UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA FACULTAD DE CIENCIA MARINAS INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



VARIACIÓN ESPACIO-TEMPORAL DEL APORTE ATMOSFÉRICO DE MANGANESO HACIA LA CAPA SUPERFICIAL DEL GOLFO DE CALIFORNIA

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

OCEANÓLOGO

PRESENTA:

RICARDO PÉREZ MENDIETA

Ensenada, Baja California, México. Mayo de 2018.

RESUMEN

Con el objetivo de estudiar la variación espacial y estacional de los aportes atmosféricos de manganeso (Mn) asociado a los polvos minerales que se depositan en la capa superficial del Golfo de California (GC), se recolectaron muestras de polvo mineral en una red de siete estaciones las cuales estuvieron distribuidas a lo largo del margen de la cuenca del GC. La recolecta de partículas atmosféricas se llevó a cabo de manera asincrónica, iniciando en la región norte del GC durante verano de 2010 desde San Felipe (SF) a Puerto Peñasco (PP) y finalizando en la región sur, de La Paz (LP) a Topolobampo (TP) durante el verano de 2014. Una vez en el laboratorio, bajo condiciones de ultralimpieza, se llevaron a cabo tanto el procesamiento de muestras de polvos, como la determinación de contenido de Mn. Este elemento fue cuantificado por medio de espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. Los resultados para la región norte del GC, indican que el flujo promedio de polvo fue de 13.86 \pm 2.87 mg m⁻² d⁻¹, y de Mn de 37.1 \pm 7.0 nmol m⁻² d⁻¹. En esta región se observó que la concentración de Mn en las muestras de polvo mineral fue aproximadamente el doble en la localidad de PP $(5.47 \pm 1.26 \mu \text{mol g}^{-1})$, comparada con la de SF $(2.83 \pm 0.82 \mu \text{mol g}^{-1})$. En contraste, en la zona central del GC, en noviembre del 2011 se observó la tasa de deposición de polvo mineral más alta de este estudio (133.83 mg m⁻² d⁻¹) debido a la ocurrencia de un evento Santana que afectó la localidad. En consecuencia, en la región central del GC se obtuvo un promedio anual de fluio de polvo y de Mn de 23.65 \pm 3.73 mg m⁻² d⁻¹ y 75.8 \pm 13.5 nmol m⁻² d⁻¹, respectivamente. La concentración de Mn observada en Bahía de los Ángeles $(1.83 \pm 0.23 \mu mol g^{-1})$, la cual se encuentra ubicada en la parte central de la Península de Baja California, fue aproximadamente la mitad que la registrada en las estaciones ubicadas aproximadamente a la misma latitud, pero en la porción continental del golfo (BK= 4.05 \pm 0.45 μ mol g⁻¹, GY=4.38 \pm 0.28 μ mol g⁻¹). En la región sur del GC, los flujos máximos de polvo y Mn se registraron durante el invierno, con valores promedio durante el periodo de estudio de 19.40 \pm 5.10 mg m⁻² d⁻¹ y 95.4 \pm 29.0 nmol m⁻² d⁻¹, respectivamente. En general, se observaron concentraciones de Mn menores en los polvos de localidades situadas en la península (SF= $2.83 \pm 0.82 \mu$ mol g⁻¹; BDLA= $1.83 \pm$ 0.23 µmol g⁻¹), en comparación con las localidades situadas sobre la porción continental (PP= 5.47 ± 1.26 μ mol g⁻¹; BK= 4.05 ± 0.45 μ mol g⁻¹, GY=4.38 ± 0.28 μ mol g⁻¹). Este comportamiento de la concentración de Mn sugiere que existen diferencias en el origen del polvo mineral de ambos márgenes del GC. Además, los flujos de polvo mineral y de Mn medidos en este estudio son de la misma magnitud que los reportados previamente para la región del GC y de algunas zonas costeras adyacentes a grandes desiertos (v. gr. costa NW de África, Golfo de Aqaba). Finalmente, si se considera un porcentaje de solubilidad entre 20% y 50% del Mn presente en el polvo mineral, se calcula que se podría llegar a solubilizar entre 6.8 y 49.7 nmol de Mn m⁻² d⁻¹ en las aguas superficiales del GC, y como consecuencia, potencialmente podría estimular la productividad primaria de este mar marginal.

Palabras clave: Golfo de California, Polvo mineral, Manganeso.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA FACULTAD DE CIENCIA MARINAS INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS LICENCIATURA EN OCEANOLOGÍA

VARIACIÓN ESPACIO-TEMPORAL DEL APORTE ATMOSFÉRICO DE MANGANESO HACIA LA CAPA SUPERFICIAL DEL GOLFO DE **CALIFORNIA**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

OCEANÓLOGO

PRESENTA:

RICARDO PÉREZ MENDIETA

Aprobada por:

Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa

Director de tesis

Dr. Jacob Alberto Valdivieso Ojeda

Sinodal

Dr. Héctor Bustos Serrano

Sinodal

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis el Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa por su apoyo, tiempo y dedicación brindados durante el desarrollo de este trabajo además de sus críticas, comentarios y sugerencias que ayudaron a enriquecer el presente trabajo y a mejorar mi capacidad de redactar trabajos científicos.

A mi sinodal Jacob Alberto Valdivieso Ojeda por sus comentarios, sugerencias, críticas y correcciones que ayudaron a mejorar la calidad de este trabajo. Agradezco su disponibilidad, apoyo y compromiso brindado durante las revisiones de este escrito.

A mi sinodal Héctor Bustos Serrano por aceptar ser parte de mi comité de tesis, brindando su tiempo, dedicación y conocimientos con la finalidad de culminar este trabajo de la mejor manera.

Quiero agradecer de manera muy especial a la M. en C. Eunise Vanessa Torres Delgado quien ha sido parte fundamental en el desarrollo de este trabajo por brindarme el apoyo y la paciencia transmitiéndome sus conocimientos y por estar siempre disponible para resolver dudas, realizar observaciones y recomendaciones con la finalidad de mejorar y culminar el presente trabajo.

Gracias a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), Facultad de Ciencias Marinas (FCM) e Instituto de investigaciones Oceanológicas por abrirme sus puertas y facilitarme el uso de sus instalaciones para realizar y culminar este trabajo.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgarme una beca de un año para realizar mi tesis de licenciatura (becario #24839) y por financiar el proyecto titulado "Flujo atmosférico de metales bioactivos y su solubilidad en el Golfo de California: un escenario hacia el cambio climático", aprobado en la convocatoria de ciencia básica CB-2011-01-166897.

A todo el equipo de trabajo de laboratorio por brindarme su apoyo incondicional durante este largo camino ayudándome a mejorar tanto académica como personalmente.

Finalmente a toda persona involucrada en este proceso con la mejor disponibilidad de ayudar para mejorar y culminar el presente trabajo.

ÍNDICE

1.0	Introducción.	1
2.0	Objetivo.	6
3.0	Hipótesis.	6
4.0	Área de estudio.	7
5.0 5.1. 5.2. 5.3. 5.4.	Materiales y Métodos. Limpieza de materiales para la recolecta de polvo atmosférico. Diseño experimental y recolecta de polvo atmosférico. Análisis de Mn en partículas atmosféricas. Control de calidad en el análisis de contenido de Mn en las muestras.	10 10 11 13 14
6.0 6.1. 6.2. 6.3.	Procesamiento de Datos. Cálculo de la concentración de Mn en los polvos. Factores de enriquecimiento. Procesamiento estadístico.	16 16 17 20
7.0 7.1. 7.1.1. 7.1.2. 7.1.3.	Regionalización del GC. Región norte. Flujos de polvo mineral y de Mn asociado. Región central. Flujo de polvos mineral y de Mn asociado. Región sur. Flujo de polvos minerales y Mn asociado.	21 21 21 28 33
8.0 8.1. 8.2. 8.3. 8.4.	Discusión. Región norte. Región central. Región sur. Comparación de los flujos de polvo y Mn en el GC con los de otras regiones áridas del mundo. Solubilidad del Mn asociado a polvos minerales en el Golfo de	38 39 41 44 47
8.5.	California.	51
J.U	Poforonoias	55
10.0	Referencids.	55

LISTA DE TABLAS

Número

15

Control de calidad en el análisis del contenido de Mn y Al en sedimento del estándar de referencia certificado MESS-3 (National Research Council of Canada). Se muestra el número de mediciones Tabla I. realizadas (n), el porcentaje de recuperación ($\% \pm \sigma$), el valor promedio del blanco de filtro (BF± o) con el número de mediciones realizadas (n), así como el límite de detección (LD) de los métodos para Mn y Al, respectivamente.

Valores promedio del factor de enriquecimiento ($FE_{Mn} \overline{X}$) obtenidos para cada localidad de muestreo, señalando el error estándar Tabla II. asociado (E. E.) y el número de mediciones realizado en cada sitio 19 de muestreo (n).

> Valores promedio (\overline{X}) de flujo de polvo, concentración de Mn y flujo de Mn asociado a los polvos para cada una de las estaciones de muestreo en el Golfo de California. Se presenta el periodo de muestreo, el error estándar (E.E.) y el número de datos (n) para

- Tabla III. 22 cada localidad. En las columnas 7, 10 y 13 se muestran los promedios más el error estándar asociado ($\overline{X} \pm \sigma$) de flujo de polvo, concentración de Mn y flujo de Mn asociado a los polvos para cada una de las regiones del Golfo de California.
- Comparación de las tasas de deposición de polvo y de Mn_{Total} Tabla IV. medidos en este estudio en el Golfo de California en relación con los 48 reportados para otras regiones del mundo.

LISTA DE FIGURAS

Número

Figura 5.

Página

8

Área de estudio y ubicación de las estaciones de muestreo de partículas atmosféricas en el Golfo de California. E1 (San Felipe, Baja California ●), E2 (Puerto Peñasco, Sonora ♦), E3 (Bahía de los Ángeles, Baja California ★), E4 (Bahía Kino, Sonora X), E5 (Guaymas, Sonora ▼), E6 (La Paz, Baja California Sur ▲), E7

Figura 2. Sistema de recolección de partículas atmosféricas descrito 12 previamente por Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2006).

(Topolobampo, Sinaloa).

por Douglas et al. (1993).

Variación espacial a lo largo del Golfo de California del (a) flujo promedio de polvo (b) concentración promedio de Mn y (c) flujo promedio de Mn obtenidos durante el periodo de estudio. SF= San Felipe, PP= Puerto Peñasco, BDLA= Bahía de los Ángeles, BK= Bahía Kino, GY= Guaymas, LP= La Paz, TP= Topolobampo.

Variación estacional del flujo de polvo mineral en la región norte del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en

Figura 4. los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

Factor de Enriquecimiento (FE, ■) y variación estacional de la concentración de Mn (◆) en la región norte del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado

Variación estacional del flujo de Mn en la región norte del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

24

26

27

Variación estacional del flujo de polvo mineral que se deposita en las localidades de la región central del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el

Figura 7. Figura 7. muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

Factor de Enriquecimiento (FE, ■) y variación estacional del flujo de polvo mineral (▼) en la región central del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el

Figura 8. muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

Variación estacional del flujo de Mn en la región central del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los

Figura 9. cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

Variación estacional del flujo de polvo mineral que se deposita en las localidades de la región sur del GC durante el periodo 2012-2013 (LP) y 2013-2014 (TP). Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón

34

35

Factor de Enriquecimiento (FE, ■) y variación estacional de la concentración de Mn (●) en las partículas de polvo mineral en la región sur del GC durante el periodo 2012-2013 (La Paz) y 2013-2014 (Topolobampo). Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar

Figura 11. asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

según lo reportado por Douglas et al. (1993).

29

32

Variación estacional del flujo de Mn en la región central del GC durante el periodo 2012-2013 (LP) y 2013-2014 (TP). Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan

Figura 12. los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

1. INTRODUCCIÓN

El aporte de algunos metales traza (v. gr. Fe, Mn) al ambiente marino, tanto en su forma particulada como soluble, puede ocurrir a través del transporte atmosférico. Este transporte puede ocurrir cuando los vientos levantan partículas pequeñas desde la superficie terrestre y las transporta hacia la capa superficial del océano (Libes, 2009). Este proceso se presenta principalmente en aquellas regiones que se encuentran adyacentes a ambientes semiáridos o desérticos (Klinkhammer y Bender, 1980; Kremling, 1985; Duce y Tindale, 1991).

El estudio de las fuentes principales de polvo atmosférico ha permitido la identificación de los procesos por los cuales este polvo se suspende en la atmósfera, las trayectorias que siguen, las transformaciones que sufren, así como su deposición y disolución en la capa superficial de los océanos (Duce y Tindale, 1991; Mahowald et al., 2005; Baker et al., 2006; Mendez et al., 2010). Las regiones topográficamente elevadas sirven como una fuente de suministro de partículas de tamaño pequeño (decenas de micrómetros), las cuales son transportadas a regiones de menor altura a través de flujos pluviales promovidos por lluvias. Una vez que estas partículas finas se depositan en zonas áridas son fácilmente arrastradas por los vientos y transportadas a las regiones costeras y oceánicas adyacentes (Prospero, 1999; Mahowald et al., 2005). En general, las zonas más importantes que aportan aerosoles minerales a la atmósfera son las regiones áridas (Klinkhammer y Bender, 1980; Kremling, 1985; Duce y Tindale, 1991), las cuencas sedimentarias y las regiones de baja altura que reciben la escorrentía de las montañas circundantes (Prospero, 1999). Además, los polvos del suelo pueden ser puestos en suspensión en presencia de eventos meteorológicos (v. gr. tormentas eléctricas, frentes atmosféricos intensos), que a su paso por las zonas fuente forman nubes de polvo cerca

de la superficie de la tierra, y tienen la capacidad de transportar estos polvos a grandes distancias (Duce y Tindale, 1991).

Una vez que los aerosoles minerales (polvos) se depositan en la superficie del océano es de gran importancia estudiar los procesos por los cuales pueden solubilizarse, especialmente en la zona fótica del océano debido a su potencial importancia como acarreadores de micronutrientes (Guieu et al., 1994; Baker et al., 2006; Mendez et al., 2010; Chance et al., 2015). Guieu et al. (1994) realizaron experimentos de solubilidad de aerosoles con diferentes características; aerosoles con influencia antropogénica, aerosoles minerales y aerosoles marinos prístinos, encontrando que los aerosoles con influencia antropogénica tienden a ser más solubles debido a que estos se encuentran asociados con algunos ácidos (v. gr. ácido sulfúrico) como resultado de la contaminación. También se ha observado que la contaminación del aire podría contribuir al incremento de la productividad primaria en los ecosistemas marinos adyacentes a zonas industriales (v. gr. parte norte del Mar de China meridional), debido a la deposición de hierro (Fe) en la zona fótica, asociado a partículas de aerosoles producidas por la industria metalúrgica (Lin et al., 2015). Debido a estas razones se ha propuesto que los contaminantes antropogénicos, podrían contener componentes (v. gr. sulfatos) que pueden promover una serie de reacciones químicas acuosas en los aerosoles y transformarlos en compuestos más solubles (Solomon et al., 2009). Además se ha propuesto que la elevada solubilidad de los aerosoles en la capa superficial del mar, podría deberse a que los componentes orgánicos que se encuentran en los aerosoles actúan como ligandos débiles para el Fe, y al entrar en contacto con la superficie del mar presentan una mayor solubilidad (Sunda, 1989). Sin embargo, en el caso de que los aerosoles minerales no provengan de fuentes antropogénicas, se esperaría que la mayoría de los ligandos se originen debido a la

comunidad biológica presente en el agua de mar. De esta manera la disolución de Fe va a depender principalmente de la capacidad de los ligandos complejantes que se encuentren en el agua de mar, y en menor medida de la cantidad de polvo depositado sobre la superficie (Mendez *et al.*, 2010). Otra característica que podría influir en la solubilidad de los polvos atmosféricos es el tamaño de las partículas (Huerta-Díaz *et al.*, 2008; Chance *et al.*, 2015). Se han observado diferencias entre el contenido de metales en muestras de aerosol separadas por tamaño, ya que en muestras con partículas gruesas (5-12 µm de diámetro) se encontró un porcentaje mayor de Al y Mn solubles (aproximadamente 50%) en comparación con las muestras con partículas finas (<1µm de diámetro con porcentajes de solubilidad del 25% en partículas gruesas se reducen, encontrando un porcentaje de solubilidad del 25% en partículas gruesas, mientras que partículas finas la solubilidad se mantiene en aproximadamente 10%. Por último, se han reportado porcentajes altos (>50%) de Fe soluble en partículas finas debido a que estas muestras presentaron una influencia antropogénica mayor (Chance *et al.*, 2015).

El manganeso (Mn) es un elemento traza bioactivo que se caracteriza por encontrarse enriquecido en la capa superficial marina debido principalmente al aporte atmosférico proveniente del continente (Guieu *et al.*, 1994; Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2006; Mendez *et al.*, 2010). Algunos experimentos de disolución de polvos atmosféricos provenientes de la región de los desiertos del suroeste de los Estados Unidos, han demostrado que se puede disolver entre el 17 y 20% de Mn presente en los polvos que llegan a la capa superficial marina del océano adyacente (Mendez *et al.*, 2010). La deposición de Mn hacia el océano por la vía atmosférica, así como de otros metales traza bioactivos, ha generado un gran interés debido a que potencialmente podría influir en los

procesos biogeoquímicos de los elementos a escala global (Prospero, 1999; Heimburger et al., 2013). Los efectos de la deposición de metales traza asociados a polvos minerales se podrían observar cómo, incrementos en la magnitud de la productividad primaria y, cambios en la composición de las especies del fitoplancton (Bruland et al., 1991). Una característica del Mn es que ha influido en la evolución de las adaptaciones nutricionales del fitoplancton afectando principalmente sus tasas de reproducción y, es parcialmente responsable de que el límite biogeográfico nerítico-oceánico sea muy importante para las especies del fitoplancton (Brand et al., 1983). Distintos autores se han enfocado en explicar el papel que juega el Mn dentro del metabolismo de los microorganismos (Hutner et al., 1950), en la fisiología celular (Horsburgh et al., 2002) y los distintos mecanismos de captación de Mn (Keren et al., 2002). El Mn tiene una captación mayor en regiones con productividad alta (Sunda y Huntsman, 1998). Schoemann et al. (1998) realizaron estudios para observar como los florecimientos del fitoplancton afectaban el ciclo de Mn y del Fe en aguas costeras, como resultado de este estudio observaron que, en presencia de condiciones de temperatura, luz adecuada, y cantidad suficiente de Fe y Mn, se presentaban florecimientos de fitoplancton. Estos florecimientos consumían tanto a los metales traza como a los nutrientes disponibles. Al final, concluyeron que los florecimientos fitoplanctónicos pueden tener influencia significativa en los ciclos biogeoquímicos en aguas costeras con una variación estacional. Dadas estas razones, el estudio del aporte atmosférico de Mn hacia la capa superficial marina podría ser de gran importancia para entender el impacto que tienen los aportes terrígenos de metales traza cuando llegan a cuencas altamente productivas como el Golfo de California.

El Golfo de California (GC) es un mar marginal semicerrado que se distingue por estar rodeado de zonas áridas en ambos márgenes (Fig. 1), tanto en la porción

continental (Sonora y Sinaloa) como en la peninsular (Baja California y Baja California Sur). Existen pocos estudios relacionados con las entradas de polvo mineral y su carga de metales a la capa superficial del GC, los cuales se han enfocado a la porción central del GC (Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2006; Segovia-Zavala *et al.*, 2009). Como resultado de estos estudios, se ha observado que el Mn es un elemento que se caracteriza por encontrarse enriquecido en la capa superficial del GC debido principalmente al aporte atmosférico proveniente de las regiones semiáridas adyacentes (Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2006). Además, algunos experimentos de disolución de polvos atmosféricos de la región de los desiertos del suroeste de los Estados Unidos han demostrado que se puede disolver entre el 17 y el 20% del contenido de Mn en los polvos que llegan a la capa superficial marina (Mendez *et al.*, 2010).

Tomando en consideración las características de disolución del Mn, así como su flujo vía material particulado hacia las zonas costeras, en el presente trabajo se planteó la siguiente hipótesis: las zonas áridas circundantes del GC son una fuente importante de polvos minerales (ricos en Mn), los cuales son transportados hacia la capa superficial de este mar. En particular, en este trabajo se estudió la variación espacial y estacional de los flujos de polvo y de Mn en muestras de polvos recolectados en siete estaciones ubicadas a lo largo del margen del Golfo de California. Los resultados del presente estudio contribuirán a aumentar la comprensión de los procesos que hacen que el GC sea uno de los mares marginales más productivos del mundo.

2. OBJETIVO

Determinar la concentración y la variación espacial de Mn en partículas de polvo recolectadas a lo largo del margen litoral del GC, así como estimar la magnitud y la variabilidad estacional de los flujos de polvo y de Mn total que arriban a la capa superficial del Golfo de California, como una contribución para aumentar nuestra comprensión de la importancia de los aportes atmosféricos de partículas terrígenas hacia este mar marginal altamente productivo.

3. HIPÓTESIS

Las partículas de polvo que llegan a la superficie del GC tienen una composición similar a la de la corteza terrestre ya que este sistema se encuentra rodeado por una zona continental y peninsular con características desérticas. Debido a que la región más árida que rodea al GC se localiza en la parte norte del sistema, se espera observar un gradiente en los aportes de polvos (con su respectivo contenido de Mn), donde los valores más elevados de aportes de polvo y Mn se registrarán en la parte norte y disminuirán en dirección sur. Se espera que la dirección del viento promueva que los flujos de polvo y Mn hacia la superficie del GC sean de mayor magnitud desde finales de otoño hasta principios de primavera cuando se presentan vientos fuertes provenientes del noroeste. Por otro lado, se espera que las magnitudes menores de flujos de polvo y Mn ocurran durante el verano hasta principios de otoño, debido a que los vientos son débiles y su dirección es de sur a norte.

4. ÁREA DE ESTUDIO

El GC es un mar marginal limitado del lado oriental por la región semi-árida de los estados de Sonora y Sinaloa, y del lado occidental se encuentra la árida Península de Baja California (Fig. 1). Esta cuenca es profunda, llegando a rebasar los 3000 m de profundidad (Roden, 1964), es estrecha y alargada con 1400 km de longitud y de 150 a 200 km de ancho (Lavín y Marinone, 2003), con características oceanográficas (v. gr. una fuerte mezcla de marea, fuerte estratificación, alta evaporación, Roden, 1964) que la hacen única entre los mares semicerrados de latitud similar (Lavín y Marinone, 2003). El GC es considerado uno de los mares marginales más jóvenes y ricos en diversidad biológica del planeta debido al aporte de nutrientes hacia el agua superficial del GC promovido por las surgencias (Álvarez-Borrego *et al.*, 1978; Torres-Valdés, 2000; Torres-Delgado, 2008). Además, el clima subtropical con características monzónicas que predomina en esta región promueve la coexistencia de una gran diversidad de vida marina.

El GC posee una temporada monzónica que se distingue por los vientos fuertes provenientes del noroeste que se presentan desde finales del otoño hasta principios de primavera (Badán-Dangón *et al.*, 1991). En contraste, durante el verano y principios de otoño se presentan vientos débiles provenientes del sur acompañados de lluvias (Roden, 1964; Thunell, 1998; Parés-Sierra *et al.*, 2003). En general, los promedios mensuales de las velocidades del viento en el GC oscilan entre 1.5 y 6.1 m s⁻¹, encontrándose los valores más elevados (6.1 m s⁻¹) en invierno y primavera (Roden, 1964).



Figura 1. Área de estudio y ubicación de las estaciones de recolección de partículas atmosféricas en el Golfo de California E1 (San Felipe, Baja California ●), E2 (Puerto Peñasco, Sonora ♦), E3 (Bahía de los Ángeles, Baja California ★), E4 (Bahía Kino, Sonora X), E5 (Guaymas, Sonora ▼), E6 (La Paz, Baja California Sur ▲), E7 (Topolobampo, Sinaloa ●).

Los vientos del GC también son un factor importante porque determinan la estructura vertical de la columna de agua. La presencia de vientos fuertes propicia la mezcla vertical de la columna de agua en las zonas costeras del GC, lo cual permite que los nutrientes sean llevados a la capa superficial de la columna de agua y en combinación con la presencia de luz, promueve el aumento de la productividad primaria (Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 1997; Torres-Valdés, 2000; Torres-Delgado *et al.*, 2013). Los fuertes vientos provenientes del noroeste han sido asociados a concentraciones altas de pigmentos fotosintéticos con temperaturas superficiales bajas (Thunell, 1998). Los vientos también juegan un papel muy importante en la movilización hacia la capa superficial del GC de metales traza bioactivos como el Mn (Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2006) y el Fe (Segovia-Zavala *et al.*, 2009), lo que contribuye a que sea un mar altamente productivo.

El agua que se encuentra dentro del GC presenta características similares a las masas de agua del Pacífico Ecuatorial debido a que los principales forzamientos provienen del Pacífico Tropical y Ecuatorial (Bernal *et al.*, 2001). Sin embargo, una vez dentro del golfo, sus características cambian debido a la evaporación alta que existe en esta zona y que aumenta a medida que se avanza al noreste (Roden, 1964).

La productividad primaria dentro del GC también es un tema de gran importancia. Se han realizado estudios para evaluar la productividad dentro de esta cuenca, por ejemplo, Millán-Núñez *et al.* (1999) estimaron la abundancia del fitoplancton, la concentración de clorofila y la productividad primaria en el delta del Rio Colorado en una época sin aporte de agua dulce. Estos autores concluyeron que el delta del Rio Colorado es un estuario negativo con una productividad primaria fitoplanctónica alta, llegando a obtener valores de 76 mgC m⁻³ d⁻¹. Delgadillo-Hinojosa *et al.* (1997) evaluaron el efecto de

la mezcla vertical sobre la productividad primaria en Bahía de los Ángeles, ubicada en la parte central del Golfo de California, encontrando que existen algunos factores importantes como la estructura física de la columna de agua, la energía disponible para la mezcla vertical, los procesos de advección y la variabilidad ambiental, los cuales controlan las variaciones temporales de la productividad primaria. Por último, Santamaría del Ángel *et al.* (1999) estudiaron el efecto de las surgencias de verano sobre la distribución espacial de la concentración de clorofila en las aguas superficiales del GC, y observaron que durante el verano la columna de agua en esta cuenca se encuentra muy estratificada, por lo que las surgencias de verano tienen un efecto muy débil sobre la concentración de clorofila a.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. Limpieza de materiales para la recolecta de polvo atmosférico

Todo el material utilizado en la recolecta y el análisis de las muestras de polvo fue previamente limpiado y descontaminado de metales traza, utilizando las técnicas de ultralimpieza (Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2006). Este procedimiento consistió en someter al material a un ciclo de limpieza muy estricto, el cual comienza dejando el material (embudos de filtración, vasos de precipitado de teflón, botellas de polietileno, puntas de micropipeta, etc.) sumergido en jabón Micro-90 al 3% durante una semana, posteriormente este material fue lavado con agua destilada hasta eliminar todo el jabón. Una vez libre de jabón, el material fue puesto en un recipiente con una solución de ácido clorhídrico (HCI) grado reactivo al 10% durante una semana con el propósito de eliminar sales y partículas. Al finalizar esta etapa, todo el material fue enjuagado con agua desionizada ultrapura (>18 M Ω cm⁻¹), hasta eliminar toda traza de HCI. Posteriormente, todo el material se secó durante 24 horas debajo de una campana de flujo laminar clase

100, dentro de un cuarto ultralimpio, la cual genera una atmósfera positiva y minimiza las posibilidades de contaminación del material. Para el caso específico de los filtros de policarbonato de 0.5 µm de tamaño de poro, los cuales fueron utilizados dentro de los conos para la recolecta de partículas atmosféricas, se lavaron con HCI grado ultratraza al 25% durante 3 días. Finalmente, el material limpio se almacenó en bolsas de plástico, previamente limpias de metales, con sello hermético (Ziploc) hasta su uso posterior.

5.2. Diseño experimental y recolecta de polvo atmosférico

El diseño experimental para estudiar la variabilidad espacial y estacional de los flujos de polvo y Mn en el GC, tiene como base una red de 7 estaciones recolectoras de polvo, las cuales fueron estratégicamente ubicadas a lo largo de los márgenes de la cuenca (Fig. 1). Del lado de la península de Baja California se instalaron 3 estaciones en las localidades de San Felipe, Bahía de los Ángeles y La Paz, mientras que del lado del continente se ubicaron otras tres estaciones en el litoral de Sonora (Puerto Peñasco, Bahía Kino y Guaymas), y otra en el litoral de Sinaloa (Topolobampo). El sistema de recolección de partículas atmosféricas (Fig. 2) que se utilizó en este trabajo ha sido descrito previamente por Delgadillo-Hinojosa et al. (2006). Brevemente, el sistema de recolección de polvos atmosféricos consiste en un embudo de filtración de plástico Nalgene[®] el cual cuenta con un área de recolección de 95 cm². Dentro del embudo se colocó un filtro de membrana de policarbonato de 0.45 µm de luz de malla y 47 mm de diámetro, previamente limpio de metales y pesado en una balanza analítica. Los embudos de filtración con los filtros dentro (recolectores de partículas atmosféricas), fueron colocados dentro de bases de plástico PVC a 5 metros de altura en el extremo superior de los tubos de aluminio recubierto de pintura epóxica. Los filtros de membrana para la



Figura 2. Sistema de recolección de partículas atmosféricas descrito previamente por Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2006).

recolecta de partículas atmosféricas se cambiaron quincenal o mensualmente dependiendo de la saturación del filtro. Una vez terminado el periodo de recolecta de polvo los recolectores de partículas atmosféricas fueron trasladados al laboratorio ultralimpio donde los filtros fueron pesados de nueva cuenta y el peso del polvo recolectado se obtuvo por la diferencia de pesos antes y después de la recolecta.

5.3. Análisis de manganeso en partículas atmosféricas

En el laboratorio ultralimpio del Instituto de Investigaciones Oceanológicas, las muestras de partículas atmosféricas fueron sujetas a la extracción de metales mediante digestión ácida (Landing y Lewis, 1991; Carignan y Tessier, 1998) descrita por Delgadillo-Hinojosa (2000). El método consiste en la digestión ácida de los filtros con muestra de polvo en vasos de precipitados de teflón de 30 mL. Las muestras se dejaron reposar de 12 a 24 horas con 3 mL de ácido nítrico (HNO₃) ultrex concentrado, posteriormente se colocaron a reflujo durante 30 minutos a 250°C en una plancha de calentamiento donde fueron evaporadas a seguedad con el propósito de comenzar la digestión de los filtros de policarbonato. A continuación, se agregó 1 mL de ácido perclórico (HCIO₄) ultrex, y se calentó durante 30 minutos a 250°C en reflujo con el fin de digerir la materia orgánica refractaria para que, posteriormente el ácido fluorhídrico (HF) pudiera actuar sobre los silicatos. Al término de los 30 minutos se le adicionó a los vasos de teflón 2 mL de HF ultrex, y se continuó con el reflujo durante 1 hora a 200°C para disolver los silicatos que pudiese contener la muestra, digiriendo así la matriz que rodea al elemento que se desea medir (Mn) para finalizar evaporando la muestra a seguedad a 200°C. Una vez terminado este paso, la muestra se dejó reposar hasta que alcanzó la temperatura ambiente. Finalmente, se recuperó el concentrado de la digestión con 8 mL de HNO₃ 5% ultrex, obteniendo una solución transparente y sin residuos, la cual se neutralizó con 0.5 mL de

ácido bórico ultrex (H₃BO₃) 1M y se almacenó en un recipiente de polietileno limpio para su análisis posterior. La concentración de Mn en los extractos se determinó utilizando la técnica de adición de estándar en un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) con horno de grafito marca Agilent Technologies modelo SpectrAA 280Z.

5.4. Control de calidad en el análisis de contenido de Mn y Al en las muestras

Con el propósito de evaluar la precisión y exactitud del método de análisis de Mn y aluminio (Al), se llevó a cabo la digestión y análisis del estándar de referencia certificado MESS-3 del NRCC (National Research Council Canada) para sedimentos marinos. Éste análisis muestra que los porcentajes de recuperación para el Mn y el Al fueron alrededor del 100%, lo que demuestra que se llevó a cabo un procedimiento analítico bueno (Tabla I). Con la finalidad de verificar que no hubo contaminación de las muestras durante el análisis, se analizaron blancos de procedimiento y blancos de filtro al mismo tiempo del procesamiento de las muestras de polvo (Tabla I). El límite de detección del método de medición del Mn (LD = $0.02 \mu mol g^{-1}$) se calculó, mediante la medición de al menos 10 veces el blanco de filtro, del cual fue determinado como tres veces la desviación estándar de las lecturas del blanco de filtro.

Tabla I. Control de calidad en el análisis del contenido de Mn y Al en sedimento del estándar de referencia certificado MESS-3 (National Research Council Canada). Se muestra el número de mediciones realizadas (n), el porcentaje de recuperación ($\% \pm \sigma$), el valor promedio del blanco de filtro (BF $\pm \sigma$) con el número de mediciones realizadas (n), así como el límite de detección (LD) de los métodos para Mn y Al, respectivamente.

Metal	MESS-3 Certificado (µmol g ⁻¹)	MESS-3 Medido [µmol g ⁻¹] (n)	Porcentaje de recuperación	BF [μmol g ⁻¹] (n)	LD (µmol g ⁻¹)
Mn	5.90 ± 0.22	5.93 ± 0.51 (66)	100.55 ± 8.58	0.01 ± 0.01 (27)	0.02
AI	3183.84 ± 85.25	3243.56 ± 258.89 (63)	101.88 ± 8.13	17.22 ± 27.69 (29)	83.07

6. PROCESAMIENTO DE DATOS

6.1 Cálculo de la concentración de Mn en los polvos

La concentración de Mn en el extracto que se obtuvo después de realizar la digestión ácida, se calculó mediante el uso de la ecuación de la recta ajustada por regresión lineal entre la concentración de Mn añadido y la absorbancia de la muestra. Obteniéndose así la siguiente ecuación:

$$[Mn]Extracto = \frac{Abs}{m}$$
(1).

dónde:

Abs es la absorbancia de la muestra medida por el equipo de absorción atómica y m es la pendiente de la recta de adición de estándar obtenida mediante regresión lineal.

Posteriormente se calculó la concentración de Mn total contenido en el aerosol mineral depositado sobre el filtro mediante la siguiente ecuación:

$$[Mn]Total = \frac{[Mn]Extracto*Peso del extracto*FD}{Peso muestra}$$

dónde:

- [Mn]_{Extracto} = Concentración de Mn (μg L⁻¹) obtenida en el extracto posterior a la digestión ácida.
- Peso del extracto = Peso del extracto (g) recuperado con 8 mL de HNO₃ posterior a la digestión ácida.

(2)

- FD = Factor de dilución de la muestra.
- Peso muestra = Diferencia entre el peso del filtro con muestra de polvo y el peso del filtro sin muestra (g).

6.2 Factores de enriquecimiento

Se calculó el factor de enriquecimiento del Mn (FE_{Mn}) para determinar el grado de enriquecimiento de las muestras de polvos con relación al valor promedio reportado para la corteza terrestre superior (Li y Schoonmaker, 2003). Se utilizó al metal aluminio (Al) como agente normalizador. El Al es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre, la contaminación por fuentes antropogénicas es mínima y la relación entre metales y aluminio en la corteza terrestre es relativamente constante (Schropp *et al.*, 1990), lo que lo hace un elemento confiable para normalizar los datos de metales y hacer más fácil la interpretación (Huerta-Díaz *et al.*, 2008). Así, el FE_{Mn} se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$FE_{Mn} = \frac{\binom{Mn}{Al}_{muestra}}{\binom{Mn}{Al}_{corteza}}$$
(3)

dónde:

- (Mn/Al)_{muestra}= razón molar de la concentración total de Mn y Al determinados en las muestras de polvo.
- (Mn/Al)_{corteza}= razón molar de concentración total entre el Mn y Al reportado para la corteza terrestre superior (Li y Schoonmaker, 2003).

En este caso se decidió utilizar el valor promedio reportado para toda la corteza terrestre superior como material fuente suponiendo que este valor sea representativo de partículas de origen terrígeno que pudiesen ser transportadas por el viento y depositadas sobre la capa superficial del GC. El grado de enriquecimiento de una muestra en relación al material con el que se compara puede ser distinto para cada autor. Se ha reportado que la concentración de metales traza en la corteza terrestre puede oscilar en un rango de 1/3 y 3 veces la concentración promedio de la corteza terrestre (Han, 2007). Debido a esta variación de concentración de metales traza en la corteza terrestre se opta por designar un rango arbitrario de FE_{Me} (Huerta-Díaz et al., 2011) el cual se considera una zona de "normalidad" que indica que, en caso de que la muestra evaluada se encuentre dentro de este intervalo de FE_{Me}, es muy probable que su origen sea el material con la cual se está comparando que en nuestro caso sería la corteza terrestre superior. En este caso se optó por designar que si el FE_{Mn} da como resultado un valor entre 1 y 3, nos indica que el material depositado es predominantemente de origen terrígeno ya que la razón Mn y Al es similar a la de la corteza terrestre. Los valores de FE_{Mn} mayor que 3 representan enriquecimientos de Mn en las muestras de polvo recolectadas, lo cual indica que de manera predominante provienen de otra fuente distinta a la de la corteza terrestre (v. gr. fuentes antropogénicas). Por último, si el FE_{Mn} es menor a 1, indicará que la muestra se encuentra empobrecida en relación a la corteza terrestre superior debido a la remoción del metal o porque simplemente la fuente de polvo mineral sea deficiente en Mn.

El cálculo del flujo total de polvo se llevó a cabo dividiendo el peso del material total depositado en el filtro en cada muestreo entre el área del colector y el tiempo que duró la colecta, obteniendo así unidades de mg m⁻² d⁻¹. Finalmente, se multiplicó la concentración medida de Mn por el flujo total de polvo para obtener el flujo total de Mn (nmol m⁻² d⁻¹) que se deposita en la capa superficial del GC.

Tabla II. Valores promedio del factor de enriquecimiento ($FE_{Mn} \bar{X}$) obtenidos para cada localidad de muestreo, señalando el error estándar asociado (E. E.) y el número de mediciones realizado en cada sitio de muestreo (n).

Sitio de muestreo	n	$FE_{Mn}\overline{X}$	E. E.
San Felipe (SF)	14	0.5	0.1
Puerto Peñasco (PP)	19	0.9	0.2
Bahía de los Ángeles (BDLA)	19	1.3	0.3
Bahía Kino (BK)	27	0.6	0.1
Guaymas (GY)	44	0.6	0.1
La Paz (LP)	14	1.3	0.7
Topolobampo (TP)	11	0.6	0.1

6.3 Procesamiento estadístico

En una fase inicial, para cada localidad de muestreo, se elaboraron gráficas de las variables bajo estudio. En el eje de las ordenadas la concentración de Mn en los polvos, los flujos de polvo y de Mn, y en el eje de las abscisas el tiempo con el objetivo de realizar una descripción de su variación temporal y observar su comportamiento a lo largo de un año de muestreo. Las similitudes o diferencias entre las localidades se estudiaron por medio de pruebas estadísticas, para lo cual primero se analizó la normalidad de las variables por localidad mediante la prueba de Shapiro-Wilk para determinar si cada una de ellas provenía de una población con distribución normal. Cuando no se cumplió con esta condición, se recurrió a la estadística no paramétrica y mediante la prueba de Kruskal-Wallis se compararon las distribuciones de las diferentes localidades para determinar si eran estadísticamente similares o diferentes entre ellas. En todas las pruebas se escogió de antemano un nivel de confianza del 95%.

7. RESULTADOS

7.1. Regionalización del GC

La zona de estudio se dividió en tres regiones debido a que el muestreo se realizó de manera asincrónica. Esta división por regiones se realizó con el fin de comparar espacialmente las estaciones en donde se obtuvieron muestras durante el mismo periodo. De acuerdo con los periodos en los cuales se recolectaron muestras de polvos minerales atmosféricos, el cual llamaré a partir de ahora y en adelante en el escrito "polvo mineral", en la región norte se instalaron dos estaciones (San Felipe y Puerto Peñasco) en las cuales se obtuvieron muestras desde el verano de 2010 hasta la primavera de 2011 (Tabla III). En la región central de esta cuenca se recolectaron muestras en Bahía de los Ángeles, Bahía Kino y Guaymas desde el verano de 2011 hasta la primavera de 2012, mientras que en la región sur de la zona de estudio se recolectaron muestras en La Paz y Topolobampo, desde el verano de 2012 a primavera de 2013 y del verano de 2013 a primavera de 2014, respectivamente (Tabla III).

7.1.1. Región norte. Flujos de polvo mineral y de Mn asociado

El promedio de flujo de polvo mineral obtenido en SF durante el año de muestreo fue de 17.08 ± 6.28 mg m⁻² d⁻¹ (Tabla III, Fig. 3) oscilando entre valores desde 4.14 mg m⁻² d⁻¹ (febrero 2011), hasta 42.78 mg m⁻² d⁻¹ (septiembre 2010), y mostrando un comportamiento estacional con máximos en verano (Fig. 4). Por otro lado, en PP se obtuvo un promedio de 11.49 ± 2.63 mg m⁻² d⁻¹ el cual varió de 4.28 mg m⁻² d⁻¹ (abril 2011)

Tabla III. Valores promedio (\bar{X}) de flujo de polvo, concentración de Mn y flujo de Mn asociado a los polvos para cada una de las estaciones de muestreo en el Golfo de California. Se presenta el periodo de muestreo, el error estándar (E.E.) y el número de datos (n) para cada localidad. En las columnas 7, 10 y 13 se muestran los promedios más el error estándar asociado ($\bar{X} \pm \sigma$) de flujo de polvo, concentración de Mn y flujo de Mn asociado a los polvos para cada una de las regiones del Golfo de California.

			Flujo de polvo (mg m ⁻² d ⁻¹)		Concentración de Mn (μmol g ⁻¹)		Flujo de Mn (nmol m ⁻² d ⁻¹)						
Región	Sitio de muestreo	Periodo de muestreo	n	X	E.E.	$\bar{X} \pm \sigma$	X	E.E.	$\bar{X} \pm \sigma$	X	E.E.	$\bar{X} \pm \sigma$	
Norte	San Felipe (SF)	Septiembre 2010-Julio 2011	14	17.08	6.28	13.86 ± 2.87	13.86 ±	2.83	0.82	4.35 ±	33.9	13.5	37.1 ±
	Puerto Peñasco (PP)	Agosto 2010- Mayo 2011	19	11.49	2.63		5.47	1.26	1.20	39.4	9.0	7.0	
Centro	Bahía de los Ángeles (BDLA)	Agosto 2011- Julio 2012	20	24.01	6.61	23.65 ± 3.73	23.65 ± 3.73	1.83	0.23	3.72 ± 0.22	41.0	13.8	3.8 5.6 75.8 ± 13.5
	Bahía Kino (BK)	Agosto 2011- Julio 2012	27	20.62	3.82			.65 ± 3.73 4.05	0.45		72.0	15.6	
	Guaymas (GY)	Agosto 2011- Julio 2012	44	25.34	6.72		4.38	0.28		94.0	24.3		
Sur	La Paz (LP)	Agosto 2012- Abril 2013	15	16.87	6.12	19.40 ± 5.10	19.40 ± 5.10	19.40 ±	6.19 1.86	5.36 ± 1.11	92.6	41.8	95.4 ± 29.0
	Topolobampo (TP)	Agosto 2013- Junio 2014	11	22.84	8.94			4.22	0.67		99.3	40.6	



Figura 3. Variación espacial a lo largo del Golfo de California del (a) flujo promedio de polvo (b) concentración promedio de Mn y (c) flujo promedio de Mn obtenidos durante el periodo de estudio. SF= San Felipe, PP= Puerto Peñasco, BDLA= Bahía de los Ángeles, BK= Bahía Kino, GY= Guaymas, LP= La Paz, TP= Topolobampo.



Figura 4. Variación estacional del flujo de polvo mineral en la región norte del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

a 26.81 mg m⁻² d⁻¹ (diciembre 2010), observando una variación mayor durante verano y otoño del 2010 (Fig. 4). Al comparar estadísticamente las medias del flujo de polvo mineral que se presenta en estas dos localidades, se encontró que los valores no son estadísticamente diferentes. Así, el promedio de la tasa de deposición de polvo para la región norte del GC fue de 13.86 \pm 2.87 mg m⁻² d⁻¹.

La concentración de Mn promedio anual asociada al polvo mineral en SF fue de 2.83 \pm 0.82 µmol g⁻¹, con un intervalo entre 0.62 µmol g⁻¹ en septiembre 2010 y 11.60 µmol g⁻¹ en mayo 2011 (Tabla III, Fig. 5), mientras que en PP el promedio fue de 5.47 \pm 1.26 µmol g⁻¹, con un intervalo entre 1.49 µmol g⁻¹ en enero 2011 y 20.36 µmol g⁻¹ en abril 2011 (Tabla III, Fig. 5), este último fue el promedio mensual de concentración de Mn más alto observado en este estudio. En estas dos localidades los máximos de concentración de Mn y de FE_{Mn} se presentaron en la primavera del 2011, observándose FE_{Mn} por encima de 1 (FE_{Mn} = 1.4 en SF, y FE = 2.2 en PP; Fig. 5) y un promedio anual del FE_{Mn} de 0.5 \pm 0.1 (SF) y 0.9 \pm 0.2 (PP) (Tabla II). El promedio de concentración de Mn asociado a polvos minerales para la región norte del GC fue de 4.35 \pm 1.20 µmol g⁻¹, sin embargo, el contraste estadístico de las medias de contenido de Mn de las dos localidades, indicó que la concentración de Mn de los polvos de SF fue significativamente menor que la de las muestras de PP.

El flujo anual de Mn asociado a polvos minerales que se deposita en la región norte de la zona de estudio fue de 33.9 ± 13.5 nmol m⁻² d⁻¹ (Tabla III, Fig. 3) para SF, con un intervalo entre 5.4 nmol m⁻² d⁻¹ en febrero 2011 a 101.6 nmol m⁻² d⁻¹, y en julio 2011 (Fig. 6). En la localidad de PP, el promedio anual del flujo de Mn se estimó en 39.4 ± 9.0



Figura 5. Factor de Enriquecimiento (FE, ■) y variación estacional de la concentración de Mn (◆) en la región norte del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).



Figura 6. Variación estacional del flujo de Mn en la región norte del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

nmol m⁻² d⁻¹, dentro del intervalo de 8.7 nmol m⁻² d⁻¹ en enero 2011 a 109.9 nmol m⁻² d⁻¹ en diciembre 2010 (Fig. 6). La variación temporal del flujo de Mn en la región norte mostró un comportamiento muy similar al del flujo de polvo mineral, con máximos en verano en SF y con diferencias mayores durante verano y otoño (2010) en PP (Fig. 6). El promedio de flujo de Mn en la región norte es 37.1 ± 7.0 nmol m⁻² d⁻¹, sin embargo las medias de las dos localidades de esta región no son estadísticamente diferentes, por lo que el flujo de Mn que se deposita en SF es similar al que se deposita en PP.

7.1.2. Región central. Flujos de polvo y Mn

El promedio anual de flujo de polvo mineral depositado en BDLA fue de 24.01 ± 6.61 mg m⁻² d⁻¹ (Tabla III), con un intervalo entre 4.25 mg m⁻² d⁻¹ en enero 2012 y 58.27 mg m⁻² d⁻¹ en septiembre 2011 (Fig. 7). Los valores máximos se presentaron en verano 2011 (58.27 mg m⁻² d⁻¹), y primavera 2012 (28 mg m⁻² d⁻¹). En la localidad de BK se determinaron los flujos de polvo mineral entre 3.18 mg m⁻² d⁻¹ durante septiembre 2011 v 59.65 mg m⁻² d⁻¹ durante julio 2012, con un promedio anual de 20.62 \pm 3.68 mg m⁻² d⁻¹ (Tabla III, Fig. 7). Se observó una marcada estacionalidad con máximos durante verano 2012 (59.65 mg m⁻² d⁻¹). Por último, en la localidad de Guaymas se determinó que el promedio anual de flujo de polvo mineral fue de 25.34 ± 6.72 mg m⁻² d⁻¹, con valores entre 4.75 mg m⁻² d⁻¹ (invierno, marzo 2012) a 133.83 mg m⁻² d⁻¹ (noviembre 2011). Este último valor de flujo de polvo, fue el promedio mensual más elevado observado durante todo el estudio (Fig. 7). No se observaron diferencias estadísticamente significativas entre el flujo promedio anual de polvo mineral de las tres localidades de la región central del GC. Debido a esto, el promedio de flujo de polvo mineral correspondiente a la región central del GC para el periodo de agosto de 2011 a agosto del 2012, fue de 23.65 \pm 3.73 mg m⁻² d⁻¹ (Tabla III, Fig. 3).



Figura 7. Variación estacional del flujo de polvo mineral que se deposita en las localidades de la región central del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

En BDLA se determinó que la concentración promedio anual de Mn en las partículas fue de 1.83 \pm 0.23 µmol g⁻¹, con intervalo entre 0.81 µmol g⁻¹ (junio 2012) y 3.46 µmol g⁻¹ (octubre 2011). Se observó una variación mínima en la concentración de Mn (Fig. 8). Por otro lado, el FE_{Mn} presentó valores arriba de 1 a inicios de otoño 2011 (FE_{Mn} = 2.2) y a inicios de la primavera del 2012 ($FE_{Mn} = 1.7$; Fig. 8), obteniendo como promedio anual un FE_{Mn} de 1.3 ± 0.3. Del lado continental, en la localidad de BK se determinó que el promedio anual de concentración de Mn en las partículas atmosféricas fue de 4.05 ± 0.45 μ mol g⁻¹, con intervalo de 2.06 μ mol g⁻¹ (junio 2012) y 6.40 μ mol g⁻¹ (septiembre 2011), y máximos durante verano (Fig. 8). El FE_{Mn} fue mayor durante la primavera del 2012, alcanzando un FE_{Mn} de 1.4 y obteniendo un promedio anual de 0.6 ± 0.1 (Tabla II). En la localidad de GY se determinó que los valores de concentración de Mn tienen un intervalo entre 2.98 µmol g⁻¹ (junio 2012) y 9.20 µmol g⁻¹ (marzo 2012). En general, el promedio de la concentración de Mn para la región central fue de $3.72 \pm 0.22 \mu$ mol g⁻¹. Al contrastar las tres localidades se demostró que la concentración de Mn en los polvos de BK y GY no presentó diferencias significativas, sin embargo se observaron diferencias significativas en las concentraciones de la localidad de BDLA con respecto a las dos estaciones continentales.

El flujo de Mn asociado a polvos minerales de la región central del GC presentó promedios anuales de 41.0 \pm 13.8 nmol m⁻² d⁻¹ en BDLA, 72.0 \pm 15.6 nmol m⁻² d⁻¹ en BK y 94.0 \pm 24.3 nmol m⁻² d⁻¹ en GY (Tabla III, Fig. 3) con valores entre 1.6 y 460.2 nmol m⁻² d⁻¹ (Fig. 7), encontrando que la diferencia de un factor de dos entre los flujos de Mn registrados en GY y BDLA fue estadísticamente significativa. En general flujo de Mn promedio para la región central fue de 75.81 \pm 13.15 nmol m⁻² d⁻¹, observándose una variación temporal del flujo de Mn similar a la variación flujo de polvo, presentando una estacionalidad con máximos en verano que se observa mejor en BK.



Figura 8. Factor de Enriquecimiento (FE, ■) y variación estacional del flujo de polvo mineral (▼) en la región central del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).



Figura 9. Variación estacional del flujo de Mn en la región central del GC durante el periodo 2010-2011. Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

7.1.3. Región sur. Flujo de polvos minerales y Mn

En la región sur del GC (localidades LP y TP) desafortunadamente se obtuvo una menor cantidad de muestras debido a que los filtros se maltrataron mucho debido a los estragos que causó la humedad, el sol, y en algunos casos las aves, por lo que se dificultó obtener el peso de las muestras de polvo. Debido a estas razones algunos de los filtros fueron descartados para evitar obtener valores no representativos. El promedio anual de flujo de polvo mineral depositado en LP fue de 16.87 \pm 6.12 mg m⁻² d⁻¹ (Tabla III, Fig. 3) con máximos pronunciados durante verano (25.20 mg m⁻² d⁻¹, Fig. 10), y otoñoinvierno (45.51 mg m⁻² d⁻¹, Fig. 10. Por otro lado, en la localidad de TP el promedio anual fue de 22.84 \pm 8.94 mg m⁻² d⁻¹ con máximos durante otoño-invierno (49.47 mg m⁻² d⁻¹, Fig. 10) y a finales de la primavera (52.99 mg m⁻² d⁻¹, Fig. 10). Las medias anuales de las dos localidades de la región sur resultaron no presentar diferencias estadísticas, por lo tanto, el promedio de flujo de polvo mineral para la región sur es de 19.40 \pm 5.10 mg m⁻² d⁻¹. Aunque el promedio anual obtenido en TP no es el más alto de este estudio, el error estándar asociado a este promedio es el más alto en todo el GC. En TP se obtuvieron valores entre 52.99 mg m⁻² d⁻¹ (junio 2014) y 1.93 mg m⁻² d⁻¹ (octubre 2013), destacando que este valor de flujo de polvo mineral es el más bajo registrado en este estudio.

La concentración de Mn asociada a los polvos minerales en LP varió desde un valor máximo de 16.80 μ mol g⁻¹ en diciembre 2012 a un mínimo de 3.03 μ mol g⁻¹ en verano, mientras que el FE_{Mn} registró el valor más alto (FE_{Mn} = 10.1) durante otoño (Fig. 11) y se obtuvo un promedio anual del FE_{Mn} de 1.3 ± 0.7 (Tabla II). El promedio anual de concentración de Mn en TP fue de 4.22 ± 0.67 μ mol g⁻¹, oscilando entre valores desde 1.98 μ mol g⁻¹ (septiembre 2013) hasta 8.05 μ mol g⁻¹ (octubre 2013), mientras que el FE_{Mn}



Figura 10. Variación estacional del flujo de polvo mineral que se deposita en las localidades de la región sur del GC durante el periodo 2012-2013 (LP) y 2013-2014 (TP). Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).



Figura 11. Factor de Enriquecimiento (FE, •) y variación estacional de la concentración de Mn (•) en las partículas de polvo mineral en la región sur del GC durante el periodo 2012-2013 (La Paz) y 2013-2014 (Topolobampo). Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

osciló de manera similar a la concentración de Mn, llegando a obtener un FE_{Mn} de 1.2 (Fig. 11) y obteniendo un promedio anual de 0.6 ± 0.1 (Tabla II). Los valores de concentración de Mn en estas dos localidades, no son estadísticamente diferentes, por lo tanto; se considera que el promedio de concentración de Mn para la región sur fue de 5.36 ± 1.11 µmol g⁻¹.

El flujo de Mn depositado en la región sur osciló entre 12.4 y 408.3 nmol m⁻² d⁻¹ que da como resultado una alta incertidumbre asociada al promedio en la región sur (Fig.3, Tabla III), ya que fue el error estándar más elevado en comparación con las otras regiones del GC. El flujo de Mn depositado en LP fue dentro del intervalo de 12.4 nmol m⁻² d⁻¹ en abril 2013, y 408.3 nmol m⁻² d⁻¹ en diciembre 2012 (Fig. 12). Este último, fue el flujo de Mn más alto registrado en todo el GC (Fig. 12). Por otra parte, en TP se obtuvieron flujos desde 13.0 nmol m⁻² d⁻¹ (septiembre 2013) hasta 367.9 nmol m⁻² d⁻¹ en diciembre 2013 (Fig. 12). Debido a la alta variabilidad observada en esta zona, resultado de los flujos de Mn elevados, no se encontraron diferencias significativas en el aporte de Mn entre LP y TP y el flujo promedio de Mn para la región sur es de 95.44 ± 29.03 nmol m⁻² d⁻¹.



Figura 12. Variación estacional del flujo de Mn en la región central del GC durante el periodo 2012-2013 (LP) y 2013-2014 (TP). Cada punto representa el promedio obtenido por mes de muestreo y las barras representan el error estándar asociado. En cada panel se señalan los años en los cuales se realizó el muestreo en cada localidad, la línea vertical punteada representa la transición entre los años y, el área sombreada indica los meses en los que se presenta el monzón según lo reportado por Douglas *et al.* (1993).

8. DISCUSIÓN

El estudio del flujo de polvo mineral y metales traza asociados hacia el GC ha sido de gran interés para algunos autores; sin embargo, a la fecha no se había llevado a cabo un estudio que comprenda la cuenca en su totalidad. En este trabajo se reportan datos de la deposición de polvo mineral atmosférico y Mn asociado en 7 estaciones estratégicamente distribuidas a lo largo de todo el GC, los cuales fueron generados por periodos de al menos un año en cada una de las estaciones de recolecta. El diseño experimental se utilizó con el fin de describir la variación espacial y temporal del aporte de polvo mineral y Mn asociado hacia la capa superficial de la columna de agua del GC y así comprender la importancia que puede tener la contribución por aporte de partículas terrígenas hacia la capa superficial.

Es importante mencionar que la interpretación de los flujos atmosféricos de polvo y Mn en la región del GC se debe hacer en función de la dinámica atmosférica de la región que es influenciada por la presencia de cordilleras ubicadas en la península y en el continente y tomando en cuenta la ubicación de las posibles fuentes de material terrígeno que rodean al GC (Morales-Acuña, 2015). Durante los meses de julio, agosto y septiembre el GC se caracteriza por la presencia del "Monzón Mexicano", fenómeno que se presenta en la temporada cálida y se caracteriza por vientos del SE que transportan aire húmedo desde el Pacífico hacia el GC, dando lugar a la aparición de lluvias (Badán-Dangón *et al.*, 1991; Douglas *et al.*, 1993; Bernal *et al.*, 2001). La mayor precipitación anual y el máximo de humedad se presentan en esta temporada (Bernal *et al.*, 2001). Los vientos del SE afectan principalmente la región sur, la zona de las grandes islas y solo puede llegar a la parte norte del GC durante 1 o 2 meses (Roden, 1964). Es por ello que en la zona norte se generan condiciones propicias para que el material terrígeno que se

encuentra en suspensión se deposite sobre la capa superficial de la columna de agua en el norte del GC.

8.1 Región Norte

El promedio anual del flujo de polvo mineral (13.86 ± 2.87 mg m⁻² d⁻¹, Tabla III, Fig. 3) que se depositó en la región norte del GC no fue estadísticamente diferente para las dos localidades de esta región (SF y PP). Estos valores pueden ser contrastados con los flujos de polvo mineral reportados por Muñoz-Barbosa *et al.* (2017) para las mismas localidades de SF y PP durante el periodo de mayo de 2010 hasta diciembre de 2011. La Tabla III muestra que los promedios de los flujos de polvo registrados en este estudio son ligeramente menores que los reportados por Muñoz-Barbosa *et al.* (2017) (SF = 23 ± 23 mg m⁻² d⁻¹, n = 16; PP = 22 ± 23 mg m⁻² d⁻¹, n = 20). Además, de forma similar al trabajo de estos autores, los valores máximos medidos en SF en este estudio (Fig. 4) coincidieron con la época en la que se presenta el monzón (julio-septiembre; Douglas *et al.*, 1993). Estos resultados sugieren que existe una relación positiva entre los flujos más altos de polvos minerales con la presencia del monzón mexicano (Muñoz-Barbosa *et al.*, 2017).

La concentración de Mn en el polvo mineral de las muestras de SF (2.83 \pm 0.82 µmol g⁻¹, Fig. 3, Tabla III) fue significativamente diferente a la concentración de Mn en las muestras de PP (5.47 \pm 1.26 µmol g⁻¹, Tabla III, Fig. 3). Sin embargo, la variación estacional de la concentración de Mn y el FE_{Mn} de las muestras fue muy similar para las dos estaciones presentando concentraciones máximas durante la primavera. El incremento en el FE_{Mn} de las muestras nos podría indicar un cambio en la fuente del polvo mineral depositado, ya que durante la primavera el FE_{Mn} se incrementa llegando a obtener valores de aproximadamente 1.7 (SF) y 2.2 (PP) mientras que el resto del año el FE_{Mn} se

mantiene en valores por debajo de 1, indicando que el aporte atmosférico es predominantemente terrígeno durante la primavera en la región norte del GC. El promedio anual del FE_{Mn} (Tabla II) nos indica que en SF las partículas depositadas se encuentran ligeramente empobrecidas con Mn (0.5 ± 0.1), mientras que en PP el promedio (0.9 ± 0.2) indica que el material depositado es predominantemente de origen terrígeno.

En la región norte del GC se observó que la concentración de Mn osciló alrededor de 5 µmol g⁻¹ y un FE_{Mn} de 0.5 durante verano, otoño (2010) e invierno (2011), mientras que durante la primavera este valor se incrementó hasta alcanzar una concentración de 11.60 µmol g⁻¹ (SF) y 15.10 µmol g⁻¹ (PP) y FE_{Mn} de 1.7 (SF) y 2.2 (PP), respectivamente. Se ha reportado que las concentraciones promedio de Mn en suelos oscilan entre 850 y 1000 mg Mn kg⁻¹ y que en suelos áridos y semiáridos esta concentración podría elevarse hasta 10000 mg Mn kg⁻¹ (Han, 2007). Este mismo autor (Han, 2007) reportó una concentración de Mn en suelos del suroeste de Estados Unidos de 646 ± 285 mg Mn kg⁻¹ (11.76 ± 5.19 µmol g⁻¹). Basados en la concentración de Mn en suelos originarios del suroeste de Estados Unidos podríamos decir que los incrementos de concentración observados durante la primavera en la región norte del GC son resultado del aporte de material terrígeno originario del suroeste de Estados Unidos debido a que presentan una concentración muy similar en las muestras recolectadas en la región norte del GC (SF y PP).

Las diferencias en el promedio anual de concentración de Mn sugieren que el origen del polvo mineral que se deposita en estas dos estaciones es diferente. Muñoz-Barbosa *et al.* (2017) al tratar de buscar el origen de las masas de aire que transportan el polvo mineral hacia la región norte del GC, encontraron que durante la época en que se presenta el monzón Mexicano, los vientos del sur se combinan con vientos del oeste que

atraviesan la península de Baja California, mientras que en la temporada no monzónica los vientos provienen principalmente de Montana, Idaho, Utah, Arizona, California y del Océano Pacífico. El aporte de polvo mineral proveniente de estas localidades podría impactar significativamente la concentración de Mn en la capa superficial de la región norte del GC debido a que se ha reportado que los suelos del suroeste de Estados Unidos contienen en promedio 646 ± 285 mg Mn kg⁻¹ (Han, 2007) además de otros metales (v. gr. Cd, Zn, Cu, Ni), los cuales podrían ser transportados hacia el norte del GC durante la temporada no monzónica.

El flujo de Mn asociado a partículas terrígenas que se deposita en el norte del GC es estadísticamente similar para las dos localidades (SF y PP) y, de manera similar al flujo de polvo mineral, presenta máximos durante el verano. Estos flujos de Mn que ocurren durante verano podrían ser de gran importancia para la productividad primaria en la zona norte del GC debido a que en esta temporada se registran los niveles de insolación mayores (Roden, 1964), cuando la columna de agua se encuentra estratificada (Santamaría del Ángel *et al.*, 1999). Este fenómeno promueve que el aporte de nutrientes (Torres-Delgado *et al.*, 2013) y metales traza (Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2001) desde la sub-superficie hacia la capa superficial sea reducido. Sin embargo, esta demanda de metales traza podría ser cubierta por el aporte atmosférico asociado al polvo mineral contribuyendo a un aumento de la producción primaria y de la biomasa fitoplanctónica (Muñoz-Barbosa *et al.*, 2017).

8.2. Región Central

El flujo de polvo mineral que se depositó en la región central del GC no es estadísticamente diferente para las tres localidades (BDLA, BK y GY), por lo que

consideramos que el promedio de 23.65 \pm 3.73 mg m⁻² d⁻¹ (Fig. 3, Tabla III) es representativo de la región. En un estudio previo realizado en la región central del GC, se recolectaron partículas atmosféricas en una estación costera ubicada en Bahía Kino, Sonora durante un periodo de un año (septiembre de 1997 a septiembre de 1998), y se reportó un valor promedio de deposición de polvo de 53.1 \pm 36.3 mg m⁻² d⁻¹ (Delgadillo-Hinojosa, 2000). La comparación de estas tasas de deposición de polvo indica que el promedio registrado durante nuestro periodo de estudio en 2011-2012 fue menor que el reportado en el periodo de 1997-1998, el cual fue un año con condiciones de El Niño-Oscilación del Sur (ENOS) (Segovia-Zavala *et al.*, 2009). La variabilidad interanual observada en estos dos estudios puede atribuirse a las condiciones ENOS que predominaron en el estudio realizado por Delgadillo-Hinojosa (2000). Durante condiciones ENOS se ha reportado que el flujo de metales traza (Fe) asociados a polvos minerales aumenta ya sea debido a un mayor aporte de material terrígeno o al cambio en el origen del material terrígeno (Segovia-Zavala *et al.*, 2009; Muñoz-Barbosa *et al.*, 2017).

Considerando la escala estacional Delgadillo-Hinojosa (2000) reportó flujos de deposición de polvo variando entre 12.4 y 143 mg m⁻² d⁻¹, con valores mayores a 65 mg m⁻² d⁻¹ durante verano y otoño, y deposición menores a 52 mg m⁻² d⁻¹ durante invierno y primavera, asociando los flujos más altos al aporte terrígeno compuesto principalmente de ópalo silíceo y material litogénico como reportó Thunell (1998). Los flujos de menor magnitud fueron asociados a material biogénico transportado durante verano y otoño temprano. En el presente estudio, el flujo de polvo mineral presentó máximos durante primavera y verano y mínimos durante invierno.

La concentración anual promedio de Mn en las partículas de polvo mineral recolectadas en la región central del GC (Fig. 8) osciló entre $1.83 \pm 0.23 \mu$ mol g⁻¹ (BDLA) y

4.83 ± 0.28 µmol g⁻¹ (GY) observándose una variación estacional menor en comparación con la región norte. La concentración promedio anual de Mn en BDLA (1.83 ± 0.23 µmol g⁻¹) es la menor de las tres estaciones correspondientes a la región central. Al observar esta concentración muy baja se podría pensar que el material depositado sería de origen oceánico ya que tiene un bajo contenido de Mn; sin embargo el FE_{Mn} nos indica que en promedio, las partículas que se depositan en esta localidad, tienen una composición muy similar a la de la corteza terrestre (1.3 ± 0.3, Tabla II). En contraste, las localidades ubicadas sobre el continente (BK y GY) presentan una concentración promedio de Mn (BK = 4.05 ± 0.45 µmol g⁻¹, GY = 4.83 ± 0.28 µmol g⁻¹, Tabla III) más elevada en comparación con BDLA y un FE_{Mn} menor (BK = 0.6 ± 0.1, GY = 0.6 ± 0.1; Tabla II). Estos resultados dejan una incertidumbre en relación al origen o procesamiento del material depositado en la región central del GC.

En el estudio mencionado anteriormente (Delgadillo-Hinojosa, 2000) se reportó una concentración promedio de Mn de 5.53 \pm 1.04 µmol g⁻¹ en una estación ubicada en Bahía Kino, Sonora, mientras que en este estudio se reportó una concentración anual promedio de 4.05 \pm 0.45 µmol g⁻¹ en una estación ubicada en el mismo lugar. El contraste estadístico entre las medias obtenidas en las 3 localidades de la región central del GC nos indica que la concentración de Mn en las muestras de BDLA (1.83 \pm 0.23 µmol g⁻¹) es significativamente distinta a la concentración de Mn de las localidades ubicadas sobre el continente (BK = 4.05 \pm 0.45 µmol g⁻¹ y GY= 4.38 \pm 0.28 µmol g⁻¹). Las diferencias estadísticas en el contenido de Mn podrían deberse a que en la región continental el flujo de partículas terrígenas con alto contenido de Mn se puede generar del continente hacia las estaciones de muestreo o de la península a las estaciones de muestreo; mientras que en el caso de BDLA el aporte de material terrígeno se puede dar del continente hacia la península o del océano Pacífico hacia BDLA. En caso de que el aporte de partículas

tuviera origen en el pacífico, este aporte sería pobre en Mn ya que no tendría partículas terrígenas y debido a esto la concentración de Mn en BDLA es menor en comparación con BK y GY.

En relación con el flujo de Mn en la región central del GC, se observa una variación muy similar a la del flujo de polvo mineral con máximos durante primavera y verano. En GY se observa el flujo máximo mensual de Mn reportado en este estudio (460.2 nmol m⁻²d⁻¹, noviembre, 2011). Esto se puede atribuir posiblemente a la presencia de vendavales de corta duración conocidos localmente como chubascos que pueden llegar a presentar velocidades de viento de hasta 30 m s⁻¹ (Roden, 1964) o a la presencia de vientos Santa Ana que se caracterizan por ser episódicos, secos e intensos (con ráfagas de hasta 35 m s⁻¹) que transportan material litogénico y se presentan durante la temporada otoño-invierno (Félix-Bermúdez *et al.*, 2017).

Los eventos meteorológicos presentes durante la temporada otoño-invierno pueden ser de menor importancia en el aporte de metales traza (Mn) al GC, debido a que durante esta época se presentan fuertes vientos del NW los cuales transportan el agua superficial lejos de la costa generando surgencias (Roden, 1964), las cuales transportan nutrientes y metales traza hacia la capa superficial del GC.

8.3. Región Sur

El polvo mineral depositado en la región sur del GC no es estadísticamente diferente para las localidades de LP y TP debido a los altos valores de incertidumbre observados. En esta región del GC no se registraron zonas arenosas desérticas que funcionaran como fuente de polvo mineral hacia el GC, en comparación con la región

norte y centro donde Morales-Acuña (2015) reportó seis zonas arenosas que posiblemente son la fuente principal de polvo mineral para estas regiones del GC.

La vegetación que existe en las regiones puede ser un factor que afecte el aporte de polvo atmosférico a la región. La vegetación que predomina en la península de Baja California y Sonora es estepa seca (v.gr. vegetación del tipo xerófilo, hierbas bajas, matorrales, arbustos espinosos; Roden, 1964; Rzedowski y Huerta, 1994), mientras que en Sinaloa la vegetación es tropical (v. gr. matorrales xerófilos, bosque espinoso, bosque tropical; Roden, 1964; Rzedowski y Huerta, 1994). Esta diferencia en la vegetación ocasiona que en la región sur se requiera de vientos de mayor intensidad para que el polvo mineral que se encuentra adyacente al golfo sea puesto en suspensión y pueda ser transportado hacia el mar. Además en la boca del Golfo de California, ocurre la presencia de tormentas asociadas a huracanes durante el verano (Bernal *et al.*, 2001), y vendavales de corta duración durante invierno, lo cual explicaría los flujos máximos de polvo mineral durante estas épocas y la pérdida de algunas muestras por encontrarse en mal estado.

La concentración de Mn en las partículas depositadas en la región de la boca del GC es estadísticamente similar para las dos localidades presentando máximos en concentración durante otoño e invierno. El FE_{Mn} en LP y TP generalmente se mantiene en un intervalo entre 0.5 y 1 con máximos durante otoño e invierno indicando que durante esta época existe un mayor aporte de partículas de origen terrígeno hacia la capa superficial de la boca del GC. El promedio anual del FE_{Mn} en LP (1.3 ± 0.7 , n = 14) es aproximadamente el doble del FE_{Mn} obtenido en TP (0.6 ± 0.1 , n =11; Tabla II) indicando que LP recibe un mayor aporte de material litogénico en comparación con TP.

El flujo de Mn asociado a partículas terrígenas en la región sur del GC presentó un promedio de 95.4 \pm 29.0 nmol m⁻² d⁻¹ observándose el flujo mayor de Mn y el error estándar mayor asociado en comparación con las otras regiones de este estudio. Este promedio y variabilidad altos observados en el flujo de Mn podrían ser atribuidos al carácter episódico y estacional del flujo de polvo mineral que se presenta en esta región debido a la ocurrencia de tormentas y chubascos de corta duración que pueden transportar grandes cantidades de material terrígeno en un periodo de tiempo relativamente corto.

Contrastando los resultados obtenidos en este estudio con la hipótesis planteada al inicio del mismo podemos decir que, la composición mineral de las partículas que se depositan en la capa superficial del GC no necesariamente tiene la misma composición del material litogénico que se encuentra adyacente al GC ya que en localidades como SF, BK, GY y TP la composición mineral promedio del material depositado es menor a la que se ha reportado para la corteza terrestre; sin embargo se pueden llegar a observar pulsos atmosféricos con un mayor contenido de Mn durante verano e invierno.

El gradiente en los aportes de material terrígeno planteado al inicio no se observó cómo se había pensado. Al inicio se pensaba que debido a que en la región norte se ubicaban los desiertos que pudiesen ser fuente de material terrígeno para el GC, en el norte se observaría un mayor flujo de partículas terrígenas, mientras que en el sur el aporte sería mucho menor. Lo observado en este estudio fue que en la región norte el promedio de flujo de polvo mineral fue el menor de las tres regiones (13.86 ± 2.87 mg m⁻² d⁻¹); mientras que la región con el promedio de flujo de polvo mineral fue jeromedio de flujo de polvo mineral fue el menor de flujo de polvo mineral mayor es la región central (23.65 ± 3.73 mg m⁻² d⁻¹).

Por último, la variación estacional fue distinta entre las tres regiones del GC. Al inicio se planteó una variación estacional con flujos de Mn mayores durante la época caracterizada por vientos fuertes (desde finales de otoño hasta principios de primavera), mientras que los mínimos se esperaban durante el verano y principios de otoño. La variación estacional que se observó en este estudio presentó altos flujos de Mn durante verano consistente con la presencia del monzón mexicano característico por vientos débiles del sur que llegan al norte por uno o dos meses lo que genera por una atmósfera pasiva ideal para que se generara la deposición de las partículas terrígenas. Durante otoño-invierno se observaron aumentos en el flujo de Mn asociados posiblemente a eventos meteorológicos (v. gr. vientos Santa Ana, chubascos o tormentas).

8.4. Comparación de los flujos de polvo y Mn en el GC con los de otras regiones áridas del mundo

Al comparar nuestros resultados con los flujos de polvo mineral de otras regiones del mundo que reciben el aporte atmosférico de zonas áridas (Tabla IV), se observa que la costa NW de África recibe entre 20 y 49 mg m⁻² d⁻¹. Comparado con nuestro estudio, el intervalo de valores de polvo mineral en muestro estudio es mayor, encontrando valores entre 1.93 y 133.83 mg m⁻² d⁻¹. La costa NW de África se encuentra influenciada por los flujos de polvo mineral provenientes de los desiertos del Sahara y Sahel (Gelado-Caballero *et al.*, 2012) y en promedio el flujo de polvo mineral ($\overline{x} = 42.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) es de

Tabla IV. Comparación de las tasas de deposición de polvo y de Mn_{Total} medidos en este estudio en el Golfo de California en relación con los reportados para otras regiones del mundo.

Región	Flujo de polvo mineral (mg m ⁻² d ⁻¹)	Mn _{⊺otal} (µmol g⁻¹)	Flujo de Mn _{Total} (nmol m ⁻² d ⁻¹)	Referencia
Golfo de California NORTE	4.14 a 42.78 (x = 13.86 ± 2.87)	0.62 a 20.36 (x = 4.35 ± 1.20)	5.4 a 109.9 (x = 37.1 ± 7.0)	Este estudio
Golfo de California CENTRO	_3.18 a 133.83 (x = 23.65 ± 3.73)	$0.81 a 9.20 (x = 3.72 \pm 0.22)$	1.6 a 460.2 (x = 75.8 ± 13.5)	Este estudio
Golfo de California SUR	1.93 a 52.99 (x = 19.40 ± 5.10)	1.98 a 16.80 (x = 5.36 ± 1.11)	12.4 a 408.3 $(\overline{x} = 95.4 \pm 29.0)$	Este estudio
Mar de los Sargazos			x =79.45	Jickells (1994)
Región Central del Golfo de California	_ 12.4 a 143 (x = 53.1 ± 36.3)	$\frac{3.76 \text{ a } 6.70}{(\text{x} = 5.4 \pm 1.1)}$	_51 a 830 (x =290 ± 210)	Delgadillo- Hinojosa <i>et</i> <i>al</i> ., (2006)
Golfo de Aqaba	3.70 a 60.05 ($\overline{x} = 23.75$)		$\overline{x} = 513.14$	Al-Taani <i>et</i> <i>al</i> ., (2015)
NW África	$\frac{20 \text{ a } 49}{(\text{ x} = 42.3)}$		150 a 500 (x = 354)	Gelado- Caballero <i>et al.</i> , (2012)
Sur del Sistema de la Corriente de California	1.9 - 67.6 $(\overline{x} = 23.1 \pm 1.3)$	2.57 a 11.01 (x = 6.12 ± 0.31)	$\frac{46 - 269}{(x = 131.2 \pm 6.1)}$	Félix- Bermúdez <i>et al.</i> , (2017)
Mar Mediterráneo	16 a 303 (x =84.93)		60 a 200	Chester <i>et</i> <i>al</i> ., (1999); Ternon <i>et</i> <i>al</i> ., (2010)
Giro Central del Pacífico Norte			0.2 a 174 (x = 15.1)	Buck <i>et al</i> ., (2013)
Océano Índico			13.5 a 17.3	Heimburger <i>et al.</i> , (2013)

2 a 3 veces mayor a lo encontrado en las regiones del GC en este estudio. El flujo de Mn relacionado al polvo mineral que se deposita en la costa NW de África presenta valores entre 150 a 500 nmol m⁻² d⁻¹ (Gelado-Caballero *et al.*, 2012) que puede ser contrastado con los flujos de Mn encontrados en la región central y sur del GC con flujos de Mn entre 1.6 y 460.2 nmol m⁻² d⁻¹. Parte del flujo de Mn que se llega a la costa NW de África se transporta una distancia larga y se deposita en el Mar de los Sargazos, donde se ha reportado un flujo promedio de Mn total de 79.45 nmol m⁻² d⁻¹ (Jickells *et al.*, 1994), el cual es un promedio muy similar a los flujos de Mn de la región central y sur del GC.

El Mar Mediterráneo es influenciado por aportes de polvo mineral con origen en el Sahara. En esta región se han reportado flujos de polvo que varían entre 16 y 303 mg m⁻² d⁻¹ (Ternon *et al.*, 2010), los cuales se comparan favorablemente con los registrados en el GC en este estudio (0.62 - 133.83 mg m⁻² d⁻¹). En el caso del Mn, en el Mar Mediterráneo han reportado flujos que oscilan entre 60 y 200 nmol m⁻² d⁻¹ (Chester *et al.*, 1999), el cual es un intervalo del mismo orden de magnitud que el que aquí se reporta (1.6 – 460.2 nmol m⁻² d⁻¹) para la región central del GC. Otra región que se encuentra influenciada por zonas desérticas es el Golfo de Aqaba, en donde se ha reportado un flujo de polvo mineral que osciló entre 3.70 y 60.05 mg m⁻² d⁻¹, similar al intervalo de valores encontrados en las regiones norte y sur del GC. Para esta región el promedio reportado fue de 23.75 mg m⁻² d⁻¹, similar al flujo promedio en la región central de GC (Al-Taani *et al.*, 2015). Al flujo de polvo mineral reportado para el Golfo de Aqaba se le asoció un flujo de Mn_{Total} promedio de 513.14 nmol m⁻² d⁻¹ que es un promedio mayor que el que se reporta para las diferentes regiones de este estudio (Tabla III).

Al comparar nuestros resultados con una región más cercana al GC, se reportó un flujo promedio de polvo mineral que se deposita en la región sur del Sistema de la

Corriente de California (SCC) de 23.1 \pm 1.3 mg m⁻² d⁻¹, oscilando entre 1.9 y 67.6 mg m⁻² d⁻¹ (Félix-Bermúdez *et al.*, 2017). Estas tasas de deposición de polvo son de la misma magnitud que los promedios e intervalos reportados en este estudio para el GC. En el sur del SCC se reportó un promedio de concentración de Mn de 6.12 \pm 0.21 µmol g⁻¹ oscilando entre 3.76 y 6.70 µmol g⁻¹ mientras que en nuestro estudio se reportaron promedios por estación entre 1.83 \pm 0.23 µmol g⁻¹ (BDLA) y 6.19 \pm 1.86 µmol g⁻¹ (LP) que se encuentra dentro de la misma magnitud en comparación con el sur del SCC.

El flujo de Mn que se deposita en el sur del SCC tiene como promedio 131.2 ± 6.1 nmol m⁻² d⁻¹ y valores entre 46 y 269 nmol m⁻² d⁻¹, además en el giro Central del Pacífico Norte se estimaron flujos atmosféricos de Mn entre 0.2 y 174 nmol m⁻² d⁻¹ (Buck et al., 2013) similar al intervalo de valores registrado en la región norte del GC. El promedio registrado en el sur del SCC se encuentra entre 1.3 y 3 veces más elevado que los promedios reportados para las diferentes regiones del GC mientras que en comparación con lo reportado para el giro Central del Pacífico Norte, los resultados de nuestro estudio son aproximadamente de 2 a 6 veces mayores (Tabla III).

La comparación de los flujos de Mn registrados en este estudio con el promedio de flujo de Mn para Bahía Kino (240 \pm 120 nmol m⁻² d⁻¹ Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2006) indica que sus valores fueron mucho más variables y su promedio fue más alto. Una explicación a esta diferencia podría ser que estos autores realizaron sus mediciones de deposición de polvo en el periodo de septiembre de 1997 y septiembre de 1998, el cual fue un periodo en el que se presentaron condiciones de El Niño en el GC. Algunos autores han indicado que los aportes de polvo hacia el GC son más intensos durante El Niño en el GC (Segovia-Zavala *et al.*, 2009; Muñoz-Barbosa *et al.*, 2017). Sin embargo, aunque los flujos promedio de Mn son relativamente bajos, los valores registrados en este trabajo sugieren que los aportes eólicos pueden influenciar la concentración de Mn disuelto en la capa superficial de este mar marginal.

8.5. Solubilidad del Mn asociado a polvos minerales en el Golfo de California

Una vez depositados los polvos minerales en la superficie del mar, estos pueden ser parcial o totalmente solubilizados (Guieu et al., 1994; Guieu et al., 1997; Baker et al., 2006; Mendez et al., 2010; Chance et al., 2015). Se han realizado distintos estudios (Baker et al., 2006; Mendez et al., 2010; Chance et al., 2015) para determinar la solubilidad del Mn contenido en aerosoles, sin embargo los resultados pueden variar dependiendo de la naturaleza de la composición mineralógica que tengan las partículas de aerosoles (Guieu et al., 1994). Por ejemplo, Mendez et al. (2010) estudiaron la solubilidad de los polvos y las arenas provenientes del desierto de Nevada, EUA y encontraron que se puede disolver del 17 al 20% del Mn contenido en los polvos que llegan a la capa superficial del océano Pacífico. Por otro lado Guieu et al. (1994) reportaron un porcentaje de solubilidad del 50% del Mn asociado a partículas minerales que arriban a las aguas superficiales del Mar Mediterráneo. Con base en los resultados de estos investigadores, en este trabajo utilizamos un porcentaje de solubilidad del 20% (Mendez et al., 2010) al 50% (Guieu et al., 1994) para establecer los flujos de Mn asociado a los polvos que se podría solubilizar en la capa superficial del GC. Así, en SF se registró el promedio de flujo de Mn total (33.9 nmol m⁻² d⁻¹) más bajo de todo este estudio, por lo que se podría llegar a solubilizar entre 6.8 y 17.0 nmol m⁻² d⁻¹. En contraste, en Topolobampo se midió el promedio del flujo de Mn total (99.3 nmol m⁻² d⁻¹) más alto, implicando que se podría solubilizar entre 19.9 y 49.7 nmol m⁻² d⁻¹.

Tras el ingreso del Mn a la capa superficial del GC, este flujo de Mn_{soluble} (6.8 -49.7 nmol m⁻² d⁻¹) pudiese potencialmente generar un impacto en el ciclo biogeoquímico del Mn de este sistema. Por ejemplo, Bruland et al. (1994) calcularon un flujo de Mn_{soluble} de 24.7 nmol m⁻² d⁻¹ en la región central del Pacífico Norte, el cual fue capaz de incrementar la concentración de Mn de la capa de mezcla de esta región. Además, un incremento en la concentración de Mn_{Disuelto} en la capa superficial puede ser mayor si la columna de agua se encuentra muy estratificada. Varios estudios han demostrado que los aportes atmosféricos de metales traza asociados a polvos minerales influencian de manera significativa la concentración de metales traza si la columna de agua se encuentra fuertemente estratificada (Bruland et al., 1994; Pulido-Villena et al., 2008). En el GC se ha observado una columna de agua fuertemente estratificada durante el verano debido a que los niveles de insolación son elevados y restringiendo el aporte de nutrientes hacia la capa superficial (Roden, 1964; Santamaría del Ángel et al., 1999). Sin embargo, los resultados de este trabajo muestran que parte del requerimiento de metales traza (Mn) pudiera ser abastecido mediante el flujo de partículas terrígenas hacia la capa superficial del GC, lo cual podría reflejarse en un aumento de la producción primaria y la concentración de clorofila (Muñoz-Barbosa et al., 2017). Finalmente, para probar esta hipótesis se requieren más estudios en los que se relacionen por una parte, los flujos atmosféricos de metales asociados a partículas terrígenas provenientes desde los desiertos circundantes y por otra, la actividad biológica que ocurre en las aguas superficiales del Golfo de California.

9. CONCLUSIONES

Las diferencias que existen en la circulación atmosférica a lo largo del GC debido a la presencia de cordilleras ubicadas en la península y en el continente, así como la ubicación de las posibles fuentes de material terrígeno y el tipo de vegetación del lugar, influencian de manera significativa el aporte de polvo mineral y Mn asociado a estas partículas, lo que da como resultado una variación estacional y espacial del flujo de Mn asociado al polvo mineral a lo largo de esta cuenca altamente productiva.

El incremento en la concentración de Mn (SF= 11.60 μ mol g⁻¹; PP= 15.10 μ mol g⁻¹) y en el FE_{Mn} (SF=1.7; PP = 2.2) en las muestras durante la primavera en la región norte del GC indica un cambio en la composición mineral del material depositado generado por un aporte de material terrígeno proveniente muy probablemente del suroeste de los Estados Unidos.

La similitud de la variación estacional del flujo de polvo mineral y del flujo de Mn indican una relación directamente proporcional entre el flujo de Mn y el aporte de polvos minerales, sugiriendo que el flujo de polvo y no la concentración de Mn en las partículas de polvo, es lo que controla el aporte de Mn hacia la capa superficial del GC.

El flujo de polvo mineral y Mn asociado a las partículas se relacionó parcialmente con la presencia del "Monzón Mexicano" durante verano, mientras que en invierno los máximos se relacionaron a eventos meteorológicos (v. gr. vientos Santa Ana, chubascos o tormentas) de corta duración que aportan una mayor cantidad de material terrígeno por un periodo corto de tiempo.

El GC recibe pulsos de polvo mineral con valores similares a los registrados en regiones adyacentes a grandes zonas áridas (como el Sur del Sistema de la Corriente de

California y la costa noroeste de África, el Golfo de Aqaba y el Mar Mediterráneo). El flujo de Mn_{Total} que se deposita en el GC se encuentra dentro de la misma magnitud en comparación con zonas costeras adyacentes a grandes zonas áridas como los desiertos del Sahara y Sahel.

Considerando un porcentaje de solubilización del Mn asociado a polvos minerales, del 20% al 50% del total del polvo que se deposita en el agua superficial del GC, se estimaría un flujo de Mn que oscilaría entre 6.78 y 49.65 nmol m⁻² d⁻¹, lo cual podría potencialmente estimular la productividad primaria de este mar marginal del Pacífico mexicano.

10. REFERENCIAS

- Álvarez-Borrego, S, Rivera, JA, Gaxiola-Castro, G, Acosta-Ruíz, MDJ, Schwartzlose, RA. 1978. Nutrientes en el Golfo de California. Ciencias Marinas, 5(2), 53-71.
- Al-Taani, AA, Rashdan, M, Khashashneh, S. 2015. Atmospheric dry deposition of mineral dust to the Gulf of Aqaba, Red Sea: rate and trace elements. Marine pollution bulletin, 92(1-2), 252-258.
- Badán-Dangón A, Hendershott MC, Lavín MF. 1991. Underway Doppler current profiles in the Gulf of California. Eos Transactions American Geophysical Union, 72: 209– 218.
- Baker, AR, Jickells, TD, Witt, M, Linge, KL. 2006. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. Marine Chemistry, 98(1), 43-58.
- Bernal, G, Ripa, P, Herguera, JC. 2001. Variabilidad oceanográfica y climática en el bajo Golfo de California: Influencias del trópico y Pacifico Norte (Oceanographic and climatic variability in the lower Gulf of California: Influences of the Tropics and the North Pacific). Ciencias Marinas, 27, 595-617.
- Brand, LE, Sunda, WG, Guillard, RR. 1983. Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron. Limnology and oceanography, 28(6), 1182-1198.
- Bruland, KW, Donut, JR, Hutchins, DA. 1991. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. Limnology and oceanography, 36(8), 1555-1577.
- Bruland, KW, Orians, KJ, Cowen, JP. 1994. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(15), 3171-3182.
- Buck, CS, Landing, WM, Resing, J. 2013. Pacific Ocean aerosols: Deposition and solubility of iron, aluminum, and other trace elements. Marine Chemistry, 157, 117-130.
- Carignan, R, Tessier, A. 1988. The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(5), 1179-1188.
- Chance, R, Jickells, TD, Baker, AR. 2015. Atmospheric trace metal concentrations, solubility and deposition fluxes in remote marine air over the south-east Atlantic. Marine Chemistry, 177, 45-56.
- Chester, R, Nimmo M, Preston, MR. 1999. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the western Mediterranean. Marine Chemistry, 68, 15-30.
- Delgadillo-Hinojosa, F, Gaxiola-Castro, G, Segovia-Zavala, JA, Muñoz-Barbosa, A, Orozco-Borbón, MV. 1997. The effect of vertical mixing on primary production in a bay of the Gulf of California. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 45(1), 135-148.

- Delgadillo-Hinojosa, F. 2000. Biogeoquímica del cadmio y manganeso en el Golfo de California. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, México: 188 pp.
- Delgadillo-Hinojosa, F, Macías-Zamora, JV, Segovia-Zavala, JA, Torres-Valdés, S. 2001. Cadmium enrichment in the Gulf of California. Marine Chemistry, 75(1-2), 109-122.
- Delgadillo-Hinojosa, F, Segovia-Zavala, JA, Huerta-Díaz, MA, Atilano-Silva, H. 2006. Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California waters. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 53(8), 1301-1319.
- Douglas, MW, Maddox, RA, Howard, K, y Reyes, S. 1993. The mexican monsoon. Journal of Climate, 6(8), 1665-1677.
- Duce, RA, Tindale, NW. 1991. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. Limnology and Oceanography, 36(8), 1715-1726.
- Félix-Bermúdez, A, Delgadillo-Hinojosa, F, Huerta-Diaz, MA, Camacho-Ibar, V, Torres-Delgado, EV. 2017. Atmospheric Inputs of Iron and Manganese to Coastal Waters of the Southern California Current System: Seasonality, Santa Ana Winds, and Biogeochemical Implications. Journal of Geophysical Research: Oceans, 122(11), 9230-9254.
- Gelado-Caballero, MD, López-García, P, Prieto, S, Patey, MD, Collado, C, Hérnández-Brito, JJ. 2012. Long-term aerosol measurements in Gran Canaria, Canary Islands: Particle concentration, sources and elemental composition. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 117(D3).
- Guieu, C, Duce, R, Arimoto, R. 1994. Dissolved input of manganese to the ocean: Aerosol source. Journal of Geophysical Research. D. Atmospheres, 99(9), 18789-18800.
- Guieu, C, Chester, R, Nimmo, M, Martin, JM, Guerzoni, S, Nicolas, E, Mateu, J, Keyse, S. 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 44(3-4), 655-674.
- Han, FX. 2007. Biogeochemistry of trace elements in arid environments (Vol. 13). Springer Science & Business Media.
- Heimburger, A, Losno, R, Triquet, S, Nguyen, EB. 2013. Atmospheric deposition fluxes of 26 elements over the Southern Indian Ocean: time series on Kerguelen and Crozet Islands. Global Biogeochemical Cycles, 27(2), 440-449.
- Horsburgh, MJ, Wharton, SJ, Karavolos, M, Foster, SJ. 2002. Manganese: elemental defence for a life with oxygen. Trends in microbiology, 10(11), 496-501.
- Huerta-Díaz, MA, Delgadillo-Hinojosa, F, Hernández-Ayón, M, Segovia-Zavala, JA, García-Esquivel, Z, López-Zárate, H, Galindo-Bect, S. 2008. Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the example of Ensenada and El Sauzal, two

harbors in Baja California, Mexico. Marine Environmental Research, 66(3), 345-358.

- Hutner, SH, Provasoli, L, Schatz, A, Haskins, CP. 1950. Some approaches to the study of the role of metals in the metabolism of microorganisms. Proceedings of the American Philosophical Society, 94(2), 152-170.
- Jickells, T, Church, T, Veron, A, Arimoto, R. 1994. Atmospheric inputs of manganese and aluminium to the Sargasso Sea and their relation to surface water concentrations. Marine chemistry, 46(3), 283-292.
- Keren, N, Kidd, MJ, Penner-Hahn, JE, Pakrasi, HB. 2002. A light-dependent mechanism for massive accumulation of manganese in the photosynthetic bacterium Synechocystis sp. PCC 6803. Biochemistry, 41(50), 15085-15092.
- Klinkhammer, GP, Bender, ML. 1980. The distribution of manganese in the Pacific Ocean. Earth and Planetary Science Letters, 46(3), 361-384.
- Kremling, K. 1985. The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, 32(5), 531-555.
- Landing, WM, Lewis, BL. 1991. Collection, processing, and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals. Marine particles: analysis and characterization, 263-272.
- Lavín, MF, Marinone, SG. 2003. An overview of the physical oceanography of the Gulf of California. In Nonlinear processes in geophysical fluid dynamics. Springer Netherlands, 173-204.
- Libes, S. 2009. Introduction to marine biogeochemistry. Academic Press, Elsivier. Second Edition. USA. 909 pp. ISBN: 978-0-12-088530-5.
- Li, YH, y Schoonmaker, JE. 2003. Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments, in Treatise on Geochemistry, edited by D. H. Editors-in-Chief: Heinrich and K. T. Karl, pp. 1-35, Pergamon, Oxford, doi:10.1016/b0-08-043751-6/07088-2.
- Lin, YC, Chen, JP, Ho, TY, Tsai, IC. 2015. Atmospheric iron deposition in the northwestern Pacific Ocean and its adjacent marginal seas: The importance of coal burning, Global Biogeochemical Cycles, 29(2), 138-159, doi:10.1002/2013gb004795.
- Mahowald, NM, Baker, AR, Bergametti, G, Brooks, N, Duce, RA, Jickells, TD, Kubilay, N, Prospero, JM, Tegen, I. 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. Global biogeochemical cycles, 19(4).
- Mendez, J, Guieu, C, Adkins, J. 2010. Atmospheric input of manganese and iron to the ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American dusts. Marine Chemistry, 120(1), 34-43.

- Millán-Núñez, R, Santamaría-del-Ángel, E, Cajal-Medrano, R, Barocio-León, ÓA. 1999. El delta del Río Colorado: Un ecosistema con alta productividad primaria. Ciencias Marinas, 25(4).
- Morales-Acuña, EJ. 2015. Influencia de la variabilidad espacio-temporal del viento en el transporte de polvo hacia el Golfo de California, Instituto Politécnico Nacional.
- Muñoz-Barbosa, A, Segovia-Zavala, JA, Huerta-Diaz. MA, Delgadillo-Hinojosa, F, Torres-Delgado, EV, Lares, ML, Marinone, SG, Gutiérrez-Galindo, EA. 2017. Atmospheric iron fluxes in the northern region of the Gulf of California: implications for primary production and potential Fe limitation. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 129, 69-79.
- Parés-Sierra, A, Mascarenhas, A, Marinone, SG, Castro, R. 2003. Temporal and spatial variation of the surface winds in the Gulf of California. Geophysical. Research. Letter. 30 (6), 1312.
- Prospero, JM. 1999. Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. Proceedings of the National Academy of Sciences, 96(7), 3396-3403.
- Pulido-Villena, E, Wagener, T, Guieu, C. 2008. Bacterial response to dust pulses in the western Mediterranean: Implications for carbon cycling in the oligotrophic ocean. Global Biogeochemical Cycles, 22(1).
- Rzedowski, J, Huerta, L. 1994. Vegetación de México (No. QK211. R93 1978.). México: Limusa, Noriega Editores. 93-96.
- Roden, GI. 1964. Oceanographic aspects of Gulf of California. Roden, G.I., 1964. Oceanographic aspects of de Gulf of California, p. 30-58. En: Tj.H. Van Andel and G.G. Shor, Jr. (Eds.). Marine Geology of the Gulf of California: a symposium. American Association Of Petroleum Geolgist, Memoir 3. 530 pp.
- Santamaría-del-Ángel, E, Álvarez-Borrego, S, Millán-Núñez, R, Müller-Karger, FE. 1999. Sobre el efecto débil de las surgencias de verano en la biomasa fitoplanctónica del Golfo de California. Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural, 49, 207-212.
- Schoemann, V, De Baar, HJW, De Jong, JTM, Lancelot, C. 1998. Effects of phytoplankton blooms on the cycling of manganese and iron in coastal waters. Limnology and Oceanography, 43(7), 1427-1441.
- Schropp, SJ, Lewis, FG, Windom, HL, Ryan, JD, Calder, FD, Burney, LC. 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. Estuaries, 13(3), 227-235.
- Segovia-Zavala, JA, Delgadillo-Hinojosa, F, Lares-Reyes, ML, Huerta-Díaz, MA, Muñoz-Barbosa, A, Torres-Delgado, EV. 2009. Atmospheric input and concentration of dissolved iron in the surface layer of the Gulf of California. Ciencias Marinas, 35(1), 75-90.

- Solomon, F, Chuang, PY, Meskhidze, N, Chen, Y. 2009. Acidic processing of mineral dust iron by anthropogenic compounds over the North Pacific Ocean. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 114(D2).
- Sunda, WG, SA Huntsman. 1998. Control of cadmium concentrations in a coastal diatom by interactions among free ionic Cd, Zn, and Mn in seawater. Environmental Science and Technology. 32: 2961-2968.
- Ternon, E, Guieu, C, Loÿe-Pilot, MD, Leblond, N, Bosc, E, Gasser, B, Miquel, JC, Martín, J. 2010. The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the North Western Mediterranean Sea. Biogeosciences, 7(3), 809-826.
- Thunell, RC. 1998. Seasonal and annual variability in particle fluxes in the Gulf of California: A response to climate forcing. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 45(12), 2059-2083.
- Torres-Delgado, EV. 2008. Efecto de la mezcla vertical sobre la distribución de nutrientes inorgánicos en la región de las grandes islas del golfo de California. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Marinas UABC, Ensenada, México. 82 pp.
- Torres-Delgado, E. V., Delgadillo-Hinojosa, F., Camacho-Ibar, V. F., Huerta-Díaz, M. A., Segovia-Zavala, J. A., Hernández-Ayón, J. M., Galindo-Bect, S. 2013. Wintertime enrichment of inorganic nutrients in the Ballenas Channel, Gulf of California. Ciencias Marinas, 39(2), 165-182.
- Torres-Valdés, S. 2000. Distribución espacial y variabilidad temporal de nutrientes en el golfo de California. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Marinas UABC, Ensenada, México. 62 pp.