calculada suponiendo una concentración de PO_4^{3-} del agua profunda de $3.3 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$. Las líneas punteadas representan los coeficientes de fraccionamiento calculados por Elderfield y Rickaby (2000)..... 55
- 19 Comparación del modelo de predicción del fraccionamiento de Cd_d y PO_4^{3-} propuesto por Elderfield y Rickaby (2000) (Líneas punteadas), con datos de la región profunda del GM, los cuales fueron delimitados de acuerdo a la abundancia de fitoplancton total superficial (Dinoflagelados, Diatomeas y Otros): 1) mayor al promedio (■) y menor al promedio (■). Valores de PO_4^{3-} y la razón Cd_d/PO_4^{3-} en 150 m de profundidad de mayor y menor abundancia de fitoplancton total (■ , ■). La asimilación y la remineralización de los constituyentes siguen las trayectorias dadas por las flechas verdes. En líneas discontinuas se marcaron intervalos de profundidad aproximados..... 57
- 20 Abundancia de fitoplancton en cada estación del GM. Las barras representan la proporción para dinoflagelados (barras negras), diatomeas (barras grises) y otros organismos del fitoplancton (barras blancas) por estaciones. Los triángulos representan aquellas estaciones que representaron mayor de 80% del fitoplancton total que constituyen dinoflagelados y diatomeas, aquellas cuya proporción Dinoflagelados/Diatomeas fue mayor a 1 (▲) y las que presentan una proporción Dinoflagelados/Diatomeas menor 1 (▲). La línea punteada representa el umbral de 5000 cel L^{-1} 58
- 21 Comparación del modelo de predicción del fraccionamiento de Cd y PO_4^{3-} propuesto por Elderfield y Rickaby (2000) con valores de la razón Cd_d/PO_4^{3-} con respecto a la concentración de PO_4^{3-} de las estaciones que representaron mayor de 80% del fitoplancton total constituido por dinoflagelados y diatomeas:1) cuya proporción Dinoflagelados/Diatomeas fuera mayor a 1 (▲), 2) con una baja proporción Dinoflagelados/Diatomeas (▲). Las líneas punteadas representan los coeficientes de fraccionamiento calculados por Elderfield y Rickaby (2000)..... 60
- 22 Relación $\ln Cd_d$ vs. $\ln PO_4^{3-}$ para obtener el fraccionamiento aparente de Cd_d y PO_4^{3-} (estimación propuesta por Abe, 2005) (Ecuación 7) para tres grupos de estaciones: a) donde la proporción Dinoflagelados/Diatomeas fue mayor a 1, b) donde la proporción Dinoflagelados/Diatomeas fue menor a 1 y, c) donde la abundancia de dinoflagelados más diatomeas fue menor al 80% del fitoplancton total..... 61
- 23 Distribución vertical de Cd^* con valores derivados de la ecuación $Cd^* = Cd_d \text{ medido} - (247 \times PO_4^{3-} \text{ medido} - 25)$, donde $247 \times PO_4^{3-} - 25$ es la ecuación de la regresión de Cd_d vs. PO_4^{3-} para las muestras de agua profunda (1200 – 4000 m) de la región Oligotrófica del transecto GA02 (estaciones PE17 – PE29) y de dos de las estaciones de la región Influenciada por Ríos 63

- GA02 (PE30 – PE31; Mawji et al., 2015; Puigcorbé et al., 2017; Middag et al 2018). Los triángulos indican el promedio de las estaciones donde más del 80% del fitoplancton total tiene: 1) una proporción Dinoflagelados/Diatomeas >1 ($\blacktriangle$), 2) una baja proporción Dinoflagelados/Diatomeas <1 . 3) Además estaciones por debajo del promedio del porcentaje del fitoplancton total y con baja abundancia de dinoflagelados y diatomeas ($<80\%$ $\oplus$)......
- 24 Abundancia de dinoflagelados a 10 m de profundidad en la región profunda del Golfo de México, con la ubicación de las estaciones con mayor abundancia de dinoflagelados (>2300 cel L^{-1}). ($\triangle$) Valor anómalo de la concentración de Cd reportado en este estudio..... 65
- 25 Relación de las abundancias de dinoflagelados con respecto la razón Cd_d/PO_4^{3-} . La línea discontinua representa el umbral en la abundancia de dinoflagelados. Los círculos rojos representan la abundancia dinoflagelados en las estaciones por debajo del umbral, mientras que los círculos grises las estaciones con abundancia de dinoflagelados que sobrepasan el umbral en la Bahía de Campeche. Se incluyeron para cada análisis, la ecuación de la regresión lineal, el coeficiente de determinación (R^2) y el valor de P 65

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Relación de las abundancias de fitoplancton con la concentración de Cd_d y la relación $Cd_d-PO_4^{3-}$ en la Bahía de Campeche.....	64

Capítulo 1. Introducción general

La distribución y la concentración de los metales traza en el océano fluctúan como resultado de la hidrodinámica natural y de los procesos tanto biológicos como químicos (Collier y Edmond, 1984; Morel y Price, 2003; Cullen y Maldonado, 2013). La distribución de los metales traza, principalmente en la capa superficial, provee información sobre los procesos causantes de la variación de su concentración, tanto en la fase disuelta como en la particulada. Se ha tratado de explicar el patrón de distribución de estos elementos en la columna de agua, dependiendo de la tasa relativa de suministro o remoción de estos, y se han clasificados en cuatro categorías de acuerdo a su comportamiento en la columna de agua: 1) *Tipo conservativo*, donde su concentración varía sólo con la salinidad; 2) *Tipo remoción*, donde estos elementos presentan mayor concentración en la superficie y menor concentración a medida que aumenta la profundidad; 3) *Especiación Redox*, los que son controlados por reacciones de oxidación-reducción; y 4) *Tipo nutriente*, aquellos que presentan perfil vertical similar a los nutrientes (baja concentración en superficie y alta a mayor profundidad) (Knauer y Martin, 1973; Nozaki, 1997), debido a que presentan una estrecha relación con los nutrientes, por lo que se ha sugerido que su distribución vertical es modulada principalmente por la bomba biológica (James, 2005; Boulton et al., 2006).

El cadmio (Cd), es un elemento traza con comportamiento tipo nutriente en la columna de agua (Figura 1a), y está fuertemente relacionado con macronutrientes como el nitrato (NO_3^-) y particularmente con el fosfato (PO_4^{3-}) (Boyle et al., 1976; Janssen et al., 2014). Este elemento se encuentra mayormente en la fase disuelta en el océano y es incorporado a este a través de descargas de ríos y vía atmosférica (Sherrell y Boyle, 1992; de Baar et al., 1994; Cullen y Maldonado, 2013). Aunque este metal no se considera un elemento esencial para los organismos marinos, se ha observado que su distribución vertical depende del consumo biológico en superficie y la remineralización de la materia orgánica a mayores profundidades (Figura 1) (Boyle et al. 1976; Bruland, 1980; Löscher et al., 1998; Baars et al. 2014). Por esta razón, se ha cuestionado que el Cd, aun siendo un elemento tóxico, sea utilizado por el fitoplancton en todos los océanos. Recientemente, se ha observado que cuando las concentraciones de metales esenciales como Zn, Fe y Mn son limitantes, el Cd es asimilado por estos organismos (Sunda y Huntsman, 2000). La presión parcial de dióxido de carbono (CO_2) también ha mostrado tener un efecto en la asimilación del Cd, ya que ésta incrementa a presiones parciales bajas (Elderfield y Rickaby, 2000). De la misma manera, en zonas de altos-nutrientes y baja-clorofila (HNLC, por sus siglas en inglés) donde el crecimiento del fitoplancton es limitado debido a la baja disponibilidad de Fe, se ha observado un incremento en las concentraciones de Cd en el fitoplancton (Cullen et al., 2003; Cullen, 2006; Cullen y Maldonado, 2013). El estudio de este

elemento es de gran importancia ya que ha sido utilizado como proxy paleoceanográfico para trazar las masas del agua profunda, a través de la razón Cd/Ca en foraminíferos planctónicos y bentónicos. Este trazador, ha facilitado información sobre la reconstrucción de la concentración de nutrientes de un océano antiguo, ya que el contenido de Cd en estos organismos refleja la concentración de Cd disuelto (Cd_d) en aguas del océano antiguo (Boyle y Keigwin, 1987; Boyle, 1988; Rosenthal et al., 1997; Marchitto, 2007; Janssen et al., 2014). Además, el Cd_d presenta un perfil vertical similar al PO_4^{3-} , y se ha reportado que sus concentraciones en aguas profundas son tres veces más altas en el océano Pacífico ($0.8 - 1.0 \text{ nmol kg}^{-1}$) con respecto al océano Atlántico ($\sim 0.3 \text{ nmol kg}^{-1}$). Este patrón de distribución refleja la acumulación de Cd proveniente de partículas remineralizadas, así como la edad de las masas de agua profunda después de la formación de éstas y la circulación termohalina entre los dos océanos (Figura 1) (Saager y de Baar, 1993; Sunda, 2012; Cullen y Maldonado, 2013).

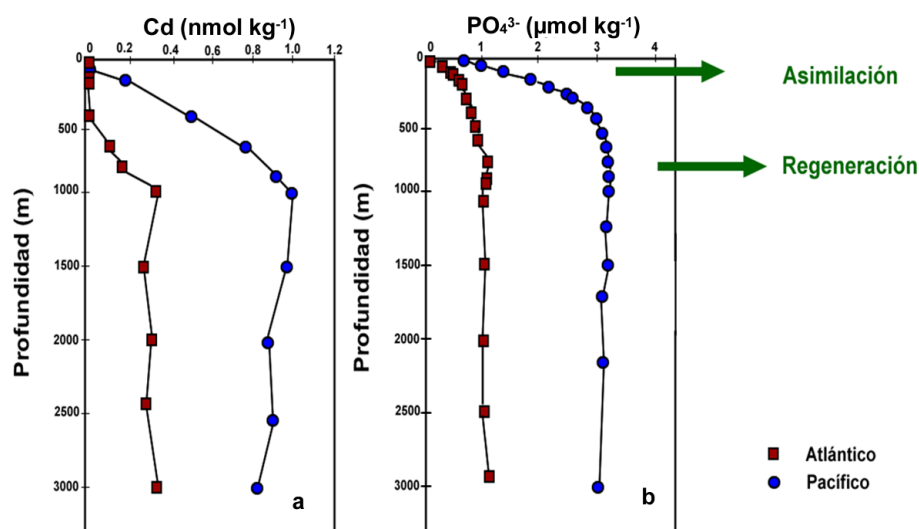


Figura 1. Perfil vertical de la concentración de: a) cadmio (Cd) y b) fosfato (PO_4^{3-}) en el océano Atlántico y el océano Pacífico (Modificado de Sunda, 2012)

La relación entre Cd y PO_4^{3-} ha sido estudiada en todos los océanos, y generalmente presenta una distribución vertical muy similar al perfil de los nutrientes, con una disminución hacia la superficie. Sin embargo, los valores de la razón Cd_d/PO_4^{3-} son diferentes entre océanos, ya que el Atlántico presenta valores de la razón Cd_d/PO_4^{3-} más bajos que en el Pacífico (Elderfield y Rickaby, 2000; Figura 2). La razón Cd_d/PO_4^{3-} varía regionalmente, lo que puede deberse a: 1) la diferencia en la composición de la comunidad fitoplanctónica entre regiones; 2) la presencia de zonas de HNLC y 3) mares marginales, tal como lo es el Golfo de México (GM), que a pesar de que en promedio presenta una tendencia similar al perfil vertical

en el Atlántico, puntualmente presenta una alta variabilidad principalmente en las capas superficial (~10 m) y sub-superficial (~150 m) (véase Capítulo 2, Figura 9c).

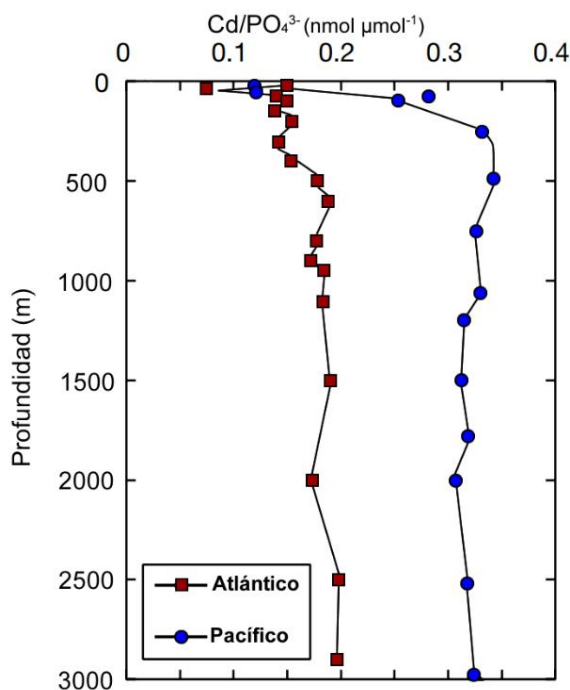


Figura 2. Perfil vertical de la razón $\text{Cd}/\text{PO}_4^{3-}$ ($\text{nmol } \mu\text{mol}^{-1}$) en aguas oceánicas del Atlántico y Pacífico (Modificado de Elderfield y Rickaby, 2000).

Para entender la biogeoquímica del Cd, además de los factores que controlan la variabilidad de la distribución tanto del Cd como el PO_4^{3-} en los océanos, se ha empleado la relación Cd- PO_4^{3-} (Figura 3), la cual ha sido ampliamente estudiada (Bruland, 1980; de Baar et al., 1994; Elderfield y Rickaby, 2000; Cullen 2006; Quay et al., 2015; Roshan et al., 2017). Para evaluar esta relación, se han realizado compilaciones de datos de la concentración de Cd y PO_4^{3-} de todos los océanos, los cuales presentan una relación lineal, sin embargo, se ha encontrado que en el océano moderno existe una discontinuidad en esta relación, con una desviación o quiebre que muestra una diferenciación entre las capas superficiales y el agua profunda, dicho quiebre también puede observarse en muestras de cuencas marginales y aguas de plataforma continental (Boyle et al., 1981; Boyle et al., 1985; Boyle, 1988). De acuerdo con algunos autores el quiebre ocurre generalmente a una concentración de PO_4^{3-} de $\sim 1.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$, por lo que en muestras por debajo de esta concentración ($1.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$) de PO_4^{3-} la pendiente está dominada por agua del océano Atlántico, mientras que por encima de este valor ($1.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$) la pendiente está representada por el agua del océano Pacífico. Posiblemente la causa de este quiebre esté reflejando la asimilación preferencial de Cd

en superficie y su regeneración preferencial en aguas más profundas en contraste con el PO_4^{3-} (Boyle, 1988; Elderfield y Rickaby, 2000).

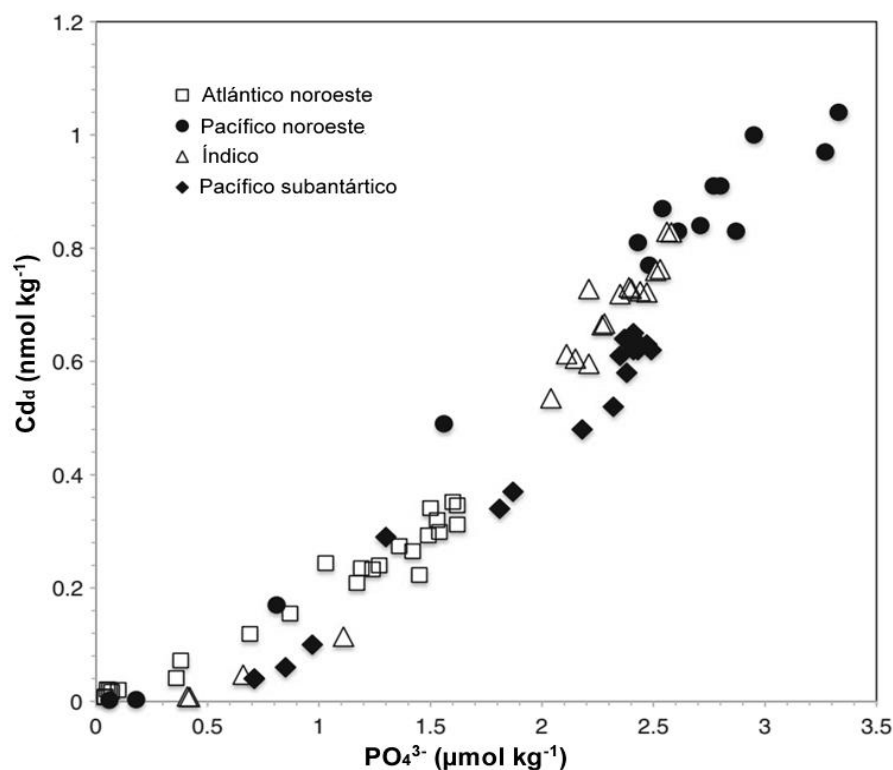


Figura 3. Concentración de Cd disuelto (Cd_d) con respecto a la concentración de PO_4^{3-} en agua de mar en diferentes regiones oceánicas: Atlántico noroeste, Pacífico noroeste, Índico y Pacífico subantártico (Modificado de Cullen y Maldonado, 2013).

A pesar de que existen datos de elementos traza y nutrientes en el océano global, la información en mares marginales como el GM, es muy escasa. La mayoría de los estudios sobre elementos traza en el mar han sido realizados principalmente en zonas estuarinas y costeras, ya que reciben un fuerte impacto de compuestos químicos provenientes de procesos antropogénicos (Sericano et al., 1990; Guzmán-Amaya et al., 2005; Morlán-Cahue y Opengo-Piña, 2005; Villanueva y Botello, 2012). Los mares marginales son caracterizados por recibir una fuerte influencia de aportes provenientes de la plataforma continental y aguas subterráneas, por lo que pueden tener un efecto sobre la concentración de algunos elementos traza. En el GM, además de la influencia de la plataforma continental, la conexión con el Mar Caribe a través del Canal de Yucatán y el Océano Atlántico por el Estrecho de Florida, los eventuales derrames de petróleo, en particular el más reciente (*Deepwater Horizon* en el 2010), han generado interés en el estudio de algunos metales traza en la columna de agua. En particular el estudio de Cd y su relación con el PO_4^{3-} en

el océano, es de gran importancia debido a la necesidad de entender los ciclos biogeoquímicos y su relación con procesos físicos y biológicos, sobre todo en mares marginales con una alta dinámica como el GM. Sin embargo, aún no existen estudios previos sobre la concentración de Cd_d , PO_4^{3-} o su relación ($\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$).

El objetivo de este trabajo fue evaluar la concentración y distribución de Cd y el PO_4^{3-} en la región profunda del GM, así como la relación entre estos constituyentes ($\text{Cd}_d\text{-PO}_4^{3-}$), tratando de explicar los procesos que puedan modificar la distribución de estos dentro de este mar marginal (Capítulo 2). Para ello se analizaron los patrones de circulación que establecen la conexión entre el océano Atlántico, Mar Caribe y la propia cuenca del GM, y se obtuvo que el GM recibe la señal de las masas de agua del océano Atlántico, particularmente las estaciones localizadas en la Corriente de Lazo (CL). Estas estaciones presentaron concentraciones de Cd y PO_4^{3-} ligeramente mayores al Atlántico Central, y comparadas con el resto de la cuenca presentaron concentraciones menores, lo que sugiere un enriquecimiento de estos constituyentes en el paso desde el Atlántico, Mar Caribe, y ya en el GM el enriquecimiento principalmente puede deberse al aporte por ríos. Por otro lado, los procesos de mesoescala (remolinos ciclónicos y anticiclónicos) así como eventos de surgencia y la interacción de las masas de agua con la plataforma continental, se relacionaron con la distribución horizontal del Cd_d y PO_4^{3-} y se observó que dichos procesos físicos juegan un papel muy importante en la variabilidad espacial de las concentraciones de Cd y PO_4^{3-} así como también en la distribución del fitoplancton (dinoflagelados y diatomeas).

Además, en el Capítulo 3 de este estudio, se sugiere que en aguas superficiales de la cuenca del GM existe una asimilación preferencial de Cd con respecto a PO_4^{3-} , mientras que en aguas sub-superficiales (>150 m) se remineraliza preferencialmente PO_4^{3-} y por debajo de los 400 m el Cd es puesto en solución preferentemente, siendo la regeneración de la materia orgánica en profundidades mayores el principal proceso que fracciona estos constituyentes. Por lo tanto, la concentración de Cd en la capa superior a los 1000 m el 50 % procede de la regeneración de la materia orgánica mientras que por debajo de los 1000 m solamente el 10 % de la concentración de Cd es regenerada y el restante es producto de la mezcla y advección de las masas de agua profundas (Roshan y Wu, 2015). Con el objetivo de explicar la variación en la concentración de Cd_d , se realizó además en este estudio un análisis del Cd^* (Baars et al., 2014). Este análisis se basa en la variación del Cd_d que habría en la columna de agua si no ocurrieran procesos de asimilación y/o remineralización que modificaran la concentración del Cd en solución. Basado en el Cd^* se pudieron determinar los cambios locales relacionados con la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$, los cuales coincidieron con las estaciones con mayor abundancia de fitoplancton (dinoflagelados y diatomeas).

Los estudios sobre el Cd y su relación con el fitoplancton han sido enfocados en diatomeas (Lee y Morel, 1995; Lane et al., 2005; Park et al., 2007), y muy pocos se han enfocado en la relación del metal con los dinoflagelados (Gutiérrez-Mejía et al., 2015). En el GM no se tenían antecedentes de esta relación, pero en este estudio se observó que sí existe una relación entre el Cd y la abundancia de dinoflagelados, principalmente cuando aumenta la abundancia de estos organismos, lo que apoya la hipótesis propuesta por Gutiérrez-Mejía et al. (2015) sobre la existencia de un umbral en la abundancia de fitoplancton, por arriba del cual el Cd, es puesto nuevamente en solución aumentando su concentración en la fase disuelta, como consecuencia de procesos ecológicos como el pastoreo y la actividad bacteriana que aceleran el proceso de remineralización en capas superficiales (Lee y Fisher, 1994). Debido a la relación observada entre la concentración de Cd_d y la abundancia de fitoplancton en el GM (Capítulo 2), se estimó el factor de fraccionamiento aparente que es el cambio en la proporción de Cd vs. PO_4^{3-} , debido a la asimilación por el fitoplancton, ocasionando un cambio en la proporción de Cd_d y PO_4^{3-} en la fase disuelta. Para obtener el factor de fraccionamiento en el GM se comparó con el modelo de predicción propuesto por Elderfield y Rickaby (2000), donde se utiliza la concentración de Cd_d , PO_4^{3-} y los valores de la razón Cd_d/PO_4^{3-} . De la comparación con este modelo se obtuvo que la variabilidad observada en el factor de fraccionamiento en el GM fue mayor que la que se observó en muestras de áreas adyacentes, lo cual posiblemente se deba a la combinación de procesos biológicos, físicos (procesos de mesoescala, tales como remolinos ciclónicos y anticiclónicos) y químicos que caracterizan al GM. Con el análisis de Cd^* y la comparación con los modelos de predicción del fraccionamiento aparente se sugiere que la variabilidad en el GM es explicada no tan solo por la abundancia de fitoplancton, sino también por la proporción de los dos grandes grupos presentes en el GM (Dinoflagelados/Diatomeas), que juegan un papel muy importante en el fraccionamiento de Cd_d y PO_4^{3-} en aguas superficiales del GM, mientras que en agua profunda los procesos de regeneración son los que están fraccionando los constituyentes (preferentemente Cd vs. PO_4^{3-}).

Capítulo 2: Dissolved cadmium and its relation to phosphate in the Deep region of the Gulf of Mexico*

2.1 Introduction

The marine biogeochemistry of cadmium (Cd) has been studied for about 40 years. Despite its known toxicity for living organisms at high concentrations (Brand et al., 1986; Xu and Morel, 2013), it is now recognized that dissolved cadmium (Cd_d), at low concentrations, is a bioactive trace element that can act as a micronutrient for some phytoplankton species when other essential trace elements (e.g., zinc or cobalt) are found at low or depleted levels (Price and Morel, 1990; Lee and Morel, 1995; Xu et al., 2007). In diatoms, in particular, a cambialistic carbonic anhydrase enzyme, which can use Cd or zinc (Zn) as a metal center, has been identified (Lane and Morel, 2000). However, not all phytoplankton species possess this Cd-enzyme or are able to substitute other essential trace metals with Cd (Horner et al., 2013). Therefore, the mechanism behind its nutrient-like vertical distribution in the ocean, which is tightly correlated with that of phosphate (PO_4^{3-}) (Boyle et al., 1976; Bruland et al., 1978; Bruland, 1980; de Baar et al., 1994), is still unresolved. While some argue that the capacity of Cd to substitute essential trace metals in phytoplankton may explain its nutrient-like distribution in the ocean (Morel, 2013), others propose that the coupling of the Cd cycle to that of biological nutrients is due to a non-specific uptake by phytoplankton and storage within the cell to avoid toxicity (Horner et al., 2013). Whichever mechanism explains the nutrient-like distribution of Cd, its high correlation with PO_4^{3-} indicate its involvement with the biological cycle (i.e., uptake by phytoplankton at the surface and remineralization of organic matter at deeper waters).

This strong correlation of Cd and PO_4^{3-} coupled with that of the Cd/Ca ratio in benthic foraminifera tests and seawater has been widely used to reconstruct the water circulation in the paleo-ocean (Boyle and Keigwin, 1987; Boyle, 1988; Boyle, 1992; Rosenthal et al., 1997; Makou et al., 2010). Also, planktonic foraminifera records of dissolved Cd have enabled the use of this ratio as a paleoceanographic proxy of past surface nutrient utilization (Elderfield and Rickaby, 2000) and the study of its possible link to ancient atmospheric CO_2 levels (Cullen and Maldonado, 2013; Yu et al., 2013). Nonetheless, the Cd_d - PO_4^{3-} relationship is not constant throughout the ocean, and ocean- and regional-level differences have been reported. In the deep ocean the dissolved Cd/ PO_4^{3-} ratio (spot ratio) increases with the age of the water

*<https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2019.01.005>; e-mail: isabelhdezcz@gmail.com

mass, from 0.23 nmol μmol^{-1} in the North Atlantic to 0.29 nmol μmol^{-1} in the South Indian to 0.30 nmol μmol^{-1} in the Southern Ocean to 0.35 nmol μmol^{-1} in the North Pacific (Quay et al., 2015).

In the Atlantic Ocean the $\text{Cd}_d\text{-PO}_4^{3-}$ relationship has been described as bi-linear with a 'kink' (or change in slope) at $\sim 1.3 \mu\text{M}$ of PO_4^{3-} with a steeper slope at higher PO_4^{3-} concentrations (de Baar et al., 1994; Cullen, 2006). In the North Atlantic, Quay and Wu (2015) found that the slope increases from 0.19 nmol μmol^{-1} in surface waters (upper 300 m) to 0.26 nmol μmol^{-1} in the thermocline (500 – 1500 m) to 0.34 nmol μmol^{-1} in deep waters (>2000 m). To explain these between regions and depth-dependent variations two principal mechanisms have been proposed: mixing of different water masses and remineralization of biological matter (e.g., Roshan and Wu, 2015; Roshan et al., 2017; Middag et al., 2018). In the deep ocean (>1000 m), Middag et al. (2018) concluded that mixing between different water masses is the dominant factor explaining the variability in the $\text{Cd}_d\text{-PO}_4^{3-}$ relationship, which is in accordance with Roshan and Wu (2015) who found that regenerated Cd accounts for only $\sim 10\%$ of the total Cd. At intermediate waters (300 – 1000 m), however, regenerated Cd can account for more than 50% of total Cd (Roshan and Wu, 2015), which can complicate the microfossil-reconstructed seawater Cd at these depths.

In the surface ocean regeneration of Cd via remineralization of organic matter can explain the smaller scale variability, where the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ remineralization ratio is determined by the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ uptake ratio, which in turn is dictated by the Cd_d availability (Middag et al., 2018), mainly at the regional level. In the Atlantic Ocean, northern and southern mass formation regions presented considerable differences in their $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ remineralization ratios, with low ratios (0.2 – 0.3 nmol μmol^{-1}) in the low dissolved Cd Northern Ocean, and comparatively higher ratios (~ 0.54 nmol μmol^{-1}) in the high dissolved Cd Southern Ocean (Baars et al., 2014). Ideally, the slope of the regression of Cd_d vs. PO_4^{3-} in the water column would represent the remineralization ratio of the particles (if the remineralization ratio is the same as the uptake ratio) in the absence of other processes (i.e., mixing of water masses with different $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ spot ratios and/or remineralization ratios) and this slope has been used to deduce the apparent uptake or remineralization ratio (Abe, 2005; Baars et al., 2014). However, the kink of the regression line in the Atlantic Ocean (Middag et al., 2018) or the concavity presented in the linear regression in other oceans (Elderfield and Rickaby, 2000; Middag et al., 2018) suggests that Cd is preferentially removed in surface waters (Boyle, 1988), but other processes can also play a role, mainly in subsurface waters.

The variability in the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in surface waters has been associated with different environmental conditions like upwelling (Saager, 1994; van Geen and Husby, 1996), iron-limited, high-nutrient, low-chlorophyll (Cullen, 2006; Lane et al., 2009), zinc-limited (Gault-Ringold et al., 2012) regions and, more

recently, oxygen-deficient zones where direct removal of Cd, due to co-precipitation with sulfide, could take place (Janssen et al., 2014). These different environmental conditions have been simulated in the laboratory to discern if the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio is associated to the Cd/P uptake ratio in phytoplankton. Results have shown, for example, that increased Cd_d concentrations (as occur during upwelling) can increase the Cd/P in phytoplankton while increased dissolved zinc and manganese concentrations can decrease it (Lee and Morel, 1995; Sunda and Huntsman, 2000; Cullen and Sherrell, 2005). Phytoplankton grown under low $p\text{CO}_2$ had greater Cd/P ratios than those grown under high $p\text{CO}_2$ (Cullen and Sherrell, 2005). Iron limitation can significantly increase the Cd/P in diatoms and prymnesiophytes (Lane et al., 2009). This has been observed also in the field where Cd/P of exported particles in iron-limited high-nutrient, low-chlorophyll areas are higher than the Cd/P of exported particles in oligotrophic regions (Bourne et al., 2018).

Species composition can also play an important role in the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio variability at the local level. Different “fractionation factors” (proportion of $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ uptake ratio to ambient $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ concentration ratio) or deviations from a linear deep-water Cd_d vs. PO_4^{3-} relation (Cd^*) have been attributed to differential uptake/regeneration of the species assembly (Abe, 2005; Baars et al., 2014). Wu and Roshan (2015) proposed that the depth-dependent variation in the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio could result from the regeneration of two different groups of particulate organic carbon (POC): Cd-poor non-sinking POC, and Cd-rich sinking POC. Roshan et al. (2017) found reduced fractionation factors in the tropical South Pacific, which were attributed to the chemical speciation of Cd or the efficiency of Cd assimilation by different phytoplankton species, as has been found in other studies (Ho et al., 2003; Finkel et al., 2007; Baars et al., 2014).

Physical processes can also play an important role in nutrient transport between water masses, principally mesoscale structures like cyclonic eddies. These are characterized by low temperature, low salinity, and high-nutrient concentration, which promote high primary production in their core (The Ring Group, 1981; Lochte and Pfannkuche, 1987; Smith et al., 2014). In contrast, anticyclonic eddies—characterized by the presence of warmer waters—can present low primary production in their core, due to the convergence flow that brings nutrient-depleted waters (Biggs, 1992). These structures can modify the composition of different groups of organisms that take advantage of the nutrient-enriched surface layers (Lochte and Pfannkuche, 1987). The mesoscale processes, as well as seasonality, are responsible for the distribution and variability of salinity, temperature and oxygen (Monreal-Gómez et al., 2004), and, therefore, could also be influencing the distributions of nutrient-like compounds such as Cd and PO_4^{3-} .

Trace element information on marginal seas is scarce (Boyle et al., 1984; 1985; Pai and Chen, 1994; Abe, 2007). Particularly, in the Gulf of Mexico (GoM) few data on dissolved Cd are available and mainly focus on surface waters of the Mississippi river plume area and the Northeast (Boyle et al., 1984; Murray, 1998; Wen et al., 2011). Marginal seas receive a strong continental influence mainly from river inputs and groundwater, which can have an effect on the concentrations of some trace elements and major nutrients. In addition, oil spills, notably the most recent that occurred in the GoM (Deepwater Horizon in 2010), have generated interest in the study of trace metals in the water column (Joung and Shiller, 2013). In particular, to our knowledge no previous studies have focused on the relationship between Cd and PO_4^{3-} in this very dynamic marginal sea, and this knowledge is relevant to understand biogeochemical cycles and their relationship with physical and biological processes.

In this study we determined the distributions of Cd_d and PO_4^{3-} in the upper 1000 m of the deep region of the GoM, where the main biogeochemical processes occur (uptake and remineralization), and explain the distributions in relation to physical processes (mesoscale structure and upwelling events) and plankton community composition, particularly dinoflagellates and diatoms abundances. We compared the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio with data from studies of adjacent areas with the aim of evaluating the spatial variability inside the GoM. Our results show that in the GoM the physical processes, such as the river inputs and the increase in phytoplankton abundance due to nutrient input, played an important role in explaining the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio spatial variability, as can be expected for a marginal sea.

2.2 Methods

2.2.1 Study Area

This study took place in the deep region (bottom depth >1000 m) of the GoM (Fig. 4), a semi-closed basin that communicates with the Caribbean Sea and the Atlantic Ocean through the Yucatan Channel and the Florida Strait (Monreal-Gómez et al., 2004). The GoM receives freshwater input from the two largest North American fluvial systems: the Mississippi River in the United States and the Grijalva-Usumacinta Rivers in Mexico (Moody, 1967). The Campeche Bank extends from Laguna de Terminos to Isla Mujeres, has a soft bottom and a gentle slope. The continental slope is steep and approximately uniform, except for the Campeche Canyon zone. The seafloor towards the center of the GoM, in front of Veracruz and Tamaulipas, can reach depths of 3600 – 4384 m (Monreal-Gómez et al., 2004).

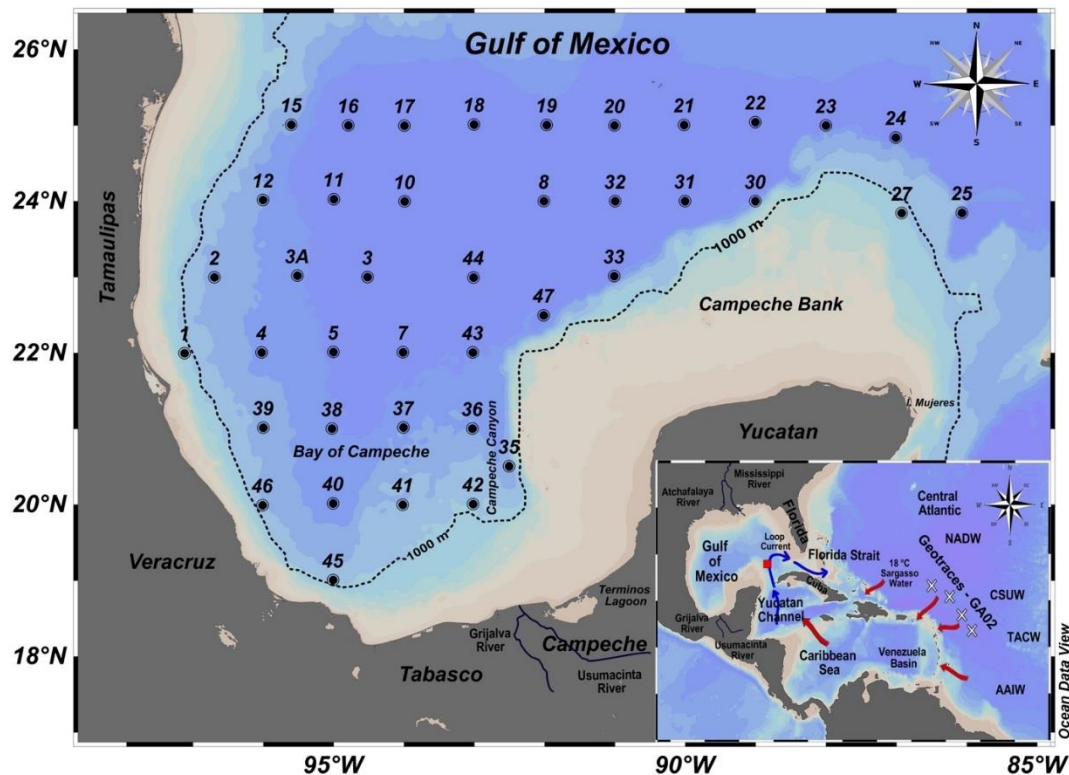


Figure 4. Sampling stations for the XIXIMI-II cruise during July 2011 in the deep region of the GoM (bottom depth >1000 m). The red arrows in the inset map represent the trajectory of the water masses entering the Caribbean Sea from the North Atlantic. The blue arrows represent the trajectory of the Loop Current. The red-filled square indicates the location of the stations at the entrance (23 – 25 and 27) of the GoM, and the white crosses indicate the stations of the GEOTRACES GA02 transect used for comparison (Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018).

Physical and chemical properties of surface waters (0 – 200 m) are highly variable—as compared to the entire water column—due to mixing caused by wind, river discharge, and atmospheric influence (Jochens and DiMarco, 2008). Oceanic circulation in the GoM is highly dynamic (Hofmann and Worley, 1986), where water masses transported through the Yucatan Channel and the Florida Strait comprise the Loop Current (LC). This current fills the GoM basin with different water masses: a) Caribbean Tropical Surface Water (CTSW) at ~30 m depth; b) Caribbean Subtropical Subsurface Water (CSUW) between 150 and 200 m depth; c) “18 °C water”, a distinctive water mass from the Sargasso Sea between 137 and 300 m depth; d) Tropical Atlantic Central Water (TACW) between 400 and 600 m; e) Antarctic Intermediate Water (AAIW) between 600 and 900 m; and, f) North Atlantic Deep Water (NADW) below 1000 m. Inside the GoM, CSUW can be modified due to convective mixing and produce two water masses of lower salinity: Gulf of Mexico Subtropical Subsurface Water (36.6 psu) and Gulf of Mexico Common Water (36.4 psu) (Monreal-Gómez et al., 2004; Rivas et al., 2005; Aldeco et al., 2009).

Every six to sixteen months, anticyclonic eddies separate from the LC and move westward through the deep portion of the GoM, affecting the dynamics of water masses (Vukovich, 2007). These eddies can have ~300 km in diameter (Sturges et al., 2005) and move at a speed of 1 – 4 km d⁻¹, generating cyclonic vortices along their perimeter (Vázquez De La Cerda, 2004; Schmitz, 2005; Vázquez de la Cerda et al., 2005; Pérez-Brunius et al., 2013). The bottom friction experienced by the LC when encountering the continental slope has been proposed as the mechanism that gives origin to the Northeastern Yucatan upwelling, which is the largest nutrient input to the euphotic zone of this region (Smith et al., 1996; Wiseman and Sturges, 1999; Chang and Oey, 2011). The Bay of Campeche presents a particular bathymetry with a deep basin to the west and a gentle slope to the east (Vázquez de la Cerda et al., 2005; Pérez-Brunius et al., 2013). Cyclonic eddies have been associated with high nutrient concentrations near the surface (Kimura et al., 1997). In this area, a series of physical, chemical, and biological processes occur, causing the GoM to present high spatial and temporal variability (Elliot, 1982; Etter, 1983; Fernández et al., 1996; Toledo-Ocampo, 2005).

2.2.2 Sampling and analytical methods

2.2.2.1 Cadmium and Phosphate

Sampling was conducted in the rainy season from July 2 to 16, 2011 during the oceanographic research cruise XIXIMI-2 aboard the *R/V Justo Sierra*. Seawater sampling was performed at 40 sampling stations (Fig. 4) using Teflon-coated Go-Flo (General Oceanics) bottles mounted on an epoxy painted rosette (equipped with a CTD SeaBird 9 plus) at six different depths (10, 150, 600, 800, 1000 m and in the oxygen-minimum depth located at ~400 m). All procedures for sampling, handling and analyzing water samples followed strict *clean* techniques used in trace metal analysis (Bruland et al., 1979; EPA, 1996). Water contained in Go-Flo bottles was pumped—injecting ultra-pure nitrogen gas—into a positive-pressure room conditioned with Class-100 filtered air, where water was filtered with previously washed Nuclepore® polycarbonate filters. Cd samples were stored in 250 ml bottles, acidified with HNO₃ (OmniTrace Ultra, pH < 2) and double-bagged in hermetic seal bags stored inside clean containers to avoid contamination. Water samples for phosphate analysis were filtered with Whatman GF/F filters (25 mm, previously calcinated) and transferred to 30 ml polycarbonate vials, which were frozen until analyzed. The biological samples for phytoplankton analysis (diatom and dinoflagellate abundance) were collected in 250 ml Nalgene dark plastic bottles and fixed with a concentrated solution of Lugol-acetate (Herzka et al., 2012). Temperature, salinity, and dissolved oxygen were recorded from CTD (with a SBE 43 Dissolved Oxygen sensor) data.

Cd_d was pre-concentrated via organic extraction, under positive atmosphere conditions, in an ultra-clean lab, using the Liquid-Liquid extraction technique (Bruland et al., 1979) with APDC/DDDC chelating compounds with a double chloroform extraction and a nitric acid (1N) back-extraction. Cd_d quantification was performed via atomic absorption spectrophotometry with a graphite furnace (GF-AAS; Perkin-Elmer PinAAcle 900T), using the standard addition method to compensate for matrix effects. To validate method accuracy, two certified seawater reference materials (SRM) (NASS-6 and CASS-5; National Research Council Canada) were pre-concentrated (NASS-6 two times and CASS-5 three times) and analyzed with the samples. For every 12 samples one aliquot of SRM was analyzed for Cd determination in the GF-AAS ($n = 16$). Concentrations (mean $\pm$ SD) were 305.4 ± 31.1 pM ($n = 7$) and 214.9 ± 26.5 pM ($n = 9$), respectively. Precision was within 10%. Concentrations of SRM were between the certified ranges (NASS-6: 276.7 ± 16.9 pM, CASS-5: 191.3 ± 16.0 pM). Procedural blanks (deionized water under the same conditions and procedures as the samples) were analyzed every 10 samples obtaining a mean value of 1.5 ± 1.6 pM ($n = 30$). The detection limit, calculated as three times the standard deviation of the blank samples, was 4.3 pM.

Phosphate samples were analyzed with a colorimetric method, using an automated segmented-flow Skalar SANplus nutrient analyzer. PO₄³⁻ determination was based on the World Ocean Circulation Experiment, described in Gordon et al. (1993), where PO₄³⁻ determination is based on molybdic acid and hydrazine reaction (Bernhardt and Wilhelms, 1967). The calculated detection limit was 0.04 – 0.07 μ M. The precision (<5%) and accuracy were determined through repeated measurements of intermediate calibration standards and certified reference material MOSS-2 (seawater certified reference material for nutrients) from the National Research Council Canada. Standard reference recovery (1.41 ± 0.05 μ mol L⁻¹) fell within the certified reference confidence interval (1.58 ± 0.10 μ mol L⁻¹).

2.2.2.2 Statistical and spatial analysis

We measured the strength of the relationship between variables (Cd_d, PO₄³⁻, Cd_d/PO₄³⁻ and dissolved O₂) using the Pearson Correlation Test. The correlations were moderate, strong and very strong (R ranges: 0.40 – 0.59, 0.60 – 0.79, and 0.80 – 1.0, respectively). To reduce dimensionality in the data and observe tendencies among variables (Cd_d, PO₄³⁻, Cd_d/PO₄³⁻, temperature, salinity, dissolved O₂, and dinoflagellate and diatom abundance) for all surface (i.e., ~10 m) samples in three regions of the GoM (Oligotrophic; $n = 17$, Upwelling in front of the Yucatan Peninsula; $n = 6$, and the Semi-permanent cyclonic gyre in the Bay of

Campeche; $n = 8$) a principal component analysis (PCA) was performed from the correlation matrix. The two first components explained the largest portion of the variance. We excluded Sta. 37 from the PCA due to an anomalous Cd_d value. We also excluded highly correlated ($P < 0.001$) variables to avoid overemphasizing their contributions and to minimize other possible associations. Spatial analysis and visualization of concentrations of constituents and their ratio ($\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$) were performed using Ocean Data View (Schlitzer, 2017), which allowed us to account for the high-resolution bathymetry in the deep region of the GoM. Sea surface height (SSH) for July 2011 was obtained from AVISO products (<https://www.aviso.altimetry.fr>), and the biological maps were provided by Lara-Lara et al. (2012).

2.3 Results and discussion

2.3.1 Vertical distribution of Cd_d and PO_4^{3-} concentrations, and $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio variability in the Gulf of Mexico

Similar to the vertical distribution of Cd_d reported for all oceans, characterized by lowest concentrations in nutrient-depleted surface waters and highest at nutrient maxima (Boyle et al., 1976; Bruland, 1980; Bruland and Franks, 1983; Yeats and Campbell, 1983; Saager et al., 1992; Lösher et al., 1998; Biller and Bruland, 2012; Baars et al., 2014; Wu and Roshan, 2015; Middag et al., 2018), the vertical distribution of Cd_d in the GoM was strongly and significantly correlated with that of PO_4^{3-} ($R = 0.95$, $P < 0.001$) (Fig. 5a, b). A comparison of these distributions with mean values of four stations from the Western Central Atlantic Ocean (Stas. PE28 – PE31 of the The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014-GA02 transect; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018) is shown in Figure 5. We found high Cd_d and PO_4^{3-} concentrations within the upper layers of the GoM in contrast to the stations from the Western Central Atlantic. However, the mean Cd_d concentration from stations inside the LC (red squares in Fig. 5) showed a lower value than the rest of the GoM. This suggests that the water that penetrates the GoM from the Caribbean, through the LC, is being enriched in Cd_d and PO_4^{3-} on their way to the GoM. Once inside the GoM, Cd_d seems to get further enriched.

Mean surface (~ 10 m) Cd_d concentration (19 ± 11 pM; calculated without the Sta. 37 anomalous value [153 pM], which will be discussed in section 3.2; Fig. 5a) in the GoM was three (6 ± 2 pM) and two times (10 ± 6 pM) higher than in the Northeastern ($\sim 25^\circ\text{N}$ 85°W ; in the LC) and the Northwestern ($\sim 25^\circ\text{N}$ 92°W) GoM, respectively. These averages were calculated based on data reported by Boyle et al. (1984). However, the mean surface Cd_d concentration in the GoM was consistent, within the uncertainty, to that

reported for the Central Caribbean (22 ± 4 pM; calculated from data of Pinedo-González et al., 2015). This high Cd_d concentration found in the Caribbean can be explained, as mentioned by the authors, by the influence of the Northern Brazil Current (NBC) during the dates of sampling (June, 2011), which can cause Cd_d enrichment due to the input from two important rivers: the Orinoco and the Amazon Rivers (Muller-Karger et al., 1988; Monente et al., 1994; Longhurst, 2007). For the autumn season, however, Cd_d concentrations reported for the central region of the Venezuelan basin were similar to the GoM's general mean concentration (19 ± 3 pM; Jacobs et al., 1987). Both, the GoM and the Caribbean can be considered enriched in Cd in surface waters since Western Central Atlantic Cd_d concentrations (0.6 ± 0.5 pM; from Stas. PE28 – PE31 of the GEOTRACES Intermediate Data Product 2014-GA02 transect; Mawji et al., 2015; The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014) were more than 30 times lower. PO_4^{3-} in surface waters of the GoM was even more enriched since its concentrations (0.212 ± 0.042 μM) were four and 16 times higher than in surface waters of the Central Caribbean (0.059 ± 0.018 μM ; Pinedo-González et al., 2015), and the Venezuelan basin (0.013 ± 0.006 μM ; WOCE, 2003) and Western Central Atlantic (0.013 ± 0.005 μM ; from Stas. PE28 – PE31 of The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014-GA02 transect; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018), respectively. Based on the oceanic circulation of the region, it is reasonable to expect that the water masses from the Atlantic—characterized by low nutrient and trace metal concentrations (Rutgers v.d. Loeff et al., 1997)—that move towards the Caribbean and then into the GoM (Morrison and Nowlin, 1982; Johns et al., 2002) get enriched on their way due to inputs from rivers and coastal waters.

Maximum concentrations of Cd_d and PO_4^{3-} were found at 600 m and were 20 (424 ± 58 pM) and nine (1.785 ± 0.158 μM) times higher, respectively, than surface values. The GoM also seems to be enriched at this depth since water data, for about the same depth (~500 m), from Western Central Atlantic stations in front of the Caribbean (The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014-GA02 transect, Stas. PE28 – PE31; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018), had half the Cd_d concentration (235 ± 104 pM) and two-thirds the PO_4^{3-} concentration (1.135 ± 0.338 μM) of the GoM. Boyle et al. (1984) reported slightly lower Cd_d and PO_4^{3-} concentrations for a station in the northeast of the GoM (hereinafter referred to as, the NE station), localized at the LC (380 pM and 1.60 μM , respectively) at 500 m depth. Below this depth (down to ~1000 m) concentrations in the GoM decreased slightly ($\text{Cd}_d = 368 \pm 44$ pM and $\text{PO}_4^{3-} = 1.687 \pm 0.120$ μM ; Fig. 5a) and to lower levels than those obtained for the same Western Central Atlantic GEOTRACES stations mentioned before, at the same depth ($\text{Cd}_d = 427 \pm 56$ pM and $\text{PO}_4^{3-} = 1.833 \pm 0.134$ μM). These Western Central Atlantic concentrations were similar to those of the NE station (422 pM and 1.810 μM) reported by Boyle et al. (1984). It is noteworthy to mention that this NE station was in the LC where the

influence of the Atlantic waters is expected to be high. The vertical profile of the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in the GoM (Fig. 5c) showed the same pattern as Cd_d and PO_4^{3-} concentrations, with low surface values that increased with depth, which implies that Cd_d has been preferentially removed from the surface by the phytoplankton (Sherrell, 1989) and seems to prevail in the global ocean (Elderfield and Rickaby, 2000; Baars et al., 2014; Quay et al., 2015; Roshan et al., 2017). The $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio at surface (~ 10 m) and subsurface waters (~ 150 m) was two ($90 \pm 54 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) and more than three ($178 \pm 99 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) times higher than those for the Western Central Atlantic GEOTRACES stations previously mentioned (49 ± 27 and $49 \pm 41 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$; respectively). The high $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio at these shallow depths seems to reflect the Cd_d enrichment as mentioned before. Also, the relative standard deviation (RSD) of the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio at these depths was high (~ 0.60) compared to the other depths (< 0.15), which could be ascribed to differences in composition and discontinuities of water masses since the GoM has a complex dynamic with many anti-cyclonic and cyclonic gyres. Also, to a possible differential uptake by phytoplankton at the surface (Waeles et al., 2016; Roshan et al., 2017) and early remineralization at ~ 150 m (Boyle, 1988; Bourne et al., 2018), as will be discussed with more detail later. Different phytoplankton species could have distinct Cd:P ratios (Ho et al., 2003; 2009; Lane et al., 2009) and therefore, have an influence on the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio when remineralized (Wu and Roshan, 2015; Roshan et al., 2017). A higher Cd:P uptake ratio, compared to other regions, has been reported mainly in Fe-limited, high-nutrients, low-chlorophyll (HNLC) regions since Cd can substitute for essential metals (Saager et al., 1992; Elderfield and Rickaby, 2000; Abe, 2002; Cullen and Sherrell, 2005; Cullen, 2006; Wu and Roshan, 2015). Iron has not been measured in the Southern GoM; therefore, we cannot speculate that the GoM is Fe limited. At the O_2 minimum layers (400-600 m; Fig. 5d) the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in the GoM ($238 \pm 33 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) was significantly higher ($P < 0.001$) than in the GEOTRACES stations ($181 \pm 31 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$), which implies that the organic matter that is being remineralized in the GoM has higher Cd:P ratios. However, at deeper waters (700 – 1000 m) there were no significant differences between the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in the GoM and in the GEOTRACES stations (222 ± 30 and $236 \pm 12 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$, respectively). Since no substantial remineralization occurs at these depths, it is expected that the water sampled at the entrance of the GoM be more similar in its characteristics with those of the Western Central Atlantic Ocean. Actually, the NADW has been detected in the Yucatan Channel at about 1000 m depth (Rivas et al., 2005).

The dissolved O_2 (Fig. 5d) concentrations showed strong to moderate and highly significant negative correlations with Cd_d ($R = -0.60$, $P < 0.001$), PO_4^{3-} ($R = -0.58$, $P < 0.001$) and the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio ($R = -0.55$, $P < 0.001$). These associations underscore the Cd involvement in the biological cycle where the Cd_d and PO_4^{3-} , taken up by phytoplankton at the surface, are remineralized at depth. The dissolved O_2 spatial deviation

was highest (RSD = 0.16 vs. ≤ 0.04 for the rest) at 150 m where O_2 concentrations presented a very strong and highly significant negative correlation ($R = -0.81$, $P < 0.001$) with PO_4^{3-} , and a moderate and highly significant negative correlation with Cd_d ($R = -0.58$, $P < 0.001$). Potential density (σ_θ), also more variable at this depth (RSD = 0.02 vs. ≤ 0.01 for the rest), showed a very strong and highly significant negative correlation with O_2 concentrations ($R = -0.82$, $P < 0.001$) and a strong and highly significant positive correlation with PO_4^{3-} ($R = 0.74$, $P < 0.001$); however, with Cd_d there was a moderate but still significant correlation ($R = 0.53$, $P = 0.003$). The very strong negative correlation of dissolved O_2 with PO_4^{3-} and moderate negative correlation with Cd_d , together with the moderate correlations of Cd_d with PO_4^{3-} ($R = 0.49$, $P = 0.005$) at this layer, implies that an early remineralization process is occurring where PO_4^{3-} is being regenerated faster than Cd_d as has been proposed by Elderfield and Rickaby (2000).

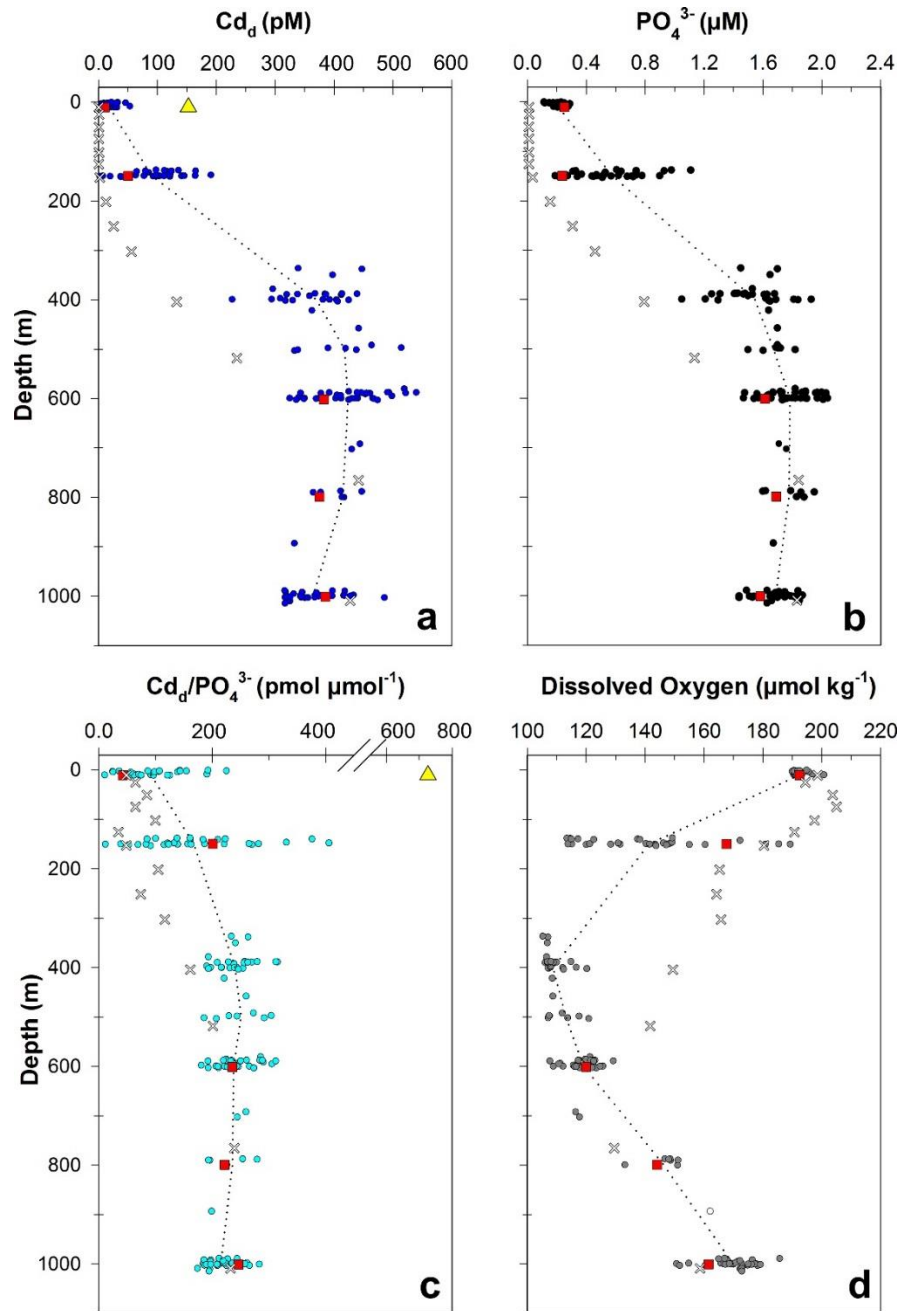


Figure 5. Vertical profiles of: a) dissolved cadmium concentrations (Cd_d), b) phosphate concentrations (PO_4^{3-}), c) Cd_d/PO_4^{3-} spot ratios, and d) dissolved oxygen concentrations in the GoM compared with average data from selected stations: inside the Loop Current (red-filled squares; 23 – 25 and 27; this study) and in the Western Central Atlantic (gray x-marks; PE28 – PE31 GEOTRACES-GA02; Middag et al., 2018). The yellow triangle represents an anomalous Cd_d value at Sta. 37 that was excluded from our analyses.

Even though the vertical profiles of Cd_d and PO_4^{3-} concentrations in the GoM (Fig. 5) are consistent with the typical nutrient profile observed in the ocean, the spatial inhomogeneity merits further scrutiny. As a first step the oceanographic consistency of the data was assessed. Two sections ($24^\circ N$ and $94 - 95^\circ W$) of

the GoM were plotted to compare Cd_d , PO_4^{3-} and dissolved O_2 distributions with the potential density (σ_θ) pattern (Fig. 6). These sections were selected in order to comprise several circulation structures across the GoM. In general, the Cd_d , PO_4^{3-} and dissolved O_2 concentration distributions follow that of the σ_θ . Maxima concentrations of Cd_d and PO_4^{3-} occurred at the O_2 minimum layer where the main remineralization of organic matter takes place. The 150 m layer, where the highest spatial variation was detected as mentioned before, showed increases in Cd_d and PO_4^{3-} concentrations at dissolved O_2 minima concentrations, mainly in PO_4^{3-} (see Sta. 31 in the 24°N transect and Sta. 38 in the 94 – 95°W transect shown in Fig. 6a-c and Fig. 6d-f, respectively). Mesoscale eddies seem to play a role in the distributions of these variables (Fig. 6h), mainly in the 94 – 95°W transect where the transition of cyclonic-anticyclonic-cyclonic eddies elevate-depress-elevate, respectively, the isopycnals (Fig. 6).

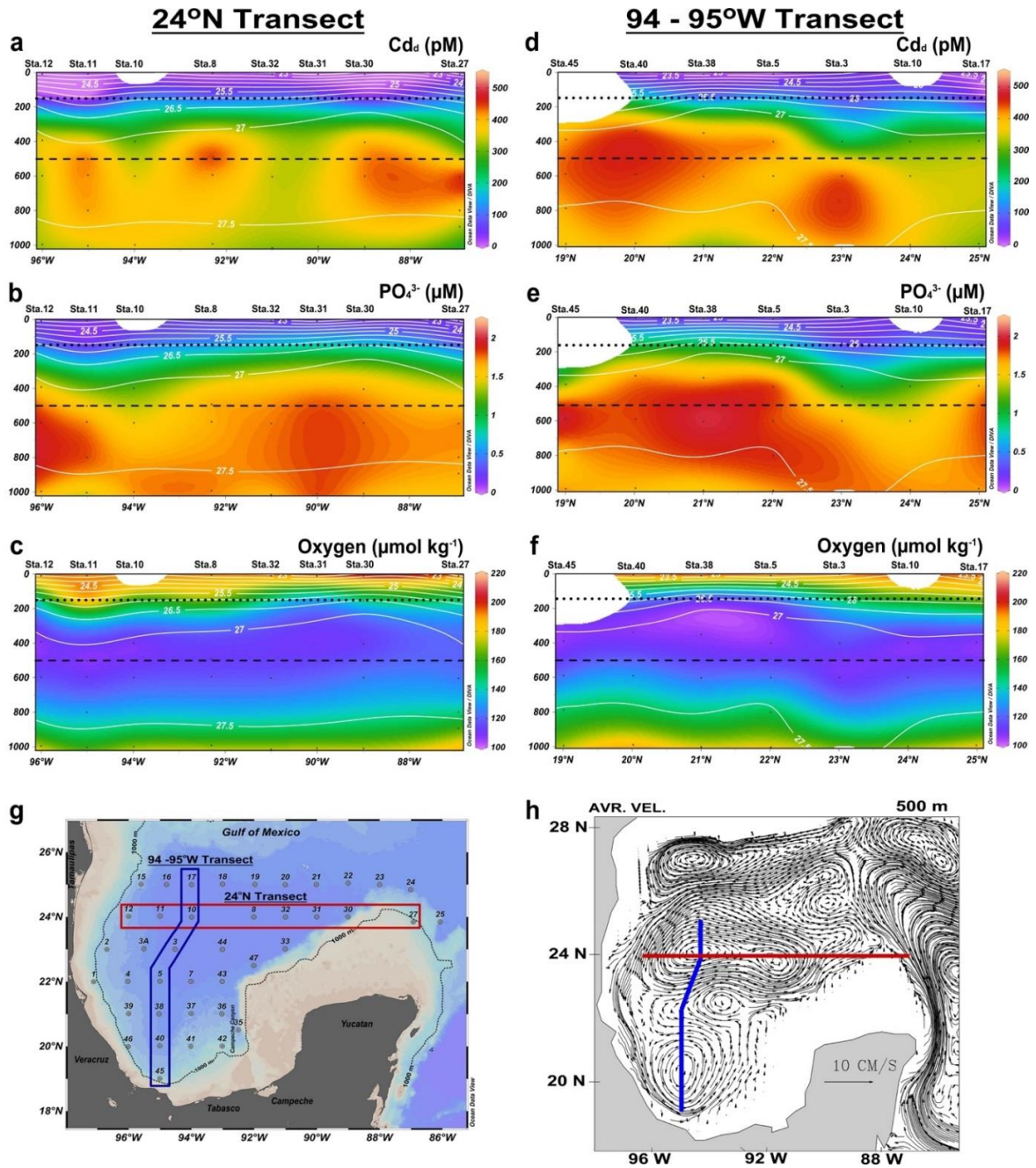


Figure 6. Vertical distributions of dissolved cadmium, phosphate and dissolved oxygen concentrations in two transects of the GoM: along parallel 24°N (a, b, and c, respectively) and along meridians 94 – 95°W (d, e, and f, respectively). White lines (in a-f) indicate potential density contours, and the black-dotted and dashed lines indicate depths 150 and 500 m, respectively. g) Map showing transects 24°N (red rectangle) and 94 – 95°W (blue polygon). h) Map of the GoM showing transects (red and blue same as g) and trajectories based on five-year mean velocity at 500 m depth (from Sturges et al., 2004).

As mentioned in section 2.1, several water masses from the Atlantic are detected at different depths of the GoM entrance: the “18 °C water” (137 – 300 m), the TACW (400 – 600 m), the AAIW (600 – 900 m)

and the NADW (below 900 m). Therefore, in order to evaluate the influence of Atlantic waters on the GoM we compared stations from the GEOTRACES GA02 transect (Stas. PE28 – PE31; Middag et al., 2018; Fig. 7a) with those GoM stations in the LC (23 – 25 and 27; Fig. 7b). The stations from the Western Central Atlantic chosen were those with the most similarities with the GoM stations. These Western Central Atlantic stations pertain to the Oligotrophic and Riverine regions (classified by Puigcorbé et al., 2017). In order to obtain a meaningful comparison (i.e., compare data of the same water masses without the effect of mesoscale processes over the water column), vertical distributions of chemical variables were plotted versus potential density (σ_θ) (Fig. 7c-f). Dissolved O_2 concentrations were lower in the GoM than in most Western Central Atlantic stations, particularly in the ~150 m layer (σ_θ between 24.2 and 26.2 kg m^{-3}) where the lowest concentration was ~150 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. This dissolved O_2 minimum in the GoM coincided with the maxima Cd_d and PO_4^{3-} concentrations in this layer. The Cd_d maximum was more conspicuous than that of PO_4^{3-} , which is reflected in a high $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio (Fig. 7f). However, these maxima were measured in Sta. 27, which is located close to the Yucatan carbonate platform (Stevanovic, 2015) that has groundwater with high Cd_d concentrations due to the abundant karst features of the peninsula (Pacheco-Avila et al., 2012). Below this layer ($\sigma_\theta = 26.5 \text{ kg m}^{-3}$) and up to $\sigma_\theta = 27 \text{ kg m}^{-3}$, dissolved O_2 in the GoM was more similar to Sta. 31 (Riverine region) of GEOTRACES (Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018) and the WOCE (2003) stations (2, 12 and 13) of the Caribbean Sea than to the other GEOTRACES stations (PE28 – PE30) (Fig. 7a). Therefore, at these depths (~200 – 400 m) the Riverine region seems to have more influence in the LC of the GoM. Below this layer ($\sigma_\theta = 27 \text{ kg m}^{-3}$) all variables (dissolved O_2 , Cd_d , PO_4^{3-} and $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$) in the GoM follow similar distributions as the Atlantic and Caribbean stations, underscoring the effect of the water masses transported from the Atlantic to the GoM (Murphy et al., 1999; Johns et al., 2002) in the LC. This is consistent with the sampling season (summer) when the water mass transport through the Yucatan Channel to the Florida Strait is strongest (Maul and Vukovich, 1993).

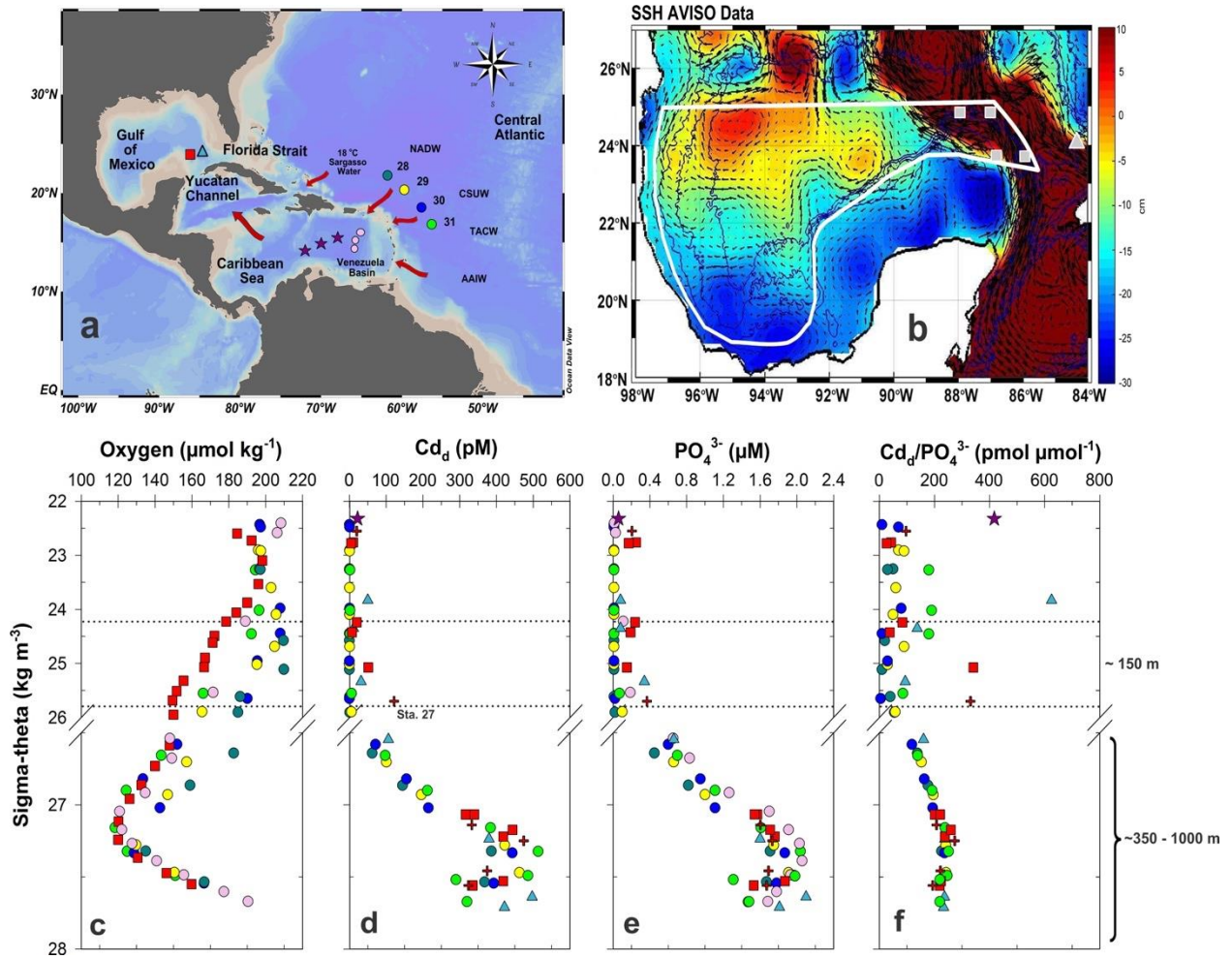


Figure 7. a) Map with station positions (symbols as described below) included in the analysis and the flux of water masses that enter the GoM (red arrows): “18 °C water” (137 – 300 m), the CSUW (150 – 200 m), the TACW (400 – 600 m), the AAIW (600 – 900 m) and the NADW (below 900 m), b) Average sea surface height (SSH) for July 2011 (AVISO products; <https://www.aviso.altimetry.fr>) and stations at the entrance of the GoM in the Loop Current (gray-filled squares: this study; gray-filled triangle: Sta. 1 from Boyle et al., 1984). Vertical profiles of: c) Dissolved oxygen (O_2), d) Dissolved cadmium (Cd_d), and e) Phosphate (PO_4^{3-}) concentrations, and f) Cd_d/PO_4^{3-} ratios. Red-filled squares and red crosses indicate Stas. 23 – 25 and 27, respectively, which are compared with selected stations inside and outside of the GoM: one station in the northeast of the GoM (Boyle et al., 1984; blue-filled triangle, same as gray-filled triangle in b), three from the Caribbean Sea (Stas. 2, 12 – 13 from WOCE, 2003; pink-filled circles; only O_2 and phosphate), three surface samples from the Central Caribbean Sea (Stas. 20 – 22 from Pinedo-González et al., 2015; purple-filled stars) and four from the Western Central Atlantic Ocean (Stas. PE28 – PE31 of the GEOTRACES GA02 transect, Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018; teal-, yellow-, blue- and green-filled circles, respectively). Data between the dotted lines correspond to ~150 m, and the dashed line indicates the ~700 m depth.

The slope of the linear regression between Cd_d and PO_4^{3-} ($249 \pm 6 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$; Fig. 8) for the sampled water column (10 – 1000 m) of the GoM was consistent with that calculated for the Northeastern GoM ($241 \pm 15 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$, Sta. 1 of Boyle et al., 1984) and for the 18 Western Central Atlantic stations (GEOTRACES-GA02 transect, Stas. PE17 – PE34; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018) in the Oligotrophic ($228 \pm 2 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) and Riverine regions ($244 \pm 5 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$). The GoM slope was also in the range of

the $\text{Cd}_d / \text{PO}_4^{3-}$ regeneration ratio (i.e., that not accounted for by mixing of end-members) reported by Wu and Roshan (2015) for the North Atlantic Ocean ($\sim 262 \text{ pM}/\mu\text{mol/kg}$). The regeneration ratio of the GoM was not calculated due to the difficulty in defining end-members. The stations at the entrance of the GoM and in the LC had almost identical slope ($242 \pm 13 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) as Sta. 1 from Boyle et al. (1984), which is also located in the LC. The slope of the four more similar GEOTRACES stations (PE28 – PE31) previously mentioned was also in the same range ($235 \pm 5 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$). Even when the concentrations of Cd_d and PO_4^{3-} are different throughout the GoM, the rate of change between these components seems to remain constant. The strong relationship between Cd_d and PO_4^{3-} , and the variation in the Cd_d vs. PO_4^{3-} slope have been widely studied (Bruland, 1980; de Baar et al., 1994; Elderfield and Rickaby, 2000; Cullen, 2006; Quay et al., 2015; Roshan et al., 2017); however, less research has focused on marginal seas (Boyle et al., 1984; 1985; Pai and Chen, 1994; Abe, 2002; Kang et al., 2014). Boyle et al. (1985) found that the Mediterranean, a marginal sea, was enriched with Cd_d . Based on their reported data for two stations we plotted Cd_d against PO_4^{3-} and found that the deviation from the linear regression was similar ($210 \pm 10 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) to that obtained for the GoM. The deviation of the linear regression in the Mediterranean was mainly because one station had very low levels of both, Cd_d and PO_4^{3-} , down to 1331 m. The Cd_d enrichment was attributed to coastal inputs (rivers) and biological activity (Boyle et al., 1985). Other marginal seas in the Western Pacific Ocean (South China Sea, East China Sea and Philippine Sea) appear to deviate less from their linear Cd_d vs. PO_4^{3-} relationship (slope of $364 \pm 2 \text{ pmol } \mu\text{mol}^{-1}$) (Pai and Chen, 1994) than in the GoM. However, in the study of Pai and Chen (1994) only four stations were sampled (one twice), one in each of China's Seas (South and East) and two in the Philippine Sea. The variation on their Cd_d and PO_4^{3-} vertical profiles was mainly explained by the general circulation of the water masses.

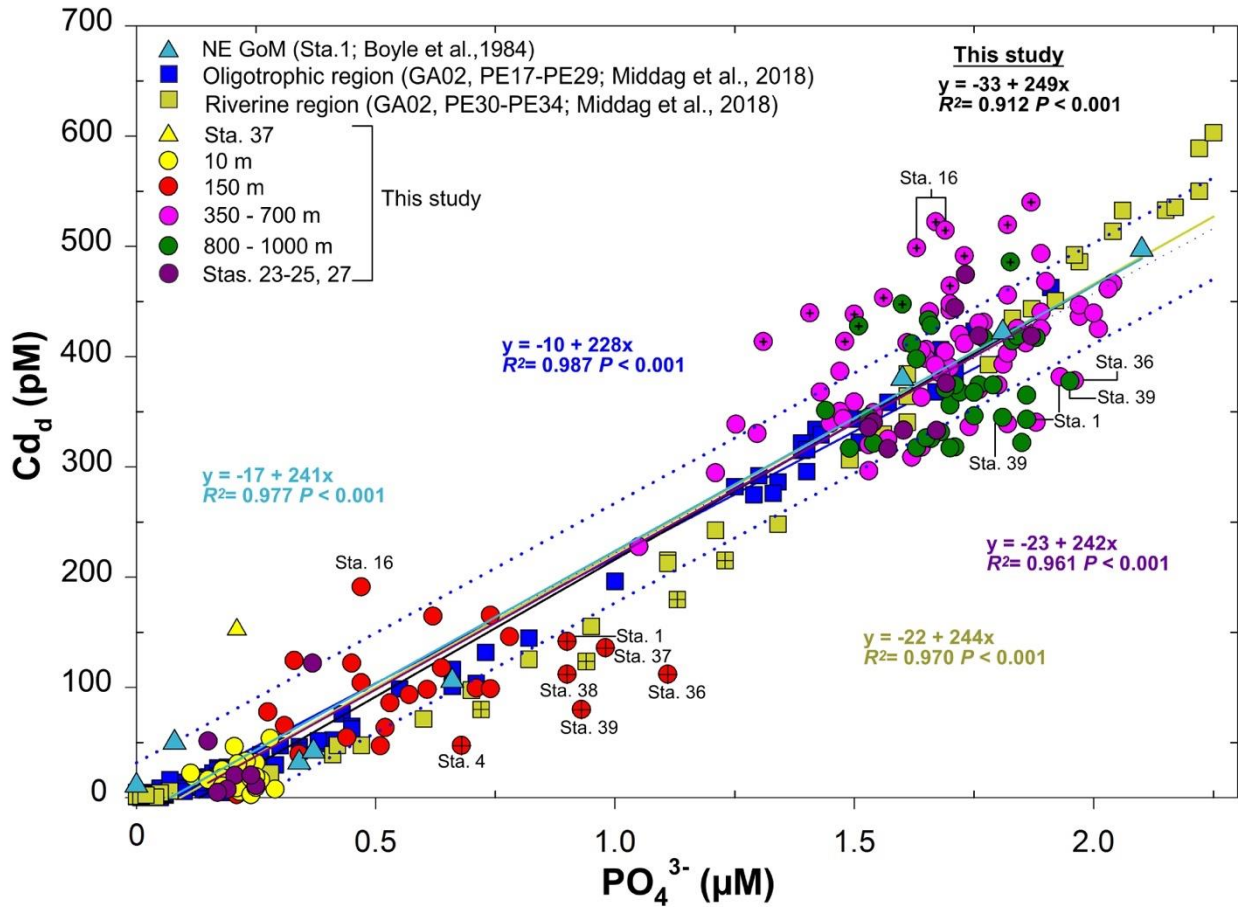


Figure 8. The relationship between Cd_d and PO_4^{3-} in the GoM (10 – 1000 m) compared with data from adjacent areas: Northeastern station near to the Loop Current (Boyle et al., 1984) and GEOTRACES stations from the Western Central Atlantic (GA02 transect; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018) classified by Puigcorbé et al. (2017) as Oligotrophic (20 – 35 N) and Riverine (10 – 20 N). Prediction intervals were obtained for GEOTRACES data (blue-dotted lines). Crossed symbols indicate samples outside the prediction intervals with O_2 concentrations $\leq 120 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (red-crossed circles, this study) and $\leq 123 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (mustard-crossed squares, Riverine region). Pink-crossed circles at the O_2 minimum (350 – 700 m) and green-crossed circles at 800 – 1000 m depth indicate samples with relatively high Cd_d concentrations that have the influence of the platform and/or are located at the borders of mesoscale eddies. Linear regression equations, determination coefficients (R^2) and P -values, for each analysis are also included. Marked purple-filled circles indicate samples at the entrance of the GoM that were similar to the Sta. 1 from Boyle et al. (1984). The yellow-filled triangle is the anomalous Cd_d surface value at Sta. 37 that was not included in our analysis.

In order to explain the spatial inhomogeneity in the GoM, compared to the Western Central Atlantic stations (Oligotrophic and Riverine regions), the prediction intervals—as a general tendency—were plotted (Fig. 8). In the ~150 m layer there were samples with high PO_4^{3-} concentrations relative to Cd_d outside of the prediction interval. Some of these samples (red-crossed symbols in Fig. 8) had low dissolved O_2 concentrations ($\leq 120 \mu\text{mol kg}^{-1}$). It should be noted that samples from the Riverine region (mustard-crossed symbols in Fig. 8) had also low O_2 concentrations ($\leq 123 \mu\text{mol kg}^{-1}$) at similar depths (150 – 200 m).

These GoM samples were located in or near the limit of the Bay of Campeche where the highest PO_4^{3-} concentrations and lowest dissolved O_2 concentrations were found (Fig. 9). Wu and Roshan (2015) also found high PO_4^{3-} concentrations relative to Cd_d in samples from the upper ocean (<330 m) at the Oxygen Minimum Zone (OMZ) of the tropical eastern North Atlantic off northwest Africa, which suggests a severe depletion of Cd_d . The concentration levels of dissolved O_2 in almost all their samples below the general trend of the Cd vs. PO_4^{3-} plot (with a slope slightly higher than $200 \text{ pM}/\mu\text{M}$) were found in the 50 and $125 \mu\text{mol kg}^{-1}$ range (Wu and Roshan, 2015). Since the PO_4^{3-} concentration increase relative to Cd_d was not observed in samples below the thermocline, the authors suggested that the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio is depth dependent and this apparent Cd_d depletion at shallow depths could be the result of the low $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio usually found at these depths and the high Cd_d and PO_4^{3-} regeneration in the OMZ. Wu and Roshan (2015) also proposed that the depth-dependent variation of the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio could be the effect of the different components of the POC that sink from the euphotic zone: Cd-poor, non-sinking and Cd-rich, sinking POC with lower and higher $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratios, respectively. This could be a plausible explanation for our shallow depth ($\sim 150 \text{ m}$) samples that were below the prediction interval sampled in low dissolved O_2 waters. However, preferential remineralization of P in waters shallower than $\sim 150 \text{ m}$, as proposed by Bourne et al. (2018) cannot be discarded. Bourne et al. (2018) analyzed Cd and P concentrations in particles in the $1 - 51 \mu\text{m}$ size fraction and found that near the euphotic zone base, particulate P concentrations decrease rapidly to reach the maxima Cd:P ratios at or just below this depth. This could explain the low $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratios found at this depth. Alternatively, Janssen et al. (2014) have hypothesized that CdS crystals can form in euxinic microenvironments as they sink due to rapid respiration rates within aggregates. The CdS crystal formation can remove Cd_d , which could cause low $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratios. This could also be a possible explanation since some stations (1, 36 and 39) also have low $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratios at deeper samples (Fig. 8), which would not be expected based on Bourne et al. (2018) results. These authors found that at deeper depths, where dissolved O_2 concentrations are minima ($\sim 600 - 900 \text{ m}$) particulate Cd concentrations were lower than particulate P and the Cd:P ratios were the lowest, which can lead to a $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio increase. However, the dissolved O_2 concentrations found in our samples were not as low as those reported ($<75 \mu\text{mol kg}^{-1}$) by Janssen et al. (2014) and Cd and P analyses in particles are needed to determine which process is occurring in this region.

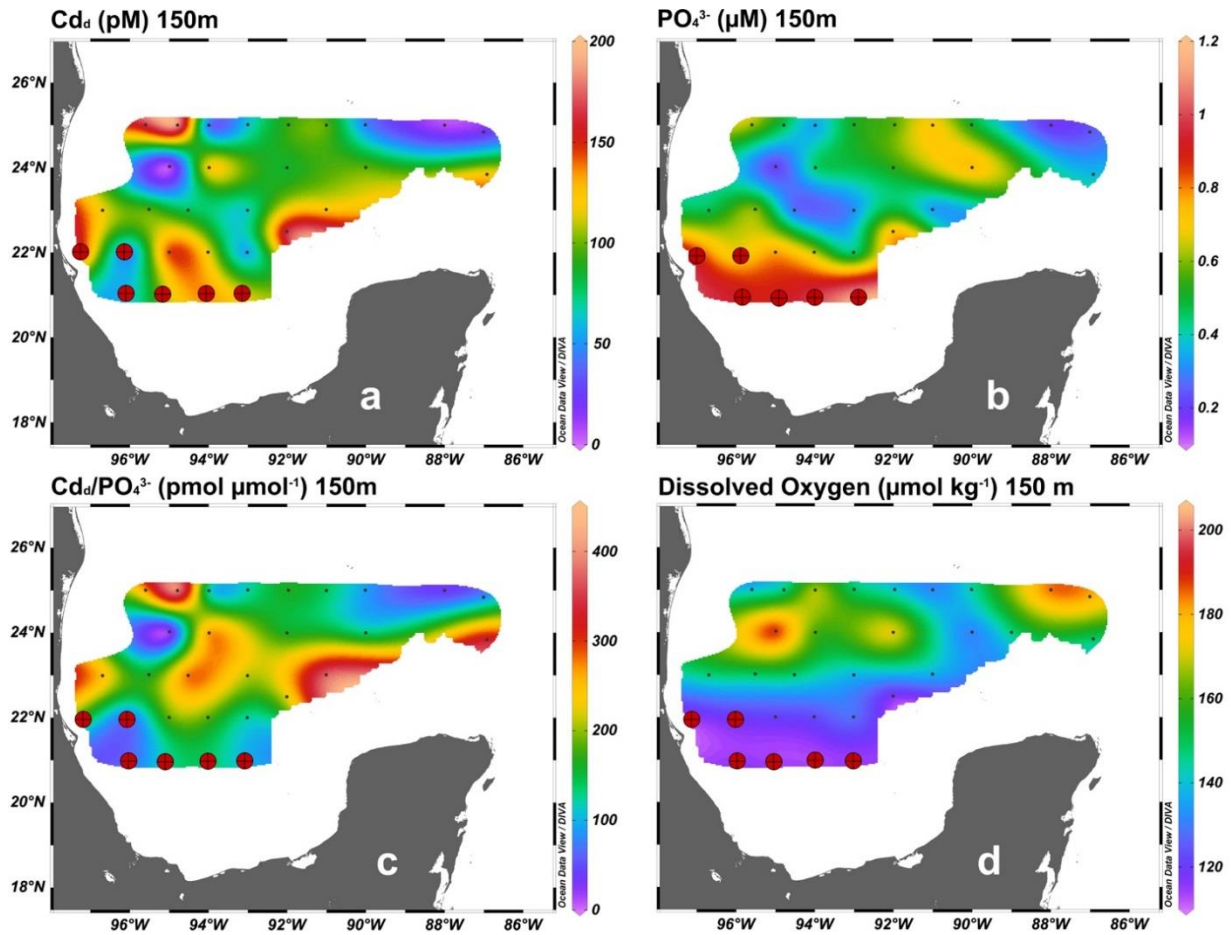


Figure 9. Horizontal distributions of: a) dissolved cadmium concentrations (Cd_d), b) phosphate concentrations (PO_4^{3-}), c) Cd_d/PO_4^{3-} ratios, and d) dissolved oxygen concentrations in the GoM at the sub-surface layer (~150 m). Red-crossed circles indicate stations from Fig. 8 (~150 m) with low O_2 concentrations ($\leq 120 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

The greatest deviation of the $Cd_d:PO_4^{3-}$ linear regression occurred at the O_2 minimum depths (350 – 700 m) with values above the prediction interval (Fig. 8). Some of these high Cd_d/PO_4^{3-} ratios can be related to the highest Cd_d concentrations found at these depths (Fig. 10a), which are associated with inputs from the continental shelf or from the northern waters of the GoM. High Cd_d concentrations have been found in the Mississippi continental shelf waters (Boyle et al., 1984); these waters can reach the southern central GoM due to their circulation pattern (Fig. 10b; Sturges et al., 2004). Most of the samples with high Cd_d concentrations relative to their PO_4^{3-} concentrations are located at the edges of a cyclonic eddy between the 22°N and 25°N parallels. The trajectories of the circulation show that northern waters could reach this eddy. In the same way, the stations in the southwestern region could receive high Cd_d inputs from the continental shelf, which could be transported into the basin due to the convergence of the coastal current in this region (Zavala-Hidalgo et al., 2006; Martínez-López and Zavala-Hidalgo, 2009). On the other hand,

the high concentration of Cd_d relative to PO_4^{3-} of Sta. 27, which is located at the entrance of the GoM in the LC, could be due to the interaction of this current and the continental slope (Athié et al., 2015; Sheinbaum et al., 2016). Fewer samples in the 800 – 1000 m layer (Fig. 10c) had high Cd_d concentrations relative to their PO_4^{3-} concentrations (were above the prediction interval; Fig. 8). Two of these samples were at the continental slope and the third was at the center of the basin possibly having inputs from two cyclonic gyres, one with flow from the continental shelf and the coastal waters (Fig. 10d; Weatherly et al., 2004) and the other from the northern waters. In summary, the high variability of the Cd_d/PO_4^{3-} ratio observed in the GoM is possibly due to physical processes in the entire basin, mainly in the stations at the limit of eddies or near the inflow of rivers.

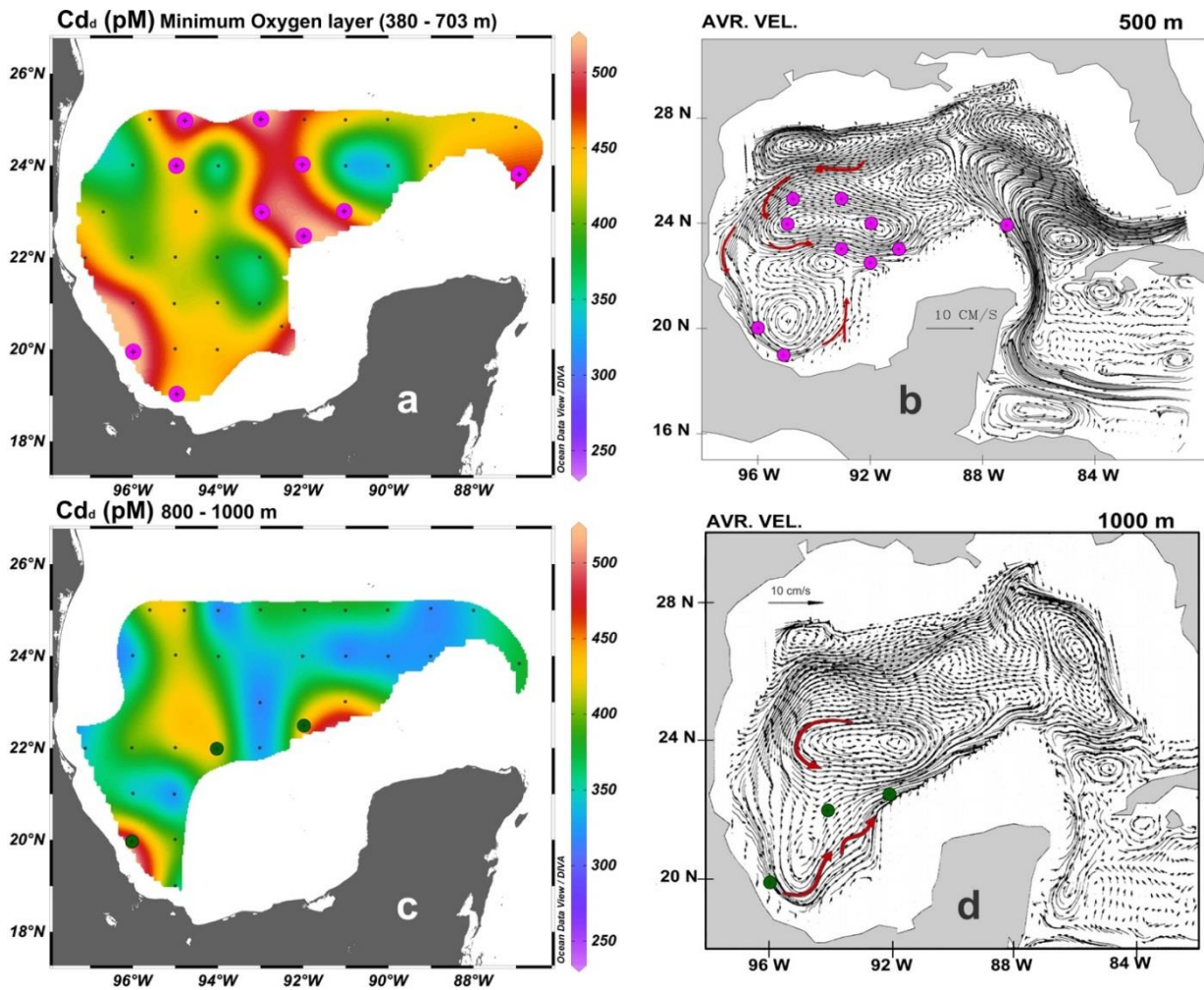


Figure 10. Horizontal distributions of: a) dissolved cadmium (Cd_d) at the oxygen minimum layer, b) trajectories based on five-year mean velocity at 500 m depth in the GoM (from Sturges et al., 2004), c) dissolved cadmium (Cd_d) at 800 – 1000 m depth, and d) trajectories based on three-year mean velocity at 1000 m depth in the GoM (from Weatherly et al., 2004). Marked on each map are stations from Fig. 8 with relatively high Cd_d compared to PO_4^{3-} (pink- and green-crossed circles, 350 – 700 m and 800 – 1000 m, respectively), as well as the possible flow direction affecting these stations (red arrows).

2.3.2 The relationship between Cd_d and PO_4^{3-} concentration distributions and the abundance of phytoplankton in the surface layer

In order to determine if there is a relationship between the abundance of the main phytoplankton groups (diatoms and dinoflagellates) and the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in surface waters, a comparison with the distribution of Cd_d , PO_4^{3-} and their ratio was performed. In general, higher values of Cd_d , PO_4^{3-} and the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio were found in the northern part of the GoM, and this trend was more evident in the PO_4^{3-} distribution (Fig. 11a-c). The $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio showed a very strong and highly significant correlation ($R = 0.88$ $P < 0.001$) with the Cd_d concentration (no significant correlation with PO_4^{3-} was found), which implies that the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio variability is largely determined by the variability of dissolved Cd. Since the GoM deep region is considered an oligotrophic basin (Callejas-Jimenez et al., 2012), relatively high surface concentrations of nutrients can be explained by low consumption by the scarce biological activity and/or enrichment from regional fluvial input. The Cd_d and PO_4^{3-} general distribution was possibly influenced by the main river system (Mississippi-Atchafalaya) of the northern GoM region that drains into the GoM carrying with it high loads of nutrients (Aulenbach et al., 2007). Also, the high concentration of nutrients in the periphery of warm-core rings (Mahadevan et al., 2008; Gaube et al., 2014; Dufois et al., 2016) detached from the LC could affect the northern region as mentioned by Boyle et al. (1984). As observed in parallel 25°N, the higher concentrations of Cd_d and PO_4^{3-} coincide with the limits of mesoscale structures in the northern portion of the GoM (Fig. 7b), where the main characteristics of this anticyclonic boundary structure are high nutrient and chlorophyll concentrations (Boyle et al., 1984; Gaube et al., 2014). Waters near the Tamaulipas shelf are influenced by eddies that arise from the LC and collide against the slope of the western GoM continental shelf (Vidal et al., 1992; Le Hénaff et al., 2012); this region is also influenced by the Tuxpam, Tecolutla and Moctezuma-Panuco Rivers (CNA, 2011) and the surface current along the continental shelf directed to the north in the summer (Zavala-Hidalgo et al., 2003).

The southwestern portion of the GoM also had high concentrations of Cd_d and PO_4^{3-} mainly near the Campeche Bank and Campeche Canyon (Sta. 36: 33 pM and 0.23 μM , respectively), these concentrations could be due to contributions from the continental slope (Fig. 11). The Bay of Campeche is influenced by the Grijalva-Usimacinta complex in the southwest and the coastal water transport due to shelf convergence (Moody, 1967; Signoret et al., 2006; Martínez-López and Zavala-Hidalgo, 2009). We observed a low oxygen concentration on the continental slope of the Campeche Bank that coincides with that reported by Salas de León et al. (2004). These authors also associated the low oxygen with the presence of the anticyclonic-cyclonic eddies pair in the Campeche Canyon. Furthermore, the presence of a semi-

permanent gyre in the Bay of Campeche allows nutrient pumping from deep water to the surface, leading to high primary production in its core (Vázquez de la Cerda et al., 2005; Pérez-Brunius et al., 2013).

The surface distribution of phytoplankton abundance in the GoM, according to Lara-Lara et al. (2012), showed that the main groups were dinoflagellates (55%), mainly naked dinoflagellates <20 μm , thecate dinoflagellates <20 μm , and *Gymnodinium spp.* The second most important group was nanoflagellates (25%), followed by diatoms (20%), where *Navicula spp.*, *Nitzschia spp.* and *Pseudo-nitzschia spp.* were the most abundant. Regionally, the major abundance of phytoplankton was located in two different areas with the highest dissolved O_2 concentrations: the Bay of Campeche ($\sim 196 \mu\text{mol kg}^{-1}$) and north of the Yucatan Peninsula ($\sim 200 \mu\text{mol kg}^{-1}$). In the Bay of Campeche, dinoflagellates (800–9780 cells L^{-1} , Fig. 11e) and diatoms (100–2020 cells L^{-1}) were the most abundant groups in our samples. Particularly, Stas. 37 and 42 had the highest dinoflagellate abundance (9660 and 9780 cells L^{-1} , respectively), composed mainly of naked dinoflagellates <20 μm , although diatoms (875 and 560 cells L^{-1} , respectively) were also present, predominantly *Navicula spp.* Off the coast of the Yucatan Peninsula the highest phytoplankton abundance occurred at Sta. 30, where diatoms were the dominant group (3400 cells L^{-1} ; Fig. 11f).

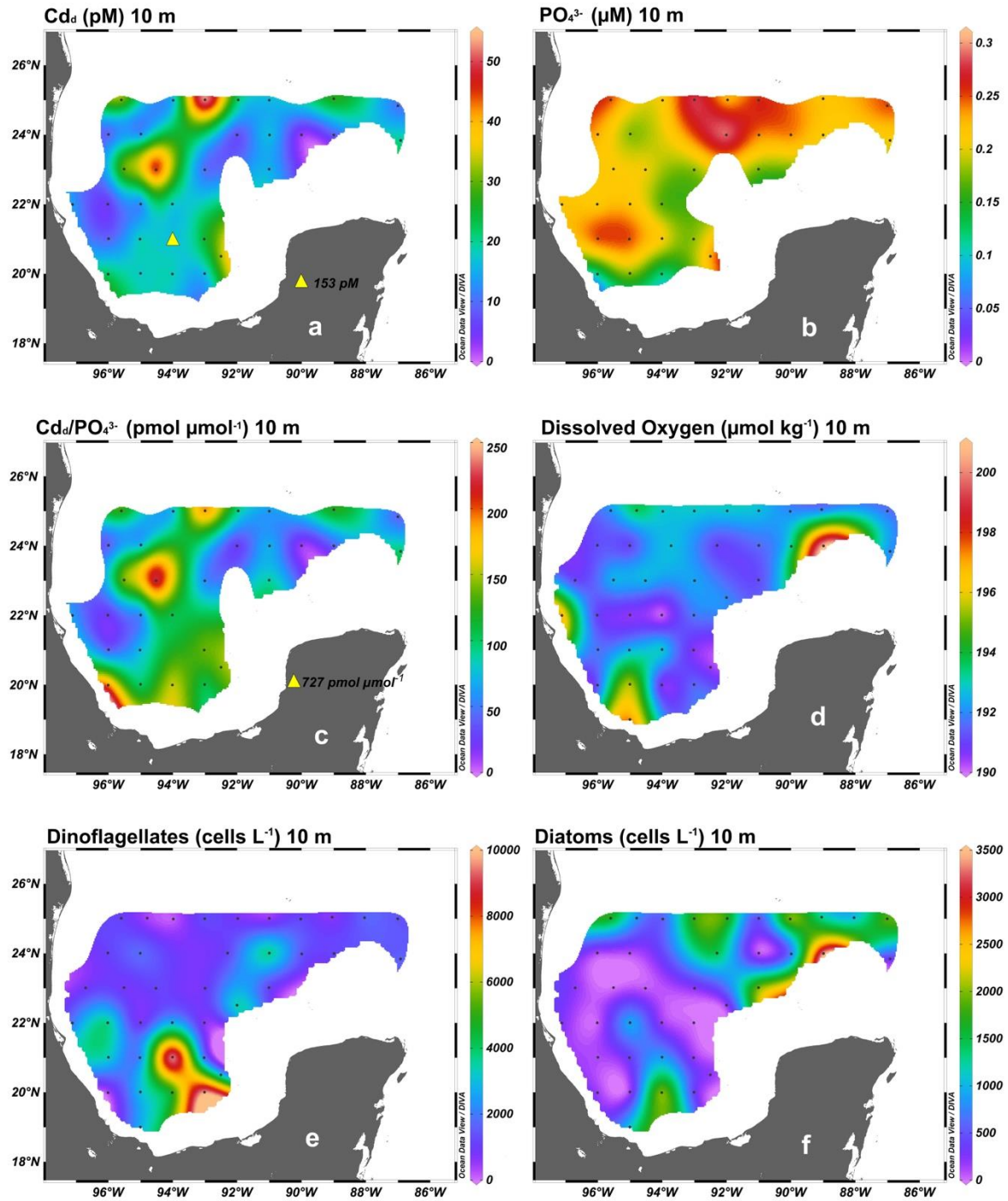


Figure 11. Horizontal distributions of: a) dissolved cadmium (Cd_d) and b) phosphate (PO_4^{3-}) concentrations, c) $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratios, d) dissolved oxygen concentrations, e) dinoflagellate and f) diatom abundances (from Lara-Lara et al., 2012) in the GoM. The yellow triangle indicates the anomalous Cd_d value at Sta. 37 that was not included in our analysis.

To evaluate local changes in the relation between Cd_d and PO_4^{3-} in the GoM, we calculated the deviation of measured Cd from the deep-water Cd_d vs. PO_4^{3-} regression line, or Cd^* , defined as: $\text{Cd}^* = \text{Cd}_d \text{ measured} - (b_{\text{deep}} \times \text{PO}_4^{3-} \text{ measured} - \text{intercept})$, where b is the slope of the linear regression for deep-water (Baars et al.,

2014). A zero Cd^* concentration is obtained if uptake by phytoplankton (or remineralization of organic matter) remove (or introduce) Cd_d and PO_4^{3-} at the same ratio as the deep-water (slope of the regression equation). The intercept of the regression equation sets the deep-water Cd^* to zero. A positive Cd^* concentration implies preferential uptake of PO_4^{3-} over Cd_d , by the phytoplankton, at the surface or preferential remineralization of Cd_d over PO_4^{3-} , by the organic matter, at deeper waters. A negative Cd^* concentration will imply the opposite. As we only have a reduced set of deep-water (>1000 m) Cd_d and PO_4^{3-} data for the GoM (nine samples from ~2200 to 3700 m), the deep-water linear regression used to calculate Cd^* was obtained from the adjacent Western Central Atlantic Ocean Cd_d and PO_4^{3-} concentrations data from the GEOTRACES Intermediate Data Product 2014 (Mawji et al., 2015). Most of the GoM basin, below 1000 m, is filled with NADW (Rivas et al., 2005), which penetrates the Yucatan Basin directly through the Windward Passage (Sturges et al., 2005) and through the Anegada-Jungfern Passage (Morrison and Nowlin, 1982). Therefore, in order to get a good estimation of the deep-water Cd_d and PO_4^{3-} relationship in the GoM, the regression equation for ~1200 to 4000 m of the North Atlantic Oligotrophic Region (stations PE17 – PE29; GEOTRACES GA02 transect) plus two stations of the North Atlantic Riverine Region (PE30 and PE31; GEOTRACES GA02 transect), which we conclude that penetrates the GoM (Fig. 7), was obtained (Cd_d (pM) = $(247 \pm 24) \times PO_4^{3-} - (25 \pm 31)$; $R^2 = 0.49$). The slope of this equation (247 ± 24) was higher than the average Cd_d/PO_4^{3-} ratio (213 ± 6) of the deep-water samples of the GoM. It is worth noting that the equation for deep-water can vary considerably depending on the data chosen (i.e., extent of region or deepest data); therefore, absolute Cd^* values have to be taken cautiously, but relative Cd^* data still worth the analysis. Cd^* vertical distribution for all samples in the GoM (Fig. 12) showed a tendency to negative values in the surface (except at Sta. 37 where the anomalous high Cd concentration increased the Cd^* concentration), which underscores the preferential Cd assimilation by the phytoplankton. Samples with high dinoflagellate abundance had slightly more negative Cd^* concentrations (red triangles) than samples with high diatom abundance (green triangles), which could reflect the higher $Cd:P$ quotas of dinoflagellates compared to diatoms (Ho et al., 2003; Finkel et al., 2007; Waeles et al., 2016). Slightly positive Cd^* concentrations were found in samples with the highest abundance of dinoflagellates (yellow stars), which appears inconsistent. However, Gutiérrez-Mejía et al. (2015) proposed that there is a threshold of dinoflagellate abundance above which Cd_d can increase due to an enhanced microbial decomposition of organic matter. This will be further discussed in the next section. At ~150 m depth there was a tendency to negative Cd^* values, being the most negative those from samples where the lowest dissolved O_2 concentrations at this layer were found ($\leq 120 \mu\text{mol kg}^{-1}$). These were the same samples where low Cd_d/PO_4^{3-} ratios were obtained (Figs. 8 and 9c). At the minima dissolved O_2 concentrations depths (400-600 m) the tendency was to more positive Cd^* values. As

mentioned before, Bourne et al. (2018) found that P concentrations in particles decrease rapidly near the base of the euphotic zone (~150 m) reaching the highest Cd:P ratios, and at deeper waters (in the O₂ minimum zone) the particulate Cd:P ratio is the lowest. The authors suggest that PO₄³⁻ is being preferentially remineralized over Cd_d at waters shallower than ~150 m, while at deeper waters the remaining P is less labile than Cd; therefore, Cd:P ratio in particles decreases. Our results are in accordance with this explanation since at subsurface waters the negative Cd* implies that PO₄³⁻ is being preferentially remineralized over Cd_d while at O₂ minima depths the tendency to positive Cd* could reflect that less PO₄³⁻ than Cd_d is being remineralized. The calculated Cd* for the GEOTRACES stations in front of the Caribbean (Fig. 7a), plotted to compare with the GoM Cd*, showed no negative values at the surface, which could reflect differences in phytoplankton communities between the GoM and the Western Central Atlantic Ocean. However, at deeper waters than in the GoM the GEOTRACES stations showed a similar tendency. That is, a decrease in Cd* at subsurface waters (tendency to negative values down to 400 m) and an increase in Cd* at deeper waters (~800 m).

To examine with more detail the Cd* vertical distribution in the GoM three transects were mapped (two same as Fig. 6 and one in the Bay of Campeche). We chose these transects in order to comprise contrasting sites with low and high phytoplankton abundances (Fig. 11e and f) and different mesoscale structures (Fig. 13). Surface samples presented mainly negative Cd* concentrations, which implies that Cd_d has been preferentially removed by phytoplankton over PO₄³⁻, except at Stations 3 (Fig. 13a) and 37 (Fig. 13c). Station 3 had a low total phytoplankton abundance (<1300 cel L⁻¹; Fig. 11e and f), which suggests that lower Cd:P fractionation by the phytoplankton is occurring; furthermore, Cd_d concentration at this station was high (46 pM; Fig. 11a) possibly due to inputs from the north, as Sta. 18 also has a high Cd concentration (54 pM; Fig. 11a), and both stations are at the edge of an anticyclonic gyre (Fig. 7b). Inputs of Cd can increase the Cd_d/PO₄³⁻ ratio and, therefore, the Cd* concentration. Station 37 (with the highest Cd* concentration), on the other hand, had the highest phytoplankton abundance (mostly dinoflagellates) and we speculate that the phytoplankton abundance threshold was possibly reached, as mentioned earlier and will be further discussed later. The most negative Cd* concentrations were found at ~150 m mainly in the Bay of Campeche Region (Fig. 13c) where the highest phytoplankton abundances (Fig. 11e, f) and the lowest dissolved O₂ concentrations were found (Fig. 9b). Minima Cd* concentrations at this depth were found at Stations 36 – 38, which had some of the lowest dissolved oxygen concentrations (114 – 115 μmol kg⁻¹; Fig. 9d), highest PO₄³⁻ concentrations (0.90 – 1.11 μM; Fig. 9b), and low Cd_d:PO₄³⁻ ratios (Fig. 8 and red symbols in Fig. 12). The highest positive Cd* concentrations were found at the dissolved O₂ minima depths (~400 – 700 m) and can be interpreted as preferential remineralization of Cd_d vs. PO₄³⁻ by the

organic matter or excess Cd_d inputs over PO_4^{3-} . At these depths Cd^* concentration maxima of Stations 11, 8 and 27 (Fig. 13a) are possibly related to Cd_d inputs from the north (Stas. 11 and 8), and from the continental shelf (Sta. 27), as was discussed earlier (Fig. 10). The high Cd^* at Station 30, on the other hand, is maybe related to the phytoplankton abundance at the surface, since this station presented the highest diatom abundance. The highest positive Cd^* concentration in the dissolved O_2 minima zone was found at Station 45 (Fig. 13b) and can be attributed to Cd inputs from the continental shelf and circulation at this layer (Fig. 13d); however, preferential remineralization of Cd_d vs. PO_4^{3-} by the phytoplankton could also play a role since this station had higher phytoplankton abundance at the surface (3880 cel L^{-1}) than Stations 40 and 38 (3090 and 2440 cel L^{-1}), which, even though had lower Cd^* concentrations, they were also positive. At Station 3 the Cd^* concentration maximum occurred at deeper waters, which relates to the position of this station since it is located at the edge of the northern cyclonic gyre (Fig. 13d) where the pycnocline is depressed (Fig. 13b). In the Bay of Campeche Transect (Fig. 13c) Cd^* concentrations at the dissolved O_2 minima zone were mainly negative, which implies that the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratios are low. Some of the highest PO_4^{3-} concentrations were found in this area (1.8 – 2.0 μM) possibly due to the high discharge to the Bay of Campeche of the main Mexican river systems (Coatzacoalcos, Grijalva-Usumacinta) coupled with the semi-permanent cyclonic eddy that recirculates the organic matter in the area (Zavala Sansón et al., 2017).

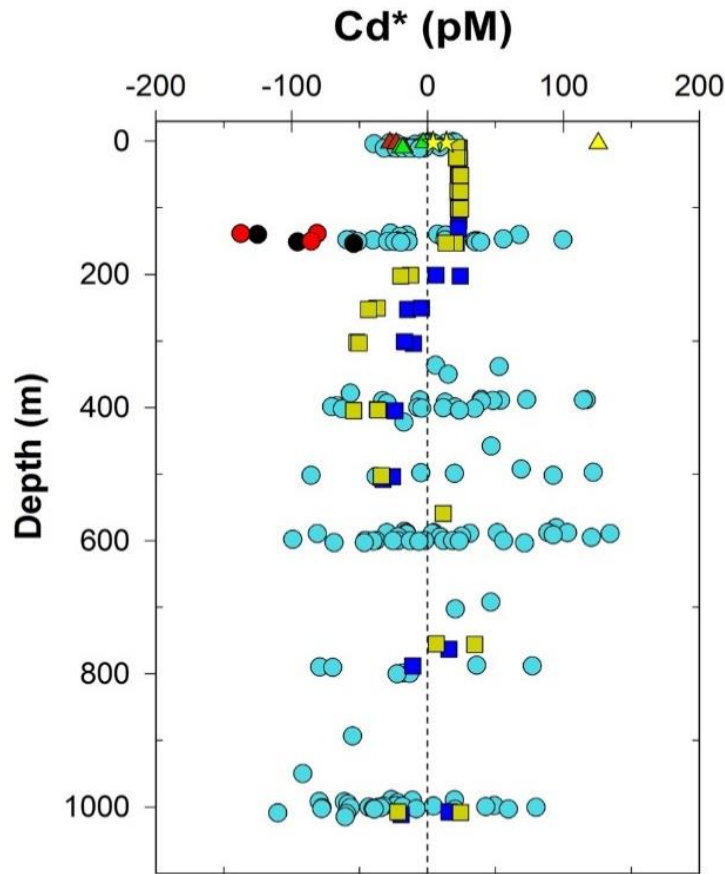


Figure 12. Vertical distribution of Cd* for all samples of the GoM (circles) compared to four Western Central Atlantic Ocean stations (squares) from GEOTRACES GA02 transect (PE28 – PE31; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018) at the Caribbean entrance (Fig. 7a). Red and green triangles indicate samples with high dinoflagellate and diatom abundance, respectively. Yellow stars also indicate samples with high dinoflagellate abundance discussed in the text. Red (Stas. 36 – 38 mapped in Fig. 13d) and black circles indicate ~150 m samples with O₂ concentrations $\leq 120 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (red-crossed symbols in Figs. 11 and 9). The yellow triangle indicates the anomalous Cd_d value at Sta. 37. Mustard and blue squares indicate the GEOTRACES stations from the Riverine Region (PE30 and PE31) and the Oligotrophic Region (PE28 and PE29), respectively. $\text{Cd}^* = \text{Cd}_{\text{d measured}} - (247 \times \text{PO}_4^{3-} \text{measured} - 25)$, where 247 and -25 are the slope and intercept, respectively, of the regression equation.

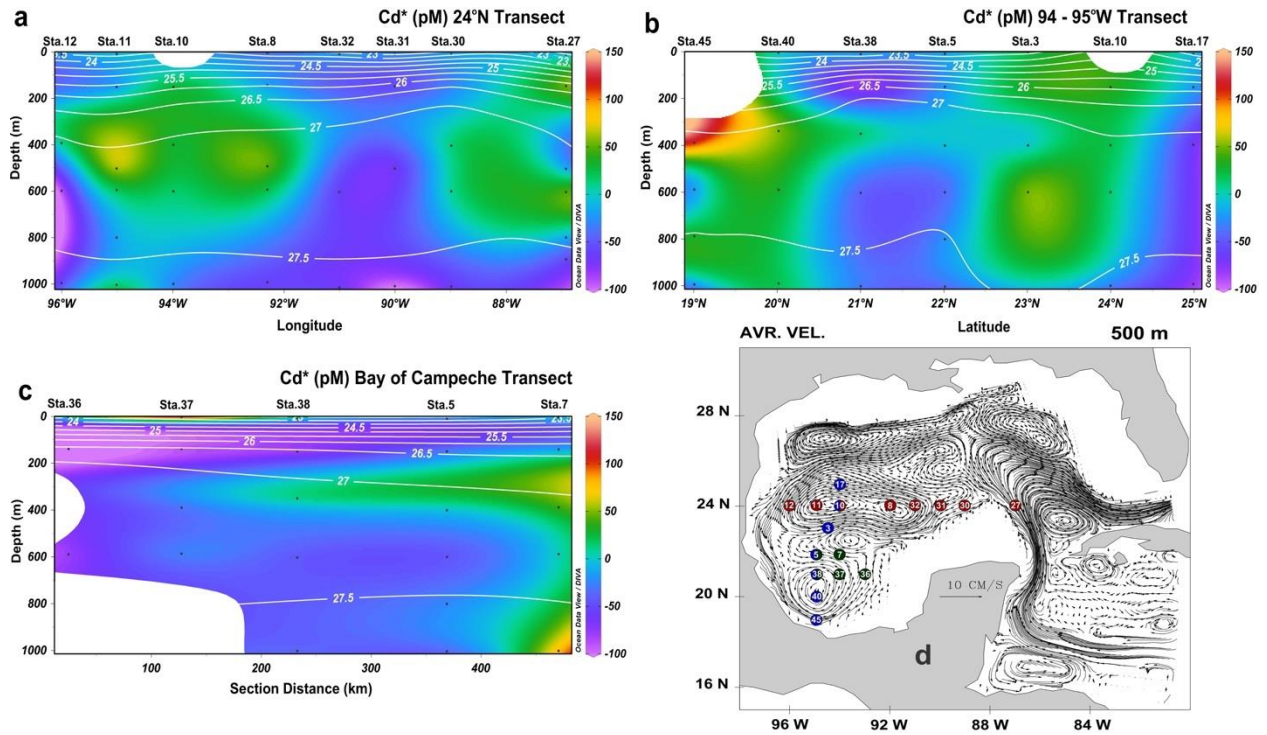


Figure 13. Vertical distributions of Cd^* in the GoM along: a) the parallel 24°N Transect, and b) the meridians 94 – 95°W Transect (same as Fig. 6) and, c) Bay of Campeche Transect, d) trajectories based on five-year mean velocity at 500 m depth in the GoM (from Sturges et al., 2004) with stations numbers and transects indicated (red: 24°N Transect; blue: 94 – 95°W Transect; black: Bay of Campeche Transect).

In order to understand the main relationships among the biological, chemical and physical variables studied, we performed PCA on three different regions of the GoM. We determined regions similar to those proposed by Damien et al. (2018) for Chlorophyll variability but included another region north of the Yucatan Peninsula so that the different phytoplankton communities (dinoflagellate- and diatom-dominated) and the different mesoscale processes of these areas were considered. The three regions were defined as: the Oligotrophic Region [Region I] in the northwestern part of the GoM (17 stations), the Upwelling Region north of the Yucatan Peninsula [Region II] where diatoms were the most abundant (6 stations) and, the Semi-permanent Cyclonic Gyre Region in the Bay of Campeche [Region III] with the highest dinoflagellate abundance (8 stations without Sta. 37; Fig. 14a). To obtain meaningful results from the PCA and to avoid overemphasizing associations, highly correlated variables were excluded from the analysis (one per pair). For the analysis of Region I the variables excluded were dissolved O_2 concentrations (highly correlated with temperature: $R = -0.81$, $P < 0.001$) and Cd_d (highly correlated with Cd_d/PO_4^{3-} ratio: $R = 0.96$, $P < 0.001$). The two principal components combined explained 52% of the variance ($C1 = 28\%$ and $C2 = 24\%$; Fig. 14b) in Region I, where the main association observed in $C1$ was the direct association between Diatom abundance and PO_4^{3-} concentrations (quadrant III in Fig. 14b). Diatoms are a successful

group when nutrients are in excess, mainly PO_4^{3-} , which allow the diatoms to bloom. This association (diatoms vs. PO_4^{3-}) was evident in Fig. 11b and f, where northern stations with high diatom abundances were also the highest in PO_4^{3-} concentrations. These stations have the influence of the northern rivers system (Patrick, 1948; Egge, 1998). While there was a positive association between the abundance of diatoms and PO_4^{3-} concentration, diatoms had a negative association with dinoflagellate abundance. This negative association could indicate the opposed environments (turbulent vs. stratified, respectively) where these groups thrive. In C2 Salinity was positively associated with the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in quadrant II. Since Cd_d was highly correlated with the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio, as mentioned before, this association could reflect the higher solubility of Cd_d when salinity is increased (Johansson, 2014).

The region off coast of the Yucatan Peninsula (Upwelling Region) is characterized by frequent upwelling events (Merino 1997; Jouanno et al., 2018), a process that is exhibited in the results of the PCA for this region (Fig. 14c). In this analysis the Cd_d concentration variable was excluded, since it was highly correlated with the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio ($R = 0.99$, $P < 0.001$). Together the two principal components explained 77% of the variance ($\text{C1} = 50\%$ and $\text{C2} = 27\%$, Fig. 14c), where C1 had an inverse relationship between temperature and dissolved O_2 as well as with salinity and diatom abundance. These results could be interpreted as the effect of upwelling off the coast of the Yucatan, which is characterized by higher salinity and lower temperature. This upwelling process was more evident in Sta. 30, which displays an evident increase in dissolved O_2 (Fig. 11f) due to the diatom bloom. Upwelling events in this area are caused by the intensity and friction of the LC, the topography, the cyclonic eddies interacting with the LC and the forcing of the wind (Merino, 1997; Chang and Oey, 2011; Reyes-Mendoza et al., 2016; Sheinbaum et al., 2016; Jouanno et al., 2018); upwelling events increase nutrient input, which in turn increases phytoplankton abundance (Egge, 1998). Furthermore, diatoms thrive in turbulent, nutrient-rich environments typical of upwelling systems (Moberg, 1928; Patrick, 1948; Merino-Virgilio et al., 2013; Malviya et al., 2016). Diatoms, which were more abundant in the Yucatan Peninsula region, tend to incorporate Cd that could be used for metabolic reactions when other essential metals are in short supply (e.g., Zn, Fe; Lane and Morel, 2000; Lane et al., 2005). Therefore, these organisms take the Cd_d from the surface water and return it to deep waters as they sink rapidly due to their hard structures. Upwelling in this region is caused by long-shore winds blowing over the Peninsula (mainly during spring and summer) and the arrival of water masses from the Caribbean to the continental shelf (Merino, 1997; Pérez et al., 1999; Zavala-Hidalgo et al., 2006). The high diatom abundance can be transported towards the interior of the GoM (Fig. 11e), possibly through the influence of the LC, convergence of a cyclonic eddy, and the presence of triads (cyclonic-anticyclonic-

cyclonic) that can also produce vertical pumping of water and nutrients (Biggs and Muller-Karger, 1994; Vidal et al., 1994).

For the Bay of Campeche (Region III) PCA analysis, there were no highly significant correlations between any of the variables; therefore, all variables were included (Fig. 14d). The two principal components together explained 69% of the variance ($C1 = 44\%$ and $C2 = 25\%$). The first component exhibited many associations among variables. Temperature, Salinity, Cd_d and Cd_d/PO_4^{3-} ratio were all positively associated with one another, and each had an inverse association with Dissolved O_2 . These associations possibly reflect the effect of the upwelling caused by the semi-permanent cyclonic gyre of the Bay of Campeche (Vázquez de la Cerda et al., 2005; Pérez-Brunius et al., 2013). In contrast with the upwelling of the Yucatan Peninsula region, the upwelling of the Bay of Campeche exhibits decreased values of salinity and temperature at the surface, and higher concentrations of dissolved O_2 , which reach a minimum ($\sim 112 \mu\text{mol kg}^{-1}$) at 150 – 300 m (Vázquez de la Cerda et al., 2005). The association of salinity and temperature with Cd_d and Cd_d/PO_4^{3-} ratio may indicate reduced Cd_d concentrations due to the phytoplankton increase; this reduced Cd_d concentration can, in turn, lower the Cd_d/PO_4^{3-} ratio. The C2 showed a strong inverse association between the abundance of diatoms and dinoflagellates with respect to PO_4^{3-} , which likely reflects consumption. This region, in addition to being influenced by the semi-permanent cyclonic gyre, receives contributions from the continental shelf due to the convergence of coastal water, which could be transporting both, Cd_d and PO_4^{3-} as well as organisms, including fish larvae, towards the interior of the bay (Martínez-López and Zavala-Hidalgo, 2009; Flores-Coto, et al., 2018). In this region the dinoflagellates were the most abundant organism we examined and are known to be associated with stratified and warmer waters (Steidinger et al., 2009; Estrada et al., 2016; Kibler et al., 2015).

Three physical processes could explain the high abundance of organisms observed in the Bay of Campeche: 1) The semi-permanent cyclonic gyre—fueled by regional winds—generates an elevation of the thermocline, a reduction in the salinity in the upper 300 m, and an increase in nutrients at its core, which causes the region to be highly productive (Vázquez de la Cerda et al., 2005; Pérez-Brunius et al., 2013). 2) The anticyclonic eddies generated by the LC that travel towards the interior of the GoM, which can prevail and/or merge with other eddies increasing its longevity as they move southwestward, can then interact with the continental slope and the semi-permanent cyclonic gyre of the bay (Schmitz, 2005; Sturges et al., 2005; Pérez-Brunius et al., 2013; Smith et al., 2014; Zavala Sansón et al., 2017). Along the limits of both gyres, convergence and divergence enable an increase in nutrients and oxygen, and in turn lead to higher organism abundances (Vidal et al., 1994; Salas-de-León et al., 2004). Cyclonic eddies have a high Chl-a

concentration at their cores, and it was recently observed that anticyclonic eddies are also characterized by high Chl-a, but in their periphery (Gaube et al., 2014; Dufois et al., 2016). 3) Seasonal convergence of coastal currents off the Tabasco shelf creates a flow of water towards the basin interior, which results in increased surface Chl-a in the Bay of Campeche due to nutrient input from rivers (Martínez-López and Zavala-Hidalgo, 2009).

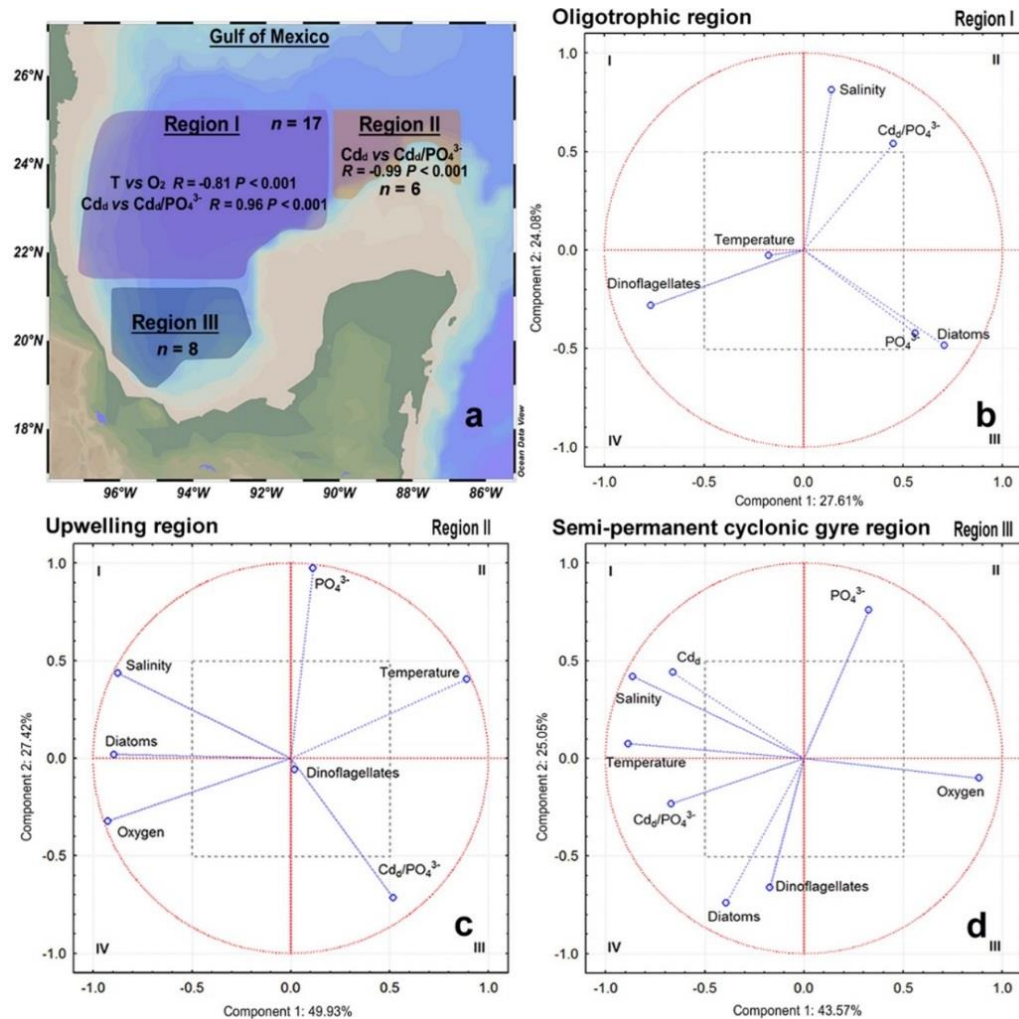


Figure 14. a) Map of GoM showing the regions examined for each principal component analysis (PCA) for the studied variables. Significant correlations and number of stations (n) included in the PCA are indicated. PCA for: b) Oligotrophic region (Region I), c) Upwelling region north of the Yucatan Peninsula (Region II), with a high abundance of diatoms, d) Semi-permanent cyclonic gyre region in Bay of Campeche (Region III), with a high abundance of dinoflagellates. Dashed lines indicate the 0.5 load. Due to highly correlated variables ($P < 0.001$) within Regions I and II (as indicated in the map), O_2 and Cd_d were not included in the Region I analysis, and Cd_d was not included in the Region II analysis. (T=temperature).

Both, the Cd_d concentration and, consequently, the Cd_d/PO_4^{3-} ratio had anomalous values (153 pM and 727 pmol μmol^{-1} , respectively) at Sta. 37 (Fig. 11a and c). A high Cd_d/PO_4^{3-} ratio was also obtained for the NE station of the GoM at 50 m depth (>600 pmol μmol^{-1} ; data from Sta. 1 of Boyle et al., 1984; Fig. 7f) and in the central Caribbean Sea at 3 m depth (>500 pmol μmol^{-1} ; Pinedo-González et al., 2015; Fig. 7f). The high productivity reported for the Caribbean during our sampling period could be due to the input of Cd from the Orinoco and Amazonas Rivers, as already mentioned. Although Sta. 37 surface Cd_d concentration was anomalous compared to the average surface Cd_d concentration of the GoM, we suspect that this anomalous value could be real and not due to sampling error because this region coincides with a high abundance of dinoflagellates (Fig. 11e). Several studies have reported increases in Cd_d concentrations (up to an order of magnitude of average values in one case) during dinoflagellate blooms (Knauer and Martin, 1973; Lares et al., 2008; Gutiérrez-Mejía et al., 2015). Increases in dissolved Cd concentrations have also been observed during cyanobacteria blooms (Krishnan et al., 2007). During a dinoflagellate bloom in the Todos Santos Bay (Baja California, Mexico), Gutiérrez-Mejía et al. (2015) observed a positive relationship between the abundance of dinoflagellates and both Cd_d concentration and the Cd_d/PO_4^{3-} ratio, although only above a threshold of dinoflagellate abundance. More studies are needed to establish if this threshold exist in the GoM.

We propose four different mechanisms by which the high Cd_d concentration was reached: i) Stratified environment. Dinoflagellates are assimilating and concentrating Cd_d , which could be put back into solution by the rapid remineralization of organic matter in surface waters due to the stratified environment in which these organisms thrive (Lares and Marinone, 2009; Gutiérrez-Mejía et al., 2015). ii) Community structure. Within the group of naked dinoflagellates, there are mixotrophic species which have the capacity to photosynthesize, but they are also consuming other organisms such as diatoms. Therefore, they are indirect consumers of Cd and contribute to a short food chain increasing bacteria in the region, which could accelerate the remineralization process (Sherr and Sherr, 2002; Calbet and Landry, 2004; Juhl and Murrell, 2005; Sherr and Sherr, 2007). iii) Mesoscale structures interaction. Anticyclonic eddies induce convergence of water, while cyclonic eddies generate divergence; this allows nutrients to be transported from deeper to upper layers (Salas de León et al., 2004). These mesoscale structures create an environment with ideal characteristics to increase bacteria biomass. This implies that in regions with anticyclonic and cyclonic convergence there is an efficient remineralization of the organic matter that rapidly puts back the constituents into the dissolved phase due to microbial activity (Linacre et al., 2015; Taylor and Landry, 2018). Finally, iv) Coastal waters and mesoscale structures convergence. The cyclonic gyre of the Bay of Campeche interacts with highly productive coastal waters that flows along the west

coast of the GoM. Therefore, these productive coastal waters, which have the influence of the Grijalva-Usumacinta River complex (a source of high PO_4^{3-} concentrations; Alpuche, 2014; Zavala and Fernandez, 2006), are transported into the Bay of Campeche (Vázquez de la Cerda et al., 2005, Zavala-Hidalgo et al., 2006, Martínez-López and Zavala-Hidalgo, 2009).

2.4 Conclusions

The notable spatial variability in the distribution of Cd_d , PO_4^{3-} and $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio within the deep region of the GoM was probably influenced by strong dynamics from the LC, eddies that detach from it, upwelling events, the semi-permanent cyclonic gyre of the Bay of Campeche, Cd_d and PO_4^{3-} inputs via rivers and interactions with the continental slope. Despite this, Cd_d concentrations and the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio exhibit the typical nutrient-like vertical distribution in accordance with that reported for all oceans. The Cd_d and PO_4^{3-} concentrations measured in the GoM were higher than the Western Central Atlantic, whose waters penetrate the GoM through the LC, suggesting that inputs from rivers and interactions with the continental slope play a role in this enrichment. High dissolved O_2 variability at the sub-surface layer (~150 m) was highly inversely correlated with Cd_d and PO_4^{3-} , which implies that remineralization of organic matter is occurring in some regions; however, most remineralization processes take place between 400 m and 600 m depth. In general, waters of the Riverine region of the Western Central Atlantic had a stronger influence on the Cd_d and PO_4^{3-} concentrations in the GoM, mainly at stations influenced by the LC, than waters of the Oligotrophic domain. The $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in the GoM, though highly variable, especially in the upper layers, was very similar to Western Central Atlantic stations (GEOTRACES) in lower layers. The slope of the Cd_d vs. PO_4^{3-} relationship for all samples of the GoM was similar to those calculated for stations within the LC and the Western Central Atlantic waters (Oligotrophic and Riverine Region), but with a larger deviation. Main deviations of the Cd_d vs. PO_4^{3-} relationship can be explained by: 1) preferential remineralization of PO_4^{3-} vs. Cd_d at subsurface waters, and 2) Cd_d inputs from the north, transported by mesoscale processes, and interactions with the continental slope at the minimum O_2 layer. For surface waters of the GoM, we defined three regions by their biological and physical characteristics: Region I) the Oligotrophic Region (in the northwestern GoM), Region II) the Upwelling Region, with high diatom abundance (off of the Yucatan Peninsula), and Region III) the Semi-permanent Cyclonic Gyre Region, with high dinoflagellate abundance (in the Bay of Campeche). The variability of Cd_d , PO_4^{3-} and the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in each of these regions were explained by: Region I) salinity (which was highly related with both, Cd_d and the $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ ratio), and phytoplankton abundance (which was related with PO_4^{3-}); Region II) diatom

abundance (which was highly related with both Cd_d and the Cd_d/PO_4^{3-} ratio), and Region III) upwelling generated by the cyclonic gyre (Cd_d and the Cd_d/PO_4^{3-} ratio) and phytoplankton abundance (which was related with PO_4^{3-}).

Capítulo 3: Fraccionamiento aparente de cadmio y fósforo en la región profunda del Golfo de México

3.1 Introducción

El cadmio (Cd) y el fósforo (PO_4^{3-}) se encuentran fuertemente correlacionados en todos los océanos (Boyle et al., 1976; Bruland et al., 1978), pese a esto, existe un desacople en su relación $\text{Cd}/\text{PO}_4^{3-}$ (Boyle et al., 1981; Collier y Edmond, 1984; de Baar et al., 1994), ya que la relación entre ambos constituyentes (Cd y PO_4^{3-}) no es lineal (Elderfield y Rickaby, 2000; Cullen, 2006; Middag et al., 2018). Este desacople es evidente en la distribución vertical que presenta esta relación en la mayor parte de los océanos (Yeats, 1998; Waeles et al., 2013; Janssen et al., 2014), ya que sus valores disminuyen desde las aguas profundas hacia la superficie (Elderfield y Rickaby, 2000). Diferentes procesos han sido propuestos para explicar el desacople del Cd respecto al PO_4^{3-} en el océano. Se ha sugerido que el fraccionamiento (cambio en la proporción de Cd y PO_4^{3-} en el medio) es generado por asimilación biológica producido por la remoción preferencial de Cd con respecto al PO_4^{3-} durante la captación biológica por parte del fitoplancton durante el proceso de fotosíntesis, en la capa superficial del mar (Collier y Edmond, 1984; de Baar et al., 1994; Elderfield y Rickaby, 2000) y una subsecuente transformación de los elementos dentro de las partículas que remueven el Cd y PO_4^{3-} en diferente proporción de la fase disuelta (Boyle et al., 1981). A mayores profundidades el fraccionamiento se origina desde la fase particulada hacia la fase disuelta durante el proceso de remineralización de la materia orgánica en la columna de agua (Boyle et al., 1981; Collier y Edmond, 1984). Finalmente, el proceso de mineralización en la superficie de los sedimentos también juega un papel importante en el fraccionamiento de estos constituyentes debido a la incorporación de Cd y/o PO_4^{3-} desde los sedimentos a la columna de agua (de Baar et al., 1994).

La remoción preferencial de Cd con respecto al PO_4^{3-} en la superficie del océano implica que la relación Cd/P en las partículas será mayor. Se han planteado diversas hipótesis para explicar el enriquecimiento de Cd en las partículas y la variabilidad de su relación en aguas superficiales (Bourne et al., 2018), tales hipótesis son:

1) *Asimilación pasiva de Cd ocasionada por la abundancia de otros metales esenciales.* La asimilación de Cd en la fase disuelta ocurre por medio de mecanismos como la adsorción y la difusión facilitada por proteínas de la membrana celular. El Cd^{2+} presenta una similitud con metales esenciales como el zinc (Zn^{2+}), hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}), llegando a existir en consecuencia, competencia iónica por los sitios receptores presentes en la membrana celular, de tal manera que cuando hay bajas concentraciones

de estos metales esenciales en el agua de mar, el Cd^{2+} que no es esencial, puede utilizar estos sitios receptores y sus sistemas de transporte (Sunda y Huntsman, 1998; 2000).

2) *Asimilación proporcional a las concentraciones de Cd disueltas*. Este mecanismo sugiere una asimilación preferencial de Cd con respecto a PO_4^{3-} en aguas superficiales. De acuerdo con Elderfield y Rickaby (2000) esto ocurre con un factor de fraccionamiento de 2.5, indicando que en la capa superficial la razón en las partículas (Cd/P) será mayor con respecto a la razón disuelta ($\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$). En regiones ubicadas en altas latitudes, donde tanto la concentración de PO_4^{3-} (Levitus et al., 1993) como la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$, son altas (Figura 15), se esperaría que las partículas también presentaran una mayor razón Cd:P que la fase disuelta.

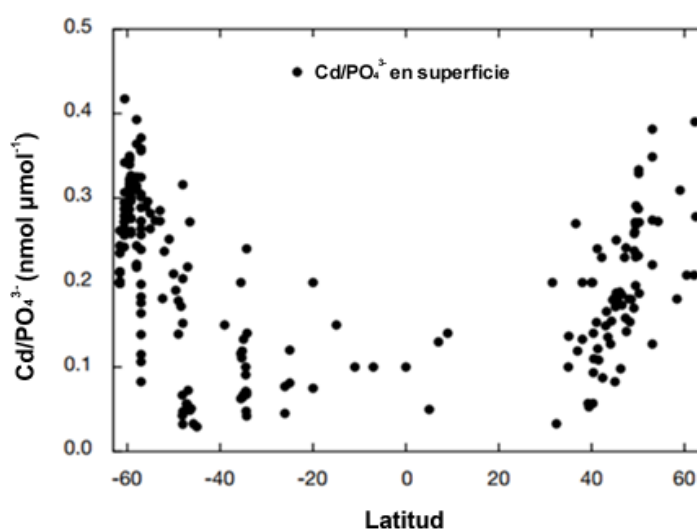


Figura 15. Datos globales de la razón $\text{Cd}/\text{PO}_4^{3-}$ en aguas superficiales (modificado de Elderfield y Rickaby, 2000).

3) *Formación de sulfuros de Cd (CdS)*. En zonas de mínimo de oxígeno, aun cuando se observa una alta correlación entre el Cd y el PO_4^{3-} , el Cd se encuentra en menor concentración que en regiones con suficiente oxígeno disuelto (OD). Esto se atribuye a la precipitación de sales solubles de Cd^{+2} con el ion sulfuro, la cual ocurre en respuesta a la generación de sulfuro en ambientes con mínima concentración de oxígeno ($<100 \mu\text{mol kg}^{-1}$) (Janssen et al., 2014).

4) *Tasa de crecimiento o biodilución*. El crecimiento de la célula afecta la relación superficie-volumen (a mayor tamaño de la célula, la relación superficie-volumen será menor) de manera que dada una acumulación constante de un metal traza, una alta razón de crecimiento producirá una biodilución de dicho metal. Por ejemplo, en ambientes donde el Fe^{+2} es suficiente, el fitoplancton presentará tasas elevadas de crecimiento, la relación superficie-volumen será menor y por lo tanto habrá dilución del metal dentro de la célula, y por el contrario en ambientes donde el Fe^{+2} es limitante la tasa de crecimiento del

fitoplancton es menor, la relación superficie-volumen mayor y por lo tanto el metal se concentrará dentro de la célula. A este mecanismo han sido atribuidas las altas concentraciones de Cd en el fitoplancton presentes en regiones de Altos Nutrientes-Baja Clorofila (HNLC, por sus siglas en inglés) comparadas con las obtenidas en el fitoplancton de regiones con suficiente Fe^{+2} . Es conocido que en estas regiones existe una limitación de hierro (Fe^{+2}) lo que produce bajas tasas de crecimiento en el fitoplancton y, por lo tanto, una baja biodilución (Cullen, 2006).

5) *Asimilación activa*. Mecanismo que implica que el fitoplancton está utilizando directamente el Cd^{2+} en funciones metabólicas, esto ha sido observado principalmente en cultivos de diatomeas, donde la concentración de Zn^{2+} es deficiente (Price y Morel, 1990). Tal es el caso de cultivos de la diatomea marina *Thalassiosira weissflogii*, la cual fue cultivada en un medio con bajas concentraciones de Zn^{+2} similares a las que se presentan en aguas superficiales oceánicas, y mediante la adición de Cd fue estimulado su crecimiento evidenciando su utilización biológica (Price y Morel, 1990). Posteriormente, se demostró que el Cd puede sustituir al Zn en la reacción de la anhidrasa carbónica (CA, por sus siglas en inglés; Lane y Morel, 2000), enzima que juega un papel importante en la captación de carbono inorgánico para el proceso de fotosíntesis, ya que se encarga de catalizar la formación de dióxido de carbono (CO_2) a partir de bicarbonato (HCO_3^-) y viceversa (Badger y Price, 1994). De esta enzima se conocían tres clases (α -CA, β -CA y γ -CA). Sin embargo, recientemente se han descubierto dos nuevas CAs (TWCA1 y CDCA1) en la diatomea marina *T. weissflogii*, las cuales presentan características estructurales y moleculares peculiares y similares entre ellas, pero diferentes a las ya reportadas; éstas fueron clasificadas en dos nuevas clases, la δ -CA y la ζ -CA, respectivamente (Lane et al., 2005; Xu et al., 2008; Alterio et al., 2015). De éstas, la CDCA1 ha sido la más ampliamente estudiada y caracterizada molecularmente (Xu et al., 2008; Viparelli et al., 2010).

Aunque todas las variaciones de la enzima CA requieren Zn^{+2} para activarse, de la enzima CDCA1 utiliza naturalmente Cd^{+2} para poder actuar, lo que corrobora la primera evidencia de la asimilación del Cd (Lane y Morel, 2000; Alterio et al., 2015). Esta enzima se considera cambialística, es decir que tiene la capacidad de integrar en su estructura molecular Zn^{2+} o Cd^{2+} (elementos afines químicamente). La integración de Cd en la CDCA1, dependerá de la alta o baja concentración de Zn^{+2} que exista en el medio (Figura 16; Xu et al., 2008). Además de utilizarse el Cd^{+2} en la CDCA1 cuando la concentración de Zn^{2+} es baja, también se ha observado que esta utilización aumenta cuando se presenta una baja presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) (Lane y Morel, 2000).

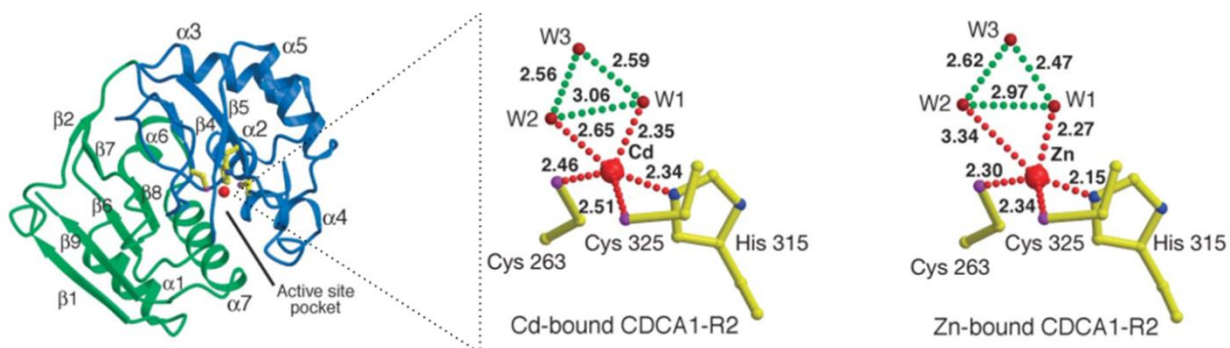


Figura 16. Similitud entre los enlaces de Cd y Zn en la estructura molecular de la Anhidrasa Carbónica (CA) (modificado de Xu et al., 2008).

6) *Composición de especies fitoplanctónicas.* Se ha observado una variabilidad en la relación Cd/PO₄³⁻ dependiendo de los diferentes grupos taxonómicos del fitoplancton. Las diferencias en la relación Cd/P en el fitoplancton principalmente se han observado en cultivos de diferentes organismos del fitoplancton, con concentraciones de nutrientes suficientes, obteniendo como resultado que esta relación puede variar dependiendo de los diferentes grupos taxonómicos (Ho et al., 2003). Una explicación para tal variación puede ser por el requerimiento de las diferentes especies de fitoplancton. Finkel et al. (2007) compararon las razones Cd/P de diferentes especies de fitoplancton de varios estudios, demostrando que, con suficientes nutrientes y luz, las diatomeas presentan razones Cd/P dos y tres veces menores que los dinoflagelados y los cocolitofóridos, respectivamente. Además, se han registrado diferencias de hasta dos órdenes de magnitud en la razón Cd/P en diferentes grupos taxonómicos debido a los cambios en la irradiancia y en la tasa de crecimiento. Por ejemplo, se ha observado que esta razón Cd/P puede incrementar en las diatomeas, disminuir en las cianobacterias y no presentar cambio en los dinoflagelados, debido a un aumento en la tasa de crecimiento (Finkel et al., 2007). Por otro lado, también los requerimientos de PO₄³⁻ pueden variar entre diferentes grupos y por tanto afectar sus razones Cd/P. Algunos estudios han mostrado que las diatomeas tienen un mayor requerimiento de PO₄³⁻ que los dinoflagelados, dado que dicho grupo es considerado competidor por PO₄³⁻ (Egge, 1998).

Para poder explicar la variación del Cd en aguas donde los procesos de asimilación y/o regeneración son importantes (estratos en la columna de agua <1000 m) se ha sugerido utilizar el Cd*. Este se define como la variación de la concentración de Cd_d con respecto a la que teóricamente habría si no ocurrieran procesos asimilación o remineralización que afecten la concentración del Cd, esto es, la concentración de Cd del agua profunda (>1000 m) donde ~90% de la variación en la relación Cd_d-PO₄³⁻ se explica por procesos de advección y mezcla de las masas de agua (Baars et al., 2014; Roshan y Wu, 2015). Matemáticamente el Cd* = Cd_{d medido} - (pendiente Cd_d/PO₄³⁻ del agua profunda x PO₄³⁻_{medido} + intercepto). Los valores del Cd*

presentan tres escenarios en la capa superficial: 1) permanecerán constante en cero, si tanto el proceso de asimilación como el de remineralización mantienen en igual proporción los constituyentes que se tienen originalmente en el agua profunda; 2) Cuando los valores de Cd^* en agua superficial son positivos, si la asimilación preferente es sobre el PO_4^{3-} , y 3) por el contrario valores negativos si existe una asimilación preferencial de Cd por parte del fitoplancton. Este mecanismo ha sido sugerido por Elderfield y Rickaby (2000), quienes mencionan que el proceso de asimilación ocurre con un factor de fraccionamiento de 2.5. Mientras que por debajo de la zona eufótica los valores negativos de Cd^* implican que hay una mayor remineralización de PO_4^{3-} con respecto al Cd, y los valores positivos explicarían la remineralización preferencial de Cd con respecto a PO_4^{3-} . Aunque es reciente este tipo de análisis, el graficar el Cd^* permitiría observar los cambios locales sobre la relación $Cd_d-PO_4^{3-}$.

En la actualidad se han implementado modelos que evalúan de forma indirecta el fraccionamiento de Cd y PO_4^{3-} si es que no se conoce la razón particulada, tanto en la columna de agua como entre regiones a nivel global. El primer modelo de fraccionamiento introducido en los 80's fue explicado tomando en cuenta dos fases (Collier, 1980; Boyle et al., 1981). En la primera fase se considera que los productores primarios (*PP*) llevan a cabo la remoción de los constituyentes del agua superficial (*AS*) en diferente proporción, por lo que el coeficiente de fraccionamiento llamado α está dado por la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{(X/P)_{PP}}{(X/P)_{AS}} \quad (1)$$

Donde *X* es el metal y *P* el fósforo, tanto en la fase particulada (*FP*) como en la fase disuelta (*AS*).

Por lo tanto, α refleja el fraccionamiento derivado de la actividad de los productores primarios. La segunda fase involucra a los organismos consumidores durante el proceso de pastoreo, el cual afecta el flujo de la materia orgánica desde la zona eufótica (Sherr y Sherr, 2002). Este proceso estimula la tasa de crecimiento de las bacterias (Strom et al., 1997), y por consiguiente una parte de este material es reciclado por estas, causando que los constituyentes sean puestos en solución, mientras que otra porción de esta materia orgánica correspondiente a material fecal (*MF*) se exporta hacia mayores profundidades originando fraccionamiento (β) entre el metal (*X*) y el fósforo (*P*). El fraccionamiento β está dado entre la razón en la *MF* y la razón en los *PP*, lo cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{(X/P)_{MF}}{(X/P)_{PP}} \quad (2)$$

Así, el coeficiente β representa el fraccionamiento originado por el secuestro de X y P en la proporción dentro de la materia fecal. La determinación de los coeficientes α y β se ha observado que varía dependiendo del tipo de partículas y de los procesos físicos que modifican la razón en dichas partículas. El modelo de fraccionamiento empleado por Boyle et al. (1981) menciona que, en un ambiente cerrado, donde no hay consumo biológico, en el agua surgida (con concentraciones iniciales del metal y fósforo) el cambio en X con respecto a P va a ser igual al producto entre los coeficientes de fraccionamiento α y β tomando en cuenta la razón existente, tal como se expresa en la Ecuación (3).

$$\frac{dX}{dP} = \alpha\beta \left(\frac{X}{P} \right) \quad (3)$$

Si $\alpha\beta$ es igual a 1 entonces existe una covarianza entre el P y el X . Si $\alpha\beta$ es menor a 1, la remoción de P será mayor que la de X . Si $\alpha\beta$ es mayor a 1 implica que existe una asimilación preferencial de X sobre el P .

Uno de los modelos de fraccionamiento más reciente es el implementado por Elderfield y Rickaby (2000), basándose en la cinética del fraccionamiento isotópico de Rayleigh, en el cual se utilizan datos globales del océano (de Baar et al., 1994; Löscher et al., 1997). A partir de propiedades geoquímicas del océano y grupos de datos de diferentes regiones, el modelo de Elderfield y Rickaby (2000) predice una constante de fraccionamiento de Cd respecto a P ($\alpha_{Cd/P}$). Dicho fraccionamiento ocurre activamente durante la asimilación de los constituyentes por el fitoplancton y pasivamente durante la formación de las partículas. Este se define por la siguiente ecuación:

$$\alpha_{Cd/P} = [Cd/P]_{MOP} / [Cd/P]_{AS} \quad (4)$$

Donde, $\alpha_{Cd/P}$ es el coeficiente de fraccionamiento, $[Cd/P]_{MOP}$ es la razón Cd/P en la materia orgánica particulada y $[Cd/P]_{AS}$ la razón disuelta en el agua de mar (AS). En el modelo de Elderfield y Rickaby (2000) se combinó la ecuación 4 con la ecuación de fraccionamiento isotópico de Rayleigh para un sistema cerrado, con valores iniciales de la razón Cd_d/PO_4^{3-} y la concentración de PO_4^{3-} del océano profundo de $0.36 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ y $3.3 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente. En este sistema cerrado, se considera que las partículas utilizan preferentemente el Cd_d , lo que incrementa su razón (Cd/P) mientras que la razón disuelta (Cd/PO_4^{3-}) disminuye. Las partículas al utilizar progresivamente el PO_4^{3-} , permiten que tanto la razón particulada (Cd/P) como la disuelta (Cd_d/PO_4^{3-}) disminuyan tendiendo a cero, cuando esto ocurre la relación de la partícula (Cd/P) será igual a la relación que existe en la fase disuelta (Cd/PO_4^{3-}). Así, la ecuación representa la razón Cd/PO_4^{3-} en el agua de mar, y la tendencia de la razón Cd/PO_4^{3-} de aguas profundas, como se expresa a continuación:

$$[Cd/P]_{AS} = [Cd/P]_{AP} \times \frac{1}{\alpha_{Cd/P}} \frac{1-f^{\alpha_{Cd/P}}}{1-f} ; f = \frac{[P]_{AS}}{[P]_{AP}} \quad (5)$$

Donde, f representa la razón de la concentración de PO_4^{3-} en agua superficial (AS) dividida entre la concentración de PO_4^{3-} en aguas profundas (AP). La disminución del valor de f sugiere un aumento en la utilización de los nutrientes y su remoción de la superficie del océano. La constante de fraccionamiento ($\alpha_{Cd/P}$) considera que el fitoplancton remueve preferentemente de la fase disuelta el Cd relativo al PO_4^{3-} , por lo que sus valores implican que: cuando $\alpha_{Cd/P} > 1$, se reflejaría el consumo preferencial de Cd; si el $\alpha_{Cd/P} < 1$ un consumo preferencial de PO_4^{3-} ; y un valor de $\alpha_{Cd/P} = 1$, implicaría que no existe fraccionamiento de Cd y/o PO_4^{3-} .

Otra forma de calcular el fraccionamiento aparente fue propuesta por Abe (2005), basándose en la mezcla de los procesos de asimilación-regeneración, lo cual genera un coeficiente de fraccionamiento (K) que corresponde a la razón Cd/P en el fitoplancton con respecto a la razón Cd/ PO_4^{3-} disuelta. Debido a la diferencia en el coeficiente K de Cd con respecto a PO_4^{3-} su razón (Cd_d/PO_4^{3-}) refleja dos tipos de curvas, una curva cóncava donde hay asimilación preferente de Cd con respecto a PO_4^{3-} , y una curva convexa, la cual representa la asimilación preferente de PO_4^{3-} con respecto a Cd en aguas por encima de la termoclina (<200 m). A diferencia del modelo propuesto por Elderfield y Rickaby (2000) que se enfoca en un campo más global, la metodología propuesta por Abe (2005) se enfoca en regiones puntuales.

Diferentes valores del coeficiente K propuesto por Abe (2005), han sido comparados entre especies, en cultivos principalmente de diatomeas (*Chaetoceros sp.* y *Phaeodactylum tricornutum*) y dinoflagelados (*Prorocentrum sp.*), evidenciando que el fraccionamiento calculado varía dependiendo del grupo de organismos cultivados. Esto implica que, en un ambiente natural, la variación temporal de K es debida a la sucesión de organismos en el tiempo (Abe y Matsunaga, 1988). Además, a partir del cambio en las concentraciones de Cd y PO_4^{3-} en el medio, puede ser obtenida la proporción de Cd y PO_4^{3-} que el fitoplancton está removiendo de la fase disuelta (Abe y Matsunaga, 1988).

Para poder obtener este fraccionamiento y suponiendo que los procesos de asimilación-regeneración siguen una reacción de primer orden y que los cambios de Cd_d y PO_4^{3-} corresponderían a la razón Cd/P en el fitoplancton, se realizó el ajuste mediante la siguiente ecuación:

$$d(Cd)/d(PO_4) = K(Cd)/(PO_4) \quad (6)$$

Por lo tanto, el coeficiente de fraccionamiento siendo una mezcla de procesos, se evalúa mediante el logaritmo natural de Cd_d y PO_4^{3-} integrando los valores de ambos constituyentes en la columna de agua:

$$\ln(Cd) = K\ln(PO_4) + constante \quad (7)$$

Donde K , es la constante de fraccionamiento aparente equivalente al $\alpha_{Cd/P}$ del fraccionamiento de Elderfield y Rickaby (2000). Para la obtención del coeficiente K al igual que α también se sugiere una remoción preferencial de Cd con respecto a PO_4^{3-} .

En el Golfo de México (GM) se han observado diferentes comunidades de organismos fitoplanctónicos, principalmente dinoflagelados y diatomeas, distribuidas en regiones particulares tal como la Bahía de Campeche y frente a la Península de Yucatán, estas cuentan con condiciones que favorecen el incremento en abundancia de estos organismos, es primordial evaluar el fraccionamiento de Cd y PO_4^{3-} ocasionado por dinoflagelados y diatomeas, ya que se ha visto que el fitoplancton representa un papel muy importante en dicho fraccionamiento de esta forma se podrían comprender mejor los ciclos biogeoquímicos de ambos constituyentes en el GM.

3.2 Hipótesis

- **H1:** Dado que el fraccionamiento se debe a la actividad biológica en la superficie, las subregiones en el Golfo de México (Bahía de Campeche y Península de Yucatán) con mayor abundancia de fitoplancton presentarán mayor fraccionamiento de Cd y PO_4^{3-} .
- **H2:** Los diversos grupos taxonómicos de fitoplancton fraccionan en diferente proporción el Cd y el PO_4^{3-} en la región profunda del Golfo de México

3.3 Objetivos

- Evaluar el fraccionamiento aparente de Cd_d y PO_4^{3-} en la región profunda del Golfo de México.
- Evaluar si los diversos grupos de fitoplancton presentes en la región profunda del Golfo de México presentan un fraccionamiento aparente diferente entre ellos.

3.4 Metodología

Para evaluar el coeficiente de fraccionamiento aparente en el GM, se utilizaron datos de las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} de la campaña oceanográfica XIXIMI-2 (julio 2011). Se tomaron en cuenta muestras de agua colectadas de superficie (10 m), sub-superficie (150 m), mínimo de oxígeno (300 – 700 m), 800 – 1000 m y >1000 m. Se implementó el modelo de fraccionamiento propuesto por Elderfield y Rickaby (2000), y se comparó con datos de las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} , como la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ de esta campaña a través de gráficas de predicciones del coeficiente de fraccionamiento (α).

Para evaluar si el fraccionamiento en el GM presenta un patrón similar a valores reportados para áreas adyacentes, se compararon muestras de la región profunda del GM con valores de la base de datos de GEOTRACES para el Atlántico central pertenecientes al transecto GA02 (Estaciones PE29 – PE31; Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018). Para dicho transecto se tomaron solamente aquellas estaciones que presentaron mayor influencia en el GM (estaciones PE28 – PE31 del Transecto GA02; véase Capítulo 2), las cuales están situadas en las regiones clasificadas por Puigcorbé et al. (2017) como: 1) Influenciada por Ríos (PE30 y PE31) y 2) Oligotrófica (PE28 y PE29). Las muestras de ambos estudios (Golfo de México y Atlántico central occidental) fueron comparadas con las predicciones del modelo de fraccionamiento de Elderfield y Rickaby (2000). Para el ajuste de los predictores de este modelo se utilizó la Ecuación 5, con los valores propuestos por Elderfield y Rickaby (2000) para valores máximos del océano profundo ($\text{PO}_4^{3-} = 3.3 \mu\text{M}$ y la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-} = 0.36 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$; Pacífico norte). El rango de los predictores o coeficientes $\alpha_{\text{Cd}/\text{P}}$ que se utilizaron fue entre 0.2 – 9. Para esta ecuación fueron utilizados los valores de la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ con respecto a la concentración de PO_4^{3-} desde 10 hasta 1000 m de profundidad.

Además, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Cd}_{AS} = \text{Cd}_T / \left\{ \alpha_{\text{Cd}/\text{P}} \left(\frac{\text{P}_T}{\text{P}_{AS}} - 1 \right) + 1 \right\} \quad (8)$$

La cual se deriva de la ecuación 5, donde se toman en cuenta los valores del cadmio total ($Cd_T = 1.2 \text{ nmol kg}^{-1}$) y fosfato total ($P_T = 3.3 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) establecidos por Elderfield y Rickaby (2000) para el océano global, de esta manera se obtienen los predictores o coeficientes $\alpha_{Cd/P}$ en un rango de entre 2 y 5. Esta ecuación fue utilizada para poder comparar el fraccionamiento de los constituyentes en el GM y la región adyacente desde 10 m hasta una profundidad máxima de 3700 m.

Finalmente, se calculó el fraccionamiento aparente por el método propuesto por Abe (2005), mediante la ecuación 6, que implica el cambio de la concentración de Cd_d con respecto a la concentración de PO_4^{3-} (este método considera una mezcla entre la asimilación y la regeneración), posteriormente al derivar esta ecuación se obtiene la ecuación 7 que toma en cuenta los logaritmos naturales de las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} . El objetivo de realizar este análisis es compararlo con los resultados del modelo de fraccionamiento de Elderfield y Rickaby (2000).

El Cd^* fue calculado mediante la ecuación:

$$Cd^* = Cd_{d \text{ medido}} - (\text{pendiente}_{\text{agua profunda}} \times PO_4^{3-} \text{ medido} + \text{intercepto}) \dots\dots\dots (9)$$

Como las muestras de agua profunda en el GM (>1000 m) fueron pocas, para la pendiente de la regresión de agua profunda usada para calcular el Cd^* , se utilizaron los valores de las estaciones de GEOTRACES Transecto GA02 (Intermedia Data Product; Mawji et al., 2015) de la región Oligotrófica (GA02-PE17 – PE29) y dos de las estaciones de la región bajo la influencia de ríos (GA02-PE30 y PE31) en profundidades desde 1200 hasta los 4000 m. Debido a que por debajo de los 1000 m se encuentra el Agua Profunda del Noratlántico (NADW) (Rivas et al., 2005), la cual penetra al Canal de Yucatán desde el Windward Passage y el Anegada Jungfern Passage (Morrison y Nowlin, 1982; Sturges et al., 2005), se esperaba que estas estaciones en el Atlántico central occidental presentaran influencia en el agua profunda del GM. Por lo tanto, se obtuvo que el $Cd^* = Cd_{d \text{ medido}} - (247 \times PO_4^{3-} \text{ medido} - 25)$, donde 247 y -25 son los valores de la pendiente de agua profunda y el intercepto de esta regresión, respectivamente.

3.5 Resultados y discusión

3.5.1 Concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} comparadas con el Modelo de Fraccionamiento en el Golfo de México y el Atlántico central occidental

Con el objetivo de evaluar el fraccionamiento de Cd_d y PO_4^{3-} en el Golfo de México (GM), los valores de la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ y la concentración de PO_4^{3-} en esta región, fueron comparados con el Modelo de Fraccionamiento propuesto por Elderfield y Rickaby (2000). Inicialmente, y debido a que el GM recibe la influencia del Atlántico a través del Mar Caribe y el Canal de Yucatán, para esta comparación se tomaron en cuenta las estaciones de la entrada al GM (E23 – E25 y E27) y las estaciones PE28 – PE31 del transecto GA02 del grupo GEOTRACES (Mawji et al., 2015; Middag et al., 2018) localizadas en el Atlántico central occidental. Como se mencionó en el Capítulo 2, estas estaciones se eligieron ya que son las que presentan características fisicoquímicas similares a las estaciones de la entrada al GM. Dos de las estaciones se encuentran en la región Oligotrófica (PE28 y PE29) y dos en la región Influenciada por ríos (PE30 y PE31), según la clasificación de Puigcorbé et al. (2017). Además, para tratar de explicar la concentración de Cd se comparó la concentración reportada en la estación Y1 (muestreadas durante la camp a XIXIMI-4, 2015) esta se encuentra próxima a las estaciones de la entrada al GM (Figura 17).

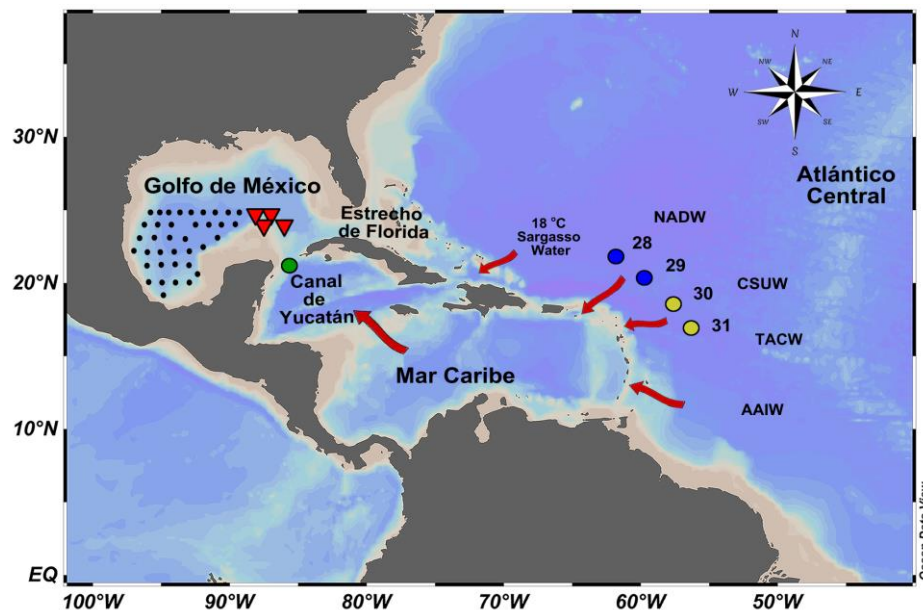


Figura 17. Ubicación de las estaciones muestreadas en la campaña XIXIMI-2 al GM (▼ estaciones de la entrada al GM 23 – 25 y 27) y de las estaciones del transecto GA02 de GEOTRACES del Atlántico central occidental (Mawji et al., 2015) clasificadas por Puigcorbé et al. (2017) como estaciones Oligot rficas (PE28 y PE29; 20 – 35 N; ●) e Influenciadas por Ríos (PE30 y PE31; 10 – 20 N; ●). También se indica la estación Y1 (●; Canal de Yucatán) muestreada durante la camp a XIXIMI-4 (utilizada para comparación; ver texto). Las flechas rojas representan la dirección de entrada de las masas de agua del oce no Atlántico hacia el GM.

Los valores del coeficiente de fraccionamiento (α) superficiales (~ 10 m) presentaron valores más altos variables (3.5 a 9.5) que los más profundos, tanto en las estaciones de la entrada del GM como en las del Atlántico central occidental. En contraste, los valores del coeficiente de fraccionamiento a partir de ~ 300 m ($\text{PO}_4^{3-} \sim 0.7$ nM) se mantuvieron en valores entre 2 y 3. Los altos valores del coeficiente de fraccionamiento en superficie, sugieren que el fitoplancton está asimilando preferentemente Cd con respecto a PO_4^{3-} , tal como ha sido documentado anteriormente (Elderfield y Rickaby, 2000; Baars et al., 2014). Una alta variabilidad en el coeficiente de fraccionamiento aparente en superficie, también ha sido reportada para regiones con eventos de surgencia o aquellas zonas con aporte de ríos (Saager y de Baar, 1993; Rutgers v. d. Loeff et al., 1997; Waeles et al., 2013). En la capa sub-superficial (~ 150 m) la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ de las estaciones E25 y E27 localizadas en la entrada al GM (zona influenciada principalmente por la CL), presentaron un coeficiente de fraccionamiento cercano a 1 (Figura 18). El valor bajo de la E25 se atribuye a una concentración de PO_4^{3-} relativamente baja ($0.15 \mu\text{M}$) comparada con el promedio del GM a esta profundidad ($0.56 \mu\text{M}$). Sin embargo, en el caso de la E27 el bajo valor se atribuye a una concentración de Cd_d relativamente alta (0.122 nM) comparada con el promedio del GM (0.091 nM) a esta profundidad. Esta alta concentración de Cd coincide con la alta concentración de este elemento en la estación Y1 (0.149 nM) localizada un poco más al sur de la E27 (Figura 17) lo que subraya la influencia de la Corriente de Lazo que transporta las masas de agua del Mar Caribe hacia el GM por el Canal de Yucatán. Estas altas concentraciones de Cd pueden atribuirse a la interacción de las masas de agua con la plataforma continental de la Península de Yucatán (Sheinbaum et al., 2016) debido al tipo de ambiente kárstico de la península (Pacheco-Ávila et al., 2012). Por debajo de los 150 m, el proceso principal que gobierna el fraccionamiento de Cd y PO_4^{3-} es la remineralización de la materia orgánica, que pone en solución nuevamente los constituyentes. Los coeficientes de fraccionamiento mayores a 1 que se presentaron a estas profundidades indican que la remineralización de la materia orgánica está poniendo en solución preferentemente el Cd.

Para las estaciones de las regiones Oligotrófica e Influenciada por Ríos (Mawji et al., 2015; Puigcorbé et al., 2017; Middag et al., 2018) los valores del coeficiente de fraccionamiento se mantuvieron entre las líneas de predicción de 2.5 y 5 (Figura 18) cuando estas presentaron concentraciones de PO_4^{3-} entre $0.07 - 1.11 \mu\text{M}$ y valores de la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ entre $0.03 - 0.23 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ (equivalentes a profundidades entre 200 – 500 m). A mayores concentraciones de PO_4^{3-} ($1.61 - 1.99 \mu\text{M}$) y de la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ (0.18 y $0.25 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$) que corresponden a 600 y 1000 m de profundidad, los valores se ajustaron a un coeficiente de fraccionamiento (α) entre 2.5 y 3. Estos valores fueron similares a los que se observaron en las estaciones de la entrada al GM a la misma profundidad ($1.53 - 1.87 \mu\text{M}$ y $0.20 - 0.27 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$)

(Figura 18). Se sugiere que esta similitud en el coeficiente de fraccionamiento entre las estaciones de la entrada al GM y las estaciones del Atlántico central occidental se deba posiblemente a que presentan características fisicoquímicas similares debido a la circulación de las masas de agua provenientes del Océano Atlántico que ingresan al Golfo de México por el Canal de Yucatán. El valor máximo de la razón Cd_d/PO_4^{3-} se detectó ~600 m ($0.24 \pm 0.03 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$), la cual disminuyó a los 1000 m ($0.22 \pm 0.03 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$), así como a mayores profundidades a 1000 m ($0.22 \pm 0.02 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$). Esto posiblemente se deba a que la concentración de los constituyentes (Cd_d y PO_4^{3-}) varía dependiendo de las masas de agua (Baars et al., 2014; Middag et al., 2018). A profundidades >1000 en el GM, de acuerdo con Rivas et al. (2005), se esperaba encontrar señal del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW) que se introduce al GM por el canal de Yucatán a una profundidad de ~2000 m, esta masa de agua principalmente es Agua del Labrador (LSW) (Carvalho y Kerr, 2017; Middag et al., 2018) con concentraciones de Cd_d de 0.21 – 0.3 nM y de PO_4^{3-} de 1.1 – 1.6 μM (Figura 18; Hendry et al., 2008; Middag et al., 2018). La concentración de Cd_d y PO_4^{3-} en muestras de profundidades >1000 m del GM ($0.33 \pm 0.02 \text{ nM}$ y $1.50 \pm 0.06 \mu\text{M}$, respectivamente), fueron mayores con respecto a muestras seleccionadas en un rango de profundidad de 1200 – 2500 m del Atlántico central occidental (PE28 – PE31; Mawji et al., 2015) ($0.28 \pm 0.02 \text{ nM}$ y $1.28 \pm 0.07 \mu\text{M}$, respectivamente). Aunque en ambas regiones se presentó un factor de fraccionamiento ~2.5 (Figura 18), la mayor concentración de Cd en el agua profunda del GM con respecto a las estaciones del Atlántico central occidental, se deba posiblemente a que durante la circulación de las masas de agua del Mar Caribe hacia el Canal de Yucatán, se esté acumulando Cd y por lo tanto, se aumenta la concentración de Cd en la cuenca profunda del GM (>2000 m). Este incremento en la concentración de Cd, también posiblemente se deba a la interacción de esta masa de agua con el talud continental y los procesos de mesoescala que ocurren a esta profundidad (Pérez-Brunius et al., 2018).

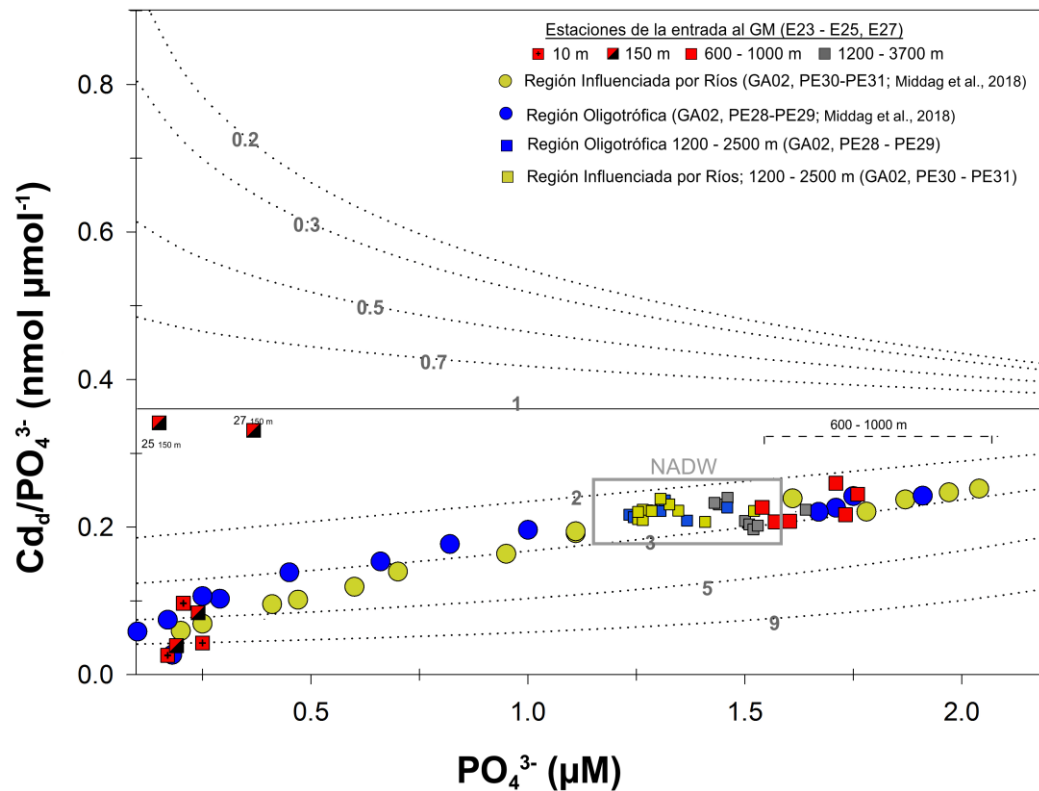


Figura 18. Comparación del modelo de predicción del fraccionamiento de Cd_d con respecto a PO_4^{3-} propuesto por Elderfield y Rickaby (2000) con las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} de las estaciones de la entrada al Golfo de México (E23 – E25 y E27; de 10 m (■), 150 m (■), 600 – 1000 m; (■)), y de las estaciones provenientes del transecto GA02 (GEOTRACES del Atlántico central occidental; Mawji et al., 2015) localizadas en la entrada hacia el Mar Caribe y que fueron clasificadas por Puigcorbé et al. (2017) como estaciones Oligot rficas (PE28 y PE29; 20 – 35 N; ●) e Influenciadas por Ríos (PE30 y PE31; 10 – 20 N; ●). Se incluyeron estaciones de agua profunda >1000 m: región profunda del GM (1200 – 3700 m; ■) y estaciones del Atlántico central occidental región Influenciada por ríos (■) y región oligot rfica (■) (1200 – 2500 m). Este modelo está basado en la Ecuación 5 (ver texto), y utiliza el valor más alto de la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ reportada para el agua profunda ($0.36 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$) para la predición de α , donde f es el incremento de la utilización y remoción de los nutrientes en la superficie del agua, y es calculada suponiendo una concentración de PO_4^{3-} del agua profunda de $3.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Las líneas punteadas representan los coeficientes de fraccionamiento calculados por Elderfield y Rickaby (2000).

3.5.2 Concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} comparadas con el Modelo de Fraccionamiento de acuerdo a la abundancia de fitoplancton en el Golfo de México

El Golfo de México es considerado una cuenca oligotrófica (Signoret et al., 1998; Müller-Karger et al., 1991), donde se observan principalmente bacterias y organismos mixotróficos, es decir organismos parcialmente autótrofos y heterótrofos (Gasol et al., 1997; Sherr y Sherr, 2002). En este estudio se observó una alta abundancia de dos grupos de fitoplancton (dinoflagelados y diatomeas). Debido a que el fraccionamiento de Cd con respecto al PO_4^{3-} está regido por procesos biológicos, se esperaría que en el GM la abundancia del fitoplancton (dinoflagelados, diatomeas y otros) pueda explicar la variabilidad en el coeficiente de fraccionamiento que se observó dentro de esta cuenca. Con el objetivo de respaldar esta hipótesis, se graficaron los valores de la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ y PO_4^{3-} de todas las estaciones del GM (10 – 1000 m) para compararlos con el modelo de fraccionamiento propuesto por Elderfield y Rickaby (2000). Las estaciones fueron clasificadas dependiendo de su abundancia de fitoplancton total, esto es aquellas cuya abundancia fue mayor o menor al promedio (utilizando el logaritmo natural de la abundancia). El coeficiente de fraccionamiento en ambos grupos de estaciones fue mayor a 1 (excepto la E33 en 150 m; Figura 19) lo que indica un consumo preferencial de Cd con respecto al PO_4^{3-} en superficie (Elderfield y Rickaby, 2000). A pesar de la variabilidad que presenta la relación $\text{Cd}_d\text{-PO}_4^{3-}$ se observa una tendencia general donde las estaciones con mayor abundancia de fitoplancton se encuentren entre las líneas de predicción del coeficiente de fraccionamiento mayor en la superficie y mayor a profundidades mayores a 400 m. En general, en la capa sub-superficial (~150 m) los valores del coeficiente de fraccionamiento se encontraron entre 2 y 9. Sin embargo, algunas estaciones presentaron un coeficiente de fraccionamiento cercano a uno (E33 y E27) debido posiblemente a un aporte extra de Cd proveniente de la plataforma continental (Pacheco-Ávila et al., 2012) tal como se mencionó anteriormente (Capítulo 2). Los mayores coeficientes de fraccionamiento, por otra parte, se encontraron en las estaciones con mayor abundancia de fitoplancton en las cuales también se observó un aumento significativo de fosfato entre la capa superficial y la sub-superficial. Bourne et al. (2018) encontraron que las partículas orgánicas remineralizan preferentemente el fosfato en las capas sub-superficiales (~150 m). Por otra parte, en estas estaciones también se detectaron valores mínimos de oxígeno disuelto lo que podría indicar procesos de remineralización temprana en la columna de agua como se mencionó en el Capítulo 2 donde se encontró una correlación negativa significativa entre el oxígeno disuelto y el PO_4^{3-} ($R = -0.58$, $P < 0.001$) en esta capa sub-superficial.

Los valores de $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ con respecto a PO_4^{3-} a profundidades entre 400 – 1000 m, se situaron sobre coeficientes de fraccionamiento entre 1.5 y 4.5. Roshan y Wu (2015), reportan que ~50% del Cd_d es

producto de la remineralización de la materia orgánica. Esta remineralización favorece que en el agua profunda se incremente la razón Cd_d/PO_4^{3-} con respecto a aguas superficiales tal como ha sido propuesto por Bourne et al. (2018), en el cual se observaron concentraciones intracelulares menores de Cd con respecto al P en organismos fitoplanctónicos localizados en la zona eufótica, y el máximo de la proporción Cd:P fue reportado en la base de esta capa, esta tendencia es consistente a la diferencia en la remineralización de estos constituyentes, por lo que podría ser un factor que contribuya a la baja razón Cd/PO_4^{3-} en la fase disuelta en superficie. En el estudio realizado por Bourne et al. (2018) en el nivel de profundidad donde ocurre el máximo de la proporción Cd:P (~100 m), el O_2 disuelto rápidamente empieza a disminuir, y se observa una menor proporción de P con respecto al Cd, lo que indica que el P se pone en solución más rápido que el Cd, con una pérdida de P del 7%, esto posiblemente debido a que el P es más lábil que el Cd, por lo que es remineralizado más rápido en profundidades más someras. Este es un proceso inverso a la tendencia que se presenta en la fase disuelta y que coincide con lo observado en el presente estudio (Figura 19).

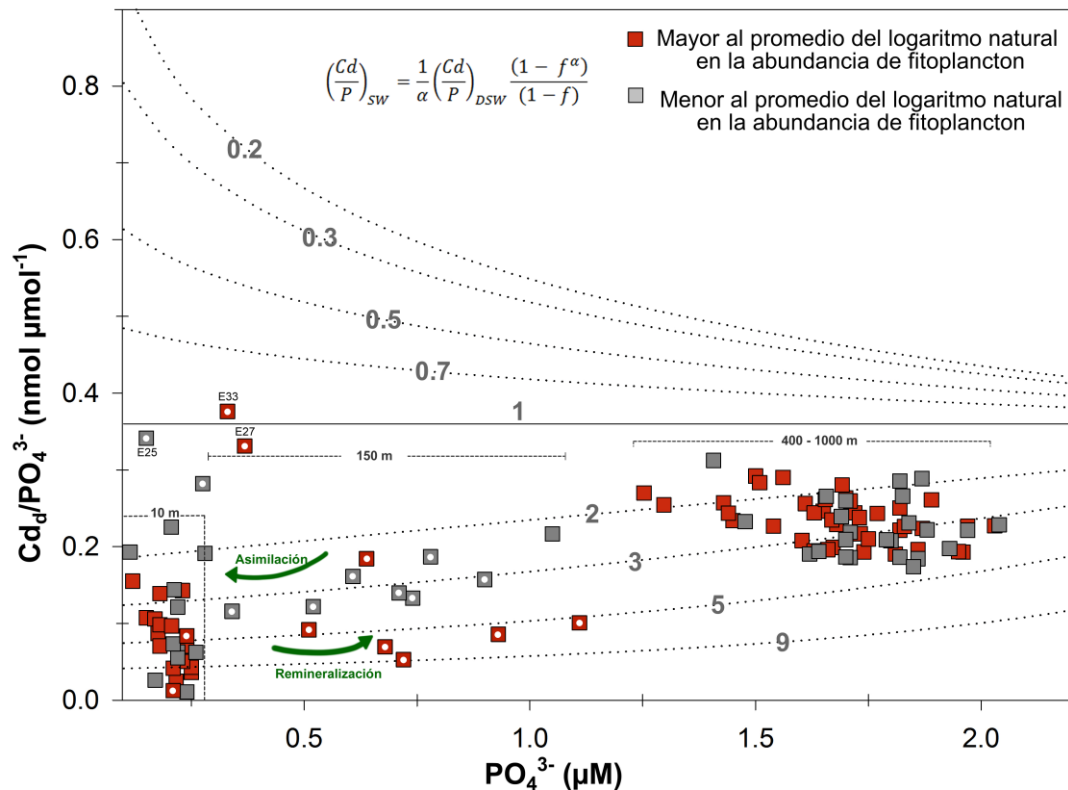


Figura 19. Comparación del modelo de predicción del fraccionamiento de Cd_d y PO_4^{3-} propuesto por Elderfield y Rickaby (2000) (Líneas punteadas), con datos de la región profunda del GM, los cuales fueron delimitados de acuerdo a la abundancia de fitoplancton total superficial (Dinoflagelados, Diatomeas y Otros): 1) mayor al promedio (■) y menor al promedio (□). Valores de PO_4^{3-} y la razón Cd_d/PO_4^{3-} en 150 m de profundidad de mayor y menor abundancia de fitoplancton total (■, □). La asimilación y la remineralización de los constituyentes siguen las trayectorias dadas por las flechas verdes. En líneas discontinuas se marcaron intervalos de profundidad aproximados.

Se ha reportado que diferentes grupos de fitoplancton asimilan Cd y PO_4^{3-} en distintas proporciones (Ho et al., 2003; Finkel et al., 2007). En general, los dinoflagelados presentan mayor proporción Cd vs. P que las diatomeas (Finkel et al., 2007), lo que podría influir en la variabilidad del Cd y la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ en regiones como la Bahía de Campeche y frente a la Península de Yucatán donde se presentaron altas abundancias de dinoflagelados y de diatomeas, respectivamente. Para poder comprobar esta hipótesis, se tomaron en cuenta aquellas estaciones cuya abundancia de dinoflagelados y diatomeas representó el 80% o más del fitoplancton total (aproximadamente la mitad de las estaciones). Además, aquellas cuya proporción Dinoflagelados/Diatomeas fue mayor o menor a 1 (Figura 20).

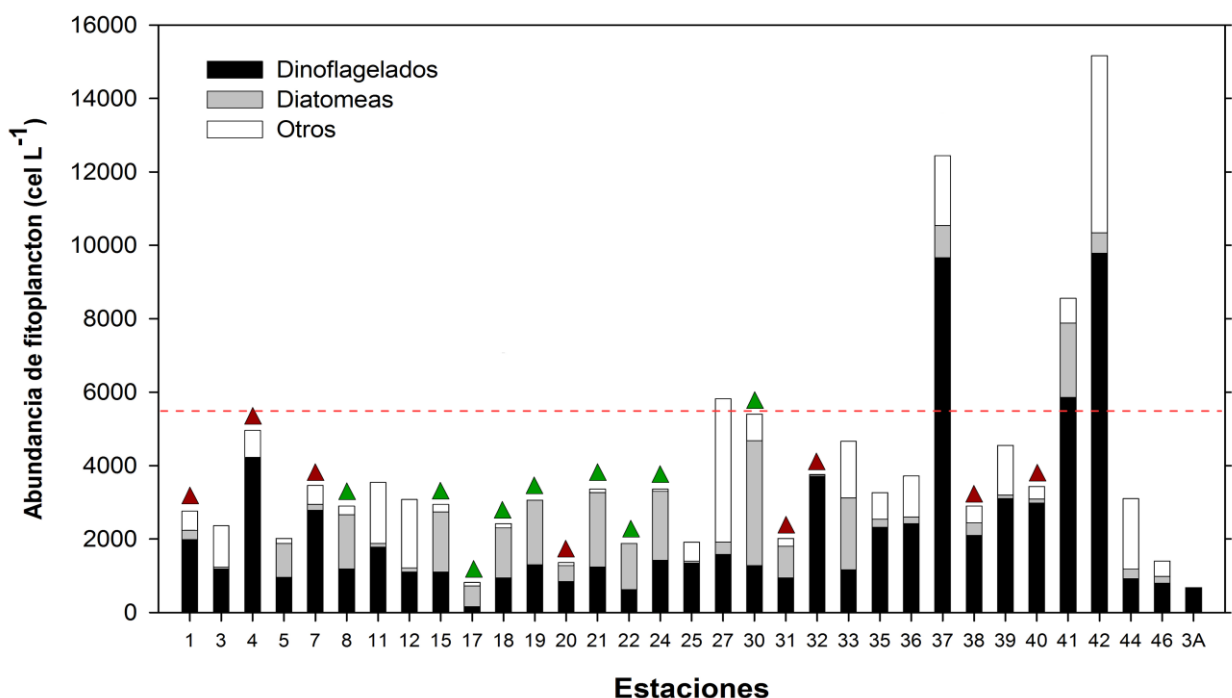


Figura 20. Abundancia de fitoplancton en cada estación del GM. Las barras representan la proporción para dinoflagelados (barras negras), diatomeas (barras grises) y otros organismos del fitoplancton (barras blancas) por estaciones. Los triángulos representan aquellas estaciones que representaron mayor de 80% del fitoplancton total que constituyen dinoflagelados y diatomeas, aquellas cuya proporción Dinoflagelados/Diatomeas fue mayor a 1 (▲) y las que presentan una proporción Dinoflagelados/Diatomeas menor a 1 (▲). La línea punteada representa el umbral de 5000 cel L⁻¹.

Derivado de esta diferenciación entre grupos de fitoplancton y abundancia de estos, se observó que el promedio de las estaciones con mayor proporción de Dinoflagelados/Diatomeas (>1) presentaron un coeficiente de fraccionamiento mayor que el promedio de aquellas con menor proporción Dinoflagelados/Diatomeas menor a uno ($\alpha \sim 8$ y $\alpha \sim 5$, respectivamente) en la capa superficial (10 m), lo que indica que el Cd está siendo absorbido/adsorbido y/o requerido en mayor proporción por los

dinoflagelados que por las diatomeas. El fraccionamiento menor por las diatomeas podría deberse a: 1) que el Cd no está siendo absorbido/adsorbido por las diatomeas tan eficientemente comparado con los dinoflagelados (Hendry et al., 2008), 2) el Cd es absorbido/adsorbido en menor proporción que el PO_4^{3-} (Ho et al., 2003; Finkel et al., 2007) y/o, 3) el PO_4^{3-} es requerido mayormente por las diatomeas. La absorción de este y otros nutrientes es necesaria para el crecimiento celular y a que las diatomeas presentan altas tasas de crecimiento (Egge, 1998). A los 150 m el coeficiente de fraccionamiento fue menor en ambos grupos de estaciones, con un aumento en el fosfato disuelto más prominente en las estaciones con mayor proporción Dinoflagelados/Diatomeas (>1). Esto posiblemente se debe a una remineralización más profunda de las diatomeas que de los dinoflagelados dadas las estructuras duras que presentan. En contraste, a una profundidad de entre 400 – 600 m los dos grupos de estaciones mantuvieron una tendencia similar con un coeficiente de fraccionamiento entre 2.5 y 3.

Estudios relacionados con la captación de elementos normalizados por P o cuota (en el caso del Cd, Cd/P) mencionan que ésta varía dependiendo de la especie. Algunos dinoflagelados como *Prorocentrum minimum* (0.12 ± 0.005) presentan mayores cuotas con respecto a algunas especies de diatomeas como *Thalassiosira weissflogii* y *Nitzschia brevirostris* (0.06 ± 0.0008 y 0.019 ± 0.003 , respectivamente) (Ho et al., 2003). En el dinoflagelado *Amphidinium carterae* esto es más evidente ya que presenta una razón Cd/P de 5 a 17 veces mayor que algunas especies de diatomeas. Dependiendo del tamaño de los organismos las cuotas de Cd:P son distintas, es decir en caso de las diatomeas $<1500 \mu\text{m}^3$ la cuota es de $0.042 \text{ mmol mol}^{-1}$ mientras que en diatomeas $>1500 \mu\text{m}^3$ esta cuota es mayor ($0.160 \text{ mmol mol}^{-1}$) (Finkel et al., 2007).

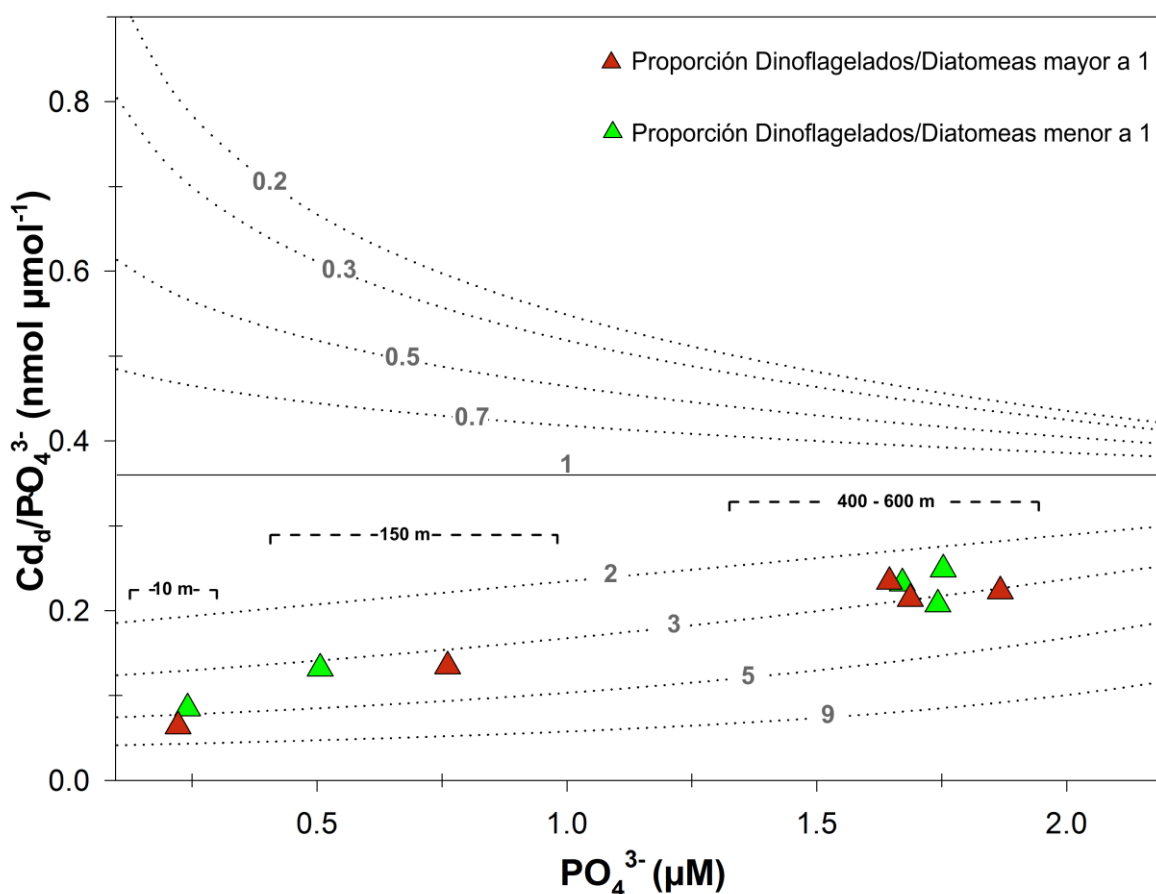


Figura 21. Comparación del modelo de predicción del fraccionamiento de Cd y PO_4^{3-} propuesto por Elderfield y Rickaby (2000) con valores de la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ con respecto a la concentración de PO_4^{3-} de las estaciones que representaron mayor de 80% del fitoplancton total constituido por dinoflagelados y diatomeas: 1) cuya proporción Dinoflagelados/Diatomeas fuera mayor a 1 (▲), 2) con una baja proporción Dinoflagelados/Diatomeas (▲). Las líneas punteadas representan los coeficientes de fraccionamiento calculados por Elderfield y Rickaby (2000).

Otra forma de calcular el coeficiente de fraccionamiento aparente de Cd y PO_4^{3-} por el fitoplancton es la propuesta por Abe (2005). Este coeficiente se obtuvo mediante la ecuación 7, utilizando los valores de Cd y PO_4^{3-} de las profundidades de 10 hasta 600 m (Figura 22), ya que en esas capas ocurren los procesos principales que pueden modificar este coeficiente: 1) asimilación (capa más somera) y 2) regeneración máxima de la materia orgánica (400 – 600 m). Los coeficientes de fraccionamiento aparente obtenidos por este método fueron considerablemente menores (1.41 – 1.67) a los presentados en la comparación con el modelo propuesto por Elderfield y Rickaby (2000). Sin embargo, la tendencia fue similar ya que el valor máximo ($K = 1.67$; Figura 22a) se observó en las estaciones con mayor proporción Dinoflagelados/Diatomeas (E1, E4, E7, E20, E31, E32, E38 y E40), seguido de un valor de fraccionamiento menor ($K = 1.59$; Figura 22b) en las estaciones con menor proporción Dinoflagelados/Diatomeas (E8, E15, E17, E18, E19, E21, E22, E24 y E30). Y finalmente, un coeficiente de fraccionamiento más bajo ($K = 1.41$;

Figura 22c) en las estaciones donde la abundancia de dinoflagelados más diatomeas fue menor al 80% del fitoplancton total (E3, E11, E12, E16, E25, E27, E33, E35, E36, E39, E44, E46 y E3A).

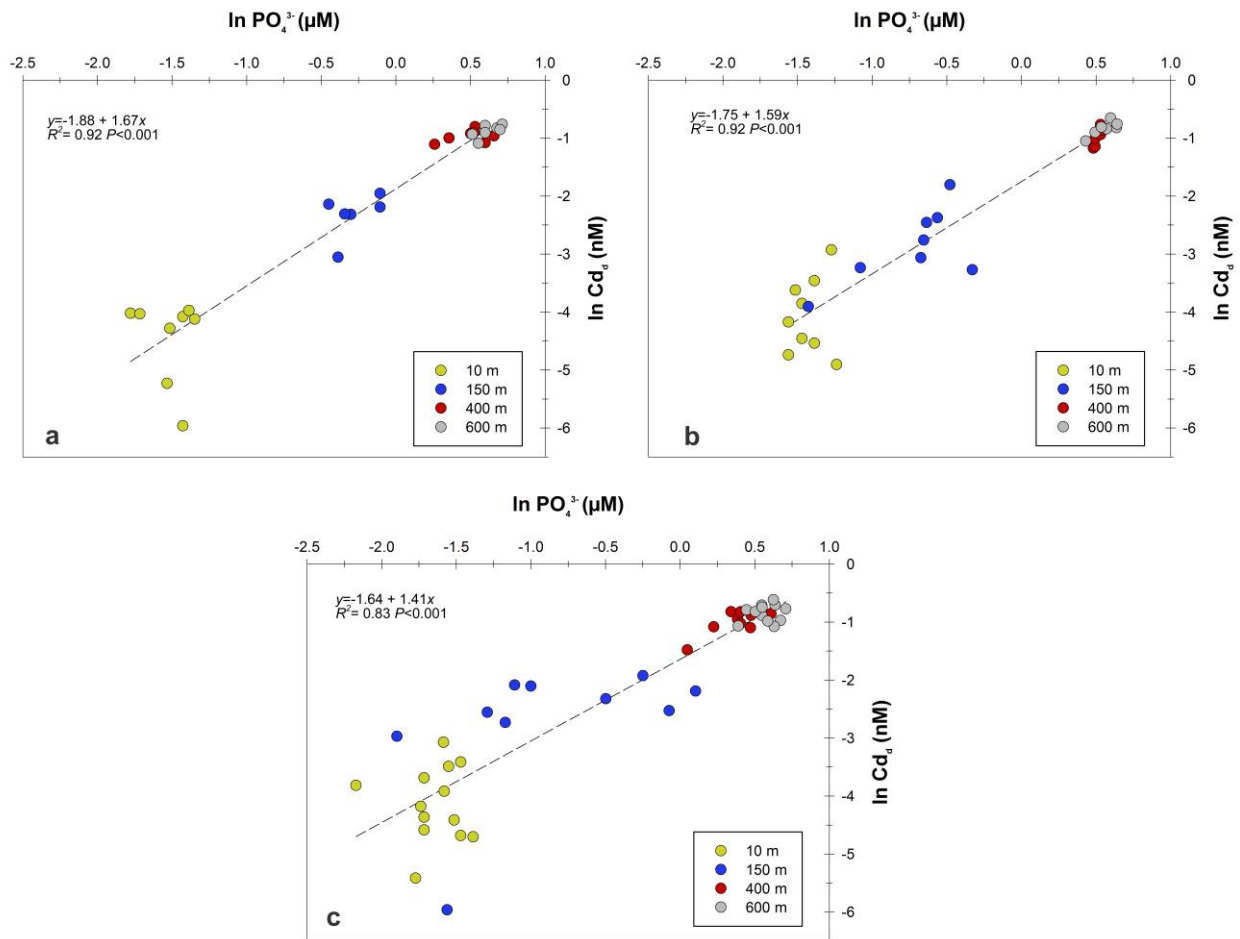


Figura 22. Relación $\ln \text{Cd}_d$ vs. $\ln \text{PO}_4^{3-}$ para obtener el fraccionamiento aparente de Cd_d y PO_4^{3-} (estimación propuesta por Abe, 2005) (Ecuación 7) para tres grupos de estaciones: a) donde la proporción Dinoflagelados/Diatomeas fue mayor a 1, b) donde la proporción Dinoflagelados/Diatomeas fue menor a 1 y, c) donde la abundancia de dinoflagelados más diatomeas fue menor al 80% del fitoplancton total.

Algunos autores han propuesto el uso del Cd^* (la desviación del Cd_d medido con respecto al Cd que teóricamente habría si no hubiera asimilación ni remineralización o lo que sería la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ inicial; ver Capítulo 2) para evaluar los cambios en la relación entre Cd_d y PO_4^{3-} y tratar de explicar con más detalle los procesos que pudieran regular el fraccionamiento aparente del Cd y PO_4^{3-} (Baars et al., 2014; Waeles et al., 2016). Por ello, y como un ejercicio para comparar este método con el propuesto por Elderfield y Rickaby (2000), se calculó el Cd^* con base en la ecuación 9 y la obtenida para la relación $\text{Cd}_d\text{-PO}_4^{3-}$ de agua profunda del Atlántico central occidental en el Capítulo 2 ($\text{Cd}^* = \text{Cd}_d \text{ medido} - (247 \times \text{PO}_4^{3-} \text{ medido} - 25)$). Este análisis se realizó tomando en cuenta el mismo criterio de clasificación que el análisis anterior (i.e., el

promedio de las estaciones que presentaron un porcentaje $\geq 80\%$ de abundancia de dinoflagelados más diatomeas en el total de fitoplancton, con proporción Dinoflagelados/Diatomeas mayor o menor a uno, y el promedio de aquellas estaciones con un porcentaje de abundancia de dinoflagelados más diatomeas $< 80\%$; Figura 21). Valores negativos de Cd^* significan absorción preferente de Cd relativa al PO_4^{3-} en la capa superficial y regeneración preferencial de PO_4^{3-} con respecto al Cd en las capas sub-superficiales y profundas. Los valores positivos de Cd^* significan lo opuesto (i.e., absorción preferencial de PO_4^{3-} en la capa superficial o regeneración preferencial de Cd en las capas más profundas). Aunque los resultados no son directamente comparables con el modelo de fraccionamiento de Elderfield y Rickaby (2000) (Figura 22) se puede apreciar cierta similitud en la capa superficial, ya que el promedio de estaciones con proporción Dinoflagelados/Diatomeas > 1 tuvo un valor más negativo que el promedio de estaciones con proporción Dinoflagelados/Diatomeas < 1 (Figura 23). Esto es, las estaciones con mayor proporción de dinoflagelados tuvieron una absorción preferencial de Cd sobre PO_4^{3-} mayor (Cd^* más negativo), lo que concuerda con un coeficiente de fraccionamiento aparente mayor (Figura 21). También la capa sub-superficial presenta similitud en los resultados del Cd^* con el modelo de Elderfield y Rickaby (2000) ya que el promedio de las estaciones con mayor proporción de dinoflagelados tuvo un valor bastante más negativo que el de menor proporción de estos organismos. Esto significa que el PO_4^{3-} fue remineralizado de manera más intensa en estas estaciones, lo que también se puede observar en la Figura 21 donde es notorio un incremento significativo de PO_4^{3-} en esta capa. En contraste, el promedio de las estaciones con abundancia de dinoflagelados más diatomeas $< 80\%$ y baja abundancia de fitoplancton total (3400 cel L^{-1}) presentaron sólo valores negativos en la capa superficial (aunque menos negativos que en los otros promedios de estaciones). Este valor negativo posiblemente se deba a que estos sitios están localizados hacia la región oeste de la cuenca del GM se ve reflejado un aporte de PO_4^{3-} debido a la influencia de los ríos que desembocan hacia la cuenca y la Corriente de Lazo. Los valores positivos del Cd^* en la capa de los 600 podría indicar una remineralización preferente de Cd con respecto a PO_4^{3-} principalmente en las estaciones donde se observa una menor abundancia de fitoplancton en la zona eufótica. Sin embargo, las estaciones con menor porcentaje de diatomeas y dinoflagelados ($< 80\%$), presentaron los valores de Cd^* más positivos, esto posiblemente no se deba mayormente a la remineralización de Cd sino a un aporte extra de Cd proveniente de la plataforma continental.

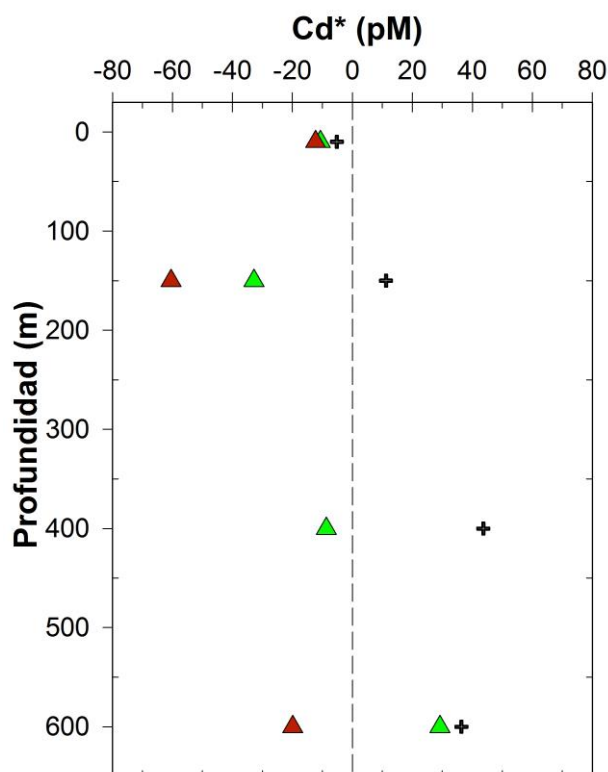


Figura 23. Distribución vertical de Cd^* con valores derivados de la ecuación $Cd^* = Cd_d \text{ medido} - (247 \times PO_4^{3-} \text{ medido} - 25)$, donde $247 \times PO_4 - 25$ es la ecuación de la regresión de Cd_d vs. PO_4^{3-} para las muestras de agua profunda (1200 – 4000 m) de la región Oligotrófica del transecto GA02 (estaciones PE17 – PE29) y de dos de las estaciones de la región Influenciada por Ríos GA02 (PE30 – PE31; Mawji et al., 2015; Puigcorbé et al., 2017; Middag et al 2018). Los triángulos indican el promedio de las estaciones donde más del 80% del fitoplancton total tiene: 1) una proporción Dinoflagelados/Diatomeas >1 (▲), 2) una baja proporción Dinoflagelados/Diatomeas <1. 3) Además estaciones por debajo del promedio del porcentaje del fitoplancton total y con baja abundancia de dinoflagelados y diatomeas (<80%+).

3.5.3 Influencia de la abundancia de dinoflagelados en las concentraciones de Cd disuelto y la relación Cd_d/PO_4^{3-} en aguas superficiales de la región de la Bahía de Campeche

Los dinoflagelados es un grupo de fitoplancton que ha sido poco estudiado en su relación con la concentración de Cd_d y PO_4^{3-} en aguas superficiales por lo que se propuso realizar un estudio más detallado en la zona donde se presentó la mayor abundancia de dinoflagelados (Bahía de Campeche). Para ello se seleccionaron las estaciones de esta región con más alta abundancia de dinoflagelados ($>2300 \text{ cel L}^{-1}$) y donde además este grupo fue dominante ($>65\%$ del fitoplancton total; Tabla 1). Estas estaciones (E4, E7, E35 – E37 y E39 – E42; Figura 24) coincidieron con la zona donde se observó el mínimo de concentración de O_2 disuelto a los 150 m de profundidad (ver Figura 9d, Capítulo 2). Tanto la concentración de Cd_d como la razón Cd_d/PO_4^{3-} presentaron una correlación negativa alta y significativa con respecto a la abundancia

de dinoflagelados ($R = -0.89$, $P < 0.02$, para ambas), pero sólo hasta 4200 cel L⁻¹ de abundancia (Figura 25). Por arriba de esta abundancia (≥ 5860 cel L⁻¹; estaciones 41, 42 y 37) la tendencia a disminuir de las concentraciones del Cd_d y la razón Cd_d/PO₄³⁻ ya no se presentó y, por el contrario, volvió a incrementar. Es por ello que se propone que existe un umbral de abundancia de dinoflagelados en esta zona (entre 4200 y 5860 cel L⁻¹) a partir del cual (~ 5000 cel L⁻¹) los dinoflagelados y/o las bacterias asociadas a este grupo ponen de nuevo el Cd en solución. Este umbral ha sido anteriormente propuesto por Gutiérrez-Mejía et al. (2015), quienes sugieren que el dinoflagelado *Lingulodinium polyedrum* es capaz de asimilar y concentrar el Cd_d cuando su abundancia es $< 10^6$ cel L⁻¹. Sin embargo, cuando esta abundancia fue sobrepasada estos autores observaron que la concentración de Cd_d incrementó, lo que atribuyeron a una remineralización temprana de la materia orgánica. Por ello, se propone que en la Bahía de Campeche ocurre un mecanismo similar, dada la dominancia de los dinoflagelados en esta área.

Tabla 1. Relación de las abundancias de fitoplancton con la concentración de Cd_d y la relación Cd_d-PO₄³⁻ en la Bahía de Campeche.

Estación	[PO ₄ ³⁻] (μM)	[Cd _d] (nM)	Relación Cd _d /PO ₄ ³⁻ (μmol nmol ⁻¹)	Dinoflagelados (cel L ⁻¹)	Diatomeas (cel L ⁻¹)	Porcentaje Dinoflagelados del fitoplancton total
35	0.23	0.033	0.143	2320	220	71
36	0.18	0.025	0.138	2420	180	65
7	0.17	0.018	0.106	2780	160	80
40	0.18	0.018	0.098	2980	110	87
39	0.25	0.009	0.036	3100	100	68
4	0.22	0.005	0.025	4200	20	85
41	0.12	0.019	0.155	5860	2020	68
42	0.15	0.016	0.107	9780	560	65
37*	0.21	0.153	0.727	9660	875	78

*() Valor anómalo de la concentración de Cd reportado en este estudio.

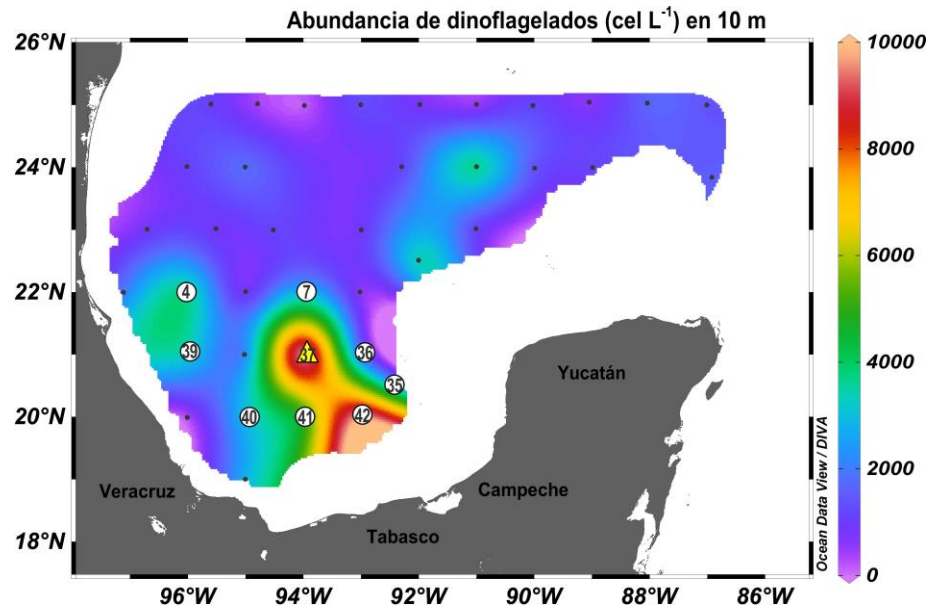


Figura 24. Abundancia de dinoflagelados a 10 m de profundidad en la región profunda del Golfo de México, con la ubicación de las estaciones con mayor abundancia de dinoflagelados (>2300 cel L⁻¹). (▲) Valor anómalo de la concentración de Cd reportado en este estudio.

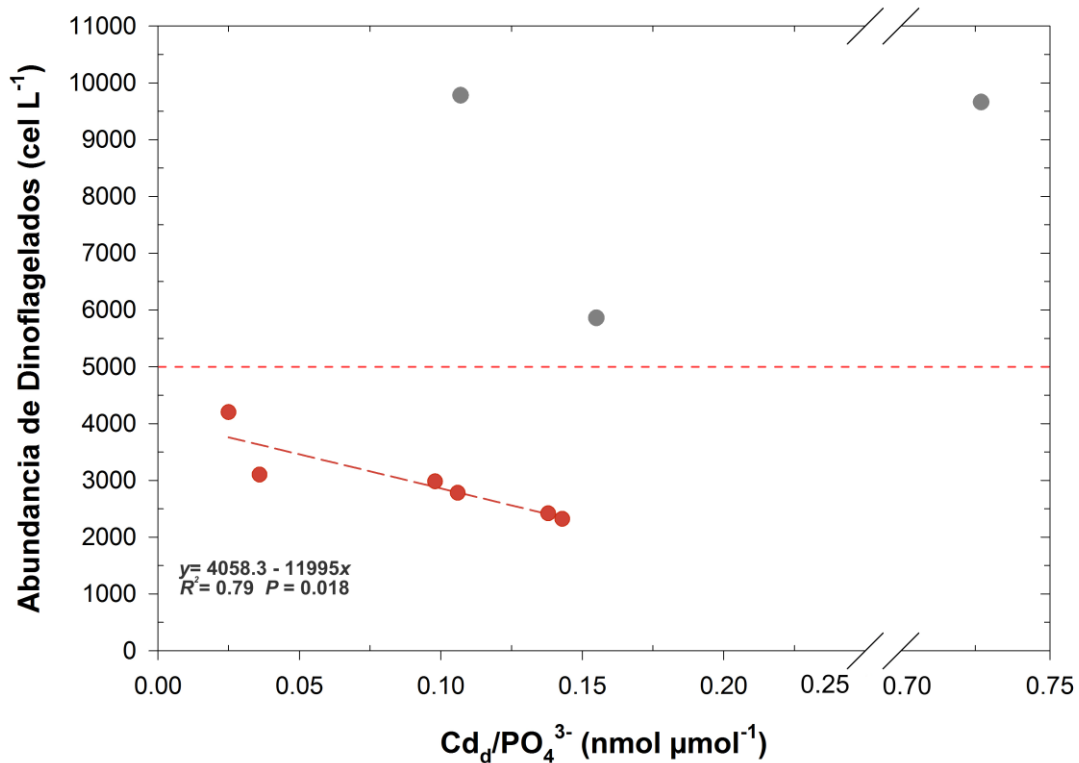


Figura 25. Relación de las abundancias de dinoflagelados con respecto la razón Cd_a/PO_4^{3-} . La línea discontinua representa el umbral en la abundancia de dinoflagelados. Los círculos rojos representan la abundancia dinoflagelados en las estaciones por debajo del umbral, mientras que los círculos grises las estaciones con abundancia de dinoflagelados que sobrepasan el umbral en la Bahía de Campeche. Se incluyeron para cada análisis, la ecuación de la regresión lineal, el coeficiente de determinación (R^2) y el valor de P .

Por otra parte, cabe hacer notar que en este estudio la razón Cd_d/PO_4^{3-} incrementó en mayor proporción en la estación 41 que en la 42 (0.155 y 107 nmol μmol^{-1} , respectivamente) a pesar de que esta última presentó una abundancia mayor de dinoflagelados que la E41 (9780 y 5860 cel L^{-1} , respectivamente). No obstante que en general el incremento en la razón Cd_d/PO_4^{3-} fue explicado por el aumento en las concentraciones de Cd_d ($R = 0.86$, $P = 0.006$; excluyendo la E37 dado su concentración de Cd_d anómala) el incremento en la razón Cd_d/PO_4^{3-} de la estación 41 posiblemente se explique mejor por la disminución del PO_4^{3-} , ya que fue en esta estación donde se presentó la concentración mínima de este nutriente (Tabla 1). Esta disminución podría estar asociada al incremento en la abundancia de diatomeas dado el alto requerimiento que presenta este grupo fitoplanctónico de este nutriente (Egge, 1998). En las estaciones 41 y 42, el 68 y 65% de la abundancia total de fitoplancton está representado por dinoflagelados y posiblemente esta alta abundancia de dinoflagelados tengan mayor requerimiento de Cd que podría estar haciendo que disminuya la concentración de este metal en la fase disuelta. La alta concentración de Cd_d que se presentó en la estación 37 (0.153 nM; Tabla 1), podría ser atribuida a una mayor dominancia de este grupo en esta estación comparada con la estación 42 (78 y 65%, respectivamente) y no sólo a la abundancia, ya que ésta fue menor que en la estación 42 (9660 y 9780 cel L^{-1} , respectivamente). Otros factores a considerar en esta región son los patrones de circulación, debido a estructuras de mesoescala (i.e. remolino ciclónico semi-permanente presente en la bahía la mayor parte del año) y a la convergencia costera que pueden transportar constituyentes y organismos costeros desde la plataforma hacia el interior de la cuenca (Vázquez de la cerda et al., 2005; Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009; Pérez-Brunius et al., 2013), y posiblemente estos mecanismos de circulación incrementen la concentración de Cd_d y PO_4^{3-} así como la abundancia de organismos. Esto puede ocasionar un aumento de la actividad bacteriana (i.e., mayor remineralización). Al respecto, se ha documentado previamente para las aguas profundas del GM una producción primaria sostenida principalmente por una intensa actividad microbiana (Linacre et al., 2015).

Es importante mencionar, además, que aunque el Cd_d es utilizado por algunos organismos en procesos metabólicos, se debe tomar en cuenta que el cambio en la proporción de estos constituyentes puede deberse también a: 1) cambios en la disponibilidad de nutrientes que altera dicha proporción; 2) la asimilación preferencial de Cd con respecto a PO_4^{3-} (Löscher et al., 1998); 3) la demanda de Cd en la reacción anhidrasa carbónica de las diatomeas (Lee et al., 1995); y 4) al transporte de metales como el Zn^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} , que pueden interferir en la asimilación de Cd (Sunda y Huntsman, 2000; Cullen, 2006). Hasta donde se conoce no hay estudios sobre el papel que puede jugar el Cd en el metabolismo de los dinoflagelados bajo condiciones de no contaminación. Sin embargo, hay estudios en los que se ha reportado la existencia de la anhidrasa carbónica en estos organismos (*Prorocentrum micans* y

Lingulodinium polyedrum) (Nimer et al., 1999; Lapointe et al., 2008). Como se ha mencionado anteriormente, el Cd está involucrado en la reacción de la anhidrasa carbónica en diatomeas, es por ello que es importante que se lleven a cabo estudios en dinoflagelados sobre esta posible relación del Cd, para ver si ocurre algo similar en estos organismos. Los resultados obtenidos en este estudio subrayan la influencia de la abundancia de los dinoflagelados en las concentraciones de Cd_d en la superficie, apoyan también la hipótesis de otros autores sobre la asimilación de Cd_d y la pronta remineralización de la materia orgánica, que pone en solución este metal cuando la abundancia de dinoflagelados sobrepasa cierto umbral. Esta información es relevante para entender la biogeoquímica del Cd, por lo que más estudios son necesarios.

3.6 Conclusiones

La comparación de las concentraciones de Cd_d , PO_4^{3-} y la relación $Cd_d-PO_4^{3-}$ en el GM con el modelo de fraccionamiento indica que el Golfo, siendo un mar marginal, presenta una tendencia similar al océano global, sin embargo, existe una alta variabilidad en el coeficiente de fraccionamiento aparente de estos constituyentes. Las estaciones de la entrada al GM muestran la señal de las masas de agua de la región adyacente al golfo (Atlántico central occidental) presentando un coeficiente de fraccionamiento similar. Parte de la variabilidad puede ser explicada por la abundancia y la proporción relativa de los principales grupos de fitoplancton (dinoflagelados y diatomeas) que se observan en el GM, los cuales juegan un papel muy importante en el fraccionamiento de Cd y PO_4^{3-} .

Los resultados de este trabajo sugieren que, en el GM, el tipo de fitoplancton es el responsable de la variación de la razón Cd_d/PO_4^{3-} debido a que están fraccionando en diferente proporción los constituyentes. El análisis del Cd^* utilizado para determinar qué proceso está dictando la variación de la razón de Cd_d/PO_4^{3-} en el GM, así como la comparación de los valores de Cd_d y PO_4^{3-} con los modelos de fraccionamiento, sugieren que en la Bahía de Campeche el proceso que fracciona el Cd y el PO_4^{3-} es la actividad biológica, principalmente cuando existe una alta abundancia y dominancia de dinoflagelados dentro de la comunidad fitoplanctónica. Se propone que específicamente los dinoflagelados están fraccionando Cd con respecto a PO_4^{3-} en mayor proporción que las diatomeas, al presentar un mayor coeficiente de fraccionamiento aparente. Por su parte, el menor fraccionamiento de estos constituyentes realizado por las diatomeas, refleja el mayor requerimiento de PO_4^{3-} que tienen estos organismos. En la Bahía de Campeche se observó que a medida que aumentó la abundancia de dinoflagelados, la concentración de Cd_d y la relación $Cd_d-PO_4^{3-}$ disminuyeron. Sin embargo, al alcanzar una abundancia mayor

al umbral propuesto ($\sim 5000 \text{ cel L}^{-1}$), tanto la concentración de Cd_d como la razón $\text{Cd}_d/\text{PO}_4^{3-}$ incrementaron, posiblemente por la pronta remineralización de la materia orgánica. Este resultado es consistente con la hipótesis de la existencia de un umbral en la abundancia de fitoplancton, a partir del cual la remineralización asociada a los procesos de pastoreo y la actividad bacteriana que aceleran el proceso de remineralización de la materia orgánica en la capa superficial, pone nuevamente en solución una cantidad relativamente alta de Cd.

Capítulo 4. Conclusión general

En general en el Golfo de México (GM), el Cd muestra el perfil vertical típico de nutrientes, a pesar de esto, de manera puntual presentó una amplia variabilidad en la distribución tanto de Cd_d como de PO_4^{3-} , así como en la razón Cd_d/PO_4^{3-} , lo que probablemente se deba a: 1) la fuerte influencia de la Corriente de Lazo (CL) y de los remolinos que se desprenden de ésta, que posteriormente interactúan con otras estructuras dentro de la cuenca e incluso con la plataforma continental; 2) las estructuras de mesoescala (remolinos ciclónicos y anticiclónicos) que se encuentran en el interior de la cuenca; 3) eventos de surgencia. La influencia de la CL principalmente se observa en las estaciones de la entrada donde las concentraciones de Cd_d y PO_4^{3-} son similares a muestras del Atlántico central occidental, principalmente de la región Oligotrófica (Puigcorbé et al., 2017). Dentro de la cuenca, la concentración de ambos constituyentes aumenta lo que sugiere un enriquecimiento de Cd_d y PO_4^{3-} , resultado posiblemente del aporte de ríos tanto en el suroeste como en la zona norte principalmente el Complejo Grijalva-Usumacinta y el Sistema Mississippi-Atchafalaya, respectivamente, así como de la interacción de las masas de agua con la plataforma continental. A pesar de que la razón Cd_d/PO_4^{3-} presenta alta variabilidad principalmente en la capa superficial fue muy similar a la razón de las estaciones del Atlántico Central, ésta presentó el perfil vertical tipo nutriente, tal como ha sido reportado en diferentes océanos. En el GM, a los ~150 m se observó una correlación altamente significativa del O_2 con la concentración de Cd_d y PO_4^{3-} , lo que sugiere que a esta profundidad existe una pronta remineralización de la materia orgánica poniendo en solución ambos constituyentes principalmente el PO_4^{3-} , y a partir de los 400 – 600 m de profundidad, se presenta una remineralización preferencial de Cd. La pendiente de la relación $Cd_d-PO_4^{3-}$ en las muestras en el GM, fue similar a la calculada para las muestras del Atlántico central, a pesar de esta similitud, la pendiente obtenida para el GM presenta alta desviación, la cual podría explicarse ya sea por la remineralización preferencial de PO_4^{3-} en agua sub-superficial, como por los aportes de Cd_d de la porción norte del GM, los cuales son transportados hacia el interior de la cuenca en la capa sub-superficial. Ya que se observó una alta variabilidad espacial en la concentración de Cd_d , PO_4^{3-} y la razón Cd_d/PO_4^{3-} , se delimitaron tres regiones de acuerdo con las características físicas y biológicas: 1) frente a la Península de Yucatán, con eventos de surgencia, donde la mayor abundancia de fitoplancton son las diatomeas; 2) la Bahía de Campeche, con la presencia del remolino ciclónico semi-permanente, con alta abundancia de dinoflagelados. Particularmente, en la región de la Bahía de Campeche, los valores anómalos de Cd_d y la razón Cd_d/PO_4^{3-} en la capa superficial, así como la alta abundancia de dinoflagelados sugieren que a mayor abundancia de dinoflagelados se asimila preferentemente el Cd, y al remineralizarse por actividad bacteriana es puesto nuevamente en la fase disuelta.

La comparación de los valores de Cd_d , PO_4^{3-} y la razón Cd_d/PO_4^{3-} del GM, con el modelo de fraccionamiento aparente de Elderfield y Rickaby (2000), indica que el GM a pesar de presentar una tendencia similar al océano global, presenta una alta variabilidad en el coeficiente de fraccionamiento de los constituyentes ($\alpha = 2 - 9$). Las estaciones de la entrada al GM presentando un coeficiente de fraccionamiento similar a la región adyacente (Atlántico Central). Se sugiere que esta variación en el GM, se debe principalmente al fitoplancton que juega un papel muy importante en el fraccionamiento de los constituyentes. El coeficiente de fraccionamiento aparente en las estaciones con mayor abundancia de dinoflagelados fue mayor que en las estaciones con mayor abundancia de diatomeas, debido al alto requerimiento de PO_4^{3-} que tienen las diatomeas. En particular, en la Bahía de Campeche, se observó que a medida que aumentó la abundancia de dinoflagelados, la concentración de Cd_d y la razón Cd_d/PO_4^{3-} disminuyeron. Sin embargo, cuando se tienen abundancias de fitoplancton mayores a 5800 cel L^{-1} estos valores vuelven a aumentar, esto apoya la hipótesis de la existencia de un umbral en la abundancia de fitoplancton, a partir del cual, la remineralización asociada al mecanismo de pastoreo y actividad bacteriana, acelera el proceso de remineralización de la materia orgánica en la capa superficial, poniendo en solución una cantidad relativamente alta de Cd.

El análisis del Cd^* para evaluar los cambios locales y los procesos que están dictando la variación de la razón de Cd_d/PO_4^{3-} en el GM puede apoyar lo obtenido de la comparación con los modelos de fraccionamiento. El Cd^* en la Bahía de Campeche sugiere que el proceso que principalmente fracciona los constituyentes es la actividad biológica, principalmente la alta abundancia de dinoflagelados, así como la variación de las comunidades fitoplanctónicas. En la capa superficial ($\sim 10 \text{ m}$) y sub-superficial ($\sim 150 \text{ m}$), los valores de Cd^* principalmente negativos indicaron la asimilación preferencial de Cd_d con respecto al PO_4^{3-} en superficie y una remineralización preferencial de PO_4^{3-} con respecto a Cd_d por la materia orgánica en la capa sub-superficial. Alrededor de los 400 m , los valores de Cd^* en su mayoría son positivos esto implica que la remineralización de Cd es más profunda que la del PO_4^{3-} . Las estaciones con mayor abundancia de dinoflagelados presentaron los valores más negativos en la capa superficial (10 m) en comparación con las estaciones con mayor abundancia de diatomeas, lo que sugiere que los dinoflagelados están asimilando el Cd_d preferentemente, mientras que las diatomeas lo hacen en menor proporción. Este análisis apoya la hipótesis que el tipo de especies fraccionan de manera distinta los constituyentes. El Cd^* es un análisis que debe tomarse con precaución, debido a que puede ser subjetivo, ya que cuando se delimitan los datos utilizados para la obtención de la pendiente de agua profunda, los valores resultantes dependen de la parcela de datos seleccionados, y por consecuencia la pendiente, así como el intercepto varían, y finalmente también varían los valores de Cd^* .

Literatura citada

- Abe, K. y Matsunaga, K. 1988. Mechanism controlling Cd and PO₄ concentrations in Funka Bay, Japan. *Marine Chemistry*, 23(1): 145-152. doi:10.1016/0304-4203(88)90028-X
- Abe, K. 2002. Relationship between Cd and PO₄ in the Subtropical Sea near the Ryukyu Islands. *Journal of Oceanography*, 58(4): 577-588. doi:10.1023/a:1021218927670
- Abe, K. 2005. Apparent biological fractionation between Cd and PO₄ in the surface waters of the equatorial Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 96(3): 347-358. doi:10.1016/j.marchem.2005.03.005
- Abe, K. 2007. Concentration level of dissolved cadmium and its variation in surface seawater of Urasoko Bay, Ishigaki Island. *Journal of Oceanography*, 63(2): 341-347. doi:10.1007/s10872-007-0033-6
- Aldeco, R.J., Monreal-Gómez, A., Signoret, M., Salas de León, D. y Hernández-Becerril, D. 2009. Occurrence of a subsurface anticyclonic eddy, fronts, and *Trichodesmium* spp. over the Campeche Canyon region, Gulf of Mexico. *Ciencias Marinas*, 35(4): 333-344.
- Alpuche Gual L. (coord.). 2014. Clasificación de playas campechanas para su manejo integral y desarrollo sostenible. Universidad Autónoma de Campeche. 56 p.
- Alterio, V., Langella, E., De Simone, G. y Monti, S.M. 2015. Cadmium-Containing Carbonic Anhydrase CDCA1 in Marine Diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Marine Drugs*, 13(4): 1688-1697. doi:10.3390/md13041688
- Athié, G., Sheinbaum, J., Leben, R., Ochoa, J., Shannon Michael, R. y Candela, J. 2015. Interannual variability in the Yucatan Channel flow. *Geophysical Research Letters*, 42(5): 1496-1503. doi:10.1002/2014GL062674
- Aulenbach, B.T., Buxton H.T., Battaglin W.A. y Coupe R.H. 2007. Streamflow and nutrient fluxes of the Mississippi-Atchafalaya River Basin and subbasins for the period of record through 2005. U.S. Geological Survey Open-File Report 19.76:2007-1080
- Baars, O., Abouchami, W., Galer S.J.G., Boye, M. y Croot P.L. 2014. Dissolved cadmium in the Southern Ocean: Distribution, speciation, and relation to phosphate. *Limnology and Oceanography*, 59(2): 385-399. doi:10.4319/lo.2014.59.2.0385
- Badger, M.R. y Price, G.D. 1994. The Role of Carbonic Anhydrase in Photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 45(1): 369-392. doi:10.1146/annurev.pp.45.060194.002101
- Bernhardt, H. y Wilhelms, A. 1967. The continuous determination of low-level iron, soluble phosphate and total phosphate with the AutoAnalyzer. *Technicon Symposium*, I: 386.
- Biggs, D.C. y Muller-Karger, F.E. 1994. Ship and satellite observations of chlorophyll stocks in interacting cyclone-anticyclone eddy pairs in the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 99(C4): 7371-7384. doi:10.1029/93JC02153
- Biggs, D.C. 1992. Nutrients, plankton, and productivity in a warm-core ring in the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 97(C2): 2143-2154. doi:10.1029/90JC02020

- Billar, D.V. y Bruland, K.W. 2012. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Marine Chemistry*, 130-131: 12-20. doi:10.1016/j.marchem.2011.12.001
- Boult, S., Hand, V.L. y Vaughan, D.J. 2006. Microbial controls on metal mobility under the low nutrient fluxes found throughout the subsurface. *Science of the Total Environment*, 372(1): 299-305. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.043
- Bourne, H.L., Bishop, J.K.B., Lam, P.J. y Ohnemus, D.C. 2018. Global Spatial and Temporal Variation of Cd:P in Euphotic Zone Particulates. *Global Biogeochemical Cycles*, 32(7): 1123-1141. doi:10.1029/2017GB005842
- Boyle, E. A. 1992. Cadmium and $\delta^{13}\text{C}$ paleochemical ocean distributions during the stage 2 glacial maximum, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 20, 245-287. doi:10.1146/annurev.ea.20.050192.001333
- Boyle, E.A. 1988. Cadmium: Chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanography*, 3(4): 471-489. doi:10.1029/PA003i004p00471
- Boyle, E.A. y Keigwin, L.D. 1987. North Atlantic thermohaline circulation during the last 20,000 years linked to high latitude surface temperature, *Nature*, 330, 35-40.
- Boyle, E.A., Chapnick, S.D., Bai, X.X. y Spivack, A. 1985. Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 74(4): 405-419. doi:10.1016/S0012-821X(85)80011-X
- Boyle, E.A., Huested, S.S. y Jones, S.P. 1981. On the distribution of copper, nickel, and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86(C9): 8048-8066. doi:10.1029/JC086iC09p08048.
- Boyle, E.A., Reid, D.F., Huested, S.S. y Hering, J. 1984. Trace metals and radium in the Gulf of Mexico: An evaluation of river and continental shelf sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 69(1): 69-87. doi:10.1016/0012-821X(84)90075-X
- Boyle, E.A., Sclater, F. y Edmond, J.M. 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263(5572): 42-44. doi:10.1038/263042a0
- Brand, L.E., Sunda, W.G. y Guillard, R.R.L. 1986. Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 96(3): 225-250. doi:10.1016/0022-0981(86)90205-4
- Bruland, K.W., Knauer, G.A. y Martin, J.H. 1978. Cadmium in northeast Pacific waters. *Limnology and Oceanography*, 23(4): 618-625. doi:10.4319/lo.1978.23.4.0618
- Bruland, K.W. 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 47(2): 176-198. doi:10.1016/0012-821X(80)90035-7
- Bruland, K.W. y Franks, R.P. 1983. Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the Western North Atlantic, En: *Trace Metals in Sea Water*. Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D. y Goldberg E.D. (Eds). NATO Conference Series (IV Marine Sciences), vol 9. Springer, Boston, MA Trace Metals in Sea Water. Springer US, Boston, MA, pp. 395-414. doi:10.1007/978-1-4757-6864-0_23

- Bruland, K.W., Franks, R.P., Knuer, G.A. y Martin, J.H. 1979. Sampling and analytical methods for the determination of Cu, Cd, Zn, and Ni at the nanogram per liter level in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 105: 233-245.
- Calbet, A. y Landry, M.R. 2004. Phytoplankton growth, microzooplankton grazing, and carbon cycling in marine systems. *Limnology and Oceanography*, 49(1): 51-57. doi:10.4319/lo.2004.49.1.0051
- Callejas-Jimenez, M., Santamaria-del-Angel, E., Gonzalez-Silvera, A., Millan-Nuñez, R. y Cajal-Medrano, R. 2012. Dynamic Regionalization of the Gulf of Mexico based on normalized radiances (nLw) derived from MODIS-Aqua. *Continental Shelf Research*, 37: 8-14. doi:10.1016/j.csr.2012.01.014
- Chang, Y.L. y Oey, L.Y. 2011. Loop Current Cycle: Coupled Response of the Loop Current with Deep Flows. *Journal of Physical Oceanography*, 41(3): 458-471. doi:10.1175/2010jpo4479.1
- CNA (Comisión Nacional del Agua). 2011. Estadísticas del agua en México, Edición 2011. Cap. 2: Situación de los recursos hídricos. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (Eds). 181pp.
- Collier, R. 1980. The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. Tesis Doctoral. Massachusetts Institute of Technology. 299 p.
- Collier, R. y Edmond, J. 1984. The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Progress in Oceanography*, 13(2): 113-199. doi:10.1016/0079-6611(84)90008-9
- Cullen, J.T. 2006. On the nonlinear relationship between dissolved cadmium and phosphate in the modern global ocean: Could chronic iron limitation of phytoplankton growth cause kink? *Limnology and Oceanography*, 51(3): 1369-1380. doi:10.4319/lo.2006.51.3.1369
- Cullen, J.T. y Sherrell, R.M. 2005. Effects of dissolved carbon dioxide, zinc, and manganese on the cadmium to phosphorus ratio in natural phytoplankton assemblages. *Limnology and Oceanography* 50(4): 1193-1204. doi:10.4319/lo.2005.50.4.1193
- Cullen, J.T. y Maldonado, M.T. 2013. Biogeochemistry of Cadmium and its Release to the Environment. En: Cadmium: From Toxicity to Essentiality. A. Sigel, H. Sigel and R.K. Sigel (Eds). Metal Ions in Life Sciences. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 31-62.
- Cullen, J.T., Chase, Z., Coale, K.H., Fitzwater, S.E. y Sherrell, R.M. 2003. Effect of iron limitation on the cadmium to phosphorus ratio of natural phytoplankton assemblages from the Southern Ocean. *Limnology and Oceanography*, 48(3): 1079-1087. doi:10.4319/lo.2003.48.3.1079
- Cullen, J.T., Lane, T.W., Morel, F.O.M.M. y Sherrell, R.M. 1999. Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO₂ concentration. *Nature*, 402: 165.
- Damien, P., Pasqueron de Fommervault, O., Sheinbaum, J., Jouanno, J., Camacho-Ibar Victor, F. y Duteil, O. 2018. Partitioning of the Open Waters of the Gulf of Mexico Based on the Seasonal and Interannual Variability of Chlorophyll Concentration. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(4): 2592-2614. doi:10.1002/2017JC013456
- de Baar, H.J.W., Saager, P.M., Nolting, R.F. y van der Meer, J. 1994. Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Marine Chemistry*, 46(3): 261-281. doi:10.1016/0304-4203(94)90082-5

- Dufois, F., Hardman-Mountford, N.J., Greenwood J., Richardson A.J., Feng, M. y Matear, R.J. 2016. Anticyclonic eddies are more productive than cyclonic eddies in subtropical gyres because of winter mixing. *Science Advances* 2(5). doi:10.1126/sciadv.1600282
- EGGE, J.K. 1998. Are diatoms poor competitors at low phosphate concentrations? *Journal of Marine Systems*, 16(3): 191-198. doi:10.1016/S0924-7963(97)00113-9
- Elderfield, H. y Rickaby, R.E.M. 2000. Oceanic Cd/P ratio and nutrient utilization in the glacial Southern Ocean. *Nature*, 405(6784): 305-310. doi:10.1038/35012507
- Elias, S.A. y Mock, C.J. 2013. PALEOCEANOGRAPHY, PHYSICAL AND CHEMICAL PROXIES | Nutrient Proxies, *Encyclopedia of Quaternary Science (Second Edition)*. Elsevier, Amsterdam, pp. 899-906. doi:10.1016/B978-0-444-53643-3.00291-0
- Elliot, B.A. 1982. Anticyclonic rings in the Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, 12(11): 1292-1309. doi:10.1175/1520-0485(1982)012<1292:ARITGO>2.0.CO;2
- EPA (Environmental Protection Agency). 1996. Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels. Method 1669.
- Estrada, M., Delgado, M., Blasco, D., Latasa, M., Cabello, A.M., Benítez-Barrios, V., Fraile-Nuez, E., Mozetič, P. y Vidal, M. 2016. Phytoplankton across Tropical and Subtropical Regions of the Atlantic, Indian and Pacific Oceans. *PLoS ONE*, 11(3): e0151699. doi:10.1371/journal.pone.0151699
- Etter, P.C. 1983. Heat y Freshwater Budgets of Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, 13(11): 2058-2069. doi:10.1175/1520-0485(1983)013<2058:HAFBOT>2.0.CO;2
- Fernández, E.A., Gallegos, A. y Zavala, J. 1996. Zona Económica Exclusiva. *Oceanografía Física de México. Ciencia y Desarrollo*, 20(108): 24-35.
- Finkel, Z.V., Quigg, A.S., Chiampì, R.K., Schofield, O.E. y Falkowski, P.G. 2007. Phylogenetic diversity in cadmium:phosphorus ratio regulation by marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 52(3): 1131-1138. doi:10.4319/lo.2007.52.3.1131
- Flores-Coto C., Zavala-García F. y Sanvicente-Añorve L. 2018. Neritic Larval Fish Distribution in the Oceanic Area of the Campeche Bay, Gulf of Mexico. *International Journal of Fisheries Science and Research*. 2018; 2(1): 1003
- Frew, R., Bowie, A., Croot, P. y Pickmere, S. 2001. Macronutrient and trace-metal geochemistry of an in situ iron-induced Southern Ocean bloom. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(11): 2467-2481. doi:10.1016/S0967-0645(01)00004-2
- Gasol, J.M., del Giorgio, P.A. y Duarte, C.M. 1997. Biomass distribution in marine planktonic communities. *Limnology and Oceanography*, 42(6): 1353-1363. doi:10.4319/lo.1997.42.6.1353.
- Gaube, P., McGillicuddy D.J., Dudley, C.B., Behrenfeld M.J. y Strutton P.G. 2014. Regional variations in the influence of mesoscale eddies on near-surface chlorophyll. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 119(12): 8195-8220. doi:10.1002/2014JC010111

- Gault-Ringold, M., Adu, T., Stirling, C.H., Frew, R.D. y Hunter, K.A. 2012. Anomalous biogeochemical behavior of cadmium in subantarctic surface waters: Mechanistic constraints from cadmium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 341-344: 94-103. doi:10.1016/j.epsl.2012.06.005
- Gordon, L.I., Jennings, J.J.C., Ross, A.A. y Krest, J.M. 1993. A Suggested Protocol for Continuous Flow Automated Analysis of Seawater Nutrients (Phosphate, Nitrate, Nitrite and Silicic Acid) in the WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study, WOCE Hydrographic Program Office. Methods Manual WHPO 91-1.
- Gutiérrez-Mejía, E., Lares, M.L., Huerta-Díaz, M.A. y Delgadillo-Hinojosa, F. 2015. Cadmium and phosphate variability during algal blooms of the dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum* in Todos Santos Bay, Baja California, Mexico. *Science of the Total Environment*, 541: 865-876. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.081
- Guzmán-Amaya, P., Villanueva y F. y Botello, A.V. 2005. Metales en tres lagunas costeras del estado de Veracruz. En A.V. Botello et al., eds. Golfo de México: Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología, p. 696.
- Hendry, K.R., Rickaby, R.E.M., de Hoog, J.C.M., Weston, K. y Rehkämper, M. 2008. Cadmium and phosphate in coastal Antarctic seawater: Implications for Southern Ocean nutrient cycling. *Marine Chemistry*, 112(3): 149-157. doi:10.1016/j.marchem.2008.09.004.
- Herzka, S. Z., Herguera, J. C., Licea, A., Sheinbaum, J., y Ferreira, V., Camacho, V., Díaz, V., Farber, J., García, J., Hernández, M., Huerta, M. Á., Lara, R., Lares, L., Lizárraga, L., Macías, V., Millán, E., Riquelme, M., y Rocha, A. 2012. Informe final: Fase II para el establecimiento de línea de base en aguas profundas del Golfo de México en respuesta al derrame petrolero asociado a la plataforma Deepwater Horizon. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Baja California. Sometido al Instituto Nacional de Ecología-SEMARNAT.
- Ho, T.-Y. et al. 2003. The elemental composition of some marine phytoplankton. *Journal of Phycology*, 39(6): 1145-1159. doi:10.1111/j.0022-3646.2003.03-090.x
- Ho, T.-Y., You, C.-F., Chou, W.-C., Pai, S.-C., Wen, L.-S. y Sheu, D.D. 2009. Cadmium and phosphorus cycling in the water column of the South China Sea: The roles of biotic and abiotic particles. *Marine Chemistry*, 115(1): 125-133. doi:10.1016/j.marchem.2009.07.005.
- Hofmann, E.E. y Worley, S.J. 1986. An investigation of the circulation of the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 91(C12): 14221-14236. doi:10.1029/JC091iC12p14221
- Horizon Marine. 2015. Loop current eddies. Obtenido de: <http://www.horizonmarine.com/loop-current-eddies.html>
- Horner, T.J., Lee, R.B.Y., Henderson, G.M. y Rickaby, R.E.M. 2013. Nonspecific uptake and homeostasis drive the oceanic cadmium cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(7): 2500-2505. doi:10.1073/pnas.1213857110
- Jacobs, L., Emerson, S. y Huested, S.S. 1987. Trace metal geochemistry in the Cariaco Trench. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 34(5): 965-981. doi:10.1016/0198-0149(87)90048-3

- James, R. 2005. Marine Biogeochemical Cycles. Butterworth-Heinemann, Segunda Edición.
- Janssen, D.J. et al. 2014. Undocumented water column sink for cadmium in open ocean oxygen-deficient zones. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(19): 6888-6893. doi:10.1073/pnas.1402388111
- Jochens, A.E. y DiMarco, S.F. 2008. Physical oceanographic conditions in the deepwater Gulf of Mexico in summer 2000-2002. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(24-26): 2541-2554. doi:10.1016/j.dsr2.2008.07.003
- Johns, W.E., Townsend, T.L., Fratantoni, D.M. y Wilson, W.D. 2002. On the Atlantic inflow to the Caribbean Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(2): 211-243. doi:10.1016/S0967-0637(01)00041-3
- Jouanno, J., Pallàs-Sanz, E. y Sheinbaum, J. 2018. Variability and Dynamics of the Yucatan Upwelling: High-Resolution Simulations. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(2): 1251-1262. doi:10.1002/2017JC013535
- Joung, D. y Shiller, A.M. 2013. Trace Element Distributions in the Water Column near the Deepwater Horizon Well Blowout. *Environmental Science & Technology*, 47(5): 2161-2168. doi:10.1021/es303167p
- Juhl, A.R. y Murrell, M.C. 2005. Interactions between nutrients, phytoplankton growth, and microzooplankton grazing in a Gulf of Mexico estuary. *Aquatic Microbial Ecology* 38(2): 147-156. doi:10.3354/ame038147
- Kang, J., Choi, M.S., Jeong, K.S. y Lee, C.B. 2014. Trace metals (Co, Ni, Cu, Cd, and Pb) in the southern East/Japan Sea. *Ocean Science Journal*, 49(1): 47-65. doi:10.1007/s12601-014-0006-9
- Kibler, S.R., Tester, P.A., Kunkel, K.E., Moore, S.K. y Litaker, R.W. 2015. Effects of ocean warming on growth and distribution of dinoflagellates associated with ciguatera fish poisoning in the Caribbean. *Ecological Modelling*, 316: 194-210. doi:10.1016/j.ecolmodel.2015.08.020
- Kimura, S., Kasai A., Nakata, H., Sugimoto, T., Simpson, J.H., y Cheok, J.V.S. 1997. Biological productivity of meso-scale eddies caused by frontal disturbances in the Kuroshio. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil*, 54(2): 179-192. doi:10.1006/jmsc.1996.0209
- Knauer, G.A. y Martin, J.H, 1973. Seasonal variations of cadmium, copper, manganese, lead and zinc in the water and phytoplankton in Monterey Bay, California. *Limnology and Oceanography*, 18(4): 597-604. doi:10.4319/lo.1973.18.4.0597
- Knauer, G.A. y Martin, J. 1973. The elemental composition of plankton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(7), 1639-1653.
- Krishnan, A.A., Krishnakumar, P.K. y Rajagopalan, M. 2007. *Trichodesmium erythraeum* (Ehrenberg) bloom along the southwest coast of India (Arabian Sea) and its impact on trace metal concentrations in seawater. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71(3): 641-646. doi:10.1016/j.ecss.2006.09.012
- Kudo, I., Kokubun, H. y Matsunaga, K. 1996. Chemical fractionation of phosphorus and cadmium in the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Marine Chemistry*, 52(3): 221-231. doi:10.1016/0304-4203(95)00086-0

- Lane, E.S., Semeniuk, D.M., Strzepek, R.F., Cullen, J.T. y Maldonado, M.T. 2009. Effects of iron limitation on intracellular cadmium of cultured phytoplankton: Implications for surface dissolved cadmium to phosphate ratios. *Marine Chemistry*, 115(3): 155-162. doi:10.1016/j.marchem.2009.07.008
- Lane, T.W. y Morel, F.M.M. 2000. A biological function for cadmium in marine diatoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(9): 4627-4631. doi:10.1073/pnas.090091397
- Lane, T.W., Saito, M.A., George, G.N., Pickering, I.J., Prince, R.C. y Morel, F.M.M. 2005. Isolation and preliminary characterization of a cadmium carbonic anhydrase from a marine diatom. *Nature*, 435, 42.
- Lane, T.W., Saito, M.A., George, G.N., Pickering, I.J., Prince, R.C., y Morel, F.M.M. 2005. A cadmium enzyme from a marine diatom. *Nature*: 435, 42. doi:10.1038/435042a
- Lapointe, M., MacKenzie, T.D.B. y Morse, D. 2008. An External δ -Carbonic Anhydrase in a Free-Living Marine Dinoflagellate May Circumvent Diffusion-Limited Carbon Acquisition. *Plant Physiology*, 147(3): 1427-1436. doi:10.1104/pp.108.117077
- Lara-Lara, J. R., Bazán-Guzman, C., Cabrales-Talavera, G., Sánchez-Robles, C. y Moreles-Torres, E. 2012. Fitoplancton, Taxonomía. In: Herzka S, Herguera JC, Licea A, Sheinbaum J y Ferreira V. Establecimiento de la línea base en aguas profundas del Golfo de México en respuesta al derrame petrolero asociado a la plataforma Deepwater Horizon. Informe final. pp. 225-245.
- Lares, M.L. y Marinone, S.G. 2009. Comparison of cadmium and phosphate concentrations during red tide versus no red tide conditions. *Journal Coast Research*, 56: 832-835.
- Lares, M.L., Marinone, S.G., Rivera-Duarte, I., Beck, A. y Sañudo-Wilhelmy, S. 2008. Spatial Variability of Trace Metals and Inorganic Nutrients in Surface Waters of Todos Santos Bay, México in the Summer of 2005 During a Red Tide Algal Bloom. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(4): 707-716. doi:10.1007/s00244-008-9210-x
- Le Hénaff, M., Kourafalou Vassiliki, H., Morel, Y. y Srinivasan, A. 2012. Simulating the dynamics and intensification of cyclonic Loop Current Frontal Eddies in the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C2). doi:10.1029/2011JC007279
- Lee, B.G. y Fisher, N. 1994. Effects of sinking and zooplankton grazing on the release of elements from planktonic debris. *Marine Ecology Progress Series*. 110(2-3): 271 – 281. doi: 10.3354/meps110271
- Lee J.G. y Morel F.M.M. 1995. Replacement of Zinc by cadmium in marine phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series*. 1995; 127(1–3):305–309.
- Levitus, S., Conkright, M.E., Reid, J.L., Najjar, R.G. y Mantyla, A. 1993. Distribution of nitrate, phosphate and silicate in the world oceans. *Progress in Oceanography*, 31(3): 245-273. doi:10.1016/0079-6611(93)90003-V.
- Linacre, L., Lara-Lara, R., Camacho-Ibar, V., Herguera, J.C., Bazán-Guzmán, C. y Ferreira-Bartrina, V. 2015. Distribution pattern of picoplankton carbon biomass linked to mesoscale dynamics in the southern Gulf of Mexico during winter conditions. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 106: 55-67. doi:10.1016/j.dsr.2015.09.009

- Lochte, K. y Pfannkuche, O. 1987. Cyclonic cold-core eddy in the eastern North Atlantic II. Nutrients, phytoplankton and bacterioplankton. *Marine Ecology Progress Series*, 39: 153-164.
- Longhurst, A.R. 2007. *The Atlantic Ocean, En: Ecological Geography of the Sea*. Academic Press, Burlington, pp. 131-273. doi:10.1016/B978-0-12-455521-1.X5000-1
- Löscher, B.M., de Jong, J.T.M. y de Baar, H.J.W. 1998. The distribution and preferential biological uptake of cadmium at 6°W in the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 62: 259-286. doi:10.1016/S0304-4203(98)00045-0
- Löscher, B.M., van der Meer, J., de Baar, H.J.W., Saager, P.M. y de Jong, J.T.M. 1997. The global Cd/phosphate relationship in deep ocean waters and the need for accuracy. *Marine Chemistry*, 59(1): 87-93. doi: 10.1016/S0304-4203(97)00067-4.
- Mahadevan, A., Thomas, L.N. y Tandon, A. 2008. Comment on "Eddy/Wind Interactions Stimulate Extraordinary Mid-Ocean Plankton Blooms". *Science*, 320(5875): 448. doi:10.1126/science.1152111
- Makou, M.C., Oppo, D.W. y Curry, W.B. 2010. South Atlantic intermediate water mass geometry for the last glacial maximum from foraminiferal Cd/Ca. *Paleoceanography*, 25(4). doi:10.1029/2010PA001962
- Malviya, S. et al. 2016. Insights into global diatom distribution and diversity in the world's ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(11): E1516 – E1525. doi:10.1073/pnas.1509523113
- Marchitto, T.M. 2007. Nutrient proxies. En *Encyclopedia of Quaternary Sciences*. Elias, S.A. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 1732-1740. doi:10.1016/B0-44-452747-8/00310-0
- Martínez-López, B. y Zavala-Hidalgo, J. 2009. Seasonal and interannual variability of cross-shelf transports of chlorophyll in the Gulf of Mexico. *Journal of Marine Systems*, 77(1-2): 1-20. doi:10.1016/j.jmarsys.2008.10.002
- Maul, G.A. y Vukovich, F.M. 1993. The relationship between variations in the Gulf of Mexico Loop Current and Straits of Florida volume transport. *Journal of Physical Oceanography*, 23(5): 785-796. doi:10.1175/1520-0485(1993)023<0785:TRBVIT>2.0.CO;2
- Mawji, E. et al. 2015. The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014. *Marine Chemistry*, 177(Part 1): 1-8. doi:10.1016/j.marchem.2015.04.005
- Merino, M. 1997. Upwelling on the Yucatan Shelf: hydrographic evidence. *Journal of Marine Systems*, 13(1): 101-121. doi:10.1016/S0924-7963(96)00123-6
- Merino-Virgilio, F.d.C., Okolodkov, Y.B., Aguilar-Trujillo, A.C. y Herrera- Silveira, J.A. 2013. Phytoplankton of the northern coastal and shelf waters of the Yucatan Peninsula, southeastern Gulf of Mexico, Mexico. *Check List*, 9(4): 9. doi:10.15560/9.4.771
- Middag, R., van Heuven, S.M.A.C., Bruland, K.W. y de Baar, H.J.W. 2018. The relationship between cadmium and phosphate in the Atlantic Ocean unravelled. *Earth and Planetary Science Letters*, 492: 79-88. doi:10.1016/j.epsl.2018.03.046

- Moberg, E.G. 1928. The interrelation between diatoms, their chemical environment, and upwelling water in the sea, off the coast of Southern California. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 14 (7): 511-517.
- Monente, J., Pujol, M. y Jouanneau, J. 1994. Origen y composición de las masas de agua que ingresan al Caribe Suroriental. *Interciencia*, 19(2): 79-85.
- Monreal-Gómez, A., Salas de León, D. y Velazco-Mendoza H. 2004. La hidrodinámica del Golfo de México. En: *Diagnóstico ambiental del Golfo de México*. Caso M, Pisanty I. and Ezcurra E. (Comp.). México, Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, Instituto de Ecología A.C., Harte Research Institute for Gulf of Mexico Studies. 1: 47-68.
- Moody, C.L. 1967. Gulf of Mexico distributive province. *AAPG Bulletin* 51(2): 179-199.
- Morel, F.M.M. y Price, N.M. 2003. The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science*, 300(5621): 944-947. doi:10.1126/science.1083545.
- Morel, F.M.M. 2013. The oceanic cadmium cycle: Biological mistake or utilization? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(21): E1877. doi:10.1073/pnas.1304746110
- Morlán-Cahue, Y. y Opengo-Piña, H. 2005. Determinación de metales (Fe, Mn, Pb, y Zn) en macroalgas clorofitas del Sistema Arrecifal Veracruzano. En. *Golfo de México: Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. A.V. Botello et al. (Eds.). México: Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología, p. 696.
- Morrison, J.M. y Nowlin, W.D. 1982. General distribution of water masses within the eastern Caribbean Sea during the winter of 1972 and fall of 1973. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 87(C6): 4207-4229. doi:10.1029/JC087iC06p04207
- Muller-Karger, F.E., McClain C.R. y Richardson P.L. 1988. The dispersal of the Amazon's water. *Nature* 333(6168): 56-59. doi:10.1038/333056a0
- Müller-Karger, F.E., Walsh, J.J., Evans, R.H. y Meyers, M.B. 1991. On the seasonal phytoplankton concentration and sea surface temperature cycles of the Gulf of Mexico as determined by satellites, *Journal of Geophysical Research*, 96(C7), 12,645–12,665. doi:10.1029/91JC00787.
- Murphy, S.J., Hurlburt, H.E. y O'Brien, J.J. 1999. The connectivity of eddy variability in the Caribbean Sea, the Gulf of Mexico, and the Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 104(C1): 1431-1453. doi:10.1029/1998JC900010
- Murray, Stephen P. 1998. An Observational Study of the Mississippi-Atchafalaya Coastal Plume: Final Report, text, September 1998; New Orleans, Louisiana. (digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc955617/: accessed November 1, 2018), University of North Texas Libraries, Digital Library, digital.library.unt.edu; crediting UNT Libraries Government Documents Department.
- Nimer, N.A., Brownlee, C. y Merrett, M.J. 1999. Extracellular Carbonic Anhydrase Facilitates Carbon Dioxide Availability for Photosynthesis in the Marine Dinoflagellate *Prorocentrum micans*. *Plant Physiology*, 120(1): 105-112. doi:10.1104/pp.120.1.105

- Nowlin, W.D., Jochens, A.E., DiMarco, S.F., Reid, R.O. y Howard, M.K. 2001: Deepwater physical oceanography reanalysis and synthesis of historical data: Synthesis report. OCS Study MMS 2001-064, U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA, 528 pp.
- Nozaki, Y. 1997. A fresh look at element distribution in the North Pacific. *American Geophysical Union*, 78(21), p.221.
- Pacheco-Avila, J., Cabrera, S.A., Barcelo, Q.M., Alcocer, C.L. y Pacheco P.M. 2012. Environmental Study on Cadmium in Groundwater in Yucatan. En: *Water Resources in Mexico. Hexagon Series on Human and Environmental Security and Peace*, vol 7. Oswald Spring Ú. (Eds). Springer, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-05432-7_18
- Pai, S.C. y Chen, H.Y. 1994. Vertical distribution of cadmium in marginal seas of the western Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 47(1): 81-91. doi:10.1016/0304-4203(94)90015-9
- Park, H., Song, B. y Morel, F. M. 2007. Diversity of the cadmium-containing carbonic anhydrase in marine diatoms and natural waters. *Environmental Microbiology*, 9: 403-413. doi:10.1111/j.1462-2920.2006.01151.x
- Patrick, R.C. 1948. Factors effecting the distribution of diatoms. *Botanical Review*, 14(8): 473-524.
- Pérez, R., Muller-Karger, F.E., Victoria, I., Melo, N. y Cerdeira, S. 1999. Cuban, Mexican, U.S. Researchers probing mysteries of Yucatan Current. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 80(14): 153-158. doi:10.1029/99EO00104
- Pérez-Brunius, P., Furey H., Bower A., Hamilton P., Candela J., García-Carrillo P. y Leben R. 2018. Dominant Circulation Patterns of the Deep Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, 48: 511–529. doi:10.1175/JPO-D-17-0140.1
- Pérez-Brunius, P., García-Carrillo, P., Dubranna, J., Sheinbaum, J. y Candela, J. 2013. Direct observations of the upper layer circulation in the southern Gulf of Mexico. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 85: 182-194. doi:10.1016/j.dsr2.2012.07.020
- Pinedo-González, et al. 2015. Surface distribution of dissolved trace metals in the oligotrophic ocean and their influence on phytoplankton biomass and productivity. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(10): 1763-1781. doi:10.1002/2015GB005149
- Price, N.M. y Morel, F.M.M. 1990. Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature* 344, 658–660.
- Puigcorbé, V. Roca-Martí M., Masqué, P., Benitez-Nelson, C., Rutgers v.d. Loeff, Bracher, A. y Moreau, S. 2017. Latitudinal distributions of particulate carbon export across the North Western Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 129(Supplement C): 116-130. doi:10.1016/j.dsr.2017.08.016
- Quay, P. y Wu, J. 2015. Impact of end-member mixing on depth distributions of $\delta^{13}\text{C}$, cadmium and nutrients in the N. Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116: 107-116. doi:10.1016/j.dsr2.2014.11.009

- Quay, P., Cullen, J., Landing, W. y Morton, P. 2015. Processes controlling the distributions of Cd and PO₄ in the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(6): 830-841. doi:10.1002/2014GB004998
- Reyes-Mendoza, O., Mariño-Tapia, I., Herrera-Silveira, J., Ruiz-Martínez, G., Enriquez, C. y Largier, J.L. 2016. The Effects of Wind on Upwelling off Cabo Catoche. *Journal of Coastal Research*: 638-650. doi:10.2112/jcoastres-d-15-00043.1
- Rivas, D., Badan, A. y Ochoa, J. 2005. The ventilation of the Deep Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, 35(10): 1763-1781. doi:10.1175/JPO2786.1
- Rosenthal, Y., Boyle, E.A. y Labeyrie, L. 1997. Last glacial maximum paleochemistry and deepwater circulation in the Southern Ocean: Evidence from foraminiferal cadmium. *Paleoceanography*, 12(6): 787-796. doi:10.1029/97PA02508
- Roshan, S. y Wu, J. 2015. Cadmium regeneration within the North Atlantic. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(12): 2082-2094. doi:10.1002/2015GB005215
- Roshan, S., Wu, J. y DeVries, T. 2017. Controls on the Cadmium-Phosphate Relationship in the Tropical South Pacific. *Global Biogeochemical Cycles*, 31(10): 1516-1527. doi:10.1002/2016GB005556
- Rutgers v. d. Loeff, M., Helmers, E. y Kattner, G. 1997. Continuous transects of cadmium, copper, and aluminium in surface waters of the Atlantic Ocean, 50°N to 50°S: Correspondence and contrast with nutrient-like behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, pp. 47-61. doi:10.1016/S0016-7037(96)00333-X
- Saager, P.M. y de Baar, H.J.W. 1993. Limitations to the quantitative application of Cd as a paleoceanographic tracer, based on results of a multi-box model (menu) and statistical considerations. *Global and Planetary Change*, 8(1): 69-92. doi:10.1016/0921-8181(93)90064-U
- Saager, P.M. 1994. The biogeochemical distribution of trace elements in the Indian Ocean. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Earth and Planetary Sciences*, 103(2): 237-278. doi:10.1007/bf02839538
- Saager, P.M., de Baar H.J.W. y Howland R.J. 1992. Cd, Zn, Ni and Cu in the Indian Ocean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 39(1): 9-35. doi:10.1016/0198-0149(92)90017-N
- Salas-de-León, D.A., Monreal-Gómez, M.A., Signoret, M. y Aldeco, J. 2004. Anticyclonic-cyclonic eddies and their impact on near-surface chlorophyll stocks and oxygen supersaturation over the Campeche Canyon, Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109(C5). doi:10.1029/2002JC001614
- Schmitz, W.J. 2005. Cyclones and Westward Propagation in the Shedding of Anticyclonic Rings from the Loop Current. En: *Circulation in the Gulf of Mexico: Observations and Models*. W. Sturges y A. Lugo-Fernandez (Eds). American Geophysical Union, pp. 241-261. American Geophysical Union, pp. 241-261. doi:10.1029/161GM18
- Schlitzer, R. 2017. Ocean Data View, odv.awi.de
- Sericano, J.L., Atlas, E.L., Wade, T.L. y Brooks, J.M. 1990. NOAA's status and trends mussel watch program: Chlorinated pesticides and PCBs in oysters (*Crassostrea virginica*) and sediments from the Gulf of

- Mexico, 1986-1987. *Marine Environmental Research*, 29(3): 161-203. doi:10.1016/0141-1136(90)90033-K.
- Sheinbaum, J., Athié, G., Candela, J., Ochoa, J. y Romero-Arteaga, A. 2016. Structure and variability of the Yucatan and loop currents along the slope and shelf break of the Yucatan channel and Campeche bank. *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 76: 217-239. doi:10.1016/j.dynatmoce.2016.08.001
- Sherr, E.B. y Sherr, B.F. 2007. Heterotrophic dinoflagellates: a significant component of microzooplankton biomass and major grazers of diatoms in the sea. *Marine Ecology Progress Series*, 352: 187-197. doi:10.3354/meps07161
- Sherr, E.B. y Sherr, B.F. 2002. Significance of predation by protists in aquatic microbial food webs. *Antonie van Leeuwenhoek*, 81(1): 293-308. doi:10.1023/a:1020591307260
- Sherrell, R.M. y Boyle, E.A. 1992. The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda. *Earth and Planetary Science Letters*, 111(1): 155-174. doi:10.1016/0012-821X(92)90176-V
- Sherrell, R.M. 1989. The trace metal geochemistry of suspended oceanic particulate matter, Cambridge, Massachusetts Institute of Technology, Ph.D. thesis, 211 pp.
- Signoret, M., Bulit, C. y Pérez, R. 1998. Patrones de distribución de clorofila a y producción primaria en aguas del Golfo de México y del Mar Caribe. *Hidrobiológica*, 8(2): 81-88
- Signoret, M., Monreal-Gomez, M.A., Aldeco, J. y Salas-de-Leon, D.A. 2006. Hydrography, oxygen saturation, suspended particulate matter, and chlorophyll-a fluorescence in an oceanic region under freshwater influence. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 69: 153-164. doi:10.1016/j.ecss.2006.04.011
- Smith, C.L., Richards, K.J. y Fasham, M.J.R. 1996. The impact of mesoscale eddies on plankton dynamics in the upper ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 43(11-12): 1807-1832. doi:10.1016/S0967-0637(96)00035-0
- Smith, R.H., Johns, E.M., Goni, G.J., Trínanes, J., Lumpkin, R., Wood, A.M., Kelble, C.R., Cummings, S.R., Lamkin, J.T. y Privoznik, S. 2014. Oceanographic conditions in the Gulf of Mexico in July 2010, during the Deepwater Horizon oil spill. *Continental Shelf Research*, 77: 118-131. doi:10.1016/j.csr.2013.12.009
- Steidinger, K., Faust, M.A. y Hernández-Becerril, D.U. 2009. Dinoflagellates (Dinoflagellata) of the Gulf of Mexico. En: *Gulf of Mexico-Origins, Waters and Biota. Biodiversity*. D.L. Felder and C.K. Camp (Eds). Texas A&M University Press, College Station, Texas, pp. 131-154.
- Stevanović, Z. 2015. Karst Environment and Phenomena. En: *Karst Aquifers-Characterization and Engineering*. Stevanović, Z. (Eds.) Springer International Publishing, Cham, pp. 19-46. doi:10.1007/978-3-319-12850-4_2
- Strom, S.L., Benner, R., Ziegler, S. y Dagg, M.J. 1997. Planktonic grazers are a potentially important source of marine dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 42(6): 1364-1374. doi:10.4319/lo.1997.42.6.1364

- Sturges, W., Chassignet, E. y Ezer, T. 2004. Strong Mid-Depth Currents and a Deep Cyclonic Gyre in the Gulf of Mexico. Washington D.C. (digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc955817/), University of North Texas Libraries, Digital Library; crediting UNT Libraries Government Documents Department.
- Sturges, W., Lugo-Fernandez, A. y Shargel, M.D. 2005. Introduction to Circulation in the Gulf of Mexico. En: *Circulation in the Gulf of Mexico: Observations and Models*. W. Sturges and A. Lugo-Fernandez (Eds), American Geophysical Union, pp. 1-10. doi:10.1029/161GM02
- Sunda, W.G. y Huntsman, S.A. 1998. Control of Cd Concentrations in a Coastal Diatom by Interactions among Free Ionic Cd, Zn, and Mn in Seawater. *Environmental Science & Technology*, 32(19): 2961-2968. doi:10.1021/es980271y
- Sunda, W.G. y Huntsman, S.A. 2000. Effect of Zn, Mn, and Fe on Cd accumulation in phytoplankton: Implications for oceanic Cd cycling. *Limnology and Oceanography*, 45(7): 1501-1516. doi:10.4319/lo.2000.45.7.1501
- Sunda, W.G. 2012. Feedback Interactions between Trace Metal Nutrients and Phytoplankton in the Ocean. *Frontiers in microbiology*, 3: 204-204. doi:10.3389/fmicb.2012.00204
- Taylor, A.G. y Landry, M.R. 2018. Phytoplankton biomass and size structure across trophic gradients in the southern California Current and adjacent ocean ecosystems. *Marine Ecology Progress Series*, 592: 1-17. doi:10.3354/meps12526
- The Ring Group. 1981. Gulf Stream Cold-Core Rings: Their Physics, Chemistry, and Biology. *Science*, 212(4499): 1091-1100. doi:10.1126/science.212.4499.1091
- Toledo-Ocampo, A. 2005. Marco conceptual: caracterización ambiental del Golfo de México. En: A.V. Botello, J.R.v. Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds), *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología, Coatzacoalcos, Veracruz. pp. 25-52
- van Geen, A. y Husby, D.M. 1996. Cadmium in the California Current System: Tracer of past and present upwelling. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 101(C2): 3489-3507. doi:10.1029/95JC03302
- Vázquez de la Cerda, A.M. 2004. Análisis descriptivo de las masas de agua oceánicas que arriban al Golfo de México. En: *Diagnóstico Ambiental del Golfo de México*. C.C. Margarita, P. Irene y E. Exequiel (Eds). Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT), México, pp. 69-102.
- Vázquez de la Cerda, A.M., Reid, R.O., DiMarco, S.F. y Jochens, A.E. 2005. Bay of Campeche Circulation: An Update. En: *Circulation in the Gulf of Mexico: Observations and Models*. W. Sturges y A. Lugo-Fernandez (Eds). American Geophysical Union, Washington, D.C. pp. 279-293. doi:10.1029/161GM20
- Vidal, V.M.V., Vidal, F.V. y Pérez-Molero, J.M. 1992. Collision of a loop current anticyclonic ring against the continental shelf slope of the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 97(C2): 2155-2172. doi:10.1029/91JC00486
- Vidal, V.M.V., Vidal, F.V., Hernández, A.F., Meza, E. y Zambrano, L. 1994. Winter water mass distributions in the western Gulf of Mexico affected by a colliding anticyclonic ring. *Journal of Oceanography*, 50(5): 559-588. doi:10.1007/BF02235424

- Villanueva, F.S. y Botello, A.V. 2012. Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe mexicano: una revisión. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 8(1): 15
- Viparelli, F. et al. 2010. Inhibition of the R1 fragment of the cadmium-containing ζ -class carbonic anhydrase from the diatom *Thalassiosira weissflogii* with anions. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 20(16): 4745-4748. doi:10.1016/j.bmcl.2010.06.139
- Vukovich, F.M. 2007. Climatology of Ocean Features in the Gulf of Mexico Using Satellite Remote Sensing Data. *Journal of Physical Oceanography*, 37(3): 689-707. doi:10.1175/JPO2989.1
- Waeles, M. et al. 2016. Cadmium in the waters off South Morocco: Nature of particles hosting Cd and insights into the mechanisms fractionating Cd from phosphate. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 121(5): 3106-3120. doi:10.1002/2016JC011688.
- Waeles, M., Maguer, J.-F., Baurand, F. y Riso R.D. 2013. Off Congo waters (Angola Basin, Atlantic Ocean): A hot spot for cadmium-phosphate fractionation. *Limnology and Oceanography*, 58(4): 1481-1490. doi:10.4319/lo.2013.58.4.1481
- Walsh, R.S. y Hunter, K.A. 1992. Influence of phosphorus storage on the uptake of cadmium by the marine alga *Macrocystis pyrifera*. *Limnology and Oceanography*, 37(7): 1361-1369. doi:10.4319/lo.1992.37.7.1361
- Wang, M.-J. y Wang, W.-X. 2009. Cadmium in three marine phytoplankton: Accumulation, subcellular fate and thiol induction. *Aquatic Toxicology*, 95(2): 99-107. doi:10.1016/j.aquatox.2009.08.006
- Weatherly, G.L. 2004. Intermediate-depth circulation in the Gulf of Mexico: PALACE Float Results for the Gulf of Mexico between April 1998 and March 2002. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA. OCS Study MMs 2004-013. 55 pp.
- Wen, L.-S. et al. 2011. Molecular weight and chemical reactivity of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni) in surface waters from the Mississippi River to Gulf of Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92(4): 649-658. doi:10.1016/j.ecss.2011.03.009
- Wiseman, W.J. y Sturges, W. 1999. Physical oceanography of the Gulf of Mexico: Processes that regulate its biology. In: H. Kumpf, K. Steidinger and K. Sherman (Eds), *The Gulf of Mexico Large Marine Ecosystem: assessment, sustainability and management*. Blackwell Science, New York, pp. 77-92.
- WOCE (World Ocean Circulation Experiment) International Project office. 2003. WOCE observations 1990-1998; a summary of the WOCE global data resource. WOCE international Project Office, WOCE Report No. 179/02. Southampton, UK. <https://www.nodc.noaa.gov/woce/wdiu/>
- Wu, J. y Roshan, S. 2015. Cadmium in the North Atlantic: Implication for global cadmium-phosphorus relationship. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 116: 226-239. doi:10.1016/j.dsr2.2014.11.007
- Xu, Y. y Morel, F.M.M. 2013. Cadmium in Marine Phytoplankton. En: A. Sigel, H. Sigel and R.K.O. Sigel (Eds), *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 509-528. doi:10.1007/978-94-007-5179-8_16

- Xu, Y., Feng, L., Jeffrey, P.D., Shi, Y. y Morel, F.M.M. 2008. Structure and metal exchange in the cadmium carbonic anhydrase of marine diatoms. *Nature*, 452: 56
- Xu, Y., Tang, D., Shaked, Y. y Morel F.M.M. 2007. Zinc, cadmium, and cobalt interreplacement and relative use efficiencies in the coccolithophore *Emiliania huxleyi*. *Limnology and Oceanography*, 52(5): 2294-2305. doi:10.4319/lo.2007.52.5.2294
- Yeats, P.A. y Campbell, J.A. 1983. Nickel, copper, cadmium and zinc in the northwest Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 12(1): 43-58. doi:10.1016/0304-4203(83)90027-0
- Yeats, P.A. 1998. An isopycnal analysis of cadmium distributions in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 61(1): 15-23. doi:10.1016/S0304-4203(98)00004-8
- Yu, J., Thornalley, D.J.R., Rae, J.W.B. y McCave, I.N. 2013. Calibration and application of B/Ca, Cd/Ca, and $\delta^{11}\text{B}$ in *Neogloboquadrina pachyderma* (sinistral). *PANGAEA*. doi:10.1594/PANGAEA.821825
- Zavala Sansón, L., Pérez-Brunius, P., y Sheinbaum Pardo, J. 2017. Surface Relative Dispersion in the Southwestern Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, 47(2): 387-403. doi:10.1175/JPO-D-16-0105.1
- Zavala, J y Fernández, J. 2006. Propuesta para la regionalización de los mares mexicanos desde el punto de vista de los procesos físicos: el caso del Golfo de México. In: A. Córdova, F. Rosete, G. Enríquez y B. Hernández (Coords.). *Ordenamiento ecológico marino: visión temática de la regionalización*. INE, México. Pp. 21-32.
- Zavala-Hidalgo, J., Martínez López, B., Gallegos-García, A., Morey, S. y O'Brien, J.J.C. 2006. Seasonal upwelling on the western and southern shelves of the Gulf of Mexico. *Ocean Dynamics*, 56: 333-338. doi:10.1007/s10236-006-0072-3
- Zavala-Hidalgo, J., Morey, S.L. y O'Brien, J.J.C. 2003. Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical Research*, 108(C12): 1-19. doi:10.1029/2003jc001879