

Contribución de la resuspensión de sedimentos a los flujos no conservativos de fósforo inorgánico disuelto en Bahía San Quintín, Baja California: Una estimación experimental

Contribution of sedimentary resuspension to non-conservative fluxes of dissolved inorganic phosphorus in San Quintín Bay, Baja California: An experimental estimate

M.C. Ortiz-Hernández¹

V.F. Camacho-Ibar^{1*}

J.D. Carriquiry¹

S.E. Ibarra-Obando²

L.W. Daesslé¹

¹ Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Ensenada, Baja California, México
*E-mail: vcamacho@uabc.mx

² Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada
Ensenada, Baja California, México

Recibido en octubre de 2002; aceptado en julio de 2003

Resumen

Procesos abióticos como la resuspensión sedimentaria pueden contribuir a los flujos no conservativos del fósforo inorgánico disuelto (PID) en sistemas someros como Bahía San Quintín (BSQ), ya que los sedimentos resuspendidos pueden adsorber o desadsorber fósforo inorgánico. Se determinó en el laboratorio, mediante experimentos de adsorción-desadsorción, la contribución de los sedimentos en suspensión a las concentraciones del PID observadas en la columna de agua de BSQ variando el tipo de sedimento (arena fina y limo arenoso) en suspensión y su concentración, la concentración inicial de PID y el tiempo de resuspensión. En la primera etapa del proceso de adsorción (etapa rápida), ocurrida antes de las 10 h, se observó la concentración de fósforo en equilibrio (EPC_0 , por sus siglas en inglés). En sedimentos expuestos a > 24 h de resuspensión, la EPC_0 fue rebasada, indicando la movilización del P de la superficie hacia el interior de las partículas (etapa lenta). La adsorción fue el proceso dominante en los experimentos y, al aumentar la cantidad de sedimento resuspendido, los procesos de adsorción-desadsorción se acentuaron. Al comparar los flujos no conservativos de PID obtenidos con el modelo de LOICZ y los obtenidos en los experimentos de resuspensión, se observa que la adsorción del PID por las partículas puede generar una subestimación de ~20% de la heterotrofia neta del sistema, ya que la remoción de PID por adsorción enmascara su adición por la respiración neta de la comunidad.

Palabras clave: PID, adsorción-desadsorción, LOICZ, isoterma de adsorción, Bahía San Quintín.

Abstract

Abiotic processes like sedimentary resuspension may contribute to non-conservative fluxes of dissolved inorganic phosphorus (DIP) in shallow systems like San Quintín Bay (SQB), because suspended particles may adsorb or desorb inorganic phosphate. The contribution of suspended sediments to DIP concentrations in SQB was determined in the laboratory through adsorption-desorption experiments with two types of sediments (fine sand and sandy silt), and different concentrations of suspended particles, the initial concentration of DIP and resuspension time. The zero equilibrium phosphate concentration (EPC_0) was observed during the first step of the adsorption process (fast step), which occurred before 10 h. The EPC_0 was exceeded after 24 h of resuspension, indicating the diffusion of P from the surface toward the interior of particles (slow step). Adsorption was the dominant process in the experiments, and the intensity of adsorption-desorption was emphasized with an increase in the amount of resuspended particles. From the comparison of the non-conservative fluxes of DIP estimated using the LOICZ model with those estimated with resuspension experiments, we conclude that adsorption may lead to an underestimation of ~20% of net heterotrophy in SQB calculated with the LOICZ model, as excess respiration leads to a net release of DIP to the water column, but adsorption by particles masks this net release.

Key words: DIP, adsorption-desorption, LOICZ, adsorption isotherm, San Quintín Bay.

Introducción

Bahía San Quintín (BSQ) es una laguna costera altamente productiva de Baja California (México) que exporta fósforo inorgánico disuelto (PID) hacia el mar adyacente durante la mezcla por mareas (Álvarez-Borrego y Chee-Barragán, 1976; Camacho-Ibar *et al.*, 1999, 2003). Camacho-Ibar *et al.* (2003) aplicaron el modelo de balances biogeoquímicos propuesto por el Proyecto de Interacciones Tierra-Océano en la Zona Costera (LOICZ por sus siglas en inglés) para determinar el metabolismo neto del ecosistema (MNE = producción primaria bruta menos respiración de la comunidad) en BSQ, con base en el cálculo de los flujos no conservativos de PID (Gordon *et al.*, 1996). Estos autores encontraron que BSQ es un cuerpo de agua generador neto de PID (i.e., los flujos no conservativos de PID son positivos), lo que implica que éste es un sistema heterótrofo neto (Camacho-Ibar *et al.*, 2003). Sin embargo, esta conclusión presupone que los flujos no conservativos de PID representan un balance entre el consumo de PID por fotosíntesis y su regeneración por respiración de la comunidad. Esto implica que interacciones no biológicas del PID, como la adsorción hacia o la desadsorción desde las partículas en suspensión, se consideran despreciables comparadas con los procesos biológicos.

Las concentraciones de PID en ecosistemas acuáticos pueden ser controladas por procesos de adsorción o desadsorción. Froelich (1988) postuló que el ión ortofosfato interactúa con la superficie de las partículas en suspensión de tal forma que, cuando las concentraciones de PID se elevan, las partículas adsorben el fósforo (P), mientras que cuando las concentraciones de PID bajan, el P de las partículas se desadsorbe para compensar esta disminución en la columna de agua. Este proceso puede ser importante tanto en ríos (Carignan y Vaithyanathan, 1999; Webster *et al.*, 2001) como en ecosistemas estuarinos (Pratska *et al.*, 1998) donde, en casos como el del Estuario Scheldt (Holanda), los flujos no conservativos de PID en alguna sección del estuario, y/o durante alguna época del año, pueden ser totalmente controlados por procesos de adsorción-desadsorción (Zwolsman, 1994).

La intensidad de las reacciones de adsorción o desadsorción de P está controlada por variables como el pH, la salinidad, el potencial redox, la concentración de PID, y el tipo y cantidad de sedimento en suspensión (Pomeroy *et al.*, 1965; Froelich, 1988; Zwolsman, 1994). Los sedimentos acuáticos pueden ser ricos en P si presentan una fracción importante de limos y arcillas, ya que por su menor tamaño estas partículas presentan una mayor área superficial, además de que los óxidos de Fe y Al que las recubren son capaces de adsorber grandes cantidades de P (McManus *et al.*, 1997; Matthiesen *et al.*, 2001). La fracción lábil de Fe tiene mayor afinidad por el P ya que esta fase amorfa es más reactiva y su área superficial es mayor que las fases cristalinas (Danen-Louwerse *et al.*, 1993; Langmuir, 1997; Sei *et al.*, 2002).

La retención y liberación del P asociado con partículas ha sido descrita por Barrow (1983) como un mecanismo en dos etapas: la primera es un proceso rápido y generalmente

Introduction

San Quintín Bay (SQB) is a highly productive coastal lagoon of Baja California (Mexico), which exports dissolved inorganic phosphorus (DIP) offshore during tidal mixing (Álvarez-Borrego and Chee-Barragán, 1976; Camacho-Ibar *et al.*, 1999, 2003). Camacho-Ibar *et al.* (2003) applied the biogeochemical budget model proposed by the Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone (LOICZ) project to determine the net ecosystem metabolism (NEM = gross primary production minus community respiration) in SQB, based on the calculation of non-conservative fluxes of DIP (Gordon *et al.*, 1996). These authors found that this water body is a net generator of DIP (i.e., the non-conservative fluxes of DIP are positive), indicating that SQB is a net heterotrophic system (Camacho-Ibar *et al.*, 2003); however, this conclusion presupposes that the non-conservative fluxes of DIP represent a balance between DIP consumption by photosynthesis and its regeneration by community respiration. This implies that non-biological interactions of DIP, such as adsorption to or desorption from suspended particles, are considered insignificant compared with biological processes.

The concentrations of DIP in aquatic ecosystems can be controlled by adsorption or desorption processes. Froelich (1988) reported that the orthophosphate ion interacts with the surface of suspended particles, so that when the DIP concentrations increase, the particles adsorb the phosphorus (P), whereas when the concentrations decrease, the P from the particles desorbs to compensate this reduction in the water column. This process can be important in rivers (Carignan and Vaithyanathan, 1999; Webster *et al.*, 2001) and in estuarine ecosystems (Pratska *et al.*, 1998); in the Scheldt Estuary (Netherlands), for example, the non-conservative fluxes of DIP in some parts of the estuary, or at some time of the year, can be completely controlled by adsorption-desorption processes (Zwolsman, 1994).

The intensity of the adsorption or desorption reactions of P are controlled by variables such as pH, salinity, redox potential, DIP concentration, and type and amount of suspended sediment (Pomeroy *et al.*, 1965; Froelich, 1988; Zwolsman, 1994). Aquatic sediments can be rich in P if they contain a high proportion of silt and clay, because these particles, as a result of their small size, have a greater surface area, and the Fe and Al oxides that cover them are able to adsorb large amounts of P (McManus *et al.*, 1997; Matthiesen *et al.*, 2001). The labile fraction of Fe has greater affinity for P because this amorphous phase is more reactive and has a greater surface area than the crystalline phases (Danen-Louwerse *et al.*, 1993; Langmuir, 1997; Sei *et al.*, 2002).

The retention and release of P associated with particles has been described by Barrow (1983) as a two-stage mechanism: the first is a fast and generally reversible process of adsorption-desorption on the surface of the particles that occurs within minutes to hours; the second is the relocation of P adsorbed at the surface to less active sites within the

reversible de adsorción-desadsorción sobre la superficie de las partículas que ocurre en minutos a horas; la segunda es la reubicación del P adsorbido en la superficie hacia sitios menos activos del interior de las partículas, en un proceso de difusión lenta que ocurre en días a meses.

El análisis de isothermas de adsorción es comúnmente utilizado para determinar la intensidad del proceso de adsorción-desadsorción. Las isothermas de adsorción son una representación gráfica de la relación entre la concentración del adsorbato (sustancia en solución que es adsorbida al adsorbente) y la cantidad adsorbida, en condiciones de equilibrio, a temperatura constante (Langmuir, 1997). Uno de los modelos que mejor se ajustan a datos de los experimentos con sedimento limo arenoso, es el de Freundlich, el cual se describe con la siguiente ecuación:

$$\Delta P_s = A[P_d]_{fin}^B \quad (1)$$

donde ΔP_s representa la masa del P adsorbida o desadsorbida, normalizada por unidad de masa del sedimento adsorbente ($\Delta P_s = \Delta P_d/C_p = \mu\text{mol g}^{-1}$), $[P_d]_{fin}$ es la concentración de PID ($\mu\text{mol L}^{-1}$) al final del experimento para un tiempo en el que se alcanzó el equilibrio, y A y B son constantes. En el cálculo de ΔP_s , ΔP_d es la diferencia entre las concentraciones de PID al inicio y al final del experimento ($\Delta P_d = [P_d]_{ini} - [P_d]_{fin}$; $\mu\text{mol L}^{-1}$) y C_p es la concentración de partículas suspendidas (g L^{-1}). Si ΔP_d es negativo implica la liberación de P por desadsorción y si es positivo significa captación por las partículas mediante adsorción. En la gráfica de $\log(\Delta P_s)$ vs. $\log(P_d)$ A es la intersección con el eje y, y B es la pendiente (Stumm, 1992).

Otro parámetro importante que se obtiene de las isothermas es la concentración de fósforo en el equilibrio (por sus siglas en inglés se expresa como EPC_0 ; Froelich, 1988) cuando $\Delta P_d = 0$, y es la concentración a la cual los sólidos despliegan su máxima capacidad de amortiguamiento. La pendiente de la recta formada por los datos alrededor de EPC_0 corresponde al coeficiente de adsorción lineal (K_{ads} ; L g^{-1}). El K_{ads} proporciona información sobre la capacidad de amortiguamiento de la concentración de PID por las partículas resuspendidas; los sólidos con una alta capacidad presentan valores altos de K_{ads} (Froelich, 1988).

La cantidad de sedimento resuspendido (C_p) es una variable importante asociada con el proceso de adsorción-desadsorción, ya que C_p es un indicador de la concentración de los sitios superficiales activos disponibles para la adsorción. Se ha observado que la capacidad de amortiguamiento de las partículas decrece al aumentar C_p , lo cual ha sido denominado “efecto de concentración de las partículas” (Di Toro *et al.*, 1986; Honeyman *et al.*, 1988; Herut *et al.*, 1999). Dicho efecto se puede deber a: (1) que el equilibrio entre las fases disuelta y particulada no se ha alcanzado, (2) la competencia entre las partículas para ocupar sus sitios activos con el PID, ó (3) la

particles, in a slow process of diffusion that lasts from days to months.

The analysis of adsorption isotherms is often used to determine the intensity of the adsorption-desorption process. The adsorption isotherms are a graphic representation of the relation between the concentration of the adsorbate (soluble substance that is adsorbed onto the adsorbent) and the amount adsorbed, under equilibrium conditions, at constant temperature (Langmuir, 1997). One of the models that best fits the data from experiments with sandy silt sediment is that of Freundlich, which is described with the following equation:

$$\Delta P_s = A[P_d]_{fin}^B \quad (1)$$

where ΔP_s represents the mass of adsorbed or desorbed P, normalized per unit mass of adsorbent sediment ($\Delta P_s = \Delta P_d/C_p = \mu\text{mol g}^{-1}$); $[P_d]_{fin}$ is the DIP concentration ($\mu\text{mol L}^{-1}$) at the end of the experiment for the time when equilibrium was attained; and A and B are constants. In the calculation of ΔP_s , ΔP_d is the difference between the initial and final DIP concentrations of the experiment ($\Delta P_d = [P_d]_{ini} - [P_d]_{fin}$; $\mu\text{mol L}^{-1}$) and C_p is the concentration of suspended particles (g L^{-1}). If ΔP_d is negative it indicates the release of P through desorption and if is positive, it indicates the retention of P by particles through adsorption. In the $\log(\Delta P_s)$ vs $\log(P_d)$ graph, A is the intercept in the y axis and B is the slope (Stumm, 1992).

Another important parameter obtained from the isotherms is the equilibrium phosphate concentration (EPC_0 ; Froelich, 1988) when $\Delta P_d = 0$; it is the concentration at which solids exhibit maximum buffer capacity. The slope of the data plotted around EPC_0 corresponds to the linear adsorption coefficient (K_{ads} ; L g^{-1}), which provides information about the DIP buffer capacity of the resuspended particles; solids with a high capacity have high K_{ads} values (Froelich, 1988).

The amount of resuspended sediment (C_p) is an important variable associated with the adsorption-desorption process, because C_p is an indicator of the concentration of active surface sites available for adsorption. The buffer capacity of the particles decreases as C_p increases; this has been called “effect of particle concentration” (Di Toro *et al.*, 1986; Honeyman *et al.*, 1988; Herut *et al.*, 1999). This effect can be due to the following: (1) the equilibrium between the dissolved and particulate phases has not been attained, (2) the competition among the particles to occupy the active sites with DIP, or (3) the presence of colloids in the dissolved phase (Stumm, 1992).

This study aims to determine the contribution of the adsorption-desorption processes from the resuspension of surface sediments at SQB to the non-conservative fluxes of DIP and the impact of this contribution on the NEM estimated for this lagoon with the LOICZ model.

presencia de coloides en la fase determinada como disuelta (Stumm, 1992).

En el presente trabajo se determinó experimentalmente la contribución de los procesos de adsorción-desadsorción por la resuspensión de sedimentos superficiales de BSQ a los flujos no conservativos del PID, y el impacto de dicha contribución en el cálculo del MNE obtenido para esta laguna costera mediante el modelo de LOICZ.

Materiales y métodos

Se recolectaron sedimentos superficiales en zonas arenosas y limosas de la bahía, mediante buceo autónomo, con un nucleador de plexiglas de 10 cm de diámetro. Para los experimentos se preparó una muestra compuesta mezclando los 2 cm superficiales de sedimentos de tres sitios aparentemente arenosos con otra muestra compuesta mezclando sedimentos de tres sitios aparentemente limosos. Con un analizador de partículas Horiba LA-910 se determinó que la composición granulométrica de las mezclas correspondía a arena fina (media = 140 μm) y limo arenoso (media = 80 μm). Entre la información generada con este instrumento se encuentra el área superficial específica, la cual representa la suma total del área superficial de las partículas en una muestra, por unidad de volumen, suponiendo que las partículas son esféricas y con superficie lisa. Para cada muestra compuesta se determinó el contenido total de carbono con un analizador elemental LECO-CNHS y se realizó una descripción mineralógica mediante la observación al microscopio petrográfico de frotis preparados con la técnica descrita por Rothwell (1989). Además, se determinaron el contenido total de hierro y el de manganeso (Fe-T y Mn-T) tras una digestión con ácido nítrico, fluorhídrico y perclórico (Thompson y Walsh, 1989), así como el hierro y manganeso extraíbles con bicarbonato-ditionito (Fe-BD y Mn-BD), presentes como oxihidróxidos amorfos (Hupfer *et al.*, 1995). Las determinaciones de Fe y Mn en los extractos se hicieron a la flama con un espectrómetro de absorción atómica Varian SpectraAA 220FS. También se determinó el contenido total de P, así como el asociado a las fracciones lábiles (fracciones extraíbles con cloruro de amonio y bicarbonato-ditionito) siguiendo el protocolo de extracción secuencial de fósforo particulado descrito por Hupfer *et al.* (1995).

Se realizaron experimentos de adsorción-desadsorción para los dos tipos de sedimento con las siguientes C_p de sedimento seco: 1, 0.5, 0.25 y 0.1 g L^{-1} (para facilitar la visualización de los resultados reportamos únicamente los casos de condiciones extremas de C_p). El valor de K_{ads} para una C_p de 0.01 g L^{-1} se obtuvo por extrapolación con la tendencia de los datos en la relación de K_{ads} vs. C_p . La extrapolación fue necesaria porque no fue posible realizar experimentos de adsorción-desadsorción con valores de C_p similares a las condiciones naturales ya que el límite de detección del método para determinar PID no hubiera permitido observar sus cambios a lo largo de los experimentos. El sedimento se añadió en húmedo a 200 mL de agua de océano abierto ($0.2 \pm 0.03 \mu\text{M}$ de PID), filtrada (0.2 μm), esterilizada con UV y con pH ~ 8.0

Material and methods

Surface sediments were collected from sandy and silty zones of the bay using SCUBA and a 10-cm diameter plexi-glass corer. Two samples were prepared for the experiments, one composed of surface sediments (top 2 cm) from three sandy sites and the other of surface sediments from three silty sites. The granulometric composition of the mixtures was determined with a Horiba LA-910 particle analyzer and corresponded to fine sand (mean = 140 μm) and sandy silt (mean = 80 μm). The information obtained with this instrument includes the specific surface area, which represents the total sum of the surface area of the particles in a sample, per unit volume, assuming that the particles are spherical and smooth. Total carbon content was determined for each sample using a LECO-CNHS elemental analyzer, and to obtain a mineralogical description, slides prepared with the technique described by Rothwell (1989) were observed under a petrographic microscope. Also determined were the total contents of iron and manganese (Fe-T and Mn-T) after digestion with nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid (Thompson and Walsh, 1989), and the iron and manganese extracted with bicarbonate-dithionite (Fe-BD and Mn-BD), found as amorphous oxyhydroxides (Hupfer *et al.*, 1995). A Varian SpectraAA 220FS flame atomic absorption spectrometer was used to determine the Fe and Mn of the extracts. Total P content was also determined, as well as that associated with the labile fractions (extractable fractions with ammonium chloride and bicarbonate-dithionite), following the sequential extraction protocol for particulate phosphorus described by Hupfer *et al.* (1995).

Adsorption-desorption experiments were conducted for both types of sediment with the following C_p of dry sediment: 1, 0.5, 0.25 and 0.1 g L^{-1} (to facilitate visualization of the results, only the extreme cases of C_p are reported). The value of K_{ads} for a C_p of 0.01 g L^{-1} was obtained by extrapolation from the tendency of the data in the K_{ads} vs C_p relation. The extrapolation was necessary because it was not possible to conduct adsorption-desorption experiments with C_p values similar to natural conditions as the detection limit of the method used to determine DIP would not have allowed the observation of changes in DIP throughout the experiments. Wet sediment was added to 200 mL of open seawater ($0.2 \pm 0.03 \mu\text{M}$ of DIP), filtered (0.2 μm), UV sterilized and pH ~ 8.0 (provided by Dr. Doug Masten, ODF-SCRIPPS). The seawater was previously fortified with a standard solution of KH_2PO_4 to obtain approximate concentrations of 0, 0.5, 1, 2, 4 and 8 μM of DIP. The flasks were placed in a bath with constant agitation of 150 rpm and temperature of 20°C; pH varied throughout the experiments between 7.9 and 8.2. Sodium azide was added (final concentration of 0.1%; Morin and Morse, 1999) to prevent changes in DIP concentrations associated with bacterial action. An initial aliquot was taken from each experiment at $t = 0$, and then 20-mL aliquots were taken at 5, 10, 15, 30, 180 and 600 min; for the experiments with 1 and 0.25 g L^{-1} , additional

(proporcionada por el Dr. Doug Masten, ODF-SCRIPPS). El agua de mar se fortificó previamente con una solución estándar de KH_2PO_4 para obtener concentraciones aproximadas de 0, 0.5, 1, 2, 4 y 8 μM de PID. Los matraces se mantuvieron en un baño con agitación constante a 150 rpm y temperatura controlada a 20°C, el pH osciló a lo largo de los experimentos entre 7.9 y 8.2; se añadió azida de sodio (concentración final de 0.1%; Morin y Morse, 1999) para evitar cambios en las concentraciones de PID asociados con la actividad bacteriana. De cada experimento se extrajo una alícuota inicial al $t = 0$ y posteriormente alícuotas de 20 mL a los 5, 10, 15, 30, 180 y 600 min; para los experimentos con 1 y 0.25 g L^{-1} se extrajeron muestras adicionales a los 1440 (24 h) y 2880 (48 h) minutos. Las muestras fueron filtradas (GF/F) y el PID se determinó por colorimetría (Strickland and Parsons, 1972) con un espectrofotómetro UV/visible Cary 50 y una celda de 10 cm, con un límite de detección de 0.03 μM .

Se determinaron los valores de ΔP_d , ΔP_s , EPC_0 y K_{ads} , se graficaron las isothermas de adsorción y se ajustaron los datos a la ecuación de adsorción de Freundlich. Los datos obtenidos fueron extrapolados a la concentración máxima de sólidos suspendidos reportados en BSQ para así estimar la contribución abiótica bajo condiciones similares a las observadas en el medio natural. Se obtuvo una estimación de la capacidad de las partículas para amortiguar el P mediante el cálculo de $\Omega = 1 + C_p \times K_{\text{ads}}$, donde Ω (adimensional) describe la capacidad de respuesta de las partículas para proveer o remover PID, y es función de las características texturales y mineralógicas de las partículas y las condiciones fisicoquímicas del sistema. Un valor de $\Omega = 1$ implica que los sedimentos resuspendidos no tienen efecto sobre las variaciones en la concentración de PID (Webster *et al.*, 2001).

Resultados

Composición química y mineralógica

El contenido de arcillas fue menor a 8% en ambos tipos de muestras, pero el contenido total de lodos (fracción de limos + arcillas) fue cuatro veces mayor en el limo arenoso (tabla 1).

samples were taken at 1440 min (24 h) and 2880 min (48 h). The samples were filtered (GF/F) and DIP was determined through colorimetry (Strickland and Parsons, 1972) using a Cary 50 UV/visible spectrophotometer and a 10-cm cell, with a detection limit of 0.03 μM .

The values of ΔP_d , ΔP_s , EPC_0 and K_{ads} were determined, the adsorption isotherms were plotted and the data were fitted to the Freundlich adsorption equation. The data obtained were extrapolated to the maximum concentration of suspended solids reported for SQB to estimate the abiotic contribution under conditions similar to those of the natural environment. The capacity of the particles to buffer P was estimated through $\Omega = 1 + C_p \times K_{\text{ads}}$, where Ω (adimensional) describes the response capacity of the particles to release or retain DIP, and is a function of the textural and mineralogical characteristics of the particles and the physicochemical conditions of the system. A value of $\Omega = 1$ indicates that the resuspended sediments do not have an effect on the variations in DIP concentrations (Webster *et al.*, 2001).

Results

Chemical and mineralogical composition

The content of clay was less than 8% in both types of sediment, but the total content of mud (fraction of silt + clay) was four times higher in the sandy silt sample (table 1). Hence, the surface area, total carbon content, and contents of P, Fe and Mn in labile phase were greater in the sandy silt than in the fine sand; however, the total contents of P, Fe and Mn were similar in both sediments and much greater than in the reactive phase, indicating that a large part of the total of these elements is associated with non-reactive phases. Mineralogically, the fine sand was composed mainly of quartz >> plagioclase (predominantly calcic like oligoclase) > orthoclase > biotite, as well as rock fragments and many heavy minerales, especially horblende, pyroxenes and magnetite. The sandy silt differed from the fine sand by its greater relative abundance of biotite and magnetite, and by the presence of clay aggregates, absent in the latter.

Tabla 1. Composición química y granulométrica de arena fina (AF) y limo arenoso (LA) de Bahía San Quintín. C total es el contenido total de carbono; P-T, Fe-T y Mn-T son los contenidos totales de P, Fe y Mn; P-BD es el contenido de P extraído con cloruro de amonio y bicarbonato-ditionito; y Fe-BD y Mn-BD son los contenidos de Fe y Mn presentes en la fase sensible a redox extraíble con bicarbonato-ditionito. Los valores entre paréntesis son la desviación estándar de mediciones por duplicado.

Table 1. Chemical and granulometric composition of fine sand (AF) and sandy silt (LA) at San Quintín Bay. C total is the total carbon content; P-T, Fe-T and Mn-T are the total contents of P, Fe and Mn; P-BD is the content of P extracted with ammonium chloride and bicarbonate-dithionite; and Fe-BD and Mn-BD are the contents of Fe and Mn in the redox-sensitive phase extractable with bicarbonate-dithionite. The values in parentheses are the standard deviation of duplicate measurements.

	Arcillas (%)	Lodos (%)	Área sup. ($\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$)	C total (%)	P-T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	P-BD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe-T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe-BD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn-T ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn-BD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
AF	2	15	~1600	0.2	18.6 (± 0.5)	3.1 (± 0.05)	37,000 ($\pm 1,400$)	1,600 (± 35)	880 (± 40)	24 (± 1)
LA	7	60	~4500	2.1	18.8 (± 0.3)	3.4 (± 0.03)	39,000 (± 860)	2,400 (± 50)	770 (± 6)	120 (± 0)

En consecuencia, el área superficial, el contenido de carbono total, así como los contenidos de P, Fe y Mn en la fase lábil del limo arenoso fueron mayores que en la arena fina. Sin embargo, los contenidos totales de P, Fe y Mn fueron similares en ambos tipos de sedimento y mucho mayores que en la fase reactiva, lo que indica que la mayor parte del total de estos elementos se encuentra asociada a las fases no reactivas. Mineralógicamente, la arena fina estuvo compuesta principalmente por cuarzo >> plagioclasa (predominantemente cálcica como la oligoclasa) > ortoclasa > biotita, así como fragmentos de roca y abundantes minerales pesados, especialmente hornblenda, piroxenos y magnetita. El limo arenoso se distinguió de la arena fina por su mayor abundancia relativa de biotita y magnetita, y por la presencia de agregados arcillosos, ausentes en la arena fina.

Experimentos de adsorción-desadsorción

Los valores ΔP_d para limo arenoso con 1 g L^{-1} variaron en el intervalo de 0 a $6 \text{ } \mu\text{M}$, lo que indica que el proceso de adsorción fue más intenso bajo estas condiciones experimentales (fig. 1a). Sólo en los experimentos con 1 g L^{-1} de arena fina y concentraciones de PID < $1 \text{ } \mu\text{M}$ (fig. 1c) se observó la predominancia del proceso de desadsorción a lo largo de todo el experimento (los valores negativos de ΔP_d indican desadsorción). En los experimentos con 0.1 g L^{-1} , para ambos tipos de sedimento (fig. 1b, d), los valores de ΔP_d son, en general, más cercanos al cero comparados con los valores observados para 1 g L^{-1} ; es decir, la magnitud de la adsorción y la desadsorción decrece y es más constante cuando C_p disminuye.

La pendiente de los datos cambió notoriamente entre los 180 y 600 min en muchos de los experimentos (fig. 1). Este cambio, particularmente claro en los experimentos con 1 g L^{-1} de limo arenoso (fig. 1a), indica que la etapa rápida del proceso de adsorción concluye entre las 3 y 10 h. Por lo anterior, las isothermas de adsorción (fig. 2) se construyeron con los datos para las 10 h. Para valores de C_p de 0.1 g L^{-1} , con ambos tipos de sedimento las isothermas de adsorción mostraron un comportamiento tendiente a asintótico, a concentraciones mayores de $4 \text{ } \mu\text{M}$ (fig. 2); esta tendencia no se observó para las C_p de 1 g L^{-1} . Los valores de EPC_0 para arena fina con 1 y 0.1 g L^{-1} fueron, respectivamente, ~ 3 y $\sim 0.6 \text{ } \mu\text{M}$ (fig. 2a); para limo arenoso con 1 g L^{-1} el valor EPC_0 fue $\sim 0.5 \text{ } \mu\text{M}$. En el caso del limo arenoso con 0.1 g L^{-1} no se obtuvo el valor de EPC_0 ya que ningún valor de ΔP_s intersectó la abscisa (fig. 2b). Con la disminución de C_p los valores de K_{ads} para arena fina se incrementaron en todos los experimentos, mientras que para limo arenoso las K_{ads} variaron poco entre el experimento con 1 g L^{-1} y el experimento con 0.1 g L^{-1} (tabla 2). La ecuación que describe la tendencia de los valores de las K_{ads} en función de las C_p (fig. 3) fue utilizada para calcular la K_{ads} correspondiente a una C_p de 0.01 g L^{-1} . La K_{ads} calculada para arena fina fue 6.24 L g^{-1} , mientras que la K_{ads} estimada para limo arenoso fue 0.91 L g^{-1} (fig. 3). Al disminuir C_p de 1 a 0.1 g L^{-1} los

Adsorption-desorption experiments

The ΔP_d values for sandy silt with 1 g L^{-1} ranged from 0 to $6 \text{ } \mu\text{M}$, which indicates that the adsorption process was more intense under these experimental conditions (fig. 1a). Predominance of the desorption process (negative ΔP_d values indicate desorption) was only observed in the experiments with 1 g L^{-1} of fine sand and DIP concentrations of $< 1 \text{ } \mu\text{M}$ (fig. 1c).

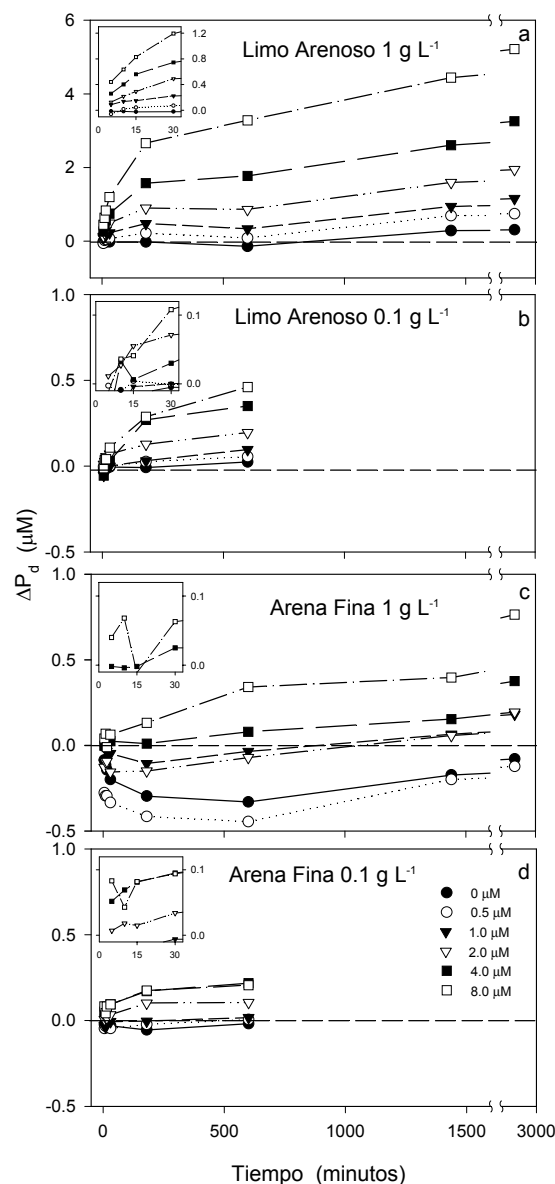


Figura 1. Variación de ΔP_d (μM) a través del tiempo con diferentes valores de concentración de partículas (C_p) y fosfato disuelto inicial ($[P_{dini}]$) para limo arenoso (a) y (b) y para arena fina (c) y (d). En los recuadros se muestra el detalle de las variaciones durante los primeros 30 min de cada experimento.

Figure 1. Variation of ΔP_d (μM) in time with different values of concentration of particles (C_p) and initial dissolved phosphate ($[P_{dini}]$) for sandy silt (a) and (b), and for fine sand (c) and (d). The variations during the first 30 min of each experiment are shown in the insert.

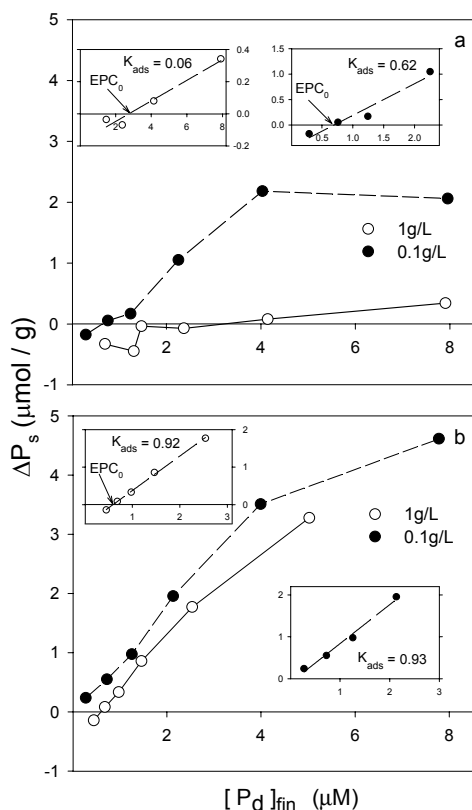


Figura 2. Isotherma de ΔP_s vs. $[P_d]_{\text{fin}}$ a 10 h de resuspensión para (a) arena fina y (b) limo arenoso. Los recuadros muestran el ajuste lineal y la pendiente (K_{ads}) de la isoterma en la etapa rápida, cerca de la EPC_0 .

Figure 2. Isotherm of ΔP_s vs $[P_d]_{\text{fin}}$ at 10 h of resuspension for (a) fine sand and (b) sandy silt. The linear fit and slope (K_{ads}) of the isotherm in the fast step are shown, near EPC_0 .

valores de Ω para arena fina se mantuvieron constantes, alrededor de 1.1, mientras que para limo arenoso estos valores disminuyeron de 1.9 a 1.1 (tabla 2).

Los valores de ΔP_s mostrados en la figura 2 fueron calculados para la isoterma tipo Freundlich comparando los valores predichos con los valores observados (fig. 4). Los mejores

In the experiments with 0.1 g L^{-1} for both types of sediment (fig. 1b, d), the ΔP_d values were, in general, closer to zero compared with the values recorded for 1 g L^{-1} ; that is, the magnitude of adsorption and desorption decreases and is more constant when C_p decreases.

There was a notable change in the slope of the data plotted between 180 and 600 min in many of the experiments (fig. 1). This change, very clear in the experiments with 1 g L^{-1} of sandy silt (fig. 1a), indicates that the fast step of the adsorption process concludes between 3 and 10 h. Therefore, the adsorption isotherms (fig. 2) were obtained with the 10-h data. For C_p values of 0.1 g L^{-1} , with both types of sediment, the adsorption isotherms presented a nearly asymptotic behaviour at concentrations greater than $4 \mu\text{M}$ (fig. 2); this tendency was not observed for the C_p of 1 g L^{-1} . The EPC_0 values for fine sand with 1 and 0.1 g L^{-1} were ~ 3 and $\sim 0.6 \mu\text{M}$, respectively (fig. 2a). The EPC_0 value for sandy silt with 1 g L^{-1} was $\sim 0.5 \mu\text{M}$, but for sandy silt with 0.1 g L^{-1} the value was not obtained as no ΔP_s value intersected the abscissa (fig. 2b). When C_p decreased, the K_{ads} values for fine sand increased in all the experiments, while those for sandy silt varied little between the experiment with 1 g L^{-1} and the experiment with 0.1 g L^{-1} (table 2). The equation that describes the tendency of the K_{ads} values in terms of C_p (fig. 3) was used to calculate the K_{ads} corresponding to a C_p of 0.01 g L^{-1} . The K_{ads} calculated for fine sand was 6.24 L g^{-1} and for silty sand, 0.91 L g^{-1} (fig. 3). When C_p decreased from 1 to 0.1 g L^{-1} , the Ω values for fine sand remained constant, around 1.1, but those for silty sand decreased from 1.9 to 1.1 (table 2).

The ΔP_s values presented in figure 2 were calculated for the Freundlich-type isotherm, and the values predicted were compared with those observed (fig. 4). The best fits were obtained for sandy silt (fig. 4c, d), with a $r^2 = 0.91$ for 1 g L^{-1} and a $r^2 = 0.98$ for 0.1 g L^{-1} . Fine sand (fig. 4a, b) had a $r^2 = 0.54$ with 0.1 g L^{-1} ; the negative ΔP_s values for fine sand with 1 g L^{-1} did not allow the complete fit.

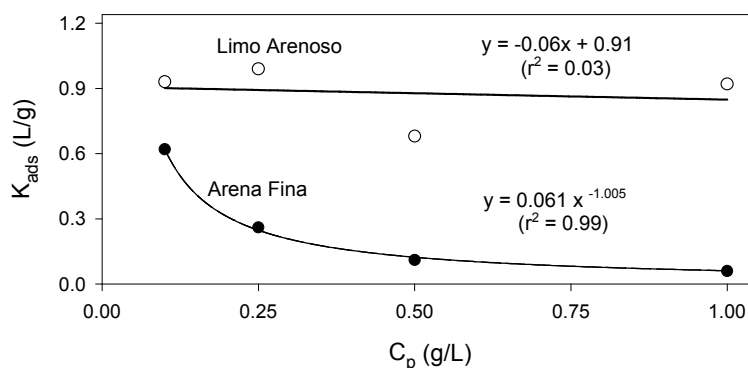


Figura 3. Relación entre el coeficiente de adsorción (K_{ads}) y la concentración de partículas (C_p) a 10 h de resuspensión para arena fina y limo arenoso. La tendencia de cada relación se describe con la línea de regresión y la ecuación correspondiente.

Figure 3. Relation between the adsorption coefficient (K_{ads}) and the concentration of particles (C_p) at 10 h of resuspension for fine sand and sandy silt. The tendency of each relation is described by the regression line and corresponding equation.

ajustes se obtuvieron para el limo arenoso (fig. 4c y 4d) con una $r^2 = 0.91$ para 1 g L^{-1} y una $r^2 = 0.98$ para 0.1 g L^{-1} . La arena fina (fig. 4a, b) presentó una $r^2 = 0.54$ con 0.1 g L^{-1} , mientras que los valores negativos de ΔP_s en arena fina con 1 g L^{-1} no permitieron realizar el ajuste completo.

Discusión

Los resultados obtenidos con los experimentos de adsorción-desadsorción mostraron que la adsorción es el efecto dominante de las partículas en suspensión sobre el PID, especialmente cuando se presentan partículas finas en concentraciones altas (fig. 1a). Se observó que la remoción de PID se incrementa al aumentar C_p , por efecto de una mayor disponibilidad de sitios superficiales activos para la adsorción de P. El valor relativamente alto de Ω para limo arenoso con C_p de 1 g L^{-1} ($\Omega = 1.9$; tabla 2) indica una mayor capacidad de respuesta para el amortiguamiento de PID debido al mayor número de sitios activos disponibles. Sin embargo, con valores bajos de C_p (i.e., 0.1 g L^{-1} y el extrapolado a 0.01 g L^{-1}) se observaron valores de $\Omega \sim 1$, sugiriendo una probable saturación de los sitios activos. En contraste con el limo arenoso, los valores de Ω para arena fina son similares para todas las concentraciones de partícula, lo cual indica una capacidad menor para responder a las variaciones de PID, independientemente de la cantidad de partículas que se resuspendan. En este caso, las arenas finas tienen un área superficial menor y un número más limitado de sitios activos que se saturan rápidamente. Lo anterior sugiere que en BSQ la resuspensión sedimentaria, particularmente de partículas finas, favorece la adsorción de PID y que es más efectivo el amortiguamiento del PID al incrementarse la C_p . La desadsorción de P solamente ocurriría a lo largo

Discussion

The results obtained with the adsorption-desorption experiments showed that adsorption is the dominant effect of the suspended particles on DIP, particularly when fine particles occur in high concentrations (fig. 1a). DIP uptake increases as C_p increases, because of a greater availability of active sites for the adsorption of P. The relatively high Ω value for sandy silt with C_p of 1 g L^{-1} ($\Omega = 1.9$; table 2), indicates a greater DIP buffering capacity due to a larger number of available active sites; however, with low C_p values (i.e., 0.1 g L^{-1} and that extrapolated to 0.01 g L^{-1}), values of $\Omega \sim 1$ were recorded, suggesting a probable saturation of active sites. As opposed to sandy silt, the values of Ω for fine sand are similar for all the particle concentrations, which indicates less capacity to respond to DIP variations, regardless of the amount of resuspended particles. In this case, fine sands have a smaller surface area and a more limited number of active sites that quickly become saturated. This suggests that the resuspension of sediments at SQB, particularly of fine particles, favours the adsorption of DIP and that the buffering of DIP is more effective as C_p increases. Desorption of P would only occur during a resuspension period of 0 to 48 h in the presence of high concentrations of resuspended fine sand (1 g L^{-1}) and relatively low DIP concentrations, $<1 \text{ } \mu\text{M}$ (fig. 1c); desorption can also occur for DIP concentrations between 1 and $2 \text{ } \mu\text{M}$ and during periods of less than 10 h (fig. 1c). However, it is unlikely that this concentration of particles would occur naturally at SQB, since the average maximum amount of suspended solids that has been reported is $\sim 0.014 \text{ g L}^{-1}$ (Lara-Lara *et al.*, 1980; García-Esquivel *et al.*, 2003). This suggests that the P desorption process, from resuspended particles, contributes little to

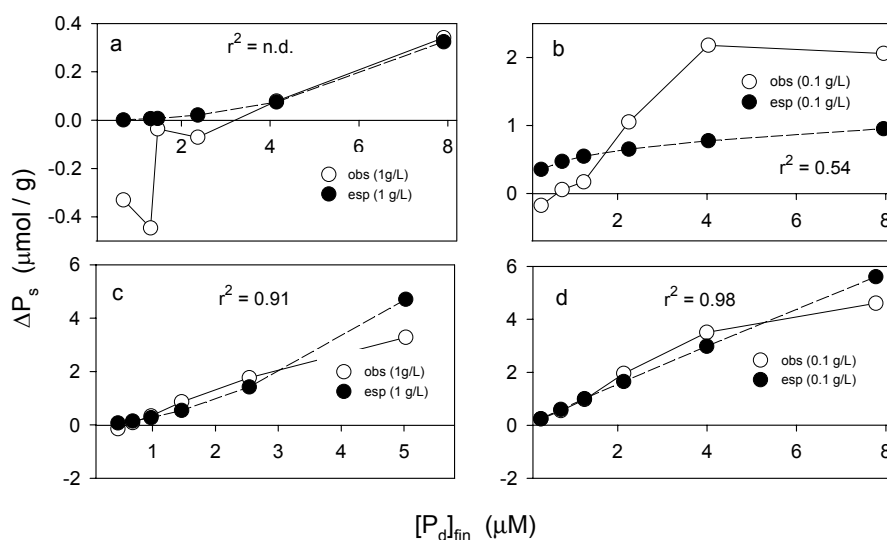


Figura 4. Comparación entre los valores observados de ΔP_s y los valores predichos con el ajuste para una isoterma tipo Freundlich para arena fina (a, b) y limo arenoso (c y d).

Figure 4. Comparison between the ΔP_s values observed and those predicted with the fit of a Freundlich-type isotherm for fine sand (a, b), and sandy silt (c, d).

de un periodo entre 0 y 48 h de resuspensión en presencia de concentraciones elevadas de arena fina resuspendida (1 g L^{-1}) y concentraciones relativamente bajas, $< 1 \text{ } \mu\text{M}$, de PID (fig. 1c); también puede presentarse desadsorción para concentraciones de PID entre 1 y $2 \text{ } \mu\text{M}$ y periodos menores de 10 h (fig. 1c). Sin embargo, es poco probable que en BSQ se presente de manera natural esta concentración de partículas, ya que la cantidad máxima promedio reportada de sólidos suspendidos es $\sim 0.014 \text{ g L}^{-1}$ (Lara-Lara *et al.*, 1980; García-Esquivel *et al.*, 2003). Lo anterior sugiere que el proceso de desadsorción de P, a partir de las partículas resuspendidas, contribuye poco a mantener las concentraciones de PID en el intervalo de 1 a $5 \text{ } \mu\text{M}$, comúnmente observado en la columna de agua de esta laguna costera (Camacho-Ibar *et al.*, 2003).

Los datos experimentales sugieren que la etapa rápida del proceso de adsorción ocurrió durante las primeras 10 h de resuspensión (fig. 1). Desde los primeros minutos de los experimentos el limo arenoso con C_p de 1 g L^{-1} presentó una mayor capacidad que la arena fina para adsorber PID, sin embargo, aún después de 600 min continuó el incremento en los valores de ΔP_d con ambos tipos de sedimento (fig. 1a, c). Esto sugiere que la capacidad de amortiguamiento rápido de los sedimentos resuspendidos fue rebasada entre los 180 y 600 min, para posteriormente continuar con la etapa lenta del proceso de adsorción. Durante esta etapa, el P adsorbido en los sitios activos superficiales se moviliza por difusión lenta hacia el interior de las partículas (Froelich, 1988). Los valores máximos de ΔP_d fueron observados durante la etapa lenta para limo arenoso a las 48 h, y su magnitud fue ~ 5 veces mayor que los máximos para la arena fina (fig. 1a, c). Sin embargo, es poco probable que en BSQ ocurra una adsorción de esta magnitud, ya que se requeriría mantener en resuspensión partículas en una concentración de 1 g L^{-1} por un periodo de 2 días.

Los experimentos con C_p de 0.1 g L^{-1} para ambos tipos de sedimento mostraron, en general, valores positivos de ΔP_d pero muy cercanos a cero comparados con los datos para C_p de 1 g L^{-1} (fig. 1). En estos casos, el efecto de la concentración de PID en la magnitud de la adsorción fue menos evidente, indicando que el número de sitios activos fue menor y, en consecuencia, estaban mas cercanos a la saturación que en los experimentos con C_p elevadas. Con estos resultados se infiere que la magnitud de la adsorción es aún menor bajo concentraciones de partículas similares a las encontradas naturalmente en BSQ ($C_p \sim 0.01 \text{ g L}^{-1}$).

Este trabajo es una aproximación empírica para evaluar la magnitud de los procesos de adsorción-desadsorción de P en BSQ. Las diferencias en la capacidad de adsorción entre ambos tipos de sedimento se pueden explicar en función del diferente número de sitios activos como resultado de sus diferencias en el tamaño de grano, variable a partir de la cual se calculó el área superficial. Sin embargo, es importante aclarar que el área superficial disponible para la adsorción no sólo es función del tamaño de grano, sino también de la composición mineralógica de las partículas sedimentarias. Se ha documentado que, en contraste con la caolinita, otras arcillas como la illita y la

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

Table 2. Values of K_{ads} , EPC_0 and buffer capacity (Ω) for fine sand (AF) and sandy silt (LA).

C_p (g L^{-1})	EPC_0 (μM)		K_{ads} (L g^{-1})		Ω	
	AF	LA	AF	LA	AF	LA
1.0	3.0	0.5	0.06	0.92	1.1	1.9
0.5	1.5	0.4	0.11	0.68	1.1	1.3
0.25	2.4	0.3	0.26	0.99	1.1	1.3
0.1	0.6	n.d.	0.62	0.93	1.1	1.1
0.01	0.3	n.d.	6.30	0.91	1.1	1.0

maintain the DIP concentrations in the range of $1\text{--}5 \text{ } \mu\text{M}$, commonly observed in the water column of this coastal lagoon (Camacho-Ibar *et al.*, 2003).

The data suggest that the fast step of the adsorption process occurred in the first 10 h of resuspension (fig. 1). In the first few minutes of the experiments, sandy silt with C_p of 1 g L^{-1} presented greater capacity than fine sand to adsorb DIP; however, even after 600 min, the ΔP_d values for both types of sediment continued to increase (fig. 1a, c). This suggests that the fast buffer capacity of the resuspended sediments was exceeded between 180 and 600 min, to subsequently continue with the slow step of the adsorption process. During this step, the P adsorbed in the active sites moves by slow diffusion towards the interior of the particles (Froelich, 1988). The maximum ΔP_d values were recorded during the slow step at 48 h for sandy silt, and the magnitude was ~ 5 times greater than the maxima for fine sand (fig. 1a, c); however, it is unlikely that an adsorption of this magnitude were to occur at SQB, since it would be necessary for particles to remain in resuspension at a concentration of 1 g L^{-1} for a period of 2 days.

The experiments with C_p of 0.1 g L^{-1} for both types of sediment presented, in general, positive ΔP_d values but close to zero compared with the data for C_p of 1 g L^{-1} (fig. 1). The effect of the DIP concentration on the magnitude of the adsorption was less evident, indicating that the number of active sites was lower and, consequently, they were closer to saturation than in the experiments with high C_p . It is therefore inferred that the magnitude of the adsorption is even lower under particle concentrations similar to those found naturally at SQB ($C_p \sim 0.01 \text{ g L}^{-1}$).

This work is an empirical approximation to evaluate the magnitude of the adsorption-desorption processes of P at SQB. The differences in the adsorption capacity of both types of sediment can be explained by the different number of active sites as a result of their differences in grain size, the variable used to calculate the surface area. It is important to clarify, however, that the surface area available for adsorption does not only depend on the grain size, but also on the mineralogical

montmorillonita tienen una mayor capacidad para adsorber P, ya que estas últimas tienen una mayor área superficial por su mayor contenido de oxihidróxidos amorfos de Fe (Edzwald *et al.*, 1976; Sei *et al.*, 2002). En este estudio, los agregados arcillosos observados al microscopio en el limo arenoso coinciden con los descritos para esta laguna costera por Gorsline y Stewart (1962), por lo que están probablemente constituidos por una mezcla de illita y montmorillonita. Sin embargo, Sei *et al.* (2002) reportaron diferencias en la capacidad de adsorción de P entre sedimentos dominados por un mismo tipo de arcilla, la caolinita, y esta diferencia se explicó cualitativamente en función del diferente contenido de óxido de Fe entre depósitos sedimentarios. En nuestro estudio, el contenido total de P, Fe y Mn fue similar en ambos tipos de sedimentos (tabla 1), lo cual indica que el contenido total de P y Fe no ayuda a explicar las diferencias en la capacidad de adsorción observadas; esto se debe probablemente a que un alto porcentaje (> 80%) del total de estos elementos se encuentra asociado a las fases minerales refractarias que no participan en los procesos de adsorción-desadsorción. En contraste, el limo arenoso presentó 50% más Fe y 3 veces más Mn en la fase sensible a redox que la arena fina. Esto indica que la mayor concentración de óxidos amorfos de Fe en los sedimentos finos de este estudio puede ayudar a explicar cualitativamente, mas no cuantitativamente, las diferencias en la capacidad de adsorción observadas en los experimentos de adsorción-desadsorción. Ya que el proceso dominante en este estudio fue la adsorción, el contenido ligeramente mayor de P en el extracto de bicarbonato-ditionito del limo arenoso (tabla 1) no ayuda a explicar la mayor capacidad de adsorción de PID de este tipo de sedimentos.

Las isotermas de adsorción de la figura 2 muestran el denominado “efecto de concentración de las partículas” (Honeyman *et al.*, 1988). Este efecto fue más evidente en la arena fina, ya que los valores de K_{ads} fueron aproximadamente 10 veces mayores con 0.1 g L^{-1} que con 1 g L^{-1} (fig. 2a). En este caso la adsorción por unidad de masa de sedimento se favoreció al disminuir la cantidad de sedimento presente, lo cual indica una posible competencia entre las partículas por el PID. En contraste, el limo arenoso presentó K_{ads} similares, lo que indica que no hubo diferencias claras en la capacidad de adsorción de P al variar la C_p (fig. 2b). Este comportamiento puede explicar los mejores ajustes de la isoterma tipo Freundlich para el sedimento limo arenoso (fig. 4), ya que este modelo considera que no hay límite en el número de sitios activos para la adsorción y se ajusta mejor a partículas heterogéneas de sistemas naturales (Stumm, 1992).

Efecto de la adsorción extrapolado para toda la BSQ

La contribución de la adsorción a los flujos no conservativos de P en escala de toda la BSQ fue calculada a partir del valor de K_{ads} para una C_p de 0.01 g L^{-1} (tabla 3). Con este valor de K_{ads} se calculó ΔP_d para 0.01 g L^{-1} a partir de la relación $\Delta P_d = \Delta P_s \times C_p$, donde ΔP_s se obtiene a partir de $\Delta P_s = K_{ads} \times [P_d]_{fin}$. El valor utilizado de $[P_d]_{fin}$ fue de $2 \text{ } \mu\text{M}$, ya

composition of the sedimentary particles. It has been reported that, in contrast to kaolinite, other clays like illite and montmorillonite have a greater capacity to adsorb P, since they have a greater surface area because of their higher content of amorphous Fe oxyhydroxides (Edzwald *et al.*, 1976; Sei *et al.*, 2002). In this study, the clay aggregates in the sandy silt observed under the microscope coincide with those reported for this coastal lagoon by Gorsline and Stewart (1962), and are probably composed of a mixture of illite and montmorillonite. Sei *et al.* (2002) report differences in the P adsorption capacity among sediments dominated by the same type of clay, kaolinite, and this difference was qualitatively explained by the different content of Fe oxide in sedimentary deposits. In this work, the total content of P, Fe and Mn was similar for both sediments (table 1), which indicates that the total content of P and Fe does not explain the differences in the adsorption capacity observed, probably because a high percentage (>80%) of the total of these elements is associated to the refractory mineral phases that do not participate in the adsorption-desorption processes. In contrast, sandy silt presented 50% more Fe and three times more Mn in the redox-sensitive phase than fine sand. This indicates that the higher concentration of amorphous Fe oxides in the fine sediments used herein can help to qualitatively, though not quantitatively, explain the differences in the adsorption capacity observed in the adsorption-desorption experiments. As the dominant process in this study was adsorption, the slightly higher content of P in the bicarbonate-dithionite extract of the sandy silt sediment (table 1) does not help to explain the DIP adsorption capacity of this type of sediment.

The adsorption isotherms of figure 2 show the “effect of particle concentration” (Honeyman *et al.*, 1988). This effect was more evident for fine sand, since the K_{ads} values were approximately 10 times greater with 0.1 g L^{-1} than with 1 g L^{-1} (fig. 2a). In this case, the adsorption per unit of sediment mass was favoured by the decrease in the amount of sediment, indicating a possible competition among the particles for DIP. On the other hand, sandy silt presented similar K_{ads} values, indicating that there were no clear differences in the P adsorption capacity when C_p varied (fig. 2b). This behaviour can explain the better fits of the Freundlich-type isotherm for the sandy silt sediment (fig. 4), since this model considers that there is no limit to the number of active sites for adsorption, and it presents a better fit to heterogeneous particles of natural systems (Stumm, 1992).

Effect of adsorption extrapolated to all SQB

The contribution of adsorption to the non-conservative fluxes of P considering the entire coastal lagoon was calculated using the K_{ads} value for a C_p of 0.01 g L^{-1} (table 3). With this K_{ads} value, the ΔP_d for 0.01 g L^{-1} was calculated using the relation $\Delta P_d = \Delta P_s \times C_p$, where ΔP_s is obtained from $\Delta P_s = K_{ads} \times [P_d]_{fin}$. The $[P_d]_{fin}$ value used was $2 \text{ } \mu\text{M}$, because

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

Table 3. Parameters used to calculate the contribution of adsorption to the non-conservative fluxes of P in San Quintín Bay. The non-conservative flux, for the entire coastal lagoon, associated with the adsorption process ($\Delta\text{PID}_{\text{ads}}$) is compared with the total non-conservative flux ($\Delta\text{PID}_{\text{tot}}$) obtained with the LOICZ model for August 1996 (Camacho-Ibar *et al.*, 1997).

Tipo de sedimento	K_{ads} (L g^{-1})	$[\text{P}_d]_{\text{fin}}$ (μM)	ΔP_s ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	ΔP_d (μM)	$\Delta\text{PID}_{\text{ads}}$ (10^3 mol d^{-1})	$\Delta\text{PID}_{\text{tot}}$ (10^3 mol d^{-1})	Aporte abiótico
Arena fina	6.3	0.08	0.5	0.005	-0.45	+7	~6%
Limo arenoso	0.94	2.0	1.9	0.02	-1.7	+7	~24%

que éste es un valor promedio razonable a escala de toda la laguna (Camacho-Ibar *et al.*, 2003).

Para el caso del limo arenoso, el valor utilizado de K_{ads} fue de 0.91 L g^{-1} , ya que para este tipo de sedimento la K_{ads} es aparentemente independiente del valor de C_p (fig. 3). En contraste, la arena fina mostró un incremento en K_{ads} al disminuir C_p (fig. 3), obteniéndose por extrapolación un valor de K_{ads} de 6.3 L g^{-1} para una C_p de 0.01 g L^{-1} . En la figura 3 se observa que los cambios en K_{ads} para $C_p < 0.1 \text{ g L}^{-1}$ son más drásticos, y que pequeños cambios en el valor del exponente en la ecuación pueden resultar en cambios importantes en el valor extrapolado de K_{ads} . Es necesario aclarar que, si bien la K_{ads} incrementa al disminuir C_p , el valor de EPC_0 decrece al disminuir C_p debido a la saturación de los sitios activos de estas partículas. En la figura 5 se observa que el valor de EPC_0 para una C_p de 0.1 g L^{-1} es $\sim 0.6 \mu\text{M}$, mientras que el valor de EPC_0 extrapolado para una C_p de 0.01 g L^{-1} fue $\sim 0.08 \mu\text{M}$ (recuadro fig. 5). Esta observación indica que con valores de PID de $\sim 0.1 \mu\text{M}$ las partículas de arena fina se saturan, por lo que es poco probable que con concentraciones de PID $\sim 2 \mu\text{M}$, típicas de BSQ, dichas partículas adsorban PID al resuspenderse. Debido a esto, el valor de $[\text{P}_d]_{\text{fin}}$ utilizado para calcular el efecto de la resuspensión de arena fina fue $0.08 \mu\text{M}$.

El valor calculado de ΔP_d para arena fina fue menor que para limo arenoso, siendo $0.005 \text{ mmol m}^{-3}$ y 0.02 mmol m^{-3} , respectivamente (tabla 3); es decir, que las

this is a reasonable average value for the entire lagoon (Camacho-Ibar *et al.*, 2003).

Regarding sandy silt, the K_{ads} value used was 0.91 L g^{-1} , because for this type of sediment, K_{ads} does not seem to depend on the C_p value (fig. 3). In contrast, fine sand presented an increase in K_{ads} when C_p decreased (fig. 3); a K_{ads} value of 6.3 L g^{-1} was obtained by extrapolation for a C_p of 0.01 g L^{-1} . Figure 3 shows that the changes in K_{ads} for $C_p < 0.1 \text{ g L}^{-1}$ are more drastic, and that small changes in the equation's exponent value can result in important changes in the extrapolated value of K_{ads} . It is necessary to note that even though K_{ads} increases as C_p decreases, the EPC_0 value decreases as C_p decreases because of the saturation of the active sites of these particles. Figure 5 shows that the EPC_0 value for a C_p of 0.1 g L^{-1} is $\sim 0.6 \mu\text{M}$, while the EPC_0 value extrapolated to a C_p of 0.01 g L^{-1} is $\sim 0.08 \mu\text{M}$ (insert fig. 5). This observation indicates that with DIP values of $\sim 0.1 \mu\text{M}$, the fine sand particles become saturated, so with DIP concentrations of $\sim 2 \mu\text{M}$, typical of SQB, it is unlikely that these resuspended particles would adsorb DIP; therefore, the $[\text{P}_d]_{\text{fin}}$ value used to calculate the effect of the resuspension of fine sand was $0.08 \mu\text{M}$.

The ΔP_d value calculated for fine sand, $0.005 \text{ mmol m}^{-3}$, was lower than that for sandy silt, 0.02 mmol m^{-3} (table 3); that is, the resuspended sandy silt particles at SQB can contribute more to adsorption and have the capacity to retain $\sim 0.02 \text{ mmol}$ per cubic meter from the water column. If the total volume of

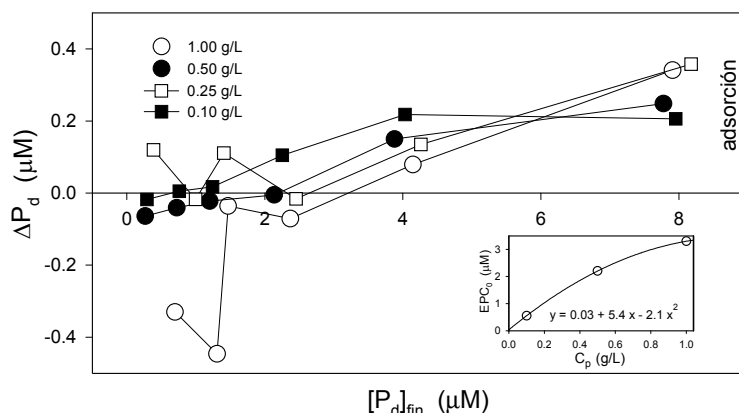


Figura 5. Isotherma de ΔP_d vs. $[\text{P}_d]_{\text{fin}}$ a 10 h de resuspensión para arena fina. El recuadro muestra el comportamiento de EPC_0 con relación a C_p .

Figure 5. Isotherm of ΔP_d vs $[\text{P}_d]_{\text{fin}}$ at 10 h of resuspension for find sand. The behaviour of EPC_0 relative to C_p is shown in the insert.

partículas resuspendidas del limo arenoso en BSQ pueden contribuir en mayor medida a la adsorción y tendrían la capacidad de remover de la columna de agua ~ 0.02 milimoles por cada m^3 . Siendo el volumen total de BSQ $\sim 90 \times 10^6 \text{ m}^3$, las partículas de limo arenoso tendrían la capacidad de remover ~ 1700 moles de PID por día; esto ocurriría si el evento de resuspensión se mantuviera durante ~ 10 h con una C_p de 0.01 g L^{-1} , a lo largo de toda la bahía. En cambio las partículas resuspendidas de arena fina tendrían la capacidad de remover ~ 450 moles de PID por día bajo las mismas condiciones de C_p en resuspensión y tiempo. Para el limo arenoso, la cantidad de PID potencialmente removida por adsorción representa $\sim 25\%$ del flujo no conservativo de PID de $\sim +7000 \text{ mol d}^{-1}$, calculado con el modelo de LOICZ para datos de verano de 1996 (Camacho-Ibar *et al.*, 1997), mientras que para arena fina corresponde a $\sim 6\%$ de dicho flujo. El signo positivo en el flujo refleja una adición neta de P inorgánico a la columna de agua, e indica que la suma de todas las reacciones internas de adición de PID (i.e., remineralización por respiración y desadsorción) es mayor que la suma de las reacciones internas de remoción (i.e., fotosíntesis y adsorción).

Si las partículas resuspendidas fueran limo arenoso, al excluir del flujo no conservativo total la remoción de PID asociada con la adsorción, se obtiene un flujo no conservativo de $\sim +8700 \text{ mol d}^{-1}$ asociado exclusivamente con procesos biológicos. Es decir, por efecto de la adsorción, los flujos no conservativos de PID utilizados como indicadores del MNE han inducido una subestimación no mayor de $\sim 20\%$ en la magnitud de la heterotrofia neta de BSQ (Camacho-Ibar *et al.*, 1997). Sin embargo, es posible que esta subestimación sea menor ya que la magnitud de la adsorción calculada experimentalmente representa posiblemente una sobreestimación de las condiciones de C_p , y tiempos de resuspensión que se puedan presentar de manera natural.

En contraste con los estuarios, BSQ es una laguna costera hipersalina donde las propiedades fisicoquímicas del agua no favorecen los flujos no conservativos abióticos del P en la columna de agua. En un estuario típico donde se mezcla agua dulce con agua de mar se presentan intensos gradientes en variables fisicoquímicas como el pH, el Eh y la salinidad, los cuales inducen la adsorción o la desadsorción de PID (Benitez-Nelson, 2000). Por ejemplo, la desadsorción del P se favorece por el incremento del pH porque induce un aumento en la repulsión electrostática debido a los cambios en la especiación del P de H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} , y cambios en la carga de los oxihidróxidos de Fe (Zwolsman, 1994). En contraste, la mezcla por mareas, la carencia de aportes de un río, y la permanente oxigenación de la columna de agua (y los sedimentos superficiales) en BSQ minimizan los gradientes horizontales y verticales de pH, Eh y salinidad, limitando su contribución como variables importantes en los procesos de adsorción-desadsorción. Por lo tanto, la magnitud de los aportes abióticos a los flujos no conservativos de PID en BSQ está determinada esencialmente por el tipo de partículas y el tiempo que éstas se mantienen en resuspensión.

SQB is $\sim 90 \times 10^6 \text{ m}^3$, the sandy silt particles would have the capacity to remove $\sim 1700 \text{ mol}$ of DIP per day; this would happen if the resuspension event occurred during 10 h with a C_p of 0.01 g L^{-1} , throughout the bay. In turn, the resuspended fine sand particles would have the capacity to remove $\sim 450 \text{ mol}$ of DIP per day under the same conditions of C_p in resuspension and time. For sandy silt, the amount of DIP potentially adsorbed represents $\sim 25\%$ of the non-conservative flux of DIP of $+7000 \text{ mol d}^{-1}$, calculated with the LOICZ model for 1996 summer data (Camacho-Ibar *et al.*, 1997), whereas for the fine sediment, it corresponds to $\sim 6\%$ of this flux. The positive sign for the flux reflects a net release of DIP to the water column, and indicates that the sum of all the internal reactions of DIP addition (i.e., remineralization by respiration and desorption) is greater than the sum of the internal uptake reactions (i.e., photosynthesis and adsorption).

If the resuspended particles were sandy silt, on excluding from the total non-conservative flux the uptake of DIP associated with adsorption, a non-conservative flux of $+8700 \text{ mol d}^{-1}$ is obtained related exclusively to biological processes. That is, due to the effect of adsorption, the non-conservative fluxes of DIP, used as indicators of NEM, have induced an underestimation of $\sim 20\%$ in the magnitude of net heterotrophy in SQB (Camacho-Ibar *et al.*, 1997); however, this underestimation may be lower because the magnitude of the experimentally calculated adsorption possibly represents an overestimation of the C_p conditions and resuspension times that may occur naturally.

As opposed to estuaries, SQB is a hypersaline coastal lagoon where the physicochemical properties of the water do not favour the abiotic non-conservative fluxes of P in the water column. In a typical estuary where fresh water mixes with seawater, intense gradients occur in physicochemical variables such as pH, Eh and salinity, which lead to adsorption or desorption of DIP (Benitez-Nelson, 2000). For example, the desorption of P is favoured by an increase in pH because it induces an increase in the electrostatic repulsion due to changes in the speciation of P from H_2PO_4^- to HPO_4^{2-} and changes in the charge of the Fe oxyhydroxides (Zwolsman, 1994). In SQB, however, tidal mixing, the lack of river runoff and the permanent oxygenation of the water column (and surface sediments) minimize the horizontal and vertical gradients of pH, Eh and salinity, limiting their contribution as important variables in adsorption-desorption processes. Therefore, the magnitude of the abiotic contribution to the non-conservative fluxes of DIP at SQB is essentially determined by the type of particles and their resuspension time.

Acknowledgements

We thank CONACYT for financial support of project 25030-T and a doctoral scholarship to M.C. Ortiz (No. 57593). Acquisition of the spectrophotometer and particle-size analyzer was supported by SEP-FOMES 1999. We thank Víctor Macías (IIO-UABC) and Vicente Guerrero-Herrera

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT el financiamiento al proyecto 25030-T y la beca doctoral a M.C. Ortiz (becaria No. 57593); y el apoyo SEP-FOMES 1999 para adquirir el espectrofotómetro y el analizador de tamaño de partículas. Se agradece a Víctor Macías (IIIO-UABC) y a Vicente Guerrero-Herrera (Agromarinos) su apoyo durante el trabajo de campo. A Arturo Siqueiros y Enrique Navarro su apoyo en los análisis de Fe y Mn. A Arturo Martín Barajas por permitir el uso del microscopio petrográfico del Depto. de Geología del CICESE. A Doug Masten, del *Oceanographic Data Facility* - Institución Oceanográfica SCRIPPS, el abastecimiento del agua de mar baja en nutrientes. Un agradecimiento especial para Ian T. Webster (CSIRO-Australia) por su apoyo en el análisis de las isotermas.

Referencias

- Álvarez-Borrego, S. y Chee-Barragán, A. (1976). Distribución superficial de fosfatos y silicatos en bahía San Quintín, BC. *Ciencias Marinas*, 3(1): 51–61.
- Barrow, N.J. (1983). A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.*, 34: 733–750.
- Benitez-Nelson, C.R. (2000). The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Science Rev.*, 51: 109–135.
- Camacho-Ibar, V.F., Carriquiry, J.D. and Smith, S.V. (1997). Bahía San Quintín, Baja California (a teaching example). In: *Comparison of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Fluxes in Mexican Coastal Lagoons*. LOICZ Reports and Studies No.10, pp. 9–15.
- Camacho-Ibar, V.F., Carriquiry, J.D. and Smith, S.V. (1999). Bahía San Quintín, Baja California: N/P budgets within compartments in a coastal lagoon. In: *Mexican and Central American Coastal lagoon Systems: Carbon, Nitrogen and Phosphorus Fluxes*. LOICZ Reports and Studies No. 13, pp 65–78.
- Camacho-Ibar, V.F., Carriquiry, J.D. and Smith, S.V. (2003). Non-conservative P and N fluxes and net ecosystem production in San Quintín Bay, Mexico. *Estuaries* (in press).
- Carignan, R. and Vaithianathan, P. (1999). Phosphorus availability in the Paraná floodplain lakes (Argentina): Influence of pH and phosphate buffering by fluvial sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 44: 1540–1548.
- Danen-Louwerse, H., Lijklema, L. and Coenraats, M. (1993). Iron content of sediment and phosphate adsorption properties. *Hydrobiologia*, 253: 311–317.
- Di Toro, P.M., Mahony, J.D., Kirchgraber, P.R., O'Byrne, A.L., Pasquale, L.R. and Piccirilli, D.C. (1986). Effects of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 55–61.
- Edzward, J.K., Toensing, D.C. and Leung, M. Ch-Y. (1976). Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 10: 485–490.
- Froelich, P.N. (1988). Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 649–668.
- García-Esquivel, Z., González-Gómez, M.A., Ley-Lou, F. y Mejía-Trejo, A. (2003). Potencial ostrícola del brazo oeste de Bahía San Quintín: Biomasa actual y estimación preliminar de la capacidad de carga. *Cienc. Mar.* (este volumen).
- (Agromarinos) for their help with the field work; Arturo Siqueiros and Enrique Navarro for their help with the Fe and Mn analysis; Arturo Martín Barajas for use of the petrographic microscope of the Geology Department at CICESE; and Doug Masten (Oceanographic Data Facility, SCRIPPS Institution of Oceanography) for supplying the seawater low in nutrients. Special thanks to Ian T. Webster (CSIRO, Australia) for help with the analysis of the isotherms.
- English translation by Christine Harris.
-
- Gordon, D.C., Boudreau, P.R., Mann, K.H., Ong, J.E., Silvert, W., Smith, S.V., Wattayakorn, G., Wulff, F. and Yanagi, T. (1996). LOICZ (Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone) biogeochemical modelling guidelines. LOICZ Reports and Studies No. 5, pp. 1–96.
- Gorsline, D.S. and Stewart, R.A. (1962). Benthic marine exploration of Bahía de San Quintín, Baja California, 1960–61. *Marine and quaternary geology. Pac. Nat.*, 3(8): 281–319.
- Herut, B., Zohary, T., Robarts, R.D. and Kress, N. (1999). Adsorption of dissolved phosphate onto loess particles in surface and deep Eastern Mediterranean water. *Mar. Chem.*, 64: 253–265.
- Honeyman, B.D., Balistrieri, L.S. and Murray, J.W. (1988). Oceanic trace metal scavenging: The importance of particle concentration. *Deep-Sea Res.*, 35: 227–246.
- Hupfer, M., Gächter, R. and Giovanoli, R. (1995). Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquat. Sci.*, 57: 305–324.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, 560 pp.
- Lara-Lara, J.R., Álvarez-Borrego, S. and Small, L.F. (1980). Variability and tidal exchange of ecological properties in a coastal lagoon. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 2: 613–617.
- Matthiesen, H., Leipe, T. and Calado-Laima, M.J. (2001). A new experimental setup for studying the formation of phosphate binding iron oxides in marine sediments. Preliminary results. *Biogeochemistry*, 52: 79–92.
- McManus, J., Berelson, W.M., Coale, K.H., Johnson, K.S. and Kilgore, T.E. (1997). Phosphorus regeneration in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 2891–2907.
- Morin, J. and Morse, J.W. (1999). NH_4^+ release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary. *Mar. Chem.*, 65: 97–110.
- Pomeroy, L.R., Smith, E.E. and Grant, C.M. (1965). The exchange of phosphate between estuarine water and sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 10: 167–172.
- Pratska, K., Sanders, R. and Jickells, T. (1998). Has the role of estuaries as sources or sinks of dissolved inorganic phosphorus changed over time? Results of a Kd study. *Mar. Pollut. Bull.*, 36: 718–728.
- Rothwell, R.G. (1989). *Minerals and Mineraloids in Marine Sediments. An Optical Identification Guide*. Elsevier Applied Science, USA, 279 pp.
- Sei, J., Jumas, J.C., Oliver-Fourcade, J., Quinquampoix, H. and Staunton, S. (2002). Role of iron oxides in the phosphate adsorption properties of kaolinites from the Ivory Coast. *Clays Clay Min.* 50: 217–222.
- Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R. (1972). *A Manual of Sea Water Analysis*. 2nd ed. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, 310 pp.

- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the mineral-water interface in natural systems*. John Wiley, USA., 428 pp.
- Thompson, M. and Walsh, J.N. (1989). *The Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. 2nd ed. Blackie, Glasgow, 273 pp.
- Webster, I.T., Ford, P.W. and Hancock, G. (2001). Phosphorus dynamics in Australian lowland rivers. *Mar. Freshwater Res.*, 52: 127–137.
- Zwolsman, J. (1994). Seasonal variability and biogeochemistry of phosphorus in the Scheldt Estuary, south-west Netherlands. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 39: 227–248.