

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



**BALANCE DE MASAS DE HIERRO DISUELTO Y SU INTERACCIÓN BIOLÓGICA
EN LA BAHÍA DE TODOS SANTOS: UN SISTEMA CON CARACTERÍSTICAS
RETENTIVAS INFLUENCIADO POR LA CORRIENTE DE CALIFORNIA Y
SURGENCIAS COSTERAS.**

T E S I S

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

ARMANDO FÉLIX BERMÚDEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO. ENERO DEL 2018

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

BALANCE DE MASAS DE HIERRO DISUELTO Y SU INTERACCIÓN BIOLÓGICA
EN LA BAHÍA DE TODOS SANTOS: UN SISTEMA CON CARACTERÍSTICAS
RETENTIVAS INFLUENCIADO POR LA CORRIENTE DE CALIFORNIA Y
SURGENCIAS COSTERAS.

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

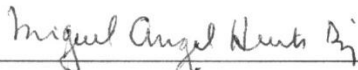
ARMANDO FÉLIX BERMÚDEZ

Aprobada por:



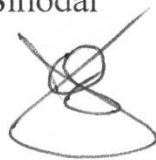
Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa

Director de tesis



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz

Sinodal



Dr. José Antonio Segovia Zavala

Sinodal



Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar

Sinodal



Dr. Xavier Flores Vidal

Sinodal

Dedicatoria

A mi querido hermano Óscar, gracias por cada momento de vida que compartiste conmigo, por todas las experiencias, por todas tus sonrisas, por todos tus consejos y enseñanzas... tus ideales y ejemplo de vida siempre serán mi inspiración.

A Paulina, mi compañera de vida, por todo tu apoyo, amor y paciencia... gracias por estar conmigo en los momentos más difíciles de mi vida y también por compartir los más felices que he tenido.

A mi hijo Esteban, por la alegría y fuerza que me haces sentir todos los días al verte sonreír.

A mi madre, por tu infinito amor y fortaleza, hace catorce años creíste en mí y me apoyaste para comenzar a vivir un sueño que parecía lejano, estudiar el mar... nunca terminaré de agradecerte lo mucho que has hecho por mí.

A mi padre, por todo tu apoyo y amor...hice de tu filosofía de vida una realidad, ya que soy feliz como oceanólogo y disfruto mucho hacer investigación.

A mis hermanas Georgina y Patricia, porque siempre están en mi corazón.

A mi amigo y director de tesis Francisco, por todas sus enseñanzas, por su amistad y por creer en mí, incluso en los momentos más desafiantes durante mi doctorado. Dos máximas de la Sabiduría Tolteca representan bien lo que he aprendido de usted: “da siempre lo mejor de ti” y “sé impecable con tus palabras” Gracias por ser mi guía en un viaje que apenas comienza.

Agradecimientos

Al Dr. Francisco Delgadillo, por todo el tiempo y trabajo invertido durante mis estudios de Doctorado. Gracias por darme la oportunidad de crecer académicamente a lo largo de los últimos ocho años en los que hemos estado trabajando. Sobre todo, gracias por su valioso apoyo en la escritura, estructuración y discusión de los resultados publicados.

A la M.C. Vanessa Torres, por su linda amistad y por su gran ayuda en la organización y puesta en marcha de los muestreos en campo y los análisis de laboratorio considerados en esta tesis de Doctorado.

Al Dr. Miguel Ángel Huerta, por siempre mostrar un espíritu crítico propositivo durante cada etapa de mi Doctorado, dándome la oportunidad de mejorar la calidad de mi investigación. Gracias por las detalladas correcciones hechas a mi tesis y sobre todo por su disponibilidad para corregir y mejorar el artículo publicado.

Al Dr. Víctor Camacho, por haberme incorporado a su equipo de trabajo en San Quintín durante un periodo de mi tesis de Doctorado, en donde aprendí mucho sobre monitoreo remoto de variables oceanográficas. De igual manera, le agradezco sus aportaciones como coautor en el artículo publicado.

A los miembros de mi comité de tesis, por todas las atenciones que han tenido conmigo en la discusión de los resultados de mi tesis.

A mis grandes amigos Ana, Carlos, Linda, Sara, Patricio y Piña, gracias por todo su apoyo y cariño, su amistad es algo muy importante en mi vida.

A mis amigos Adán, Albino, Almita, Chinos, Cindy, Cristina, Érica, Esther, Félix, Gaby, Jacob, Juan, Julieta, Lalo, Marichurris, Martin, Naxsy, Orión, Pablo, Pedro, Ritchie, Roxana, Sandra, Saúl, Selenia, Shershy, Sue, Tacos, Tete, Xóchitl, y a todas las personas que han compartido conmigo muchas experiencias y buenos momentos durante mi Doctorado.

A todo el equipo de trabajo del Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO), por su participación en los muestreos en la Bahía de Todos Santos, en los experimentos, y en el procesamiento y análisis químico de las muestras. En especial, quiero agradecer al Lic. Aarón Gutiérrez y al Ocean. Mauricio Reyes, por su apoyo incondicional y desinteresado durante cada etapa de mi tesis doctoral.

Al Dr. Adán Mejía por el valioso préstamo de un instrumento CTD que permitió obtener datos de temperatura y salinidad de muy buena calidad durante los muestreos en campo.

Al Ocean. Arturo Siqueiros y Tec. Javier García por su valiosa participación en las 17 campañas oceanográficas realizadas en esta tesis. Así como un agradecimiento para el Ocean. Jesús Galarza por todo su apoyo relacionado con las salidas al mar y a Ariadna por los burritos que preparaba muy temprano antes de cada salida.

Al laboratorio de Geociencias Ambientales del IIO a cargo del Dr. Víctor Camacho y al técnico Eduardo Ortiz (Lalo), por los análisis de nutrientes presentados en esta tesis.

Al Dr. José Zertuche y al Ocean José Guzmán, por todas las facilidades prestadas para la realización de experimentos de enriquecimiento con hierro e incubación presentados en esta tesis.

A Santiago Higareda de CICESE, quien amablemente nos proporcionó una serie de datos meteorológicos de cinco años utilizados en esta tesis y en el artículo publicado.

Al CONACYT por otorgarme una beca de Doctorado por cuatro años y a la UABC por financiar el proyecto 403/1/C/104/18 intitulado “Balance de masas de hierro disuelto en la Bahía de Todos Santos, Baja California: respuestas biológicas del fitoplancton e implicaciones biogeoquímicas”, dentro de la 18va convocatoria interna de investigación.

Índice

	Pág.
Introducción	
Balance de masas de hierro disuelto y su interacción biológica en la Bahía de Todos Santos: un sistema con características retentivas, influenciado por la Corriente de California y surgencias costeras.....	9
1 Los metales traza y su papel biológico.....	9
2 El hierro y su limitación global	9
3 Limitación de hierro en la zona costera.....	11
4 Influencia del hierro en la comunidad fitoplanctónica de regiones costeras..	12
5 Planteamiento del problema	13
5.1 Estudio espaciotemporal del hierro disuelto en la porción mexicana del Sistema de la Corriente de California.....	13
5.2 Balance de masas de hierro y su interacción biológica en una bahía con características retentivas	15
6 Hipótesis	18
7 Objetivo general	18
7.1 Objetivos particulares	18
8 Referencias	19
Capítulo 1	
Aportes atmosféricos de hierro y manganeso hacia las aguas costeras del sur del Sistema de la Corriente de California: Estacionalidad, Vientos Santa Ana, e implicaciones biogeoquímicas	24
Resumen	24
1 Introducción.....	25
2 Materiales y Métodos	26
2.1 Área de estudio	26
2.2 Reactivos y limpieza del material.....	28
2.3 Muestreo de polvo	28
2.4 Experimentos bajo condiciones de Vientos Santa Ana	29
2.5 Advertencias sobre el procedimiento de muestreo de polvo	29
2.6 Análisis de Fe, Mn y Al en partículas de polvo.....	29
2.7 Factores de enriquecimiento	30
2.8 Análisis estacional de los flujos atmosféricos de metales y condiciones meteorológicas.....	30
2.9 SAW y su contribución relativa a los presupuestos anuales y estacionales de polvo, Fe y Mn	30
2.10 Estimación de los flujos atmosféricos solubles de Fe y Mn.....	31
2.11 Muestreo y análisis de Fe y Mn en agua de lluvia.....	31

2.12 Retro-trayectorias y clorofila a satelital.....	32
3 Resultados y discusión	32
3.1 Estacionalidad de flujos de depositación de polvo.....	32
3.2 Entradas de polvo hacia el sur del SCC bajo condiciones SAW	40
3.3 Caracterización química de polvo en el sur del SCC	42
3.4 Entradas atmosféricas de Fe y Mn: estacionalidad y eventos SAW.....	44
3.5 Implicaciones biogeoquímicas	47
3.5.1 Entradas atmosféricas vs surgencias costeras.....	47
3.5.2 Implicaciones biogeoquímicas de los aportes atmosféricos de Fe y Mn hacia el sur del SCC	48
3.6 Tendencias interanuales de los flujos atmosféricos y la evolución de las condiciones de sequía en el sur del SCC (2010-2014)	51
4 Conclusiones.....	53
Agradecimientos.....	54
5 Referencias	55

Capítulo 2 Respuesta biológica del fitoplancton a enriquecimientos con hierro durante las anomalías cálidas del Pacífico Norte 2014-2015 en el sur del Sistema de la Corriente de California.	65
1 Resumen	66
2 Introducción.....	67
3 Metodología.....	67
3.1 Limpieza de material	67
3.2 Experimentos de enriquecimiento	67
3.2.1 Estación de muestreo y recolecta de agua de mar	67
3.2.2 Filtrado e incubaciones.....	69
3.3 Análisis de Fe disuelto y macronutrientes.....	70
3.4 Determinación de clorofila e identificación de fitoplancton	71
3.5 Temperatura superficial del mar y clorofila a satelital	71
3.6 Propagación de error y análisis estadísticos	71
4 Resultados.....	71
4.1 Variación estacional de la biomasa y estructura de la comunidad fitoplanctónica: serie de tiempo de muestreos superficiales 2014-2015 ..	71
4.2 Experimentos de enriquecimiento	74
4.2.1 Condiciones iniciales.....	74
4.2.2 Evolución de la biomasa fitoplanctónica.....	75
4.2.3 Comportamiento temporal de Fe y macronutrientes	79
5 Discusión	81
5.2 Condiciones de agotamiento de Fe y N de las aguas incubadas.....	81
5.1 Relaciones estequiométricas durante los experimentos de enriquecimiento	83
5.3 Evidencias de limitación por Fe en aguas subsuperficiales durante la temporada de surgencias.....	84

6 Conclusiones.....	86
7 Referencias	87
Capítulo 3 Variabilidad espaciotemporal de hierro disuelto en un sistema con características retentivas de la región sur del Sistema de la Corriente de California: condiciones cálidas 2014-2015 en el Pacífico Nororiental	92
Resumen	92
1 Introducción.....	93
2 Área de estudio	94
3 Metodología.....	96
3.1 Diseño experimental y recolecta de muestras.....	96
3.2 Análisis de variables químicas y biológicas	96
3.3 Limpieza del material de recolecta para análisis de Fe _d	97
3.4 Procesamiento de muestras y análisis de Fe.....	97
3.5 Determinación de anomalías mensuales.....	98
3.6 Estimación del tiempo de residencia y velocidad de advección.....	99
3.7 Propagación de error y análisis estadísticos	101
4 Resultados y discusión	101
4.1 Retención y características oceanográficas durante el periodo 2014-2015	101
4.1.1 Circulación superficial y tiempo de residencia en la BTS	101
4.1.2 Anomalías oceanográficas durante el periodo 2014-2015	102
4.2 Fe _d en la BTS	107
4.2.1 Fe _d en el extremo sur del Sistema de la Corriente de California.....	108
4.2.2 Variación espaciotemporal del Fe _d	110
4.2.3 Efectos de la retención en el enriquecimiento de Fe _d	116
4.3 Balance de masas de Fe _d en la BTS.....	116
5 Conclusiones.....	120
6 Referencias	121
7 Anexos	127

Introducción

1. Los metales traza y su papel biológico

Desde el origen de los océanos (~4.0 Ga) la salinidad del agua de mar se ha mantenido en un rango tolerable para la vida; sin embargo, debido a cambios importantes en la química del agua (e.g., concentración de oxígeno disuelto), los metales traza han experimentado variaciones substanciales, afectando la evolución de la vida desde sus inicios (~3.7 Ga; Saito et al., 2003; Canfield, 2005; Holland, 2007). Antes de los años 70's se creía que, al igual que en la corteza terrestre, los metales traza disueltos en el agua de mar se encontraban en altas concentraciones. Sin embargo, gracias a la implementación de técnicas de ultralimpieza y al desarrollo de nuevos instrumentos de medición altamente sensitivos (e.g., Bruland et al., 1979; Fitzwater et al., 1982), actualmente se reconoce que la concentración de estos cationes en el agua de mar es 10^{-6} veces la de la corteza terrestre (Sohrin y Bruland, 2011). Algunos metales de transición disueltos en agua de mar incluyendo Fe, Zn, Mn, Ni, Cu, Co, Cd y Mo, son bioquímicamente indispensables en los procesos celulares del fitoplancton marino, ya que participan como cofactores enzimáticos y elementos estructurales de proteínas (Bruland et al., 1991; Morel y Price, 2003; Twining y Baines, 2013). Asimismo, debido a su baja concentración y a su alta demanda bioquímica, la disponibilidad de metales traza bioactivos en el agua de mar y la estructura de la comunidad fitoplanctónica suelen estar acopladas, es decir, los procesos biológicos pueden influenciar la distribución química de estos elementos (control "top-down") y, a su vez, estos elementos pueden influenciar la producción primaria y la estructura de la comunidad fitoplanctónica (control "bottom-up"; Bruland et al., 1991).

2. El hierro y su limitación global

El hierro (Fe) es probablemente el metal traza bioactivo más importante en el océano (Bruland et al., 1991). Este metal de transición es un micronutriente esencial en la bioquímica y fisiología del fitoplancton marino, ya que es indispensable en varias reacciones metabólicas y enzimáticas (Morel y Price, 2003; Barbeau, 2006). Algunos de los procesos de mayor importancia en los que el Fe participa son: la fijación de carbono y nitrógeno, la reducción de nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-), la síntesis de clorofila a y el transporte de electrones en la respiración y fotosíntesis (Tabla 1; Twining y Baines, 2013). Sin embargo, a pesar de ser el cuarto elemento de mayor abundancia en la corteza terrestre, en las condiciones de pH, concentración de oxígeno disuelto y salinidad del agua de mar, la concentración de Fe disuelto (Fe_d) paradójicamente suele ser muy baja, ya que termodinámicamente predomina en su forma férrica (III) insoluble: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (91%, 5% y 4%, respectivamente; Millero et al., 1995; Millero, 1998; Waite, 2001). Sin embargo, la solubilidad del Fe en el agua de mar presenta un ligero incremento (35-65%; Kuma et al., 1996) debido a que >99% del Fe_d se encuentra complejoado con ligandos orgánicos naturales (Gledhill y Van Den Berg, 1994; Rue y Bruland, 1997; Macrellis et al., 2001).

En un balance de masas global, el aporte de Fe_d proveniente de los ríos debería ser la principal fuente de este elemento al océano; sin embargo, la mayor parte del Fe_d que llega a la zona costera por aportes fluviales precipita rápidamente durante la mezcla estuarina (Sholkovitz, 1978). Por lo tanto, las principales fuentes de Fe_d hacia el océano son: a) la movilización diagenética de Fe desde los sedimentos marinos y su difusión/advección hacia la columna de

Introducción

Tabla 1.-Proteínas férricas y sus funciones en el fitoplancton marino.

Proteínas	Funciones
Citocromos	Transporte de electrones en fotosíntesis y respiración
Ferredoxina	Transporte de electrones en fotosíntesis y fijación de nitrógeno
Otras proteínas Fe-S	Transporte de electrones en fotosíntesis y respiración
Nitrato y nitrito reductasa	Conversión de nitrato a amonio
Quelataza	Síntesis de porfirina y ficobiliproteínas
Nitrogenasa	Fijación de nitrógeno
Catalasa	Conversión de peróxido de hidrógeno a agua
Peroxidasa	Reducción de las especies reactivas del oxígeno
Superóxidodismutasa	Desproporción molecular de superóxido a peróxido de hidrógeno y O ₂

Nota. Tomado de Twining y Baines (2013)

agua y b) la depositación de partículas atmosféricas y su posterior disolución en la zona eufótica (de Baar y de Jong, 2001). Sin embargo, debido a la poca interacción de las aguas oceánicas con el continente, la concentración superficial de Fe_d se encuentra en el rango de 0.03-1 nM, y puede llegar a ser >1 nM solamente durante pulsos de aportes eólicos o durante eventos de transporte advectivo desde la plataforma continental. La palabra “limitación” en referencia al Fe, fue acuñada a partir de la “Ley del Mínimo”, postulada por von Liebig en 1855 en su obra *Los Principios de la Agricultura Química*. Esta ley considera que un cultivo de trigo declinará si uno solo de los constituyentes minerales del suelo (e.g., silicato soluble), se remueve por un grupo de plantas a tal grado que el cultivo no pueda sostenerse (de Baar, 1994). En un principio, Brant (1899) propuso que la limitación por nitrógeno (N) era el factor dominante en la distribución ecosistémica del fitoplancton marino, sin embargo, esta hipótesis no presenta coherencia en las grandes regiones oceánicas de altos nutrientes y baja clorofila a (chl a), mejor conocidas como zonas HNLC, por sus siglas en inglés. Estas regiones representan cerca del 40% de las aguas superficiales de la cuenca del Pacífico y, a pesar de la prevalencia de altas concentraciones de macronutrientes (entre 6 y 25 µM de NO₃⁻; Whitfield, 2001), sus aguas se caracterizan por tener una baja biomasa fitoplanctónica, asociada con concentraciones limitantes de Fe_d (de 20 a 50 pM; Martin y Gordon, 1988; Martin et al., 1990; Martin et al., 1994).

En el año de 1964, Thomas (1969) realizó uno de los primeros experimentos de limitación por Fe, con la finalidad de conocer las tasas de fijación de carbono (¹⁴C) por el fitoplancton bajo diferentes adiciones de macronutrientes, Fe_d o sus combinaciones. Los resultados de este estudio mostraron que el fitoplancton marino de las aguas oceánicas frente a Baja California se encontraba limitado por N y no por Fe_d. Sin embargo, estos resultados son cuestionables ya que fueron obtenidos mucho antes de la implementación de técnicas de ultralimpieza (a finales de los años 70's y principios de los años 80's; e.g., Bruland et al., 1979; Fitzwater et al., 1982) y del desarrollo de metodologías utilizadas en experimentos de fertilización *in situ* (a partir de los años 90's; e.g., Martin et al., 1994; Boyd et al., 2007). Por lo tanto, la certidumbre de la limitación del Fe en el océano tomó auge previo al nuevo milenio.

Introducción

La hipótesis del Fe fue propuesta por primera vez en 1990 por el investigador John Martín (Martin, 1990), quien estableció que la actual falta de aporte de aerosoles ricos en Fe del continente hacia las zonas HNLC (hasta 10 veces menor que en los pasados periodos glaciales; Wolff et al., 2006) ha limitado la productividad primaria en estas vastas regiones oceánicas, frenando la bomba biológica y, por consiguiente, ha incrementado la concentración del gas invernadero CO₂ en la atmosfera, acelerando el calentamiento global. Esta hipótesis ha sido validada tanto en experimentos clásicos de fertilización en botellas a bordo de embarcaciones (e.g., Martin et al., 1991), como en experimentos de fertilización *in situ* y seguimientos cuasi-lagrangianos de las masas de agua inoculadas (Chisholm y Morel, 1991; Martin et al., 1994; Coale et al., 1998). Los resultados de dichos experimentos han comprobado inequívocamente que el suministro de Fe en las aguas HNLC (polares y tropicales) controla la dinámica de los florecimientos algales, modula la fotosíntesis, el hundimiento de diatomeas (producción nueva), las tasas de consumo de macronutrientes y otros procesos fisiológicos de la comunidad fitoplanctónica (Boyd et al., 2007).

3. Limitación de hierro en la zona costera

Históricamente, las aguas costeras no habían sido consideradas como candidatas de biolimitación por Fe como lo sugirió John Martin: *“Satisfacer los requerimientos biológicos del Fe es relativamente sencillo en aguas neríticas, en donde la resuspensión de sedimentos del fondo y su contenido asociado de óxidos —ricos en hierro—, coloides etc., ocurren junto con elevadas concentraciones de Fe_d. Por lo tanto, el exceso de nitrato nunca se observa en ambientes de surgencias costeras como aquellos frente a la costa occidental de África, Norteamérica y Sudamérica”* (Martin, 1990). Estas zonas son conocidas como Sistemas de Surgencia con Frontera Este (EBUS, por sus siglas en inglés) y, a pesar de que solamente representan <2% de la superficie de los océanos del mundo, en ellas ocurre cerca del 35% de la captura pesquera mundial anual (FAO, 2002). La riqueza de las regiones EBUS se debe al bombeo físico de aguas subsuperficiales ricas en nutrientes, provocado por el esfuerzo del viento que sopla paralelo a la costa y al transporte superficial de la capa de Ekman hacia mar abierto (Kudela et al., 2008).

A partir de 1998, el paradigma de no limitación por Fe en la región EBUS del Sistema de la Corriente de California (SCC) fue puesto a prueba por Hutchins y Bruland (1998) y Hutchins et al. (1998), quienes por medio de cuatro experimentos de adición de Fe en muestras de agua superficial recolectada en las costas de California (36°N y 40°N), concluyeron que a lo largo del régimen de surgencias del SCC existe una amplia gama de condiciones (e.g., alternancia de eventos de relajación e intensificación de surgencias, ancho de la plataforma continental, geometría de la línea de costa, batimetría, descarga de agua dulce desde ríos) que resultan en un mosaico de limitación/alivio por Fe. Una observación común en estas regiones es que las razones Fe:N de agua recién surgida no siempre satisfacen los requerimientos de la comunidad fitoplanctónica, ya que mientras el N se encuentra en elevadas concentraciones ($15 \mu\text{M} \leq \text{NO}_3^- \leq 35 \mu\text{M}$) en las aguas frías (de 8 a 11 °C) recién bombeadas desde niveles subsuperficiales, el Fe_d con un máximo oceánico profundo de 1 nM, puede presentar niveles limitantes, dependiendo de la interacción que hayan tenido las aguas subsuperficiales con la plataforma continental (Bruland et al., 2001).

La influencia que ejerce la plataforma continental sobre las propiedades químicas de las masas de agua subsuperficiales es evidente en regiones con plataformas continentales anchas o

Introducción

en cuerpos costeros con características retentivas, dentro de las cuales existe una promoción de la interacción bentos-columna de agua y, por lo tanto, se observa un incremento en los niveles de Fe_d . Tal es el caso de la región EBUS de Perú (Corriente de Humboldt), en donde Bruland et al. (2005) encontraron que las aguas de surgencia más productivas (aguas cafés) eran aguas que, en profundidad, habían estado en contacto con la plataforma continental. En contraste, las aguas de surgencia poco productivas (aguas azules), eran aguas que habían surgido lejos de la costa. Por lo tanto, las condiciones de limitación por Fe en regiones costeras dependerán de la morfología de la plataforma continental y sus cambios fisiográficos a lo largo de la costa, la orientación de la costa con respecto a la dirección, magnitud y frecuencia de viento, así como las tasas de procesos que adicionan o remueven Fe durante el añejamiento de las aguas superficiales en los ecosistemas EBUS.

4. Influencia del hierro en la comunidad fitoplanctónica de regiones costeras

La biomasa fitoplanctónica en regiones oceánicas que reciben un gran abastecimiento de nutrientes (e.g., zonas de divergencia), suele estar dominada por células grandes (e.g., $>5 \mu\text{m}$; Wilkerson et al., 2000). En particular, un florecimiento de diatomeas ($5\text{-}30 \mu\text{m}$ de diámetro) tiene como prerequisite la ocurrencia de un gran flujo de nitrato (NO_3^-), fosfato (HPO_4^{2-}), silicato (H_4SiO_4) y Fe_d hacia aguas superficiales. Este prerequisite suele cumplirse de manera estacional en los EBUS, debido al bombeo de aguas subsuperficiales ricas en nutrientes que tienen lugar durante los pulsos de surgencia (Kudela et al., 2008). Por lo tanto, usualmente el grupo fitoplanctónico dominante después de un evento de surgencia son las diatomeas, células que utilizan el NO_3^- como principal fuente de nitrógeno (Malone, 1980). El florecimiento de estas células silíceas eventualmente agota la concentración de macronutrientes en la zona eufótica y, en consecuencia, produce un cambio en la estructura de la comunidad fitoplanctónica, dominada en este punto por células pequeñas (nanoplancton), cuya fuente principal de N son las especies regeneradas de este elemento (e.g., amonio; Wilkerson et al., 2000).

Con base en la relación Fe:C, se ha determinado que los requerimientos de hierro por las diatomeas costeras son un orden de magnitud mayores que los de las especies oceánicas (Sunda y Huntsman, 1995), por lo que las primeras son consideradas como el grupo más susceptible a la limitación por Fe, así como las más oportunistas durante las adiciones de este elemento al medio marino (Bruland et al., 2001). Dentro de los EBUS se ha observado que la adición de Fe_d estimula los florecimientos fitoplanctónicos y controla la composición de la comunidad (Bruland et al., 2001; Hare et al., 2005). Por ejemplo, Hare et al. (2005), mediante experimentos de incubación de fitoplancton y adición de Fe_d (FeCl_3) en el EBUS de Perú, encontraron que durante los periodos de escasez de Fe_d el fitoplancton estaba representado en su mayoría por células pequeñas no silíceas; en cambio, cuando se realizaron adiciones de Fe_d a los ensayos, la comunidad fitoplanctónica estuvo dominada por diatomeas grandes.

En particular, estudios de limitación por Fe realizados bajo el régimen de surgencias costeras en el área central del SCC, han demostrado que las tasas de crecimiento de varias especies fitoplanctónicas que habitan estos ambientes se incrementan significativamente cuando se adiciona Fe_d , a pesar de no encontrarse limitadas inicialmente por este elemento (Hutchins et al., 1993, 1998, 1999). Las observaciones más recientes en las costas del SCC sugieren que —en adición al nitrato— el Fe puede jugar un papel muy importante en controlar el crecimiento del fitoplancton y la estructura de la comunidad (King y Barbeau, 2007; King et al., 2012; Biller y Bruland, 2013, 2014).

5. Planteamiento del problema

5.1 Estudio espaciotemporal del hierro disuelto en la porción mexicana del Sistema de la Corriente de California

El SCC es el EBUS mejor caracterizado de la historia de la oceanografía. En particular, el programa California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations (CalCOFI) y el programa Investigaciones Mexicanas de la Corriente de California (IMECOCAL), han monitoreado las características fisicoquímicas de las aguas de este sistema durante más de 65 años (1949-hasta la fecha). Estos estudios han encontrado patrones espaciales de temperatura y salinidad consistentes con surgimientos de aguas frías en la región costera. En particular, los vientos que soplan desde el NO a lo largo de las costas de la porción mexicana al sur del SCC (noroeste de la Península de Baja California), generan un transporte neto de agua superficial (capa de Ekman) hacia fuera de la costa, volumen de agua que es sustituido por agua subsuperficial (Bakun y Nelson, 1977; Huyer, 1983; García-Reyes et al., 2015). En contraste con las aguas superficiales desplazadas, las aguas de surgencia se caracterizan por ser más frías, saladas y ricas en nutrientes. El fenómeno de surgencia ocurre durante todo el año en las costas de Baja California; sin embargo, en la temporada de primavera-verano los vientos desde el NO son más intensos y, por lo tanto, también los eventos de surgencia (Huyer, 1983).

Al igual que en otros EBUS importantes (e.g., corrientes de Humboldt, Benguela y Canarias), en el SCC el aporte de nutrientes hacia la zona eufótica es alto. Las aguas recién surgidas presentan altas concentraciones de NO_3^- , HPO_4^{2-} y H_4SiO_4 (15-35 μM , 1.3-2.6 μM y 15-45 μM , respectivamente; Bruland et al., 2001), condición propicia para la ocurrencia de grandes florecimientos de diatomeas, con biomásas del orden de 10-35 mg m^{-3} (Hayward y Venrick, 1998). Sin embargo, las razones Fe:N de las aguas de surgencia son muy variables y pueden ejercer un control importante sobre la biomasa fitoplanctónica de la región (Biller y Bruland, 2014). De esta manera, si la razón Fe:N y la concentración de clorofila *a* de las aguas superficiales del SCC son bajas, el sistema cae dentro de la categoría de aguas tipo HNLC (limitación por Fe); en contraste, si la razón Fe:N es alta y la biomasa es baja, el SCC se clasificaría como una región LNLC (limitación por N).

En la Tabla 2, en donde se muestra el estado de limitación por Fe en diferentes regiones del SCC, se puede observar que existen desde regiones sin limitación de Fe cercanas a fuentes continentales (e.g., costas de Oregon, Año Nuevo y la zona costera de la región central de la SCC), hasta regiones con limitación por Fe en la zona transicional y hacia mar abierto. Los resultados de los estudios citados en la Tabla 2 coinciden en que el grado de limitación de las aguas recién surgidas dependerá de su procedencia, y de la intensidad, duración y frecuencia de los principales aportes de Fe hacia la capa superficial (e.g., surgencias costeras, aportes por ríos, aportes bentónicos y depositación eólica). De esta manera, debido a la ocurrencia de un mosaico de condiciones de limitación/alivio por Fe a lo largo de la SCC, cada campaña oceanográfica puede representar una aportación importante al conocimiento del ciclo del Fe en esta región. De manera particular, por debajo de los 32° N no existen estudios recientes que evalúen el grado de limitación por Fe (Tabla 2). Además del estudio de Thomas (1969), los únicos datos de Fe en agua de mar en las costas de Baja California (BC) corresponden a los obtenidos por Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1991). Estos autores reportaron que el Fe total (agua sin filtrar) se encontraba en el intervalo 0.25 a 13 nM a lo largo de cuatro transectos costeros distribuidos desde la frontera México-Estados Unidos hasta la Bahía de San Quintín, BC, México. A pesar de

Tabla 2.-Concentraciones de hierro disuelto (Fe_d), clorofila a (Chl a) y estado de limitación/alivio por Fe_d en diferentes regiones a lo largo del Sistema de la Corriente de California (SCC). La posición geográfica y Chl a reportada en distintos puntos de muestreo dentro de una localidad son presentadas como el promedio y su respectiva desviación estándar.

Localidad	Posición geográfica		Influencias fluviales y continentales	Fe_d (nM)	Chl a ($mg\ m^{-3}$)	Estado del sistema aliviado/limitado
	Lat ($^{\circ}N$)	Long ($^{\circ}O$)				
<i>Norte del Sistema de la Corriente de California</i>						
Costas de Oregon	44.5 \pm 1.4	124.7 \pm 1.1	Aporte del Río Columbia	1.0-5	>3*	Aliviado ^a
<i>Centro del Sistema de la Corriente de California</i>						
Zona de costera	37.5 \pm 4.9	122.5 \pm 3.5	Alta influencia continental	0.25-6.05	0.4-25.0	Aliviado/Limitado ^b
Región transicional	36.2 \pm 3.2	123.5 \pm 2.1	Baja influencia continental	0.20	1.0-2.0	Limitado ^c
Año Nuevo	37.1	122.3	Alta influencia continental	1.50-2.60	13.2 \pm	Aliviado ^d
	37.1	122.3		3.50-	3.6	Aliviado ^e
	37.0	122.0		6.00**	2.0-10.0	Aliviado ^f
				0.30-10	5.0-25.0	
Punta Sur	35.9	121.6	Baja influencia continental	0.06-0.3	3.8 \pm 2.5	Limitado ^d
	36.0	122.0		0.10-0.50	1.9 \pm 0.1	Limitado ^d
	36.0	122.0		0.10-0.60	0.4-3.0	Limitado ^f
	35.9	121.6		0.70**	1.0	Potencialmente limitado ^e
<i>Sur del Sistema de la Corriente de California</i>						
Zona costera	34.0 \pm 1.4	119.0 \pm 1.4	Alta influencia continental	3.0-8.0	1.0-30.0	Aliviado ^g
	32.5 \pm 0.7	119.0 \pm 1.4	Moderada influencia continental	0.5-4.5	1.0-5.0	Aliviado/Limitado ^g
Región transicional	32.0 \pm 2.8	121.0 \pm 1.4	Baja influencia continental	0.5	1.0	Potencialmente limitado ^g
Región oceánica	32.0 \pm 2.8	123.0 \pm 1.4	Moderada influencia continental	0.20	0.3	Limitado ^g

Notas: ^aChase et al. (2005a); ^bBiller y Bruland (2013); ^cBiller y Bruland (2014); ^dHutchins y Bruland (1998); ^eChase et al. (2005b); ^fBruland et al. (2001); ^gKing y Barbeau (2011). *Chl a reportada por Thomas et al. (1994) frente a las costas de Oregon; datos tomados a partir de análisis de imágenes de satélite para el SCC. **Fe disoluble: muestras de agua de mar filtradas en línea por filtros de 20 μm de tamaño de poro y acidificadas a pH 3.4.

que actualmente se desconocen los patrones espaciales y temporales de la concentración de Fe_d ($<0.45 \mu m$) en esta región, se puede esperar que las condiciones de limitación a lo largo de las costas de Baja California serán altamente variables.

En este contexto, esta tesis de Doctorado representa el estudio más sureño sobre el comportamiento espaciotemporal del Fe en el régimen de surgencia del SCC y pretende contribuir al conocimiento sobre el papel químico y biológico que pueden desempeñar los centros de retención que se encuentran asociados a plataformas continentales estrechas y profundas. En estos centros retentivos, un balance neto positivo de los principales flujos de Fe en el sistema puede constituir un proceso de fertilización natural de las aguas oceánicas que se confinan en su interior, subsanando sus posibles deficiencias de Fe. En particular, el área de estudio es la Bahía de Todos Santos (BTS; Figura 1), una bahía semi-cerrada ($\sim 220 \text{ km}^2$) localizada en el norte de la península de Baja California, la cual presenta comunicación abierta con el Océano Pacífico a través de dos entradas formadas por dos islas llamadas Islas de Todos Santos. Esta bahía ha sido considerada como una incubadora biogeoquímica debido a la intensificación de la actividad biológica que se presenta en este cuerpo costero (Peña-Manjarrez et al., 2005; 2009; Berdalet et al., 2014) asociada a la retención de aguas de surgencia en su interior (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015). Los principales aportes y sumideros de Fe en la BTS que serán evaluados en esta tesis son: las tasas netas de producción/consumo biológico y oxidación/reducción química y los flujos antropogénico, advectivo, bentónico y atmosférico. Cabe mencionar que debido a su mayor alcance hacia fuera de la costa, en el caso del flujo atmosférico el primer capítulo de esta tesis se encuentra enfocado en el impacto de los aportes eólicos de Fe en toda la región costera del sur del SCC.

5.2 Balance de masas de hierro y su interacción biológica en una bahía con características retentivas

Durante el periodo de máxima actividad de surgencias costeras, el calentamiento superficial de las aguas dentro de la BTS en referencia a la franja oceánica adyacente, sugiere que esta bahía es una región en donde el tiempo de residencia del agua es alto (Figura 1a). Estas regiones se conocen como sombras de surgencia (Graham y Largier, 1997) y se caracterizan por la ocurrencia de remolinos ciclónicos los cuales promueven la recirculación del agua en su interior (Figura 1b). Las aguas oceánicas advectadas hacia estos sistemas permanecen dentro durante un tiempo suficiente (e.g., ocho días en la Bahía de Monterey), para lograr un cambio en las propiedades químicas y biológicas de sus aguas. Debido a que la plataforma continental contigua a la BTS es estrecha, una primera hipótesis de este estudio es que las razones Fe:N de las aguas adyacentes a la bahía permanecen bajas a lo largo del año, incluso durante la temporada de surgencias. Sin embargo, dentro de la bahía, los procesos internos de adición (e.g., bentónicos, antropogénicos, eólicos) de Fe mantienen un sistema rico en este elemento. De esta manera, las condiciones de limitación por Fe fuera de la BTS serían similares a las reportadas en las zonas de transición del centro y sur del SCC, mientras que en el interior de la bahía se esperarían altos niveles de Fe_d , prevaleciendo las condiciones de no limitación similares a la zona costera del sur del SCC (Tabla 2). A pesar de que no se ha estimado el grado de limitación por Fe de las aguas dentro de la BTS, recientemente Delgadillo-Hinojosa et al. (2015) sugirieron que durante la temporada de surgencias del año 2008, la BTS no presentó indicios de limitación por Fe, ya que la concentración de H_4SiO_4 siempre fue alta ($7.6 \pm 0.9 \mu M$) en comparación con

Introducción

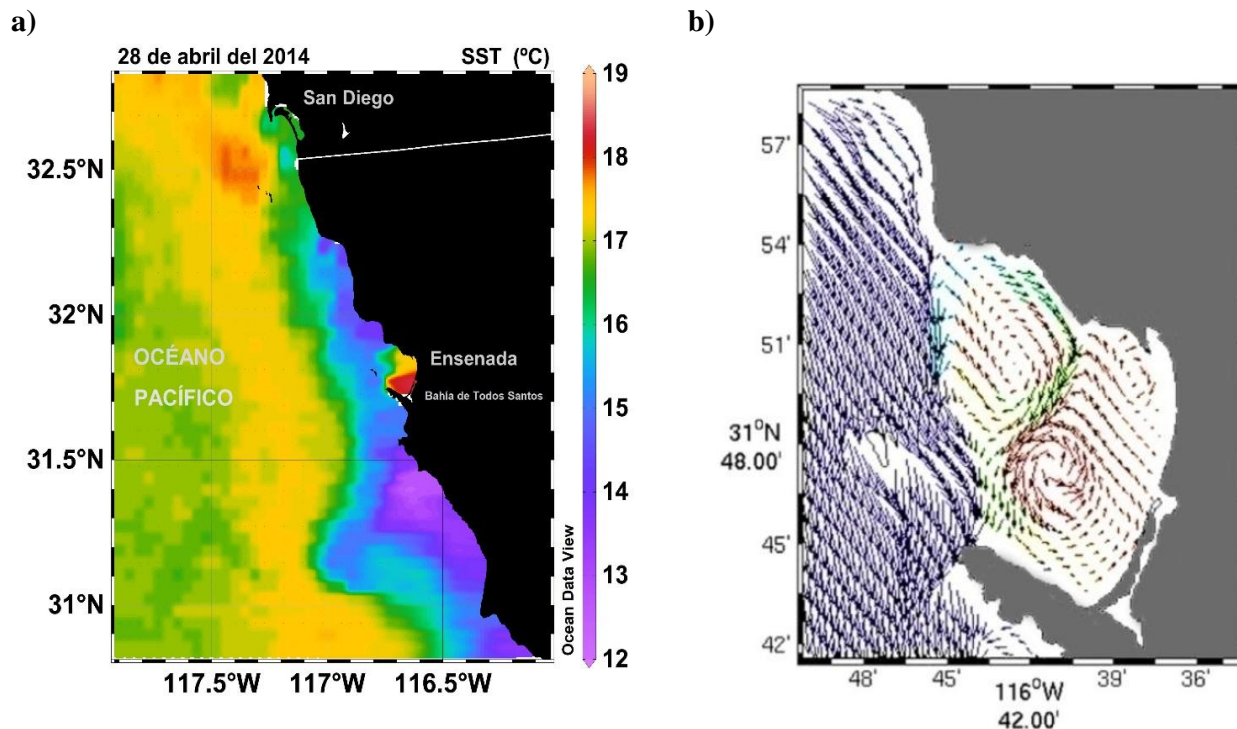


Figura 1.- (a) Temperatura superficial del mar (SST) en el extremo sur del Sistema de la Corriente de California el día 28 de abril del 2014, a partir de datos tomados desde imágenes nivel 3 SST-4 μ del sensor-satélite MODIS-AQUA (<http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>). Los datos fueron procesados y graficados utilizando los programas informáticos SeaDAS 7.3.2 y ODV 4.7.10, respectivamente. Con la finalidad de destacar la capacidad retentiva de la BTS durante un evento de surgencia (primavera 2014), se consideró una paleta de colores no lineal; (b) Campos de velocidad instantáneos a 5 m de profundidad en la Bahía de Todos Santos obtenidos de un modelo numérico reportado por Mateos et al. (2009). Los colores de los vectores son una modificación hecha para enfatizar la retención y el calentamiento teórico de las aguas de surgencia dentro de la BTS.

niveles muy bajos de NO_3^- ($0.20 \pm 0.10 \mu\text{M}$). En este trabajo se utilizó el enfoque de balance de masas para estimar y distinguir el impacto relativo de las fuentes naturales y antropogénicas de Fe en la BTS, así como los principales sumideros de este elemento en el sistema. El balance de masas consideró cinco entradas de Fe_d en la BTS: (1) flujos atmosféricos; (2) flujos de aguas residuales desde la ciudad de Ensenada; (3) flujos de agua desde el principal puerto comercial en la bahía; (4) flujos advectivos entre la bahía y el océano; y finalmente, (5) flujos bentónicos desde los sedimentos de la bahía. Por otro lado, el balance de masas considero dos salidas de Fe_d : (1) procesos de consumo/remineralización biológica y de precipitación/redisolución de oxihidróxidos de Fe; y (2) flujos advectivos entre la bahía y el océano. Considerando que la BTS es un sistema somero ubicado en una región árida de baja actividad antropogénica, se espera que los principales aportes de Fe al sistema sean la difusión de Fe desde los sedimentos y la disolución de polvos depositados en las aguas superficiales de la bahía. La huella de los aportes (bentónicos y eólicos) ha sido observada en la distribución espacial del manganeso disuelto (Mn_d) en la BTS durante estudios previos (Figura 2; Delgadillo-Hinojosa et al., en preparación),

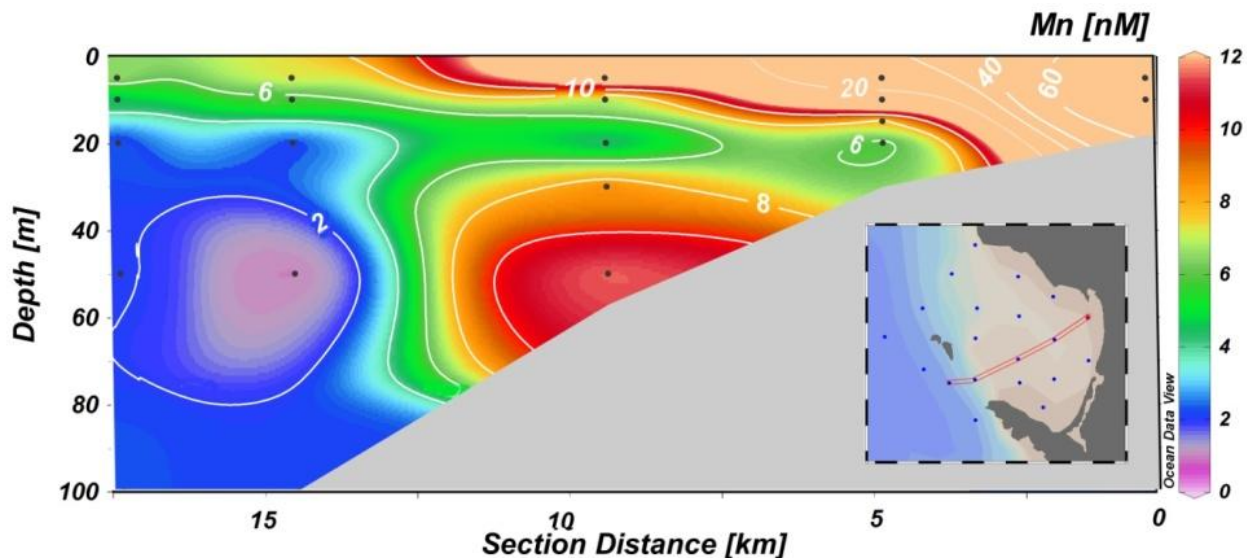


Figura 2.- Sección transversal de la concentración de manganeso disuelto (Mn) en la Bahía de Todos Santos (BTS; inserto en figura) durante el crucero Metales BTS-IV en junio 2009 (Delgadillo-Hinojosa et al., en preparación). El polígono rojo en el mapa indica la dirección y ubicación del transecto representado en la sección transversal, en donde la distancia (km) se incrementa desde el interior de la BTS hacia el exterior (Océano Pacífico).

elemento redox similar al Fe cuya principal entrada a la columna de agua proviene de aportes litogénicos (e.g., flujos desde plataforma continental, depositación atmosférica, aporte fluvial; Landing y Bruland, 1980).

Desde un punto de vista biológico, los florecimientos fitoplanctónicos que ocurren estacionalmente en la región norte de la Península de Baja California y, especialmente en la BTS, han generado muchas preguntas acerca de los factores claves que determinan la ocurrencia y duración de dichos eventos, los cuales se encuentran estrechamente relacionados con el control de la composición y abundancia de especies fitoplanctónicas en la bahía. Según datos históricos, el florecimiento de dinoflagelados en esta región es un evento recurrente en temporada de surgencias (Holmes et al., 1967); sin embargo, la composición fitoplanctónica dentro de la BTS puede cambiar en el orden de semanas. Por ejemplo, en el periodo de surgencias costeras de abril del 2007, García-Mendoza et al. (2009) encontraron un florecimiento de *Pseudo nitzschia* spp. (3.02×10^5 células L^{-1}), diatomea tóxica responsable de mortalidades masivas de mamíferos marinos y aves marinas en la región central de California (Scholin et al., 2000). Un hecho interesante fue que tan solo una semana después del florecimiento de esta diatomea tóxica — asociado con altas concentraciones de silicato—, se presentó un nuevo florecimiento del dinoflagelado *Ceratium divaricatum* (4.0×10^6 células L^{-1}) bajo condiciones de limitación por sílice. Existen varios trabajos en la BTS (Peña-Manjarrez et al., 2001, 2005, 2009; Mertens et al., 2009) que coinciden que en la temporada primaveral la captura de aguas de surgencia en el interior de la BTS, así como su posterior calentamiento (ventana térmica entre 17 y 21.5 °C) y estratificación por irradiación solar, estimula la eclosión de dinoflagelados desde quistes distribuidos en sedimentos de la bahía. Sin embargo, actualmente no se sabe a ciencia cierta

Introducción

cuáles son las variables claves que determinan la composición y biomasa fitoplanctónicas dentro de la BTS y, mucho menos, la influencia de los productores primarios sobre las condiciones químicas de la columna de agua. Bajo este contexto y considerando que el Fe y el nitrato son los micronutrientes limitantes en las regiones costeras del SCC (King y Barbeau, 2007), se estudió el comportamiento del Fe y la influencia que tiene este elemento sobre la biomasa y abundancia fitoplanctónica de la BTS. Adicionalmente, con la finalidad de tener un mejor entendimiento de las interacciones entre el Fe y los grupos fitoplanctónicos que cohabitan el segmento mexicano del mosaico del SCC, aquí se presentan los resultados de experimentos de enriquecimiento con Fe en la región, realizados utilizando un esquema clásico de incubaciones en botella durante dos condiciones oceanográficamente contrastantes en términos de aportes por surgencias costeras (primavera-verano y otoño-invierno, con altos y bajos aportes, respectivamente). Cabe mencionar que, debido a la ubicuidad de los centros de retención a lo largo de la línea de costa de las grandes regiones EBUS en el mundo, el conocimiento obtenido en esta investigación podría ser útil para aumentar nuestra comprensión sobre la dinámica del Fe en estos sistemas, así como su influencia sobre las tasas de crecimiento fitoplanctónico, la productividad primaria y la estructura trófica de la comunidad fitoplanctónica.

6. Hipótesis

Al ser una bahía somera ubicada en una región árida de baja actividad antropogénica, se espera que la principal fuente de Fe_d hacia la Bahía de Todos Santos sea el aporte bentónico, seguido de la deposición atmosférica. El aporte de Fe proveniente de los sedimentos, mantendrá una condición de no limitación por Fe (altas razones Fe:N) en la BTS durante todo el año. En la temporada primavera-verano, la retención de aguas de surgencia ricas en nutrientes dentro de la bahía incrementará la biomasa fitoplanctónica. Este florecimiento estará representado por células de mayor tamaño ($>5 \mu m$), dominadas principalmente por diatomeas. Eventualmente, a medida que la intensidad de las surgencias disminuya hacia el periodo otoño-invierno, la concentración de nutrientes de las aguas adyacentes a la bahía será baja, por lo que su retención dentro de la BTS —a pesar de la prevalencia de aportes internos de Fe— generará una baja biomasa fitoplanctónica, dominada por células más pequeñas ($>0.7 \mu m$ y $<5 \mu m$) de constitución no silíceas.

7. Objetivo general

Evaluar la variabilidad espaciotemporal del Fe_d en la BTS, la magnitud de los principales procesos que adicionan o remueven este elemento, así como el grado de limitación por Fe_d y su posible impacto sobre la biomasa y la estructura de tamaños de la comunidad fitoplanctónica (células grandes y chicas).

7.1 Objetivos particulares

- 1) Determinar la variación estacional e interanual del aporte atmosférico de Fe, así como su influencia biológica sobre las aguas costeras del sur del SCC durante el periodo 2010-2014 (Capítulo 1).
- 2) Determinar la variación espaciotemporal de la concentración de Fe_d en la BTS durante el periodo 2014-2015 (Capítulos 2 y 3).

Introducción

- 3) Evaluar el grado de limitación por Fe en la BTS y su influencia en el control de la biomasa (células grandes y chicas) y en la estructura de la comunidad fitoplanctónica durante el periodo 2014-2015 (Capítulo 2).
- 4) Determinar los niveles de Fe_d en los principales reservorios que tuvieron influencia en la BTS durante el periodo 2014-2015: aguas residuales, polvos atmosféricos y agua de mar superficial dentro y fuera de la bahía (Capítulo 3).
- 5) Estimar los flujos con los que el Fe_d es aportado y removido en la BTS durante el periodo 2014-2015: descargas antropogénicas, depositación atmosférica, intercambio de agua entre el océano y la bahía, balance neto entre procesos de consumo/remineralización biológica y de precipitación/redisolución de oxihidróxidos de Fe (Capítulo 3).
- 6) Desarrollar un balance de masas promedio de Fe en la BTS que nos permita estimar la importancia relativa de los principales flujos involucrados en la adición y remoción de Fe_d en la BTS durante el periodo 2014-2015 (Capítulo 3).

8. Referencias

- Bakun, A., and C. S. Nelson (1977), Climatology of upwelling related processes off Baja California, California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations Reports, 19, 107-127.
- Barbeau, K. (2006), Photochemistry of organic iron (III) complexing ligands in oceanic systems, Photochemistry and Photobiology, 82, 1505-1516.
- Berdalet, E., et al. (2014), Understanding harmful algae in stratified systems: Review of progress and future directions, Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 101, 4-20.
- Biller, D. V., and K. W. Bruland (2013), Sources and distributions of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd relative to macronutrients along the central California coast during the spring and summer upwelling season, Marine Chemistry, 155, 50-70.
- Biller, D. V., and K. W. Bruland (2014), The central California Current transition zone: A broad region exhibiting evidence for iron limitation, Progress in Oceanography, 120, 370-382.
- Boyd, P. W., et al. (2007), Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions, Science, 315, 612-617.
- Brandt, K. (1899), Ueber den Stoffwechsel im Meere (Rektoratsrede). Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, Abteilung Kiel, Neue Folge, 4, 215-230.
- Bruland, K. W., E. L. Rue, G. J. Smith, and G. R. DiTullio (2005), Iron, macronutrients and diatom blooms in the Peru upwelling regime: brown and blue waters of Peru, Marine Chemistry, 93, 81-103.
- Bruland, K. W., E. Rue, and G. Smith (2001), Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms, Limnology and Oceanography, 46, 1661-1674.
- Bruland, K. W., J. R. Donat, and D. A. Hutchins (1991), Interactive Influences of Bioactive Trace-Metals on Biological Production in Oceanic Waters, Limnology and Oceanography, 36, 1555-1577.

Introducción

- Bruland, K. W., K. H. Coale, and L. Mart (1985), Analysis of Seawater for Dissolved Cadmium, Copper and Lead - an Intercomparison of Voltammetric and Atomic-Absorption Methods, *Marine Chemistry*, 17, 285-300.
- Bruland, K. W., R. P. Franks, G. A. Knauer, and J. H. Martin (1979), Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water, *Analytica Chimica Acta*, 105, 233-245.
- Canfield, D. E. (2005), The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert A. Garrels, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 33, 1-36.
- Chase, Z., B. Hales, T. Cowles, R. Schwartz, and A. van Geen (2005a), Distribution and variability of iron input to Oregon coastal waters during the upwelling season, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 110, C10S12.
- Chase, Z., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. N. Plant, S. E. Fitzwater, L. Pickell, and C. M. Sakamoto (2005b), Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width, *Marine Chemistry*, 95, 235-254.
- Chisholm, S. W., and F. M. M. Morel (1991), What Controls Phytoplankton Production in Nutrient-Rich Areas of the Open Sea - American-Society-of-Limnology-and-Oceanography Symposium - 22-24 February 1991 San-Marcos, California - Preface, *Limnology and Oceanography*, 36, U1507-U1511.
- Coale, K. H., K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, S. P. G. Blain, T. P. Stanton, and T. L. Coley (1998), IronEx-I, an in situ iron-enrichment experiment: Experimental design, implementation and results, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 45, 919-945.
- de Baar, H. J. W. D. (1994), von Liebig's Law of the Minimum and Plankton Ecology (1899-1991), *Progress in Oceanography*, 33, 347-386.
- de Baar, H. J., and J. de Jong (2001), Distributions, Sources and Sinks of Iron in Seawater, in *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*, edited by D. R. Turner and K. A. Hunter, John Wiley and Sons, LTD, England, pp. 123-253.
- Delgadillo-Hinojosa, F., et al. (2015), Seasonal behavior of dissolved cadmium and Cd/PO₄ ratio in Todos Santos Bay: A retention site of upwelled waters in the Baja California peninsula, Mexico, *Marine Chemistry*, 168, 37-48.
- FAO (2002), *The State of world fisheries and aquaculture 2002*, Rome, Italy, pp. 209.
- Fitzwater, S. E., G. A. Knauer, and J. H. Martin (1982), Metal contamination and its effect on primary production measurements, *Limnology and Oceanography*, 27, 544-551.
- García-Mendoza, E., D. Rivas, A. Olivos-Ortiz, A. Almazan-Becerril, C. Castaneda-Vega, and J. L. Pena-Manjarrez (2009), A toxic Pseudo-nitzschia bloom in Todos Santos Bay, northwestern Baja California, Mexico, *Harmful Algae*, 8, 493-503.
- García-Reyes, M., W. J. Sydeman, D. S. Schoeman, R. R. Rykaczewski, B. A. Black, A. J. Smit, and S. J. Bograd (2015), Under pressure: Climate change, upwelling, and Eastern Boundary Upwelling Ecosystems, *Frontiers in Marine Science*, 2, 1-10.

Introducción

- Gledhill, M., and C. M. G. Van Den Berg (1994), Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry, *Marine Chemistry*, 47, 41-54.
- Graham, W. M., and J. L. Largier (1997), Upwelling shadows as nearshore retention sites: The example of northern Monterey Bay, *Continental Shelf Research*, 17, 509-532.
- Hare, C. E., G. R. DiTullio, C. G. Trick, S. W. Wilhelm, K. W. Bruland, E. L. Rue, and D. A. Hutchins (2005), Phytoplankton community structure changes following simulated upwelled iron inputs in the Peru upwelling region, *Aquatic Microbial Ecology*, 38, 269-282.
- Hayward, T. L., and E. L. Venrick (1998), Nearsurface pattern in the California Current: coupling between physical and biological structure, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45, 1617-1638.
- Holmes, R. W., P. M. Williams, and R. W. Eppley (1967), Red water in La Jolla Bay, 1964-1966, *Limnology and Oceanography*, 12, 503-512.
- Holland, H. D. (2007), The geologic history of seawater, in *Treatise on Geochemistry*, edited by H. D. Holland and K. K. Turekian, Pergamon, Oxford, UK, pp. 1-46.
- Hutchins, D. A., A. E. Witter, A. Butler, and G. W. Luther (1999), Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species, *Nature*, 400, 858-861.
- Hutchins, D. A., G. R. DiTullio, and K. W. Bruland (1993), Iron and Regenerated Production - Evidence for Biological Iron Recycling in 2 Marine Environments, *Limnology and Oceanography*, 38, 1242-1255.
- Hutchins, D. A., G. R. DiTullio, Y. Zhang, and K. W. Bruland (1998), An iron limitation mosaic in the California upwelling regime, *Limnology and Oceanography*, 43, 1037-1054.
- Hutchins, D. A., and K. W. Bruland (1998), Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime, *Nature*, 393, 561-564.
- Huyer, A. (1983), Coastal upwelling in the California Current System, *Progress in Oceanography*, 12, 259-284.
- King, A. L., and K. A. Barbeau (2007), Evidence for phytoplankton iron limitation in the southern California Current System, *Marine Ecology Progress Series*, 342, 91-103.
- King, A. L., and K. A. Barbeau (2011), Dissolved iron and macronutrient distributions in the southern California Current System, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 116, C03018.
- King, A. L., K. N. Buck, and K. A. Barbeau (2012), Quasi-Lagrangian drifter studies of iron speciation and cycling off Point Conception, California, *Marine Chemistry*, 128, 1-12.
- Kudela, R. M., N. S. Banas, J. A. Barth, E. R. Frame, D. A. Jay, J. L. Largier, E. J. Lessard, T. D. Peterson, and A. J. V. Woude (2008), New Insights into the Controls and Mechanisms of Plankton Productivity in Coastal Upwelling Waters of the Northern California Current System, *Oceanography*, 21, 46-59.

Introducción

- Kuma, K., J. Nishioka, and K. Matsunaga (1996), Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators, *Limnology and Oceanography*, 41, 396-407.
- Landing, W. M., and K. W. Bruland (1980), Manganese in the North Pacific, *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 45-56.
- Macrellis, H. M., C. G. Trick, E. L. Rue, G. Smith, and K. W. Bruland (2001), Collection and detection of natural iron-binding ligands from seawater, *Marine Chemistry*, 76, 175-187.
- Malone, T. C. (1980), Size-fractionated primary productivity of marine phytoplankton, in *Primary productivity in the sea*, edited by P. G. Falkowski, pp. 301-319.
- Martin, J. H. (1990), Glacial-Interglacial CO₂ change: The iron hypothesis, *Paleoceanography*, 5, 1-13.
- Martin, J. H., et al. (1994), Testing the Iron Hypothesis in Ecosystems of the Equatorial Pacific-Ocean, *Nature*, 371, 123-129.
- Martin, J. H., and R. M. Gordon (1988), Northeast Pacific Iron Distributions in Relation to Phytoplankton Productivity, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, 35, 177-196.
- Martin, J. H., R. M. Gordon, and S. E. Fitzwater (1990), Iron in Antarctic Waters, *Nature*, 345, 156-158.
- Mateos, E., S. G. Marinone, and A. Parés-Sierra (2009), Towards the numerical simulation of the summer circulation in Todos Santos Bay, Ensenada, B.C. Mexico, *Ocean Modelling*, 27, 107-112.
- Mertens, K. N., et al. (2009), Process length variation in cysts of a dinoflagellate, *Lingulodinium machaerophorum*, in surface sediments: Investigating its potential as salinity proxy, *Marine Micropaleontology*, 70, 54-69.
- Millero, F. J. (1998), Solubility of Fe (III) in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, 154, 323-329.
- Millero, F. J., W. S. Yao, and J. Aicher (1995), The Speciation of Fe (II) and Fe (III) in Natural-Waters, *Marine Chemistry*, 50, 21-39.
- Morel, F. M. M., and N. M. Price (2003), The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans, *Science*, 300, 944-947.
- Peña-Manjarrez, J. L., G. Gaxiola-Castro, and J. Helenes-Escamilla (2009), Environmental factors influencing the variability of *Lingulodinium polyedrum*? and *Scrippsiella trochoidea* (Dinophyceae) cyst production, *Ciencias Marinas*, 35, 1-14.
- Peña-Manjarrez, J. L., G. Gaxiola-Castro, J. Helenes-Escamilla, and E. Orellana-Cepeda (2001), Cysts of *Lingulodinium polyedrum*, red tide producing organism in the Todos Santos Bay (winter-spring, 2000), *Ciencias Marinas*, 27, 543-558.
- Peña-Manjarrez, J. L., J. Helenes, G. Gaxiola-Castro, and E. Orellana-Cepeda (2005), Dinoflagellate cysts and bloom events at Todos Santos Bay, Baja California, Mexico, 1999-2000, *Continental Shelf Research*, 25, 1375-1393.

Introducción

- Rue, E. L., and K. W. Bruland (1997), The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment, *Limnology and Oceanography*, 42, 901-910.
- Saito, M. A., D. M. Sigman, and F. M. M. Morel (2003), The bioinorganic chemistry of the ancient ocean: the co-evolution of cyanobacterial metal requirements and biogeochemical cycles at the Archean-Proterozoic boundary? *Inorganica Chimica Acta*, 356, 308-318.
- Sañudo-Wilhelmy, S., and A. R. Flegal (1991), Trace-Element Distributions in Coastal Waters Along the United-States-Mexican Boundary - Relative Contributions of Natural Processes Vs Anthropogenic Inputs, *Marine Chemistry*, 33, 371-392.
- Scholin, C. A., et al. (2000), Mortality of sea lions along the central California coast linked to a toxic diatom bloom, *Nature*, 403, 80-84.
- Sholkovitz, E. R. (1978), The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing, *Earth and Planetary Science Letters*, 41, 77-86.
- Sohrin, Y., and K. W. Bruland (2011), Global status of trace elements in the ocean, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 30, 1291-1307.
- Sunda, W. G., and S. A. Huntsman (1995), Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton, *Marine Chemistry*, 50, 189-206.
- Thomas, A. C., F. Huang, P. T. Strub, and C. James (1994), Comparison of the seasonal and interannual variability of phytoplankton pigment concentrations in the Peru and California Current systems, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 99, 7355-7370.
- Thomas, W. H. (1969), Phytoplankton Nutrient Enrichment Experiments off Baja California and in the Eastern Equatorial Pacific Ocean, *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 26, 1133-1145.
- Twining, B. S., and S. B. Baines (2013), The Trace Metal Composition of Marine Phytoplankton, *Annual Review of Marine Science*, 5, 191-215.
- Waite, T. D. (2001), Thermodynamics of the Iron System in Seawater, in *The biogeochemistry of Iron in Seawater*, edited by D. R. Turner and K. A. Hunter, Jhon Wiley and Sons, Chichester, UK, pp. 291-342.
- Whitfield, M. (2001), Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean, *Advances in Marine Biology*, 41, 1-128.
- Wilkerson, F. P., R. C. Dugdale, R. M. Kudela, and F. P. Chavez (2000), Biomass and productivity in Monterey Bay, California: contribution of the large phytoplankton, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 47, 1003-1022.
- Wolff, E. W., et al. (2006), Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles, *Nature*, 440, 491-496.

Capítulo 1

Aportes atmosféricos de hierro y manganeso hacia las aguas costeras del sur del Sistema de la Corriente de California: Estacionalidad, Vientos Santa Ana, e implicaciones biogeoquímicas

Atmospheric inputs of iron and manganese to coastal waters of the southern California Current System: Seasonality, Santa Ana Winds, and biogeochemical implications

Abstract

The magnitude and temporal variability of mineral dust deposition and its associated Fe and Mn inputs to coastal waters of the California Current System (CCS) has been scarcely investigated. Here, we report a five-year time series (April 2010-December 2014) of mineral dust (F_{dust}), Fe (F_{Fe}) and Mn (F_{Mn}) fluxes to the coastal zone of the southern CCS. Atmospheric deposition displayed a strong seasonal trend, with lowest F_{dust} , F_{Fe} and F_{Mn} during the warm season (May-October), a period dominated by strong moisture-laden winds of oceanic origin. In contrast, the highest F_{dust} , F_{Fe} and F_{Mn} were recorded during the cool season (November-April), a period characterized by strong winds devoid of moisture coming from the mainland. Our analysis suggests that Santa Ana Wind events could contribute with ~15, 20 and 24%, respectively, to the total annual input of dust, Fe and Mn to the region. Besides, atmospheric soluble Fe inputs are equivalent to between 11% (warm season) and 35% (cool season) of the dissolved Fe supplied by upwelling. Our calculations indicate that atmospheric Fe deposition could explain between ~5% (warm season) and 15% (cool season) of primary production reported for the southern CCS, suggesting that this route could also be an important input of Fe for primary producers in this region. Finally, the average F_{dust} , F_{Fe} and F_{Mn} for the cool seasons showed a positive interannual trend that was significantly correlated with an intensification of drought conditions over the period 2010-2014 in northwest of Mexico and southwest of the United States.

Key Points:

- Strong seasonality and positive interannual trends in atmospheric inputs of dust, Fe and Mn to the southern California Current System were found.
- First report on atmospheric Fe and Mn fluxes during the occurrence of high intensity Santa Ana Winds.
- Atmospheric Fe and Mn fluxes are relatively important compared to those of upwelling in the southern CCS.

Este capítulo está basado en el artículo:

Félix-Bermúdez, A., F. Delgadillo-Hinojosa, M. A. Huerta-Díaz, V. Camacho-Ibar, and E. V. Torres-Delgado (2017), Atmospheric Inputs of Iron and Manganese to Coastal Waters of the Southern California Current System: Seasonality, Santa Ana Winds, and Biogeochemical Implications, *J. Geophys. Res: Oceans*, 122, 9230-9254.

1. Introduction

It is well known that the main inputs of Fe and Mn to the coastal waters of the California Current System (CCS) are coastal upwelling [Chase et al., 2005; Hurst and Bruland, 2008; Biller and Bruland, 2013] and input from the sediments [Berelson et al., 2003; Elrod et al., 2004, Severmann et al., 2010]. However, these inputs do not necessarily always meet phytoplankton requirements, since it is now accepted that the surface waters of this system may present Fe limitation conditions [Hutchins et al., 1998; King and Barbeau, 2007; Biller et al., 2013], similar to those occurring in high nutrient-low chlorophyll regions (HNLC). Therefore, additional sources of Fe and Mn to surface waters of the CCS, such as atmospheric deposition of mineral dust, might represent a significant supply of these elements, especially in periods of intense dust deposition and weak or null coastal upwelling.

The four main eastern boundary upwelling systems (EBUS; California, Humboldt, Canary and Benguela Currents), are located adjacent to semiarid continental regions, which are the major sources of mineral particles to the world's oceans [Schütz et al., 1990]. The semiarid region nearest to the southern CCS, consisting of the deserts of the southwest United States and northwestern Mexico, annually generates between 2 and 53 million tons of dust, equivalent to 0.1% to 5.2% of the global dust production [Tanaka and Chiba, 2006]. These dust particles eventually reach the surface waters of the adjacent Pacific Ocean and may potentially to impact biological production [Hu and Liu, 2003]. In particular during the fall/winter season, continental winds regionally known as Santa Ana Winds (SAW), transport large amounts of dust towards the central and southern areas of California (USA) and northern Baja California (Mexico), comparable to those transported by the continental Sirocco winds towards the western Mediterranean Sea [e.g., Guieu et al., 2010; Varga et al., 2014; Vincent et al., 2016]. The biogeochemical influence of these intense atmospheric inputs to the ocean during SAW events could be highly significant, as revealed by true-color satellite images showing large dust plumes extending from the mainland up to 1,000 km into the open Pacific Ocean [Hu and Liu, 2003].

Despite its apparent biogeochemical relevance, there have been very few short-term field studies of dust deposition [Hodge et al., 1978; Lu et al., 2003; Mackey et al., 2010; Buck et al., 2013]. Consequently, there is a lack of dust deposition climatologies and/or estimates of dust deposition during SAW events, and of the associated atmospheric Fe and Mn fluxes to coastal waters of the southern California-northern Baja California EBUS. To fill this gap of information, long-term studies (>1 year) are required to identify the seasonal pattern of this inherently highly variable input [Choi et al., 2001; Gelado-Caballero et al., 2012; Patey et al., 2015]. Hence, in this work we used a semi-continuous five-year time series of dust deposition to quantify the magnitude and seasonal variability of atmospheric inputs of dust, Fe and Mn to the coastal waters of the southern CCS. We estimated the contribution, relative to the total annual supply, of the atmospheric dust, Fe and Mn fluxes during the episodic SAW events. In addition, we used a simple mass-balance calculation to establish the importance of these atmospheric inputs of Fe and Mn to surface waters, relative to Fe and Mn fluxes introduced via coastal upwelling. Finally, under a possible scenario of increasing desertification in northwestern Mexico and southwestern United States, we discussed the highly significant interannual association between the dust (Fe and Mn) deposition measured in this work and the intensification of drought conditions during the cool seasons over the period 2010-2014.

2. Materials and Methods

2.1 Study area

Dust sampling was carried out at Todos Santos Bay (Figure 1), located in the northwestern margin of the Baja California Peninsula, within the major dust corridor from the Sonoran, Mojave and Great Basin deserts to the southern CCS [Muhs et al., 2007]. In an annual cycle, the meteorological and oceanographic characteristics in the southern CCS are governed primarily by the seasonal migration of the oceanic North Pacific High pressure (NPHP) system. During spring and summer, the NPHP system is located at its northernmost position [Halliwell and Allen, 1987], establishing a pressure gradient with the Continental Low Pressure (CLP) center located in northwestern Mexico-southwestern of the United States. This condition generates strong and persistent coastal winds, whose mean direction is from the northwest (Figure 1), which in turn are responsible for inducing an offshore advection of surface water [Bakun, 1973; Nelson, 1977; Huyer, 1983; García-Reyes et al, 2015]. This advected water is replaced by the upwelling of subsurface water, characterized by lower temperature and high concentrations of nutrients and trace metals that, eventually, boost primary production during this period of the year.

In contrast, during autumn-winter, the NPHP migrates southward and wind shifts to a more westerly direction (Figure 1; Halliwell and Allen 1987, Dorman et al., 1995, Dorman and Winant, 1995), decreasing the gradient between the two pressure regimes and, consequently, the magnitude of upwelling in this region [Nelson, 1977; Huyer, 1983]. In addition, the low pressure system located on the Gulf of Alaska is also displaced to the south, generating winter rains [Dorman et al., 1995; Pavía and Graef, 2002; García-Reyes and Largier, 2012]. Moreover, during the autumn-winter, the high pressure system on the Great Basin in the states of Nevada and Utah, USA, as well as a low pressure system in southern California, generates very strong winds known as Santa Ana Winds (hereafter SAW), that blow from the continent toward the coast. Although highly episodic, these winds are dry, intense (with gusts of up to 126 km h^{-1}) and can be clearly identified because they have a very high lithogenic content [Bowden et al., 1974; Hu and Liu, 2003; Castro et al., 2006]. SAW are also responsible for causing strong wildfires in California and Baja California during the fall and winter seasons [Westerling et al., 2004; Moritz et al., 2010]. Consequently, SAW likely represent an important input of continental particles toward the surface waters of the southern CCS during this season of the year.

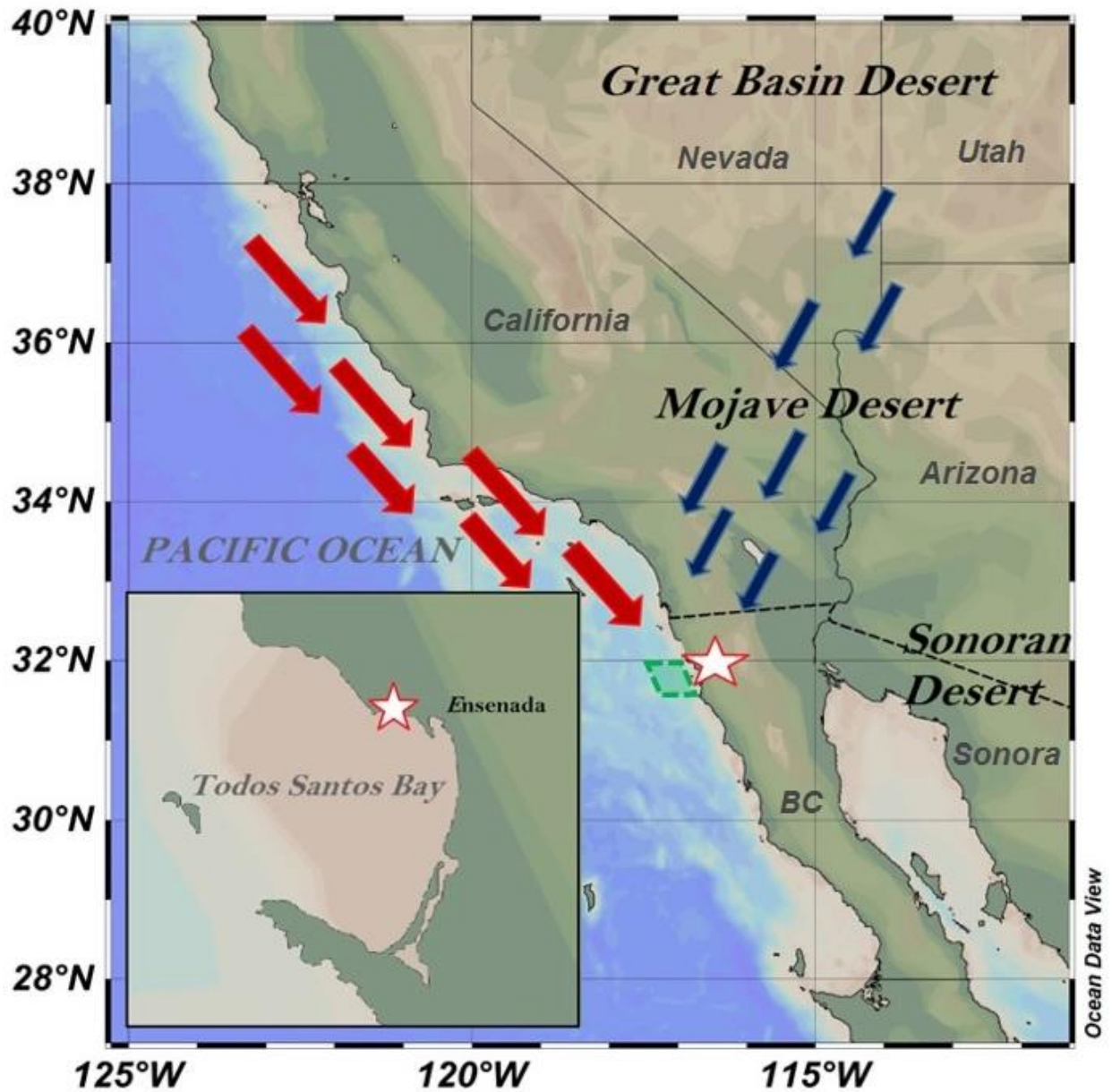


Figure 1. Study area and position of the sampling station in Todos Santos Bay (white star: 31° 51' 45.96" N, 116° 39' 58.32" W). Arrows indicate the dominant wind directions observed during the warm (May–October; red) and cool (November–April; blue) seasons in our study over the period 2010–2014. The green polygon represents the area for calculation of the relative contributions of dissolved Fe and Mn fluxes associated with upwelling and atmospheric dust deposition.

2.2 Reagents and cleaning of materials

All laboratory materials used for the collection and processing of dust samples were washed with phosphate-free soap (2%; Micro-90[®]), rinsed with deionized water (DIW > 18.2 M Ω cm⁻¹), kept for one week in a 10% Ultrex[®] HNO₃ solution, and then rinsed with abundant DIW. Polycarbonate membrane filters (0.45 μ m of pore size, 47 mm in diameter) were individually immersed and left for 72 h in a 10% Ultrex[®] HCl solution and, finally, rinsed extensively with DIW. After the cleaning process, all components of the dust collection devices were dried and assembled within a laminar flow hood under class-100 conditions, following strict ultra-clean protocols to minimize the risk of contamination. Once assembled, each collection device was placed within a clean plastic bag and then transported to the sampling site. All reagents used for the chemical analysis of Fe and Mn in dust samples were Ultrex[®] grade.

2.3 Dust sampling

The sampling station was located in Todos Santos Bay (Figure 1), near the city of Ensenada in northern Baja California, Mexico. In order to quantify the magnitude of dry atmospheric deposition, dust samples were collected at roughly monthly intervals (average of 28 \pm 6 days) over the period of April 2010 to December 2014, according to the methodology previously described by Delgadillo-Hinojosa et al. [2006] and Segovia-Zavala et al. [2009]. Briefly, two dust collectors were installed in an acrylic structure, which was mounted on the tip of a stake 15 m above sea level and 30 m away from the beachfront. Each dust collector consists of a pre-cleaned Nalgene[®] polysulfone filtration funnel (total height 21 cm), which can be separated into three components: an upper receiver funnel, an intermediate filter holder and the base container. The upper receiver funnel (total height 11 cm) has a cylindrical shape with 11 cm in diameter at the top, which results in a circular open collection area of 95 cm². Approximately 5.5 cm from the upper end, the funnel tapers until reaching the filter holder, where a pre-weighted and acid-cleaned polycarbonate membrane filter is accommodated (0.45 μ m pore size and 47 mm diameter). The functions of the base container are to tighten the membrane filter between the upper receiver funnel and the filter holder, avoiding its loss during strong wind events, as well as to hold the filtration funnel vertically in the acrylic structure. The orientation of the funnel opening is always facing upwards, allowing the capture of dust particles in the size range where gravitational settling is the controlling factor [Duce et al., 1991]. To preserve the chemical composition of the deposited particles, at the end of each sampling period the material on the inner walls of the collectors was gently swept down to the filter using a clean non-metallic brush, thus avoiding the use of water washes and active filtration. The atmospheric mineral dust flux (F_{dust}) was determined for each collector, using the mass of dust deposited on the filter, the area of the dust collector, and the total time of collection. It is important to mention that although winter precipitation was extremely low during the five years of sampling (compare average of 164 \pm 25 mm y⁻¹ over the period 2009/2010 to 2014/2015, versus a 53-year mean climatological value of 249 \pm 3 mm y⁻¹; Pavía and Graef, 2002), the collectors were always covered throughout the duration of rain events and, therefore, that time was not considered in the monthly F_{dust} calculation. In addition, meteorological data (pressure, relative humidity, wind speed and direction, and total rainfall) were recorded in a station located at ~500 m from our sampling site, with a temporal resolution of five minutes during the complete time series (CICESE's Observatory; http://observatorio.cicese.mx/cicese/Current_cicese.htm/).

Capítulo 1

2.4 Experiments under Santa Ana Wind conditions

A total of five additional short-time dust collection experiments were performed during the same number of SAW events to evaluate their relative contribution to the total atmospheric dust, Mn and Fe deposition fluxes to the coastal waters of the southern CCS. Hence, one additional collection system was installed in the sampling station, and these filters were specifically used to quantify the mass of dust particles deposited during each of these SAW events. The beginning of each experiment was determined according to the alerts of SAW conditions for the San Diego region, provided by the National Weather Service (NOAA; <http://www.wrh.noaa.gov/sgx/>), as well as when relative humidity conditions in our sampling site were well below 50% (CICESE's Observatory). Each SAW experiment ended when the conditions of relative humidity reached percentages similar to those observed before the beginning of the experiment.

2.5 Caveats for the dust sampling procedure

We chose a passive sampling device to evaluate the atmospheric deposition of dust and its associated metals since it is low-cost, easy to handle, does not require electricity and because atmospheric flux calculations are independent of the selection of a deposition velocity from the literature, which avoids an important source of uncertainty in deposition flux estimations [Schulz et al., 2012]. In addition, our dust collector has the advantage of being made of plastic, minimizing potential contamination of the dust samples with trace metals such as Al, Fe and Mn. Nonetheless, the main caveat of our sampling procedure is that, in contrast with other dust sampling devices [Hall et al., 1994; Sow et al., 2006; Goossens and Rajot, 2008; Goossens, 2010], potential wind effects on the collection efficiency of our funnel sampler have not been evaluated, nor its collection performance has been compared with other passive sampling devices. Thus, the dust deposition reported here are those directly measured by our sampling device, without being corrected by standard conditions of sedimentation [Goossens and Rajot, 2008]. A second caveat is that the protection provided by the walls of the dust collector (total height 9 cm) might not be enough to prevent loss of deposited material (especially the finest fraction) during heavy wind gusts [Niedermeier et al., 2014], a problem that has been minimized in other sampling devices using water [e.g., Yi et al., 1997; López-García et al., 2013] or marbles as dust traps [e.g., Reheis and Kihl, 1995; Goossens and Rajot, 2008]. Consequently, our measurements might represent the lower limit of true passive dust and metal deposition, especially during the intense and episodic SAW events.

2.6 Analysis of Fe, Mn and Al in dust particles

The polycarbonate filters with the collected dust material were digested using closed Teflon containers, following a chemical extraction treatment including HNO₃, HClO₄, and HF Ultrex[®] grade acids, with heating and evaporation [Carignan and Tessier, 1988; Landing and Lewis, 1991; Delgadillo-Hinojosa et al., 2006]. After digestion, metals were recovered using 5% HNO₃ and 1 M H₃BO₃ solution added to neutralize fluorides. As part of the quality control, blank filters were processed similarly as dust samples. Total concentrations of Fe, Mn and Al were determined by using flame atomic absorption spectrophotometry (Varian SpectraAA 220 Fast Sequential). The accuracy and precision of the methods were assessed by analyses of sediment samples of the certified reference material MESS-3 (National Research Council of Canada). The average percent of recovery ($n=10$) was 99.1 ± 1.7 (Fe), 92.2 ± 4.9 (Mn) and 97.0 ± 5.8 (Al), with precision in the range of 1.7-6.0%. The detection limits for Fe, Mn and Al,

Capítulo 1

calculated as three times the standard deviation of the procedural blank, were 1.3 nmol g^{-1} , 0.35 nmol g^{-1} and $0.13 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$, respectively.

2.7 Enrichment factors of Fe and Mn in dust particles

Enrichment factor (EF_{Me}) values of Fe and Mn in atmospheric particles were calculated as the ratio between the concentration of the metal (Me) normalized with Al in the samples of dust, or $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{dust}}$, and its average concentration normalized with Al in the Earth crust, or $(\text{Me}/\text{Al})_{\text{crust}}$ [Li and Schoonmaker, 2003]:

$$EF_{\text{Me}} = \frac{(\text{Me}/\text{Al})_{\text{dust}}}{(\text{Me}/\text{Al})_{\text{crust}}} \quad (1)$$

According to this equation, when $EF_{\text{Me}} > 1$ the element is enriched with respect to the earth's crust, when $EF_{\text{Me}} < 1$ the element is impoverished.

The percentage of non-lithogenic metal ($\% \text{Me}_{\text{NL}}$), defined as the relative contribution of Me with an origin different than that of the earth's crust, was calculated with the following equation [e.g., Uematsu et al., 2010]:

$$\% \text{Me}_{\text{NL}} = 100 \times (\text{Me}_{\text{dust}}) \times [1 - (\text{Me}_{\text{crust}} / \text{Al}_{\text{crust}}) \times (\text{Al}_{\text{dust}})] \quad (2)$$

where values of $\% \text{Me}_{\text{NL}} < 0$ were considered as having a 0% non-lithogenic contribution. The lithogenic contribution ($\% \text{Me}_{\text{Lithogenic}}$) was calculated as the difference between 100% and $\% \text{Me}_{\text{NL}}$ in the particulate material.

2.8 Seasonal analysis of atmospheric metal fluxes and meteorological conditions

Total atmospheric fluxes of Fe (F_{Fe}), Mn (F_{Mn}) and Al (F_{Al}) were determined by multiplying F_{dust} by the measured metal concentration in the dust samples. In order to study the seasonal variability of these fluxes of dust, Fe and Mn, we constructed an average year (hereafter termed as climatology) by calculating their monthly averages over the five years (2010-2014) that this study lasted. For the meteorological conditions, the climatology of each variable (pressure, relative humidity, wind speed and direction and total rainfall) was obtained considering the daily average values calculated from the data reported by CICESE's Observatory. The analysis of meteorological data allowed us to identify two distinct periods of the year: November–April (hereafter cool season) and May–October (hereafter warm season).

2.9 SAW and their relative contribution to the annual and seasonal budgets of dust, Fe and Mn

The relative contribution of SAW ($\% \text{SAW}_i$) to the annual and seasonal (cool season) budgets of dust, Fe and Mn were estimated as follows:

$$\% \text{SAW}_i = \frac{(\bar{F}_{i,\text{SAW}})(t_{\text{SAW}})}{(\bar{F}_{i,\text{TS}})(t)} \times 100, \quad (3)$$

where subscript i denotes the atmospheric flux being evaluated (dust, Fe, or Mn), whereas $\bar{F}_{i,\text{SAW}}$ and $\bar{F}_{i,\text{TS}}$ are the average atmospheric flux for the SAW experiments and for the five-year time

series, respectively. The time variable (t) can be either 182.2 or 365 days, depending on whether a seasonal (November-April: period of the year with the greatest frequency of SAW events) or annual approach is used. The number of days with SAW conditions (t_{SAW}) throughout the 2010-2014 period, was estimated using the relative humidity (RH) as a proxy, since the very low humidity conditions present during SAW events ($RH=22 \pm 16\%$) are in sharp contrast with the high humidity conditions ($RH > 67.4 \pm 8.6\%$) that prevail in our study region throughout the year, owing to the sea-continent breeze diurnal cycle. The exception was the SAW event of October 2013, when the RH averaged $58 \pm 27\%$. In the %SAW_i estimations as well as in other calculations in this work, we computed combined uncertainties by standard error propagation techniques [Taylor, 1997].

2.10 Estimation of atmospheric fluxes of soluble Fe and Mn

Although in the literature there are recent estimates of trace metals solubility from dust (eg., Chance et al., 2015; Mackey et al., 2015; Winton et al., 2015; Ravelo-Pérez et al., 2016; López-García et al., 2017), solubility percentages are usually as variable as reported values of atmospheric dust deposition in the ocean. The reasons for such variability include the origin, load and geochemical characteristics of dust [Baker et al., 2006; Sholkovitz et al., 2012; Jickells et al., 2016] as well as a lack of consensus among the methodologies used for its estimation [Shulz et al., 2012; Meskhidze et al., 2016; Raiswell et al., 2017]. Thus, to calculate the atmospheric supply of soluble metals from the total fluxes of Fe and Mn, we selected as the most representative for our study, Fe and Mn solubility percentages reported for soils from the nearest semiarid region and dust samples from the coastal portion of the CCS. Accordingly, the flux of soluble iron (F_{dFe}) was calculated considering a Fe solubility value of $3.8 \pm 1.7\%$, which is the average of solubility reported for dust samples collected at Santa Cruz, California (1.3 %; Aguilar-Islas et al., 2010) and the solubility for sieved top soils (<20 μm) from the Great Basin Desert in Nevada (6.2%; Mendez et al., 2010). In the case of Mn, the flux of soluble Mn (F_{dMn}) was calculated considering a Mn solubility value of $31.0 \pm 9.9\%$, representing the average of the measured solubility for soils (<20 μm) from the Great Basin Desert (17%; Mendez et al., 2010) and the median solubility reported for dust from the North Pacific (45%; Buck et al., 2013). These calculations represent a first approximation of the true atmospheric soluble Fe and Mn fluxes to the southern CCS. In the case of Fe, solubility values derived from particles generated by anthropogenic and natural combustion emissions could be significantly higher than those originated from lithogenic sources [Sholkovitz et al., 2012; Lin et al., 2015].

2.11 Sampling and analysis of Fe and Mn in rainwater

To estimate the metal wet deposition, five samples of rainwater were collected at the sampling location on September 20 and 21, 2016. The complete protocol included using ultraclean techniques to minimize the risk of contamination during the sample collection process [Delgadillo-Hinojosa et al., 2006; Segovia-Zavala et al., 2010]. Briefly, for each sample, two acid-cleaned polyethylene bottles (~24 cm^2 of collection area) were mounted on an acrylic structure and allowed to collect water during the rain event. The rainwater collected in these two bottles was combined to increase the total volume of the sample, then filtered through acid-cleaned polycarbonate membrane filters (0.45 μm , 47mm) and finally acidified to $\text{pH}<2$ by adding Ultrex[®] HCl to prevent adsorptive loss of metals to container walls during the storage of samples before trace metal analysis [Heimbürger et al., 2013]. Fe and Mn concentrations in

rainwater were quantified directly by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAAS) with an Agilent 280Z, equipped with Zeeman background correction.

2.12 Air mass back trajectories and satellite chlorophyll a

Air mass back trajectories (AMBT) were generated using the HYSPLIT model (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>; Stein et al., 2015; Rolph, 2017) aiming to relate the magnitude of F_{dust} and the metal composition of transported dust to their sources. Given the large number of back trajectories that can be obtained for our five-year time series, for comparative purposes, we only present the AMBT for the warm (August-September) and cool (January-February) periods. This distinction also considers the largest influence that the ocean (during the warm period) and continent (in the cool season) exert on the composition of the air masses. For each of these periods, daily AMBT were obtained, considering three days of travel per trajectory and a deposition height of 500 m over our sampling site. The same analysis was also carried out for all SAW experiments, obtaining a daily trajectory through the duration of each event.

Five-year climatologies of satellite chlorophyll-a (Chla_{sat}) for two transects (10 and 50 km offshore), located immediately off Todos Santos Bay, were calculated for the period 2010-2014 from MODIS/Aqua Standard Mapped Images with a resolution of 4 km (<https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/products/>), using the SeaDAS 7.3.2 processing utility (<https://seadas.gsfc.nasa.gov/>).

3. Results and discussion

3.1 Seasonality of dust deposition fluxes

The mean F_{dust} in the southern CCS during the five-year time series was $23.1 \pm 1.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, ranging from $1.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ recorded in November 2010, to $67.6 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ measured during February 2013. These results reveal that F_{dust} values were highly variable; however, the most intense peak events tended to occur between late autumn and early spring, whereas the lowest depositions were observed mostly in summer (Figure 2a). Consistent with this observation, the annual climatology of F_{dust} showed a clear and statistically significant seasonal variability (Figure 3a and Table 1), with high ($29.3 \pm 2.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and low ($18.4 \pm 1.0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) dust deposition fluxes recorded during the cool and warm seasons, respectively. Although there have been previous reports of dust deposition in the CCS region [e.g., Hodge et al., 1978; Lu et al., 2003; Sabin and Schiff, 2008; Mackey et al., 2010], all of them covered short time spans (< 1 year) which, combined with the fact that dust inputs are sporadic and heterogeneous in nature [Choi et al., 2001; Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2005; Gelado-Caballero et al., 2012; Patey et al., 2015], has hindered the establishment of a clearly defined seasonal trend of F_{dust} in our study area. Thus, our approach of collecting dust samples during five years allowed us to construct a unique time series and identify a clear seasonal pattern in F_{dust} arriving to the southern CCS.

The seasonal variation of F_{dust} observed in our study was strongly associated with the seasonal variations exhibited in local meteorological variables [Halliwell and Allen, 1987, Dorman et al., 1995, Dorman and Winant, 1995]. During the warm season, lowest F_{dust} values were recorded under the influence of a low-pressure system associated with strong moisture-laden winds of oceanic origin (W-N direction; Figure 3). Indeed, most of the modeled AMBT indicate that the low dust load that was transported during the warm season had an important

oceanic influence before arriving to our station in Baja California (Figure 4b). In contrast, during the cool season the high dust deposition fluxes over the southern CCS occurred under the influence of a high-pressure system, along with low humidity-high speed winds that blew more frequently from the continent (N-E direction; Figure 3). Consistent with these observations, AMBT paths for the cool season provide good evidence that the high F_{dust} values recorded in our study area were regularly influenced by the continental region of the southwestern United States and northwestern Mexico (Figure 4a). Although it has been recognized that AMBT calculations alone do not provide information on where the transported dust was incorporated along the path of the tracked air masses [Stuut et al., 2005], Figure 4a shows that the occurrence of the AMBT during the cool season coincides with the season of maximum erosion of the surrounding deserts [Bach et al., 1996]. Additionally, the cool season is the period of the year when the episodic dust outbreaks (SAWs) occur more frequently (Figure 3f), being the most evident and visible transport mechanism of continental dust towards the southern CCS (e.g., Muhs et al., 2007; discussed below). Thus, the combination of high dust production and its cross-shore atmospheric transport, as well as the SAW events that take place during the cool season explains the consistently high dust inputs to the southern CCS recorded in this study (Figure 3a).

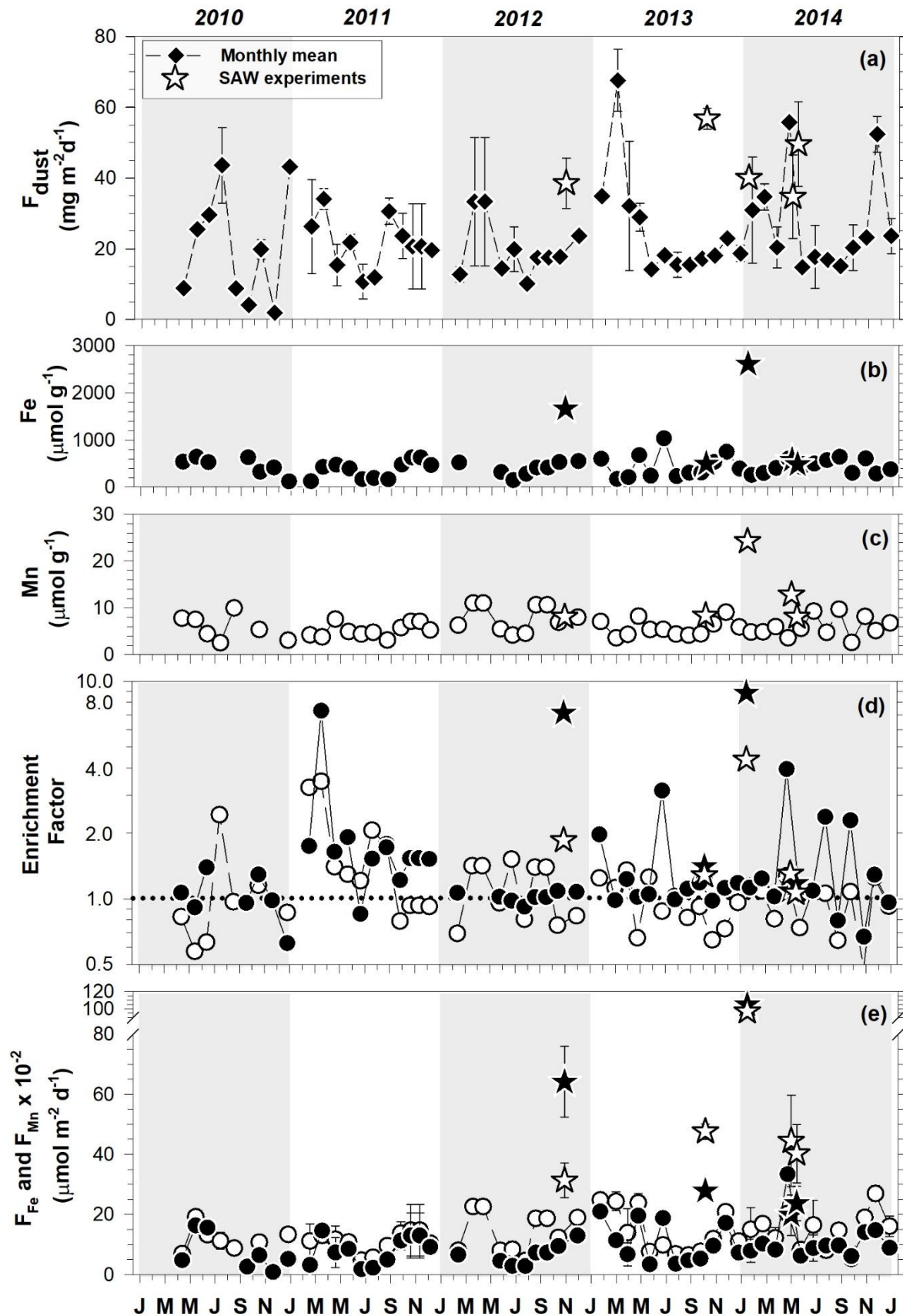


Figure 2. Time series of (a) monthly atmospheric dust deposition (F_{dust}), (b) Fe and (c) Mn dust concentration, (d) Fe (●) and Mn (○) enrichment factor (EF) values, and (e) atmospheric Fe (●) and Mn (○) fluxes over the period of 2010 – 2014. In all panels, the stars are the results of experiments carried out during the Santa Ana Wind conditions. Error bars represent standard deviations of the monthly means. The horizontal dotted line in (d) represents the value of EF=1; values higher and lower than 1 represent enrichment and impoverishment, respectively, with respect to the average background values reported for the Earth's crust [Li and Schoonmaker, 2003].

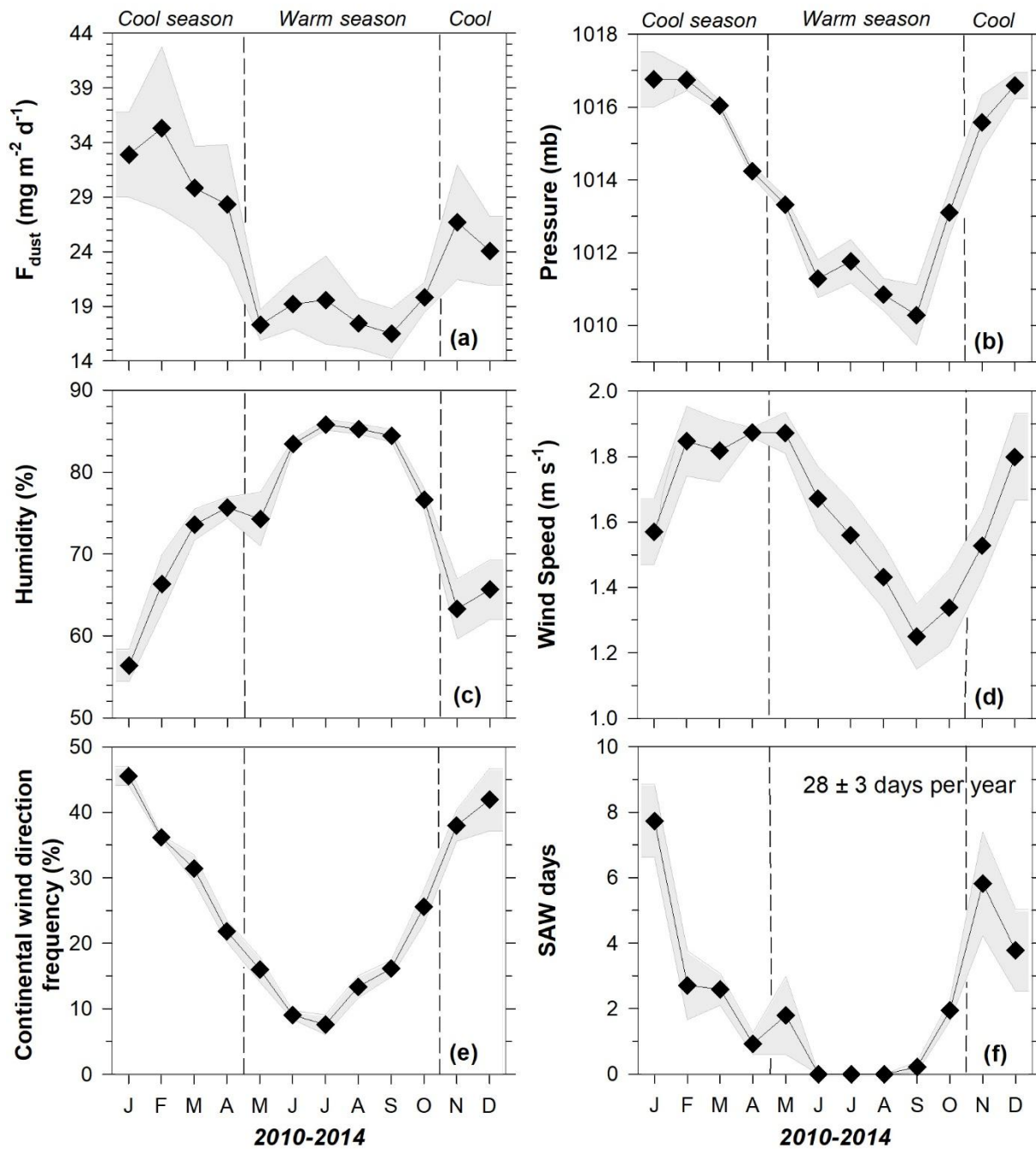


Figure 3. Five-year climatology of (a) atmospheric dust deposition (F_{dust}), (b-e) associated atmospheric variables, and (f) number of days that were influenced by Santa Ana Wind conditions over the period of 2010-2014. The grey areas represent the standard errors calculated from all samples falling within a given month during the five years of collection time. In panel (e), continental winds were considered those coming from the north-east quadrant ($\leftarrow \swarrow \downarrow$). Vertical dashed lines divide the cool (November-April) and warm (May-October) seasons.

Capítulo 1

Table 1. Five-year average (\pm standard error) of local meteorological data, atmospheric dust inputs (F_{dust}), concentrations and atmospheric fluxes of Fe (F_{Fe}) and Mn (F_{Mn}) during the cool (November-April) and warm (May-October) seasons in the southern CCS. Wind direction frequency refers to wind provenance, which could be either oceanic (W to WNN: $\rightarrow\searrow$) or continental (E to N: $\leftarrow\swarrow\downarrow$). If the assumptions for the t-test were not met, a Mann-Whitney Rank Sum test was used instead. ns denotes that no significant differences ($p>0.05$) existed between the two seasons. Meteorological data was obtained from the Observatory of Environmental Variability at Ensenada, Baja California, México (CICESE's Observatory; http://observatorio.cicese.mx/cicese/Current_cicese.htm/).

	Cool season	Warm season	Statistical differences
<i>Meteorological data</i>			
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	15.00 ± 0.27	18.61 ± 0.34	$p<0.001$
Humidity (%)	67.0 ± 1.7	81.7 ± 1.0	$p<0.001$
Atmospheric pressure (mb)	1015.94 ± 0.27	1011.77 ± 0.31	$p<0.001$
Wind speed (m s^{-1})	1.738 ± 0.048	1.521 ± 0.055	$p=0.003$
Continental wind direction frequency (%)	35.3 ± 1.9	14.6 ± 1.3	$p<0.001$
Oceanic wind direction frequency (%)	42.0 ± 3.0	60.2 ± 2.6	$p<0.001$
<i>Dust composition and atmospheric fluxes</i>			
F_{dust} ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	29.3 ± 2.3	18.4 ± 1.0	$p<0.001$
Fe ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	420 ± 37	425 ± 37	ns
Mn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	6.30 ± 0.46	5.98 ± 0.42	ns
Al ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$(12.9 \pm 1.3) \times 10^2$	$(14.1 \pm 1.4) \times 10^2$	ns
F_{Fe} ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	11.6 ± 1.1	7.76 ± 0.63	$p=0.004$
F_{Mn} ($\text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	163 ± 10	107.2 ± 6.2	$p<0.001$
F_{Al} ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	33.5 ± 2.7	24.0 ± 2.2	$p=0.002$

In terms of its magnitude, the average F_{dust} for the southern CCS was approximately 2 to 18 times higher than the modeled average deposition fluxes for the region (1.3-14 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Jickells et al., 2005), but similar to field estimates for the coastal zone of the central CCS (24-34 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Mackey et al., 2010). The biogeochemical impact of this dust flux in surface waters of the southern CCS could be significant, since the average dust deposition is comparable with those recorded in other major EBUS and coastal systems influenced by arid and semi-arid regions of the world (Table 2). For instance, it has been reported that F_{dust} ranges between 20 and 49 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in the EBUS of Northwest Africa [Gelado-Caballero et al., 2012], and from 27 to 31 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in the Mediterranean Sea [Guerzoni et al., 1997; Ternon et al., 2010]; marine systems where dust inputs play an important role in influencing the chemical composition of their waters and can also enhance their productivity [Bonnet and Guieu, 2006; Guieu et al., 2010; Ohde and Siegel, 2010]. Interestingly, our average F_{dust} (23.1 ± 1.3 , Table 2) is very similar to that reported for a three-year time series from the Canary Islands ($25.0 \pm 0.3 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$; López-García et al., 2013), a region that receives the highest dust fluxes in the world due to its proximity to the Sahara and Sahel deserts [Tanaka and Chiba, 2006].

Table 2. Averages (\pm one standard error) and ranges (*in italics*) of atmospheric dust (F_{dust}), Fe (F_{Fe}) and Mn (F_{Mn}) fluxes to the southern CCS, compared with those reported for other major eastern boundary upwelling systems (EBUS), coastal upwelling regions and coastal systems adjacent to arid or semi-arid regions.

Region	F_{dust} ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	F_{Fe} ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	F_{Mn} ($\text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
Major EBUS and upwelling coastal regions			
This study	23.1 ± 1.3 <i>1.9 – 67.6</i>	9.26 ± 0.62 <i>0.79 – 33.4</i>	131.2 ± 6.1 <i>46 – 269</i>
sCCS (modeled data)	<i>1.3 – 14^a</i>	<i>0.16 – 1.64^b</i>	---
Central CCS	<i>24 – 34^c</i>	---	---
Peru-Chile	<i>5 – 27^a</i>	<i><0.27^b</i>	---
NW Africa	$25.0 \pm 0.3d$ <i>*20 – 49^e</i> <i>**285 – 1150^f</i>	$18.2e$ ---	$354e$ ---
SW Africa	<i>14 – 27^a</i>	<i>8.2 – 27.4^b</i>	---
Somalia	<i>27 – 55^a</i>	<i>0.82 – 2.74^b</i>	---
NW Australia	<i>3 – 14^a</i>	<i>0.67 – 1.64^b</i>	---
Marginal seas influenced by their adjacent arid regions			
Gulf of California	<i>12 – 143^g</i>	$23.6 \pm 8.2h$	$290 \pm 63g$
Mediterranean Sea	<i>27ⁱ – 31^j</i>	<i>5.8 – 7.7^k</i>	<i>314 – 324.4^k</i>
Gulf of Aqaba	<i>3.7 – 60.1^l</i>	$10.6m$	$264m$
Yellow Sea	<i>10.4ⁿ</i>	<i>8.2 – 16.4^b</i>	---

^aJickells et al., [2005]; ^bAumont et al., [2008]; ^cMackey et al., [2010]; ^dLópez-García et al., [2013]; ^eGelado-Caballero et al., [2012]; ^fSkonieczny et al., [2013]; ^gDelgadillo-Hinojosa et al., [2006]; ^hSegovia-Zavala et al., [2009]; ⁱGuerzoni et al., [1997]; ^jTernon et al., [2010]; ^kRidame et al., [1999]; ^lAl-Taani et al., [2015]; ^mChen et al., [2008]; ⁿUematsu et al., [2003]. *Background fluxes (without **Sahara outbreaks).

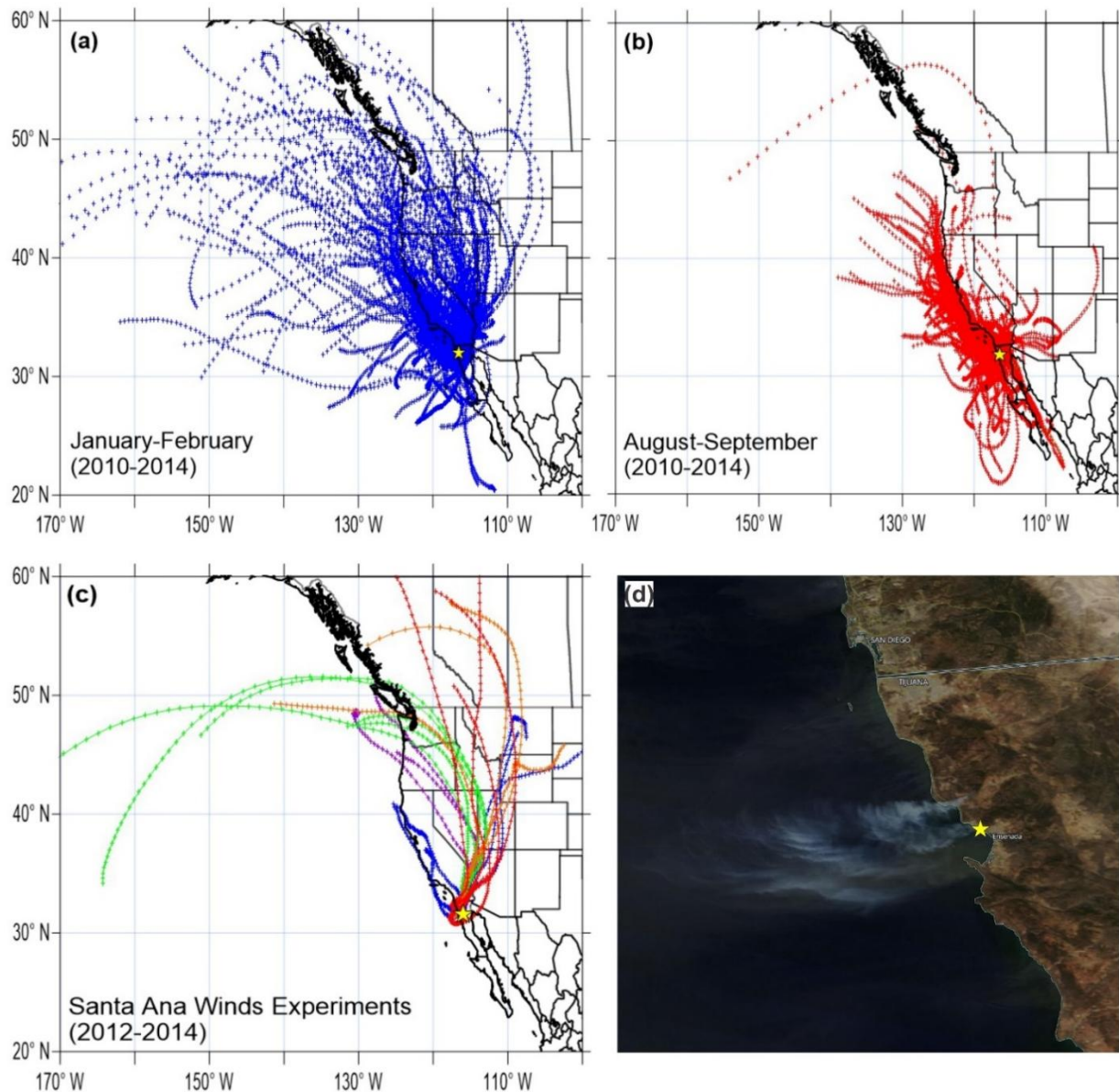


Figure 4. Three-days air mass back trajectories (AMBT) calculated with the HYSPLIT Model for the months most representative of (a) the cool (January-February) and (b) warm (August-September) seasons over the period 2010-2014. Panel (c) shows the AMBTs during the five SAW experiments that were carried out during the period 2012-2014; each color represents the horizontal path of the particles from the beginning to the end of the experiment: October 26- 29, 2012 (red); October 2-7, 2013 (blue); January 13-17, 2014 (green); April 29-May 2, 2014 (purple); May 12-16, 2014 (orange). The final deposition point for all AMBT paths was located on our dust sampling station (yellow star). Panel (d) shows a true color image of the study area during the SAW experiment of May 13, 2014 (Terra/MODIS; <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>).

3.2 Dust inputs to the southern CCS under SAW conditions

The overall average F_{dust} ($43.9 \pm 3.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, Table 3) during the SAW events was significantly greater ($p < 0.001$) than the annual mean particle deposition ($23.1 \pm 1.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) in the five-year time series (Table 2), suggesting that, on a daily basis, these short-term events were able to supply at least 2 times the quantity of dust that is introduced in a regular day in our study area. Moreover, dust inputs in all experiments carried out under SAW conditions (star symbols in Figure 2a) were consistently high and even the lowest deposition recorded during the experiment of April 2014 ($34.7 \pm 8.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) was higher than the annual mean F_{dust} . Hence, our dataset indicates that these episodic events play an important role, essentially by introducing an excess of particulate material to the southern CCS.

The synoptic-scale atmospheric circulation under SAW conditions is characterized by strong, extremely dry down-slope winds, moving from inland to the coast [Finley and Raphael, 2007; Guzman-Morales et al., 2016] and whose main effect is observed as huge plumes of dust reaching the southern CCS [Hu and Liu, 2003]. Such circulation is due to the establishment of a pressure gradient between an anticyclonic cell over the Great Basin Desert and a surface cyclonic cell off the southern California coast [Sommers, 1978, Raphael, 2003]. Over the 2012-2014 period, SAW events generally presented very strong winds (with gusts of up to 25.9 m s^{-1}), with low humidity ($30.38 \pm 0.32\%$), and a dominant ENE component blowing from the continent to the ocean (Table 3). These wind conditions were intense enough to generate important emissions of mineral dust from the surrounding deserts in the southwest of the United States and northwest of Mexico. Consistent with this interpretation, the AMBT paths showed that air masses during all SAW experiments passed through the arid regions of the Great Basin, Mojave and Sonoran Deserts, before arriving to our station in Baja California (Figure 4c). Furthermore, it has been reported that wind speeds between 6.7 and 9 m s^{-1} are often precursors of dust emissions in the Mojave Desert [Reynolds et al., 2007].

Our data indicate that there was a close similarity between the AMBT during the SAW events and the general trend showed by the air mass trajectories coming from the continent during the cool season (Figures 4a, c). However, as SAW events only last for a few days, a question that may arise is what the quantitative contribution of atmospheric deposition is during SAW events, compared to the annual input of dust to the southern CCS. We answered this question by estimating the number of days (t_{SAW}) with SAW conditions per year during the 2010-2014 period; then, based on Eq. (3), we estimated the annual contribution of dust input of all SAW events ($\% \text{SAW}_{\text{dust}}$), which was then compared with the annual and seasonal dust budgets. Our analysis indicates that the average t_{SAW} for our five-year time series was 28 ± 3 days (Figure 3f), which compares favorably with the range of 30 to 64 SAW days per year recently reported for the Southern California region [Jones et al., 2010; Guzman-Morales et al., 2016]. Over the period of 2010-2014, 86% of SAW days occurred during the cool season and the input of dust associated with SAW events was $(10.6 \pm 1.4) \times 10^2 \text{ mg m}^{-2}$. Hence, these short-term events accounted for at least $20 \pm 3\%$ of the total dust deposited during the cool periods. Furthermore, even though the t_{SAW} value (28 ± 3 days) represents only $\sim 8\%$ of the 365 days of the year, the annual input of dust associated with SAW events [$(12.3 \pm 1.6) \times 10^2 \text{ mg m}^{-2}$] is equivalent to $15 \pm 4\%$ of the annual dust input to the southern CCS. Comparatively, our values of $\% \text{SAW}_{\text{dust}}$ to the southern CCS fall within the range of the annual Saharan dust inputs toward the Mediterranean Sea (10 – 90%; Guerzoni et al., 1997; Termon et al., 2010; Vincent et al., 2016). These intense dust inputs (e.g., 24 to $457 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Vincent et al., 2016)

Capítulo 1

Table 3. Meteorological conditions and atmospheric dust (F_{dust}), Fe (F_{Fe}) and Mn (F_{Mn}) fluxes during the experiments carried out under Santa Ana Wind (SAW) conditions. Meteorological data were obtained from CICESE's Observatory. Data are expressed as mean values \pm one standard error.

	SAW-I	SAW-II	SAW-III	SAW-IV	SAW-V	Average
<i>Meteorological data</i>						
Date	26-Oct-12	02-Oct-13	13-Jan-14	29-Apr-14	12-May-14	---
Duration (days)	3.14	4.92	4.34	4.40	4.35	4.23 \pm 0.26
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	21.73 \pm 0.11	20.60 \pm 0.09	22.17 \pm 0.08	27.17 \pm 0.14	27.20 \pm 0.12	23.652 \pm 0.061
Humidity (%)	32.42 \pm 0.62	57.59 \pm 0.72	19.65 \pm 0.33	14.08 \pm 0.37	21.63 \pm 0.46	30.38 \pm 0.32
Atmospheric Pressure (mb)	1011.5 \pm 0.1	1010.77 \pm 0.04	1015.72 \pm 0.07	1012.83 \pm 0.03	1013.45 \pm 0.02	1012.88 \pm 0.03
Wind velocity (m s^{-1})	1.91 \pm 0.075	1.916 \pm 0.063	2.932 \pm 0.077	3.539 \pm 0.094	3.559 \pm 0.085	2.762 \pm 0.036
Dominant direction	↓↙	↘	←	↙	←↙	---
Wind gusts velocity (m s^{-1}) and direction	15.6 ↙	18.8 ←	16.1 ←↙	18.8 ←↙	25.9 ←↙	19.0 \pm 1.6 ---
Wildfires present?	yes	yes	yes	yes	yes	---
<i>Atmospheric fluxes</i>						
F_{dust} ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	38.5 \pm 5.0	56.8 \pm 2.1	40.1 \pm 1.2	34.7 \pm 8.4	49.6 \pm 8.5	43.9 \pm 3.2
F_{Fe} ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	64.1 \pm 8.4	27.8 \pm 1.0	104.6 \pm 3.2	19.8 \pm 4.8	23.6 \pm 4.0	48 \pm 10
F_{Mn} ($\text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	313 \pm 41	476 \pm 18	971 \pm 29	(4.5 \pm 1.1) $\times 10^2$	403 \pm 69	521 \pm 76

are generally attributed to the hot, dry dust-laden Sirocco winds (also known as African episodes or dust outbreaks) that blow toward the north and out of the Sahara Desert, occurring mostly in the form of intense pulses during the spring and summer seasons [Varga et al., 2014]. However, the %SAW_{dust} values are lower than those of the westward transport of the Saharan Air Layer (SAL), one of the major modes of deposition over the northwestern African margin, in which single and episodic events could bring up to 12% (285-1150 mg m⁻² d⁻¹; Skonieczny et al., 2013, Table 2) of the total annual dust flux.

It should be noted that our F_{dust} measurements and SAW experiments were conducted in a period characterized by the scarcity of precipitation (reaching only 73 mm y⁻¹ during the cool season of 2013/2014 against a 53-year mean climatological value of 249 ± 3 mm y⁻¹; Pavía and Graef, 2002) in northwest Mexico (CICESE Observatory). This condition, combined with the presence of hot and dry winds during SAW events, promoted the occurrence of vigorous and intense wildfires during each of the SAW experiments. A true color MODIS image for the May 2014 SAW experiment (Figure 4d) shows a plume transporting dust and ash particles projecting up to ~150 km offshore of Baja California. This observation is especially relevant since the increases in biological activity (Chl_a_{sat}) that have been reported in the CCS during SAW conditions [Hu and Liu, 2003; Trasviña et al., 2003; Castro et al., 2006] are probably caused by atmospheric input of mineral dust/ash and associated micronutrients (e.g., Fe) that fertilize the surface of the ocean during these episodic events.

3.3 Chemical characterization of dust in the southern CCS

Metal concentrations in dust samples from the southern CCS ranged from 119 to 1035 μmol g⁻¹ for Fe and from 2.57 to 11.01 μmol g⁻¹ for Mn (Figures 2b, c). These ranges of variation were independent of the magnitude of F_{dust}, since the levels of Fe and Mn in the deposited dust particles presented no significant differences ($p=0.937$ and $p=0.562$, respectively) between the cool and warm seasons (Table 1). Comparatively, the mean concentrations of Fe and Mn in dust from the southern CCS (423 ± 27 and 6.12 ± 0.31 μmol g⁻¹, respectively) were similar to those reported for the central region of the Gulf of California (372 ± 59 and 5.4 ± 0.33 μmol g⁻¹ for Fe and Mn, respectively), a marginal sea that receives a significant input of dust from the surrounding arid region of northwest Mexico and southwest of the United States [Delgadillo-Hinojosa et al. 2006; Segovia-Zavala et al., 2009]. These findings suggest that the lithogenic materials arriving to the southern CCS and the Gulf of California probably have a common origin. Therefore, we compared the concentrations of Fe and Mn in our dust samples with those reported for nearby soils and a number of remote source regions. In this analysis, the Me/Al ratio was used to eliminate those sources of variability related to the presence of dust samples with different mineralogical compositions of quartz and carbonates [Guieu et al., 2002]. In general, most of the dust samples from the southern CCS had Me/Al molar ratios similar to those of the Earth's crust (dashed line in Figures 5a, b) and appear to be associated with sieved soils from US deserts (Figure 5; Reheis et al., 2009; Mendez et al., 2010; Zimbelman and Williams, 2002). For instance, dust samples with low Fe and Al concentrations were similar to those of soils from the southernmost region of the Mojave Desert, which is composed mainly of sand dunes of Arizona and deposits of sand from the Colorado River basin [Zimbelman and Williams, 2002]; while dust samples with high Fe and Al concentrations were associated with soils from the northern Mojave and Nevada deserts [Reheis et al., 2009; Mendez et al., 2010], as well as with soils collected in the deserts of northeastern Asia [Honda et al., 2004]. These results are consistent with previous

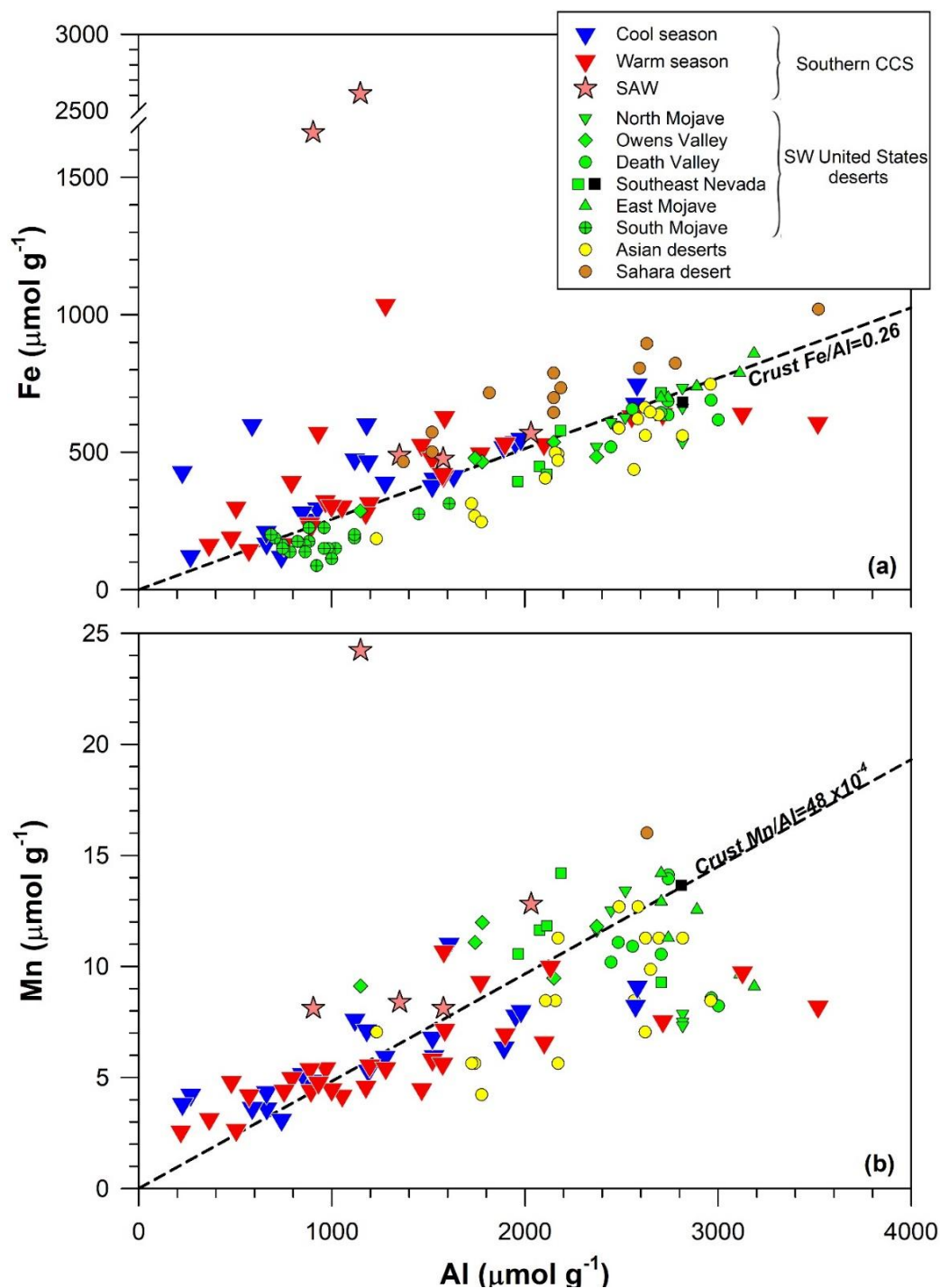


Figure 5. Relationship between (a) Fe and Al, and (b) Mn and Al concentrations in dust collected during the warm and cool seasons over the period 2010-2014 in our study area (southern CCS), as compared with dust from the desert regions of Southwest North America [North and East Mojave, Owens and Death Valleys and Southeast Nevada [Reheis et al., 2009]; South Mojave (Zimbelman and William, 2002); Southeast Nevada (Mendez et al., 2010; black squares)], Asian deserts [Honda et al., 2004] and the Sahara Desert (Fe: Guieu et al., 2002; Mn: Mendez et al., 2010). Stars represent dust collected in this study under Santa Ana conditions (SAW).

studies [Muhs et al., 2007; VanCuren and Cahill, 2002] that have pointed out that the southern United States and northwestern Mexico are the main arid regions contributing with significant inputs of dust toward the southern CCS. In addition, since the climatology of F_{dust} (Figure 3a) and the transport paths (Figures 4a, b) showed a clear seasonal variation, we expected that before being deposited in the southern CCS, the dust particles possibly received an atmospheric processing mostly oceanic during the warm period and mostly terrigenous during the cool period, when the influence from the continent was comparatively more frequent and intense. However, there were no significant differences in the Me/Al ratios for the cool and warm seasons, suggesting that atmospheric dust particles have not traveled long distances from the source region in the surrounding deserts and, as a consequence of their travel and air mass transportation, the dust particles were already well mixed [Schütz and Seibert, 1987] before being deposited at our station in the southern CCS.

Iron and Mn enrichment factors in dust samples were close to unity ($EF_{\text{Fe}}=1.5 \pm 1.1$ and $EF_{\text{Mn}}=1.15 \pm 0.58$; Figure 2d), indicating that there was a predominance of mineral inputs from the continent ($\%Fe_{\text{Lithogenic}}=73.2 \pm 23.3\%$ and $\%Mn_{\text{Lithogenic}}=73 \pm 19\%$) over the non lithogenic inputs for both metals. Interestingly, Fe and Mn concentrations in our dust samples (423 ± 27 and $6.12 \pm 0.31 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectively) were slightly lower than those of dust of Asian origin (491 ± 39 and $8.79 \pm 0.65 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectively), but significantly lower ($p<0.001$) than North African dust (705 ± 46 and $16.01 \pm 0.80 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectively). Thus, assuming the same factor of dissolution for all types of dust, one gram of dust from the Sahara desert deposited in the Mediterranean Sea would contribute with 1.7 ± 0.1 times more Fe and 2.6 ± 0.1 times more Mn, than one gram of dust from the arid region of southwestern United States deposited in the southern CCS. This simple calculation implies that the dissolution of African dust in seawater would have a greater biogeochemical impact in terms of Fe and Mn contributions than dust from the southern CCS. However, during the SAW experiment of January 2014, the concentrations of Fe ($2610 \mu\text{mol g}^{-1}$) and Mn ($24.3 \mu\text{mol g}^{-1}$) were significantly higher ($p<0.05$) than the mean Fe and Mn concentrations in our five-year time series (Figures 2b, c). These high concentrations produced high enrichment factors of $EF_{\text{Fe}}=8.8$ and $EF_{\text{Mn}}=4.4$, representing non-lithogenic contributions of the order of 89% and 77% for Fe and Mn, respectively. The passage of air parcels (Figure 4c) over extended urbanized areas in California (e.g., Los Angeles, San Francisco, San Diego) and Baja California (Tijuana, Mexicali), could explain this Fe-enriched dust, as it has been reported that some of these cities can contribute with significant quantities of metals of anthropogenic origin to the atmosphere (e.g., Lu et al., 2003; Sabin and Schiff, 2008). Based on a review of Fe and Al concentrations in different types of atmospheric particles in Asia [Lin et al., 2015], it can be suggested that levels of Fe like those found during the two SAW events that showed the highest concentrations of Fe ($1663 \mu\text{mol g}^{-1}$ in October 2012 and $2611 \mu\text{mol g}^{-1}$ in January 2014; Figure 5a) could be associated with Fe-rich ash produced by the metallurgical industry. These emissions could be transported long distances to the open sea during SAW conditions.

3.4 Atmospheric inputs of Fe and Mn: seasonality and SAW events

The time series of monthly atmospheric F_{Fe} and F_{Mn} are shown in Figure 2e. Both F_{Fe} and F_{Mn} broadly tracked the behavior of dust deposition, as indicated by their significant correlations with F_{dust} ($r=0.56$ $p<0.001$ and $r=0.66$ $p<0.001$, respectively). The annual climatology of F_{Fe} and F_{Mn} also showed a clear seasonal pattern (Figures 6a, b), characterized by the occurrence of high

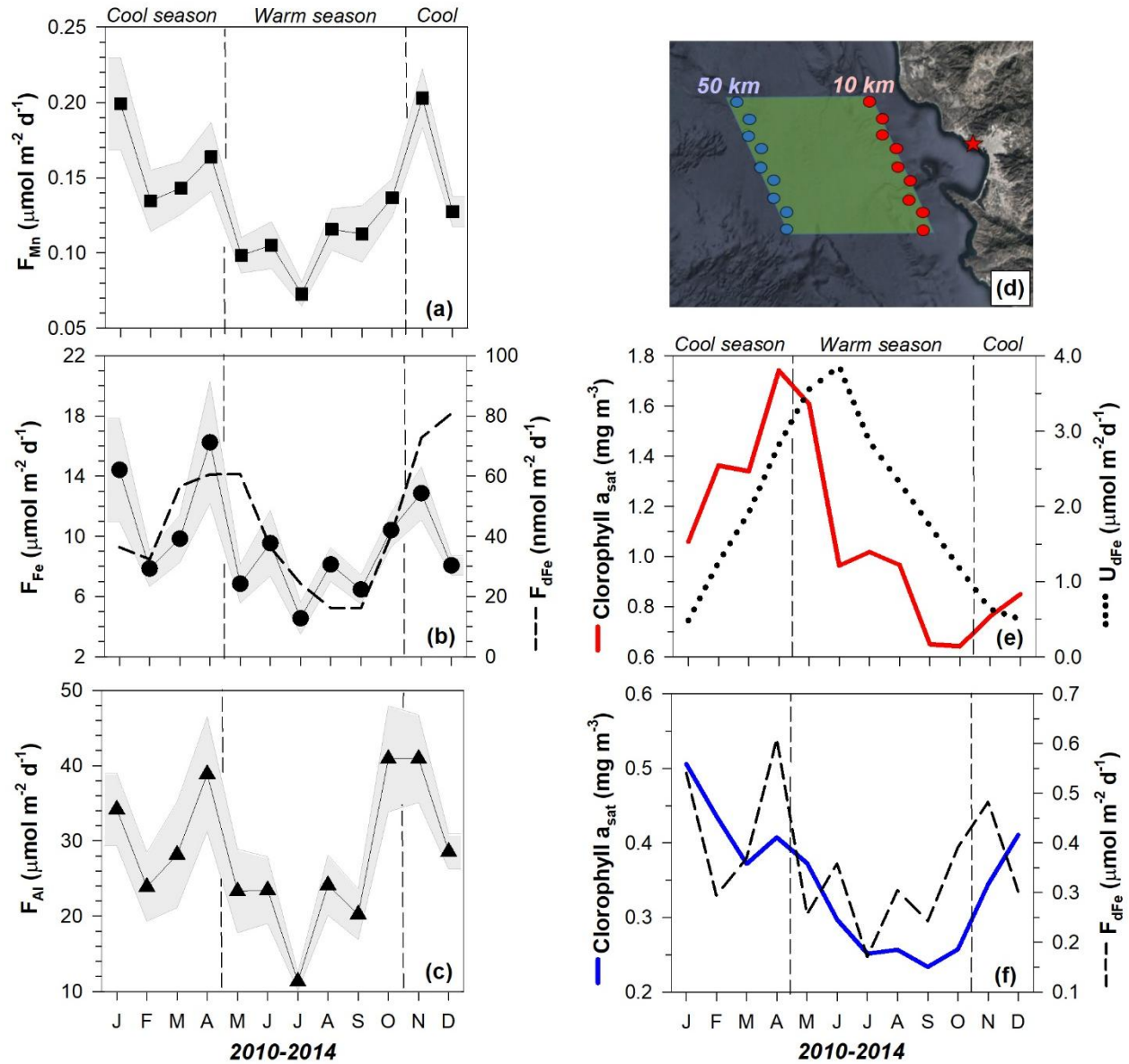


Figure 6. Five-year climatology of atmospheric (a) manganese (F_{Mn}), (b) iron (F_{Fe}), and (c) aluminum (F_{Al}) fluxes to coastal waters in the southern CCS over the period 2010-2014. The shaded areas represent the standard errors. For comparison, the dashed line in panel (b) represents the seasonal variation of modelled atmospheric soluble Fe flux (F_{dFe}) for the California Current System [Messié and Chavez, 2015]. Five-year climatology of MODIS/Aqua chlorophyll “a” concentration for two transects (panel d) located at 10 km (red line in panel e) and 50 km (blue line in panel f) offshore from the coast over the period 2010-2014. The dotted line in (e) represents the seasonal variation of dissolved Fe input by upwelling (U_{dFe}), whereas the dashed line in (f) is the atmospheric soluble Fe flux (F_{dFe}) (for details see Figure 7).

deposition fluxes of Fe ($11.6 \pm 1.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, Table 1) and Mn ($163 \pm 10 \text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) during the cool season compared with those recorded during the warm season ($7.76 \pm 0.63 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ and $107.2 \pm 6.2 \text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for Fe and Mn, respectively). As discussed previously, these seasonal differences are mainly related to atmospheric dust transport routes that characterize each period, with greater continental influence during the cool period whereas the oceanic influence is noticeably important during the warm season. The average atmospheric deposition of Al, an excellent tracer of continental inputs to the ocean [Han et al., 2008], was significantly higher ($p < 0.001$) during the cool period than during the warm period (33.5 ± 2.7 vs. $24.0 \pm 2.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectively; Table 1 and Figure 6c), giving further support to our contention that the highest contribution of lithogenic material from continental sources occurs during the cool period.

Some studies have suggested that atmospheric deposition of Fe in the CCS region varies on a seasonal scale. For example, in the central region of the CCS, Mackey et al. [2010] used seven years of satellite data as well as data gathered in a field study (<1 year), to report that atmospheric deposition of soluble Fe was higher during the cool season; even though there were not significant differences in the input of dust between the cool and warm seasons. Consistent with our findings, Messié and Chavez [2015] modeled the climatology of soluble atmospheric Fe fluxes into the CCS (dashed line in Figure 6b) and they found that the input of soluble Fe varies seasonally, with fluxes during the cool period being 75% higher ($p = 0.044$, $n = 6$) than those from the warm season. While there is no published information of F_{Mn} in the CCS region, its climatology closely follows that of the F_{Fe} ($r = 0.86$, $p < 0.001$, $n = 12$) in our study area, indicating that the seasonality of the atmospheric input of Mn is most probably controlled by the same processes involved in the seasonal control of the F_{Fe} . Thus, our results and the seasonal behavior of the atmospheric deposition of Fe reported for the central CCS [Mackey et al., 2010; Messié and Chavez, 2015] suggest that the high atmospheric deposition fluxes of Fe and Mn occurring during the cool season take place synchronously along the coastal region of central and southern CCS, increasing consequently, their potential biogeochemical impact over these waters.

On a shorter time scale, F_{Fe} ($48 \pm 10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Table 3) and F_{Mn} ($521 \pm 76 \text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) recorded under SAW conditions were 5.2 and 4.0 times, respectively, higher than the average deposition flux for the complete time series of each metal ($F_{\text{Fe}} = 9.26 \pm 0.62 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; $F_{\text{Mn}} = 131.2 \pm 6.1 \text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; Table 2). Although there were some dust samples collected during the SAW experiments with very high levels of Fe (October-2012 and January-2014) and Mn (January-2014), which were >3 standard deviations from the time series mean; our calculations indicated that, even without these outliers, the SAW fluxes of Fe and Mn ($23.7 \pm 2.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ and $409 \pm 32 \text{nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectively) were significantly higher (~3-fold; $p < 0.001$) than the average inputs for the complete time series. Considering an average of 28 ± 3 days of SAW per year and using Eq. (3), we estimated that the yearly inputs of Fe ($664 \pm 91 \mu\text{mol m}^{-2}$) and Mn ($11.5 \pm 1.5 \mu\text{mol m}^{-2}$) during SAW events represent approximately 20% of the annual atmospheric contribution of these two elements ($19.6 \pm 3.0\%$ and $24.0 \pm 3.4\%$, respectively). However, considering that in an average year, 86% of the total SAW events occur during the cool season (Figure 3f), it can be calculated that these episodic events contributed with $571 \pm 78 \mu\text{mol m}^{-2}$ of Fe and $9.9 \pm 1.3 \mu\text{mol m}^{-2}$ of Mn, indicating that a significant fraction of the deposition fluxes of Fe ($27 \pm 4\%$) and Mn ($33 \pm 4\%$) arriving to the southern CCS, are derived largely from SAW events that occur during the cool season. In sharp contrast with our findings, Guieu et al. [2010] reported that an extreme event of dust supply from the Sahara (lasting two days) contributed with a significant amount of nutrients (up to 100% of the dissolved Fe

regularly deposited in 6 months) to the surface waters of the Mediterranean Sea, resulting in an increase of up to two times the concentration of phytoplankton biomass.

The Pacific coast of the southern CCS is mostly arid, with an annual precipitation of $<300 \text{ mm y}^{-1}$ taking place mainly during the cool season [Pavía and Badan, 1998; Pavía and Graef, 2002]. Hence, one question that may arise is how the dry atmospheric input of Fe and Mn that we measured during the cool season compares with the wet atmospheric input of these elements. Although a program designed to measure directly the wet atmospheric flux was not part of our study, local meteorological information indicates that precipitation during the cool season over the period 2009/2010-2014/2015 was, on average, $164 \pm 25 \text{ mm y}^{-1}$ (CICESE's Observatory). Five samples of rainwater collected at our sampling station during fall 2016 had mean concentrations of dissolved Fe and Mn of 20.2 ± 2.0 and $16.3 \pm 1.6 \text{ nM}$, which enables us to estimate wet atmospheric fluxes for the cool season of 18.4 ± 3.3 and $14.9 \pm 2.7 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for Fe and Mn, respectively. In contrast, the atmospheric soluble Fe and Mn depositions for the cool season were $0.44 \pm 0.20 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ and $51 \pm 17 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ respectively (see section 2.10 for calculations). Despite the small number of samples of rainwater analyzed, our results reveal that the dry atmospheric flux during the cool season could contribute with approximately 24 ± 12 and 3.4 ± 1.3 times more Fe and Mn, respectively, than the wet atmospheric flux. Hence, over the period 2010-2014 the dry atmospheric deposition was most probably the dominant input of soluble Fe and Mn to surface waters of the southern CCS.

Finally, a comparison with F_{Me} reported for upwelling regions and other marginal seas indicates that our atmospheric deposition values are, generally, close to those measured in the major EBUS and coastal systems adjacent to arid or semi-arid zones (Table 2). For example, F_{Fe} values in the southern CCS are higher than those reported for the Peru-Chile and Somali upwelling systems [Aumont et al., 2008], but similar to those under the influence of Sahara and Sahel deserts, the northwestern Africa EBUS [Gelado-Caballero et al., 2012] and the Mediterranean Sea [Ridame et al., 1999]. In the case of Mn, Table 2 shows that there is a lack of information on the magnitude of its atmospheric inputs in most of the main upwelling and arid coastal systems; however, our F_{Mn} value falls in the lower range of the reported values, even for the Gulf of California [Delgadillo-Hinojosa et al., 2006], where its average F_{Mn} is twice the flux of Mn entering the surface waters of the southern CCS. Overall, the magnitude of these atmospheric Fe and Mn fluxes suggests that this input could represent an important route of transport of these metals to coastal regions where upwelling plays a major role in controlling the chemical compositions of its waters. From a biogeochemical point of view, this condition could be relevant in the case that soluble atmospheric fluxes of Fe and/or Mn were similar or higher than the input of these metals associated with upwelling, as we discuss in the next section.

3.5 Biogeochemical implications

3.5.1 Atmospheric input vs. coastal upwelling

As there are not significant fluvial inputs, upwelling is the primary source of nutrients and metals to surface waters of the southern CCS, which is a seasonal process that brings up deep water to the surface with the greatest intensity during the spring-summer months [Mantyla et al., 2008; King and Barbeau, 2011]. Likewise, soluble atmospheric Fe and Mn fluxes (F_{dMe}) also show a seasonal behavior, although with the highest intensity during the cool season. According to our calculations, during the warm season, when strong upwelling conditions and the lowest input of dust from the continent prevailed, the average F_{dFe} and upwelling input of

dissolved Fe (U_{dFe}) were 0.29 ± 0.13 and $2.58 \pm 0.24 \mu\text{mol m}^2 \text{d}^{-1}$, respectively. These results indicate that the atmospheric input of Fe is equivalent to approximately $11.4 \pm 5.3\%$ of that associated with upwelling (Figure 7). In contrast, during the cool season, when the highest atmospheric input of mineral dust from the continent and weak upwelling conditions predominated, the atmospheric input of Fe ($0.44 \pm 0.20 \mu\text{mol m}^2 \text{d}^{-1}$) was approximately $35 \pm 16\%$ of that associated with upwelling ($1.26 \pm 0.13 \mu\text{mol m}^2 \text{d}^{-1}$), revealing that the impact of atmospheric Fe input on Fe concentrations in surface waters of the southern CCS, varies seasonally. In the case of Mn, atmospheric fluxes seem to be a minor source of soluble Mn, since even during the cool season the mean F_{dMn} ($51 \pm 17 \text{ nmol m}^2 \text{d}^{-1}$) did not exceed 3% of the dissolved Mn introduced by upwelling ($U_{\text{dMn}}=1.85 \pm 0.15 \mu\text{mol m}^2 \text{d}^{-1}$). Similar to our findings for the southern CCS, the highest atmospheric input of Fe to the coastal zone of central CCS occurs in winter, when low upwelling activity or even downwelling is present [Mackey et al., 2010; Messié and Chavez, 2015]. From a biogeochemical point of view, this seasonal variation in the atmospheric Fe input could be potentially important because it could allow for a semi-continuous supply of soluble Fe to the surface waters throughout the year, avoiding thus any shortage of iron to the coastal phytoplankton of the southern CCS [King and Barbeau, 2007, 2011]. However, the impact on chemical composition of surface waters during mineral dust dissolution is a factor that should be also considered. Upwelling brings macronutrients and Fe to the surface whereas dust input deposits iron, but presumably not nitrate (N). Thus, during the upwelling season, the biogeochemical impact of the dissolved Fe supplied via dust dissolution likely depends on the chemical composition of upwelled water in terms of its N:Fe ratio. If the N:Fe ratio of newly upwelled water is low (i.e., Fe-enriched), atmospherically deposited Fe would probably be only an additional source of a non-limiting nutrient and N would probably drive primary production. On the contrary, if the N:Fe ratio of newly upwelled water is high (i.e., Fe-depleted), dissolved Fe may become the limiting nutrient and the role of atmospheric inputs of dissolved Fe would become relevant as a driver of primary production.

3.5.2 Biological implications of atmospheric Fe inputs into the southern CCS

Previous studies have proposed that, under conditions of reduced input by upwelling, atmospheric deposition during exceptional continental inputs (e.g., SAW) can become an important route of entry of dissolved Fe for primary producers inhabiting surface waters of the CCS [King and Barbeau, 2007, 2011; Mackey et al., 2010]. Consequently, it would be expected that the estimated atmospheric soluble Fe fluxes could be related to increases in primary productivity and phytoplankton biomass in the southern CCS, especially during the cool period when the occurrence of SAW events is more frequent and high atmospheric deposition fluxes were recorded. To test this idea, we estimated primary productivity (PP) potentially induced by atmospheric soluble Fe deposition (F_{dFe}). This calculation considered a constant Fe:C ratio of $50 \mu\text{mol mol}^{-1}$ [Sunda and Huntsman, 2011] and Fe solubility of 3.8% for dust particles arriving to the CCS [Aguilar-Islas et al., 2010; Mendez et al., 2010]. According to our results, F_{dFe} for the cool season could induce PP levels 1.6 times higher than the ones estimated for the warm season (Table 4). However, F_{dFe} would explain between 4.5%-8.2% (warm season) and 9.0%-15.3% (cool season) of the primary productivity values reported for the southern CCS [Mantyla et al.,

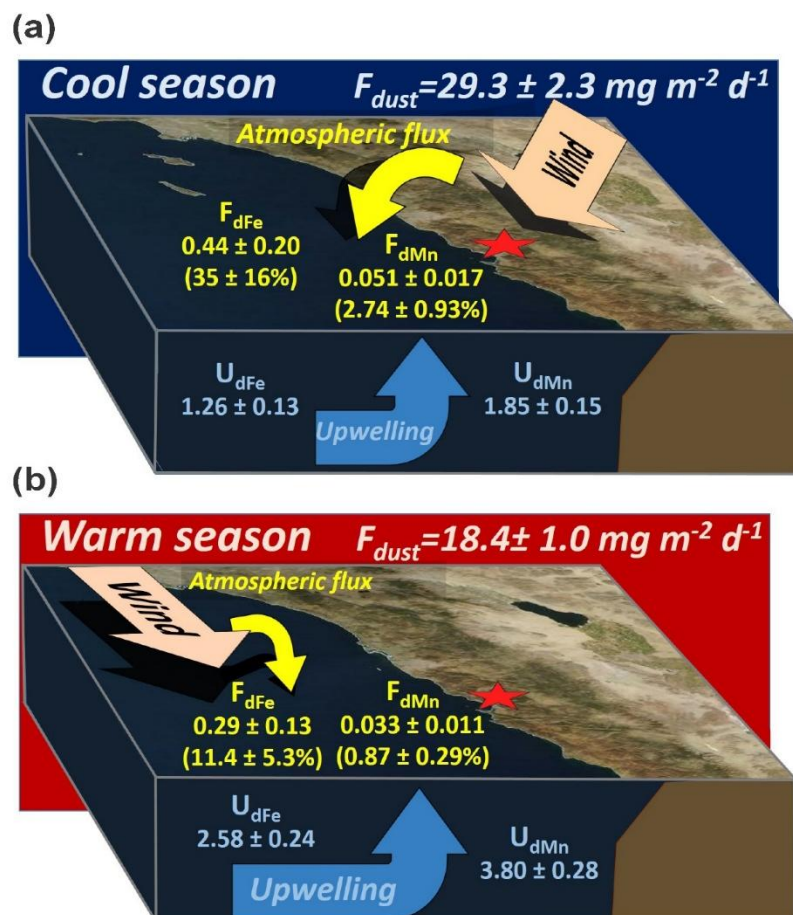


Figure 7. Conceptual model showing the dissolved Fe and Mn fluxes ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) associated with atmospheric dust deposition (yellow arrows) and upwelling (blue arrows) to the surface waters of the southern CCS during the (a) cool (November–April) and (b) warm (May–October) seasons. The relative contributions (%) of the atmospheric fluxes of Fe and Mn compared to those associated with upwelling are shown in parenthesis. Calculations for the box model were carried out for an area of $\sim 40 \times 40$ km and between 10 and 50 km offshore (green polygon shown in Figure 6d). Atmospheric soluble fluxes (F_{dMe}) were calculated assuming Fe and Mn dust particle solubilities of $3.8 \pm 1.7\%$ [Aguilar-Islas et al., 2010; Mendez et al., 2010] and $31.0 \pm 9.9\%$ [Mendez et al., 2010; Buck et al., 2013], respectively. In the absence of in situ data for the southern CCS, dissolved Fe and Mn fluxes associated with upwelling (U_{dMe}) were calculated assuming a constant concentration for upwelled water of 1.029 ± 0.094 and 1.51 ± 0.11 nM, respectively [Biller and Bruland, 2013], for samples collected in the depth range of ~ 65 to 100 m, which potentially can be brought to the surface by upwelling [Perez-Brunius et al., 2006; Durazo et al., 2010; Combes et al., 2013]. These subsurface concentrations of Fe and Mn were multiplied by the average monthly upwelling flux over the period 2010–2014, as reported by NOAA (33° N and 119° W; <https://www.pfeg.noaa.gov/products/PFEL/modeled/indices/upwelling/>). The light brown arrow in each panel represents the most prevalent wind direction for that season. Mean F_{dust} values for each season considering the complete data set is also shown. For reference, the red star highlights the location of the dust sampling station.

Table 4. Induced primary production (PP) by atmospheric deposition of dissolved Fe (F_{dFe}) and its contribution to the total PP reported for the major eastern boundary upwelling systems of California and Africa and for the Mediterranean Sea. The induced PP values were calculated considering a constant Fe:C ratio of $50 \mu\text{mol mol}^{-1}$ [Sunda and Huntsman, 2011].

Region	Data source	Time period	Coastal band (km)	Total PP ($\text{gC m}^{-2} \text{d}^{-1}$)		Induced PP by F_{dFe} ($\text{gC m}^{-2} \text{d}^{-1}$)		% Contribution of induced PP relative to the total PP	
				<i>Cool season</i>	<i>Warm season</i>	<i>Cool season</i>	<i>Warm season</i>	<i>Cool season</i>	<i>Warm season</i>
<i>Southern CCS</i>	Calculated from F_{dFe} ^a	2010 – 2014	0			0.11 ± 0.05	0.07 ± 0.03		
	<i>In situ</i> ^b	1984 – 1994	~500	0.692 ± 0.069	0.85 ± 0.10			15.3 ± 7.1	8.2 ± 3.8
	Modeled ^c	1997 – 2007	~50	1.169 ± 0.031	1.481 ± 0.035			9.0 ± 4.1	4.7 ± 2.1
	<i>In situ</i> ^d	2010 – 2015	~50	1.07 ± 0.11	1.56 ± 0.17			9.9 ± 4.6	4.5 ± 2.1
<i>Central CCS</i>	Calculated from F_{dFe} ^e	2008 – 2009	0			$[9.5 \pm 1.8] \times 10^{-3}$	$[6.5 \pm 1.6] \times 10^{-3}$		
	<i>In situ</i> ^e	1992 – 1993	~50	50×10^{-3}	1.0			19 ± 3.6	0.65 ± 0.16
<i>Mediterranean</i>	Calculated from F_{dFe} ^f	2001 – 2003	Whole basin				0.071		
	Modeled ^g	1997 – 2001	Whole basin		0.45				15.7
<i>NW Africa</i>	Calculated from F_{dFe} ^h	2003 – 2008	0				0.09		
	Modeled ⁱ	1979 – 1986	~500		2.01			4.6	
<i>SW Africa</i>	Calculated from F_{dFe} ^h	1996 – 2001	~500				$0.04 - 0.14$		
	Modeled ⁱ	1979 – 1986	~500		0.88			$4.7 - 15.7$	

^aSoluble Fe fluxes (F_{Fe}) calculated from Table 1 by assuming a solubility of Fe in dust particles of $3.8 \pm 1.7\%$ [Aguilar-Islas et al., 2010; Mendez et al., 2010]; ^bMantyla et al. [1995]; ^cKahru et al., [2009]; ^dCALCOFI data reports, 2010-2015 (California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations; <http://new.data.calcofi.org/index.php/reporteddata/hydrographic-data/primary-productivity>); ^eMackey et al., [2010] and references therein; ^fGuieu et al., [2010]; ^gBosc et al., [2004]; ^hSoluble Fe Fluxes calculated from Table 2 assuming an overall solubility of Fe in dust particles of 2.1% [Jickells and Spokes, 2001]; ⁱLonghurst et al., [1995].

1995; Kahru et al., 2009; CALCOFI data reports, 2010-2015]. These calculations suggest that the Fe inputs associated with dust deposition in the surface waters of the southern CCS could be significant on a seasonal time scale, with a relatively greater importance during the cool season. Furthermore, Table 4 shows that the induced PP is very close to those reported for regions characterized by high atmospheric dust input, such as the EBUS of northwest and southwest Africa and the Mediterranean Sea, where F_{dFe} could induce between 5 and 16% of the total PP [Bosc et al., 2004; Guieu et al., 2010]. Hence, our calculations indicate that atmospheric Fe fluxes to surface waters of the southern CCS are biologically relevant and can be a key factor stimulating primary production in this coastal ecosystem.

Climatologies of chlorophyll-a ($Chla_{sat}$) were generated using monthly satellite images for coastal and oceanic regions (10 and 50 km from the coast, respectively) over the period 2010-2014 (Figure 6d-f). $Chla_{sat}$ in the coastal region (red line in Figure 6e) presented levels above 0.5 mg m^{-3} throughout the year, suggesting high Fe and nutrient supply for primary production, probably associated with their input by upwelling. Besides, the highest $Chla_{sat}$ and U_{dFe} were lagged by one month, a behavior that could be explained by the strong advective regime that occurs during the period of maximum intensity of upwelling winds (May-June), which in turn reduces the residence time of upwelled waters and phytoplankton biomass within the narrow continental shelf [Kudela et al., 2008; Lachkar and Gruber, 2011]. In contrast, $Chla_{sat}$ levels along the oceanic transect were extremely low ($\ll 0.50 \text{ mg m}^{-3}$, blue line in Figure 6f), implying the existence of limiting conditions for primary production at only 50 km off the coast of Baja California. Interestingly, $Chla_{sat}$ in the oceanic region showed a seasonal trend similar to that of F_{dust} ($r=0.82$, $p=0.001$) and F_{Fe} ($r=0.53$, $p=0.075$), with the highest phytoplankton biomass linked with high atmospheric deposition of dust and Fe during the cool season, whereas the opposite was observed during the warm season (Figures 3a, 6f). Although this relationship does not necessarily represent a causal association, the low levels of $Chla_{sat}$ and its seasonal trend in the oceanic transect, suggest that the significance of F_{dust} , as a source of Fe and nutrients to the surface waters of southern CCS, could increase with distance from the coast. This observation is especially significant since it has been reported that under the dusty conditions prevalent during SAW events, its mineral dust/ash content and associated micronutrients can be transported up to 1000 km offshore, fertilizing the surface ocean and thereby triggering biological production during these episodic events [Hu and Liu, 2003; Trasviña et al., 2003; Castro et al., 2006].

3.6 Interannual trends of F_{dust} , F_{Fe} and F_{Mn} and the evolution of drought conditions in the southern CCS (2010-2014).

Our calculations indicate that the average F_{dust} , F_{Fe} and F_{Mn} for the cool seasons had a highly significant ($p<0.05$) interannual increase during the study period, being ~ 4.3 , 2.5 and 3.1 times higher in 2014, respectively, than those recorded in 2010 (e.g., see F_{dust} in Figure 8a). These results provide evidence that intensification in the atmospheric input of dust for the cool seasons over the period 2010-2014, caused an increase in the atmospheric input of Fe and Mn into the surface waters of the southern CCS. Moreover, although the annual maximum rainfall in this region occurs in winter [Pavía and Badan, 1998], the total precipitation for the cool seasons showed a highly significant ($p<0.05$) interannual decrease (Figure 8b), suggesting that there were conditions of reduced soil humidity and vegetation cover in our study area over the period 2010-2014. In fact, after the drought recorded in California over the period 1974-1977, the average

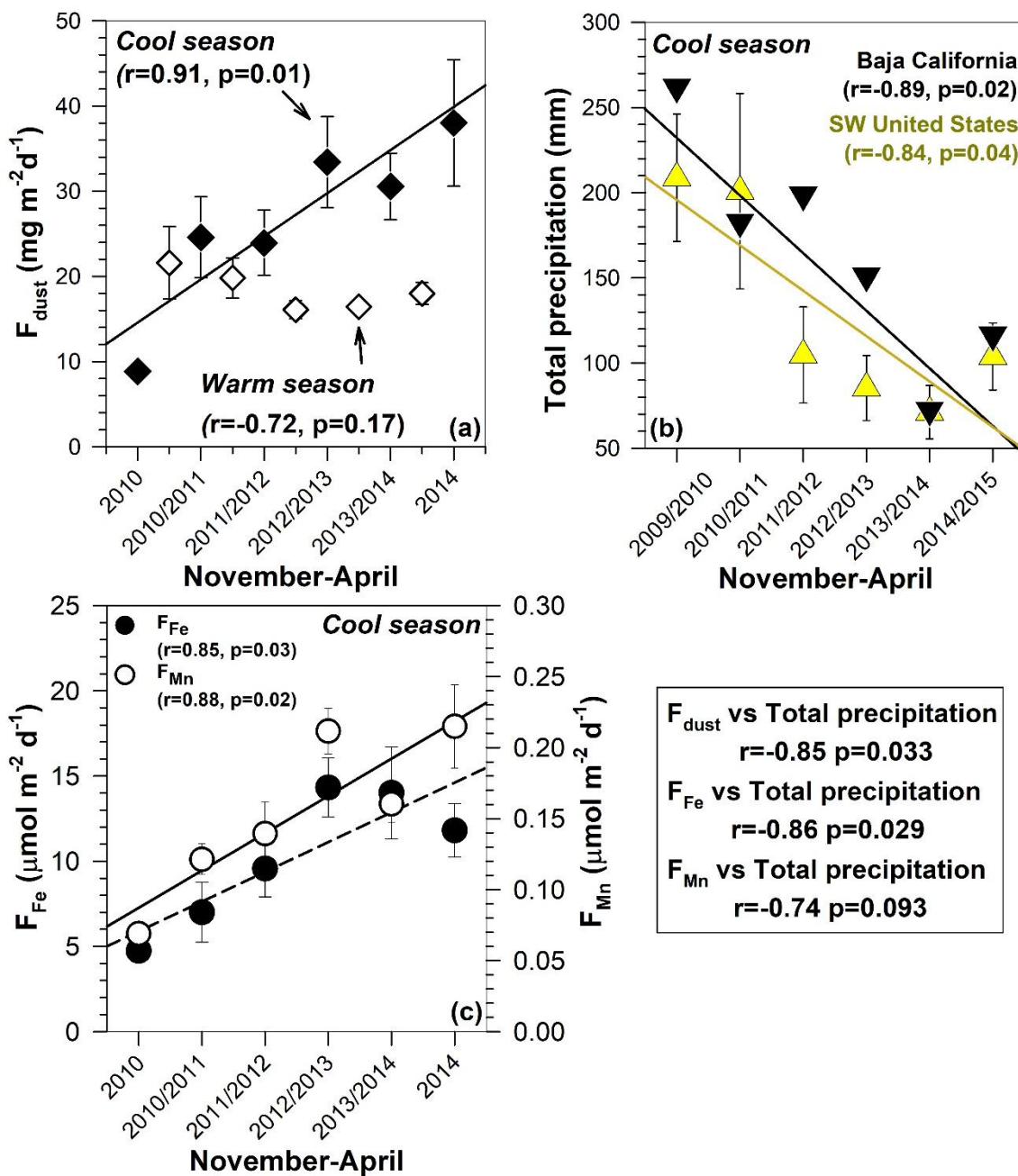


Figure 8. Interannual variability of (a) atmospheric dust deposition (F_{dust}) during the warm (open symbols) and cool (closed symbols) seasons, (b) total precipitation and (c) atmospheric fluxes of Fe (F_{Fe}) and Mn (F_{Mn}) during the cool seasons in the southern CCS over the period 2010-2014. In panel (b), precipitation data for Baja California (Ensenada: black inverted triangles) was obtained from CICESE's Observatory (http://observatorio.cicese.mx/cicese/Current_cicese.htm/) and for Southwest United States (yellow triangles) from the National Weather Service (<http://w2.weather.gov/climate/>). Southern California (Bakersfield, Long Beach, San Diego, Dead Valley and Fresno) and Southern Nevada (Las Vegas and Laughlin). Error bars represent standard errors.

total precipitation of the three consecutive winters of 2011-2014 was the lowest recorded in the historical record of the region [Swain et al., 2014; Diffenbaugh et al., 2015; Seager et al., 2015]. Apparently, this severe lack of rainfall was mainly promoted by the frequent poleward deflection of the cool-season storm track by a region of persistently high atmospheric pressure, steering Pacific storms away from California over consecutive seasons [Funk et al., 2014; Seager et al., 2015].

In this context, Figure 8 shows that during the five years that this study lasted, there was a decrease in total precipitation in northern Baja California (from 262 mm y⁻¹ in 2009/2010 to 116 mm y⁻¹ in 2014/2015), and hence an increase in drought conditions during the cool seasons, while F_{dust} , F_{Fe} and F_{Mn} in the same period increased by 329, 149 and 212%, respectively. A similar result is obtained if monthly averages of total precipitation in Southern California and Southern Nevada are correlated with time ($r=-0.84$, $p=0.04$; Figure 8b). Since there were no interannual changes in the AMBT over the continental region within the same period of time (Figure 4a), and considering that soil moisture and vegetation cover are the main modulators in the production of dust and dust storms [Pye, 1987; Bach et al., 1996; Goudie and Middleton, 2006], we propose that the interannual increase of F_{dust} , and consequently of F_{Fe} and F_{Mn} , probably was related with gradual changes in vegetation cover and humidity conditions present during the cool periods (2010-2014) in the semi-arid soils of northwestern Mexico and southwestern United States. Although this work is the first one demonstrating the existence of significant interannual increases of F_{dust} , F_{Fe} and F_{Mn} linked with a marked decrease in total precipitation in the southern CCS, the association between severe drought conditions and the subsequent increase in dust production has been previously documented in the large Sahel desert in Africa [Prospero and Lamb 2003, Moulin and Chiapello 2003, Chiapello et al., 2005], as well as in the desert of southwest United States [Bach et al., 1996; Okin and Reheis, 2002; Sweeney et al., 2011].

According to the interannual trends in atmospheric dust fluxes and rainfall shown in this work, the imminent expansion of the semi-arid region of the Southwest United States predicted for this century [Seager et al., 2007; Romm, 2011; Diffenbaugh et al., 2015] could favor the increase of atmospheric inputs of dust, Fe and Mn towards the surface waters of the southern CCS. This increase is relevant in the context of global warming, as it has been predicted that in the case of nitrogen in the EBUS of the CCS, its input associated with upwelling will be augmented by 64%, thus increasing the demand for Fe, and possibly expanding the regions limited by this element [Rykaczewski and Dunne, 2010]. However, there is great uncertainty in the predictive ability of models and to date; the biogeochemical future of the major EBUSs to future projections on climate change is still ambiguous [García-Reyes et al., 2015]. Although it is not clear if the availability of Fe will increase or decrease in the future, our findings suggest that the inputs associated with alternate sources of dissolved Fe (other than upwelling) will play a fundamental role in influencing the chemical and biological composition of the surface waters of the southern CCS.

4. Conclusions

We found that the mineral dust deposition towards the surface waters of the southern CCS displays a strong seasonal trend, being ~60% higher during the cool season than during the warm season. We also found that the strong and highly episodic continental SAW events (~28 days per year) are able to release at least 2 times the quantity of dust that is supplied during a

normal day over our study area, inputs that could represent ~15% and ~20% of the annual and seasonal (cool season) dust loads, respectively. Despite the seasonal trends observed in F_{dust} and AMBT, the chemical characterization shows that the Fe/Al and Mn/Al ratios in dust particles deposited during the cool season are not different to those deposited during the warm season. Comparing the Fe/Al ratio between our dust samples and sieved soils in nearby and remote source regions, we propose that the mineral dust transported from the southwestern US deserts is a significant source of Fe to the EBUS of the southern CCS.

The time series of monthly F_{Fe} and F_{Mn} broadly followed the behavior of dust deposition, showing a clear seasonal pattern with deposition fluxes of Fe and Mn during the dusty cool season being ~50% higher than those recorded during the warm season. As for F_{dust} , the principal factor driving this seasonality is associated with the contrasting atmospheric air mass transport taking place during the warm and cool seasons. Our analysis suggests that, on a daily basis, atmospheric fluxes of Fe and Mn during the SAW events are ~3-fold the average inputs for the five-year time series. This deposition could constitute a fifth of the annual atmospheric contribution and up to a third of the total inputs of Fe and Mn during the cool season. A comparison with F_{Me} reported for other upwelling regions and some marginal seas indicates that our atmospheric deposition values are generally comparable to those measured in major EBUS and coastal systems adjacent to arid or semi-arid zones. Thus, assuming local dissolution percentages for dust particles, we compared the atmospheric deposition of soluble Fe and Mn versus their input via upwelling. Our calculation indicates that, although weaker and episodic when compared with upwelling, atmospheric inputs of soluble Fe represent between 11 (warm season) and 35% (cool season) of the upwelling contribution, allowing for a significant supply of dissolved Fe to the coastal phytoplankton of the southern CCS throughout the year but with the highest relative importance during the weak upwelling season. In terms of their biological relevance, we estimated that F_{dFe} would explain between 4.5%-8.2% (warm season) and 9.0%-15.3% (cool season) of the primary productivity values reported for the southern CCS [Mantyla et al. 1995; Kahru et al., 2009; CALCOFI data reports, 2010-2015]. In order to evaluate the regional biogeochemical implications of atmospheric inputs in the EBUS of the CCS, we encourage the implementation of long-term field studies that assess the F_{Me} along the coastal margin of California (US) and Baja California (Mexico), as well as Fe and Mn solubility in dust particles reaching the surface waters of this highly productive ecosystem.

Finally, the averages of F_{dust} , F_{Fe} and F_{Mn} for the dusty cool seasons showed a positive interannual trend that was significantly correlated with an intensification of drought conditions (seen as reduced rainfall) over the period of 2010-2014 in northwest Mexico and southwest of the United States. This finding could be relevant on a regional and global context, since an imminent intensification of drought conditions in arid regions associated with major EBUS is expected for this century. Consequently, it could be predicted that an increase of atmospheric inputs of dust and its associated metals (Fe and Mn) to the surface waters of these systems will occur [Seager et al., 2007; Romm, 2011; Cook et al., 2014].

Acknowledgements

This work was partially funded by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) project number CB 2008-01-098471, and by Universidad Autónoma de Baja California projects number 403/1/C/99/12 and 403/1/C/104/18. The meteorological database used throughout this work was kindly provided by Santiago Higareda from CICESE. We are

indebted to an anonymous reviewer for providing insightful comments that improved the final version of this paper. The time series data to support this article is available from Figshare data repository (<http://doi.org/10.6084/m9.figshare.5378680>).

5. References

- Aguilar-Islas, A. M., J. Wu, R. Rember, A. M. Johansen, and L. M. Shank (2010), Dissolution of aerosol-derived iron in seawater: Leach solution chemistry, aerosol type, and colloidal iron fraction, *Marine Chemistry*, 120, 25-33.
- Al-Taani, A. A., M. Rashdan, and S. Khashashneh (2015), Atmospheric dry deposition of mineral dust to the Gulf of Aqaba, Red Sea: rate and trace elements, *Marine Pollution Bulletin*, 92, 252-258.
- Aumont, O., L. Bopp, and M. Schulz (2008), What does temporal variability in aeolian dust deposition contribute to sea-surface iron and chlorophyll distributions? *Geophysical Research Letters*, 35, L07607.
- Bach, A. J., A. J. Brazel, and N. Lancaster (1996), Temporal and spatial aspects of blowing dust in the Mojave and Colorado Deserts of Southern California, *Physical Geography*, 17, 329-353.
- Baker, A. R., T. D. Jickells, M. Witt, and K. L. Linge (2006), Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean, *Marine Chemistry*, 98, 43-58.
- Bakun, A. (1973), Coastal upwelling indices, West Coast of North America, 1946–71, NOAA Tech. Rep. NMFS SSRF-671, Natl. Oceanic and Atmos. Admin., Silver Spring, Md.
- Berelson, W., J. McManus, K. Coale, K. Johnson, D. Burdige, T. Kilgore, D. Colodner, F. Chavez, R. Kudela, and J. Boucher (2003), A time series of benthic flux measurements from Monterey Bay, CA, *Continental Shelf Research*, 23, 457-481.
- Biller, D. V., and K. W. Bruland (2013), Sources and distributions of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd relative to macronutrients along the central California coast during the spring and summer upwelling season, *Marine Chemistry*, 155, 50-70.
- Biller, D. V., T. H. Coale, R. C. Till, G. J. Smith, and K. W. Bruland (2013), Coastal iron and nitrate distributions during the spring and summer upwelling season in the central California Current upwelling regime, *Continental Shelf Research*, 66, 58-72.
- Bonnet, S., and C. Guieu (2006), Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 111, C09010.
- Bosc, E., A. Bricaud, and D. Antoine (2004), Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations, *Global Biogeochemical Cycles*, 18, GB1005.
- Bowden, L. W., J. R. Huning, C. F. Hutchinson, and C. W. Johnson (1974), Satellite Photograph Presents First Comprehensive View of Local Wind: The Santa Ana, *Science*, 184, 1077-1078.

Capítulo 1

- Buck, C. S., W. M. Landing, and J. Resing (2013), Pacific Ocean aerosols: Deposition and solubility of iron, aluminum, and other trace elements, *Marine Chemistry*, 157, 117-130.
- Carignan, R., and A. Tessier (1988), The Co-Diagenesis of Sulfur and Iron in Acid Lake-Sediments of Southwestern Quebec, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1179-1188.
- Castro, R., M. A. Martínez-Díaz-de-León, R. Durazo, and E. Gil-Silva (2006), Spatial influence and oceanic thermal response to Santa Ana events along the Baja California peninsula, *Atmosfera*, 19, 195-211.
- Chance, R., T. D. Jickells, and A. R. Baker (2015), Atmospheric trace metal concentrations, solubility and deposition fluxes in remote marine air over the south-east Atlantic, *Marine Chemistry*, 177, 45-56.
- Chase, Z., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. N. Plant, S. E. Fitzwater, L. Pickell, and C. M. Sakamoto (2005), Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width, *Marine Chemistry*, 95, 235-254.
- Chen, Y., A. Paytan, Z. Chase, C. Measures, A. J. Beck, S. A. Sanudo-Wilhelmy, and A. F. Post (2008), Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, Red Sea, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113, D05306.
- Chiapello, I., C. Moulin, and J. M. Prospero (2005), Understanding the long-term variability of African dust transport across the Atlantic as recorded in both Barbados surface concentrations and large-scale Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) optical thickness, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110, D18S10.
- Choi, J. C., M. Lee, Y. Chun, J. Kim, and S. Oh (2001), Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 106, 18067-18074.
- Combes, V., F. Chenillat, E. Di Lorenzo, P. Rivière, M. D. Ohman, and S. J. Bograd (2013), Cross-shore transport variability in the California Current: Ekman upwelling vs. eddy dynamics, *Progress in Oceanography*, 109, 78-89.
- Cook, B. I., J. E. Smerdon, R. Seager, and S. Coats (2014), Global warming and 21st century drying, *Climate Dynamics*, 43, 2607-2627.
- Delgadillo-Hinojosa, F., J. A. Segovia-Zavala, M. A. Huerta-Díaz, and H. Atilano-Silva (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, 1301-1319.
- Diffenbaugh, N. S., D. L. Swain, and D. Touma (2015), Anthropogenic warming has increased drought risk in California, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112, 3931-3936.
- Dorman, C. E., A. G. Enriquez, and C. A. Friehe (1995), Structure of the Lower Atmosphere over the Northern California Coast during Winter, *Monthly Weather Review*, 123, 2384-2404.
- Dorman, C. E., and C. D. Winant (1995), Buoy observations of the atmosphere along the west coast of the United States, 1981-1990, *Journal of Geophysical Research*, 100, 16029-16044.

Capítulo 1

- Duce, R. A., et al. (1991), The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 193-259.
- Durazo, R., A. M. Ramírez-Manguilar, L. E. Miranda, and L. A. Soto-Mardones (2010), Climatología de variables hidrográficas, in *Dinámica del Ecosistema Pelágico Frente a Baja California, 1997-2007*, edited by G. Gaxiola-Castro and R. Durazo, Instituto Nacional de Ecología—CICESE, Mexico, pp. 25-57.
- Elrod, V. A., W. M. Berelson, K. H. Coale, and K. S. Johnson (2004), The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophysical Research Letters*, 31, L12307.
- Finley, J., and M. Raphael (2007), The Relationship between El Niño and the Duration and Frequency of the Santa Ana Winds of Southern California, *The Professional Geographer*, 59, 184-192.
- Funk, Chris, Andrew Hoell, and Dáithí Stone (2014), Examining the Contribution of the Observed Global Warming Trend to the California Droughts of 2012/13 and 2013/14, *Bulletin of the American Meteorological Society* 95: 11–15.
- García-Reyes, M., and J. L. Largier (2012), Seasonality of coastal upwelling off central and northern California: New insights, including temporal and spatial variability, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117, C03028.
- García-Reyes, M., W. J. Sydeman, D. S. Schoeman, R. R. Rykaczewski, B. A. Black, A. J. Smit, and S. J. Bograd (2015), Under pressure: Climate change, upwelling, and Eastern Boundary Upwelling Ecosystems, *Frontiers in Marine Science*, 2, 1-10.
- Gelado-Caballero, M. D., P. López-García, S. Prieto, M. D. Patey, C. Collado, and J. J. Hernández-Brito (2012), Long-term aerosol measurements in Gran Canaria, Canary Islands: Particle concentration, sources and elemental composition, *Journal of Geophysical Research*, 117, D03304.
- Goossens, D. (2010), Wind tunnel calibration of the USGS dust deposition sampler: Sampling efficiency and grain size correction, *Aeolian Research*, 2, 159-170.
- Goossens, D., and J. L. Rajot (2008), Techniques to measure the dry aeolian deposition of dust in arid and semi-arid landscapes: a comparative study in West Niger, *Earth Surface Processes and Landforms*, 33, 178-195.
- Goudie, A. S., and N. J. Middleton (2006), *Desert Dust in the Global System*, Springer, Germany, pp. 287.
- Guerzoni, S., E. Molinaroli, and R. Chester (1997), Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44, 631-654.
- Guiou, C., M. D. Loye-Pilot, L. Benyahya, and A. Dufour (2010), Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: Biogeochemical implications, *Marine Chemistry*, 120, 164-178.

Capítulo 1

- Guieu, C., M. D. Loye-Pilot, C. Ridame, and C. Thomas (2002), Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 4258.
- Guzman-Morales, J., A. Gershunov, J. Theiss, H. Q. Li, and D. Cayan (2016), Santa Ana Winds of Southern California: Their climatology, extremes, and behavior spanning six and a half decades, *Geophysical Research Letters*, 43, 2827-2834.
- Hall, D. J., S. L. Upton, and G. W. Marsland (1994), Designs for a deposition gauge and a flux gauge for monitoring ambient dust, *Atmospheric Environment*, 28, 2963-2979.
- Halliwell, G. R., and J. S. Allen (1987), The large-scale coastal wind field along the west coast of North America, 1981–1982, *Journal of Geophysical Research*, 92, 1861–1884.
- Han, Q., J. K. Moore, C. Zender, C. Measures, and D. Hydes (2008), Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al, *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB2003.
- Heimbürger, A., R. Losno, and S. Triquet (2013), Solubility of iron and other trace elements in rainwater collected on the Kerguelen Islands (South Indian Ocean), *Biogeosciences*, 10, 6617-6628.
- Hodge, V., S. R. Johnson, and E. D. Goldberg (1978), Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition, *Geochemical Journal, Japan*, 12, 7-20.
- Honda, M., S. Yabuki, and H. Shimizu (2004), Geochemical and isotopic studies of aeolian sediments in China, *Sedimentology*, 51, 211-230.
- Hu, H., and W. Liu (2003), Oceanic thermal and biological responses to Santa Ana winds, *Geophysical Research Letters*, 30, 1596.
- Hurst, M. P., and K. W. Bruland (2008), The effects of the San Francisco Bay plume on trace metal and nutrient distributions in the Gulf of the Farallones, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 395-411.
- Hutchins, D. A., G. R. DiTullio, Y. Zhang, and K. W. Bruland (1998), An iron limitation mosaic in the California upwelling regime, *Limnology and Oceanography*, 43, 1037-1054.
- Huyer, A. (1983), Coastal upwelling in the California Current System, *Progress in Oceanography*, 12, 259-284.
- Jickells, T. D., et al. (2005), Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate, *Science*, 308, 67-71.
- Jickells, T. D., A. R. Baker, and R. Chance (2016), Atmospheric transport of trace elements and nutrients to the oceans, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 374, 20150286.
- Jickells, T. D., and L. J. Spokes (2001), Atmospheric Iron Inputs to the Oceans, in *The biogeochemistry of Iron in Seawater*, edited by D. R. Turner and K. A. Hunter, John Wiley and Sons, Chichester, UK, pp. 85-121..
- Jones, C., F. Fujioka, and L. M. V. Carvalho (2010), Forecast Skill of Synoptic Conditions Associated with Santa Ana Winds in Southern California, *Monthly Weather Review*, 138, 4528-4541.

Capítulo 1

- Kahru, M., R. Kudela, M. Manzano-Sarabia, and B. G. Mitchell (2009), Trends in primary production in the California Current detected with satellite data, *Journal of Geophysical Research*, 114, C02004.
- King, A. L., and K. Barbeau (2007), Evidence for phytoplankton iron limitation in the southern California Current System, *Marine Ecology Progress Series*, 342, 91-103.
- King, A. L., and K. A. Barbeau (2011), Dissolved iron and macronutrient distributions in the southern California Current System, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 116, C03018.
- Kudela, R. M., N. S. Banas, J. A. Barth, E. R. Frame, D. A. Jay, J. L. Largier, E. J. Lessard, T. D. Peterson, and A. J. V. Woude (2008), New Insights into the Controls and Mechanisms of Plankton Productivity in Coastal Upwelling Waters of the Northern California Current System, *Oceanography*, 21, 46-59.
- Lachkar, Z., and N. Gruber (2011), What controls biological production in coastal upwelling systems? Insights from a comparative modeling study, *Biogeosciences*, 8, 2961-2976.
- Landing, W. M., & Lewis, B. L. (1991), Collection, processing, and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals, in *Marine particles: Analysis and characterization*, edited by D. C. Hurd & D.W. Spencer, *Geophysical Monograph*. Washington, DC: American Geophysical Union, pp. 263–272.
- Li, Y. H., and J. E. Schoonmaker (2003), Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments, in *Treatise on Geochemistry*, edited by H. D. Holland and K. K. Turekian, Pergamon, Oxford, UK, pp. 1-46.
- Lin, Y.-C., J.-P. Chen, T.-Y. Ho, and I. C. Tsai (2015), Atmospheric iron deposition in the northwestern Pacific Ocean and its adjacent marginal seas: The importance of coal burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 29, 138-159.
- Longhurst, A., S. Sathyendranath, T. Platt, and C. Caverhill (1995), An Estimate of Global Primary Production in the Ocean from Satellite Radiometer Data, *Journal of Plankton Research*, 17, 1245-1271.
- López-García, P., M. D. Gelado-Caballero, C. Collado-Sánchez, and J. J. Hernández-Brito (2017), Solubility of aerosol trace elements: Sources and deposition fluxes in the Canary Region, *Atmospheric Environment*, 148, 167-174.
- López-García, P., M. D. Gelado-Caballero, D. Santana-Castellano, M. Suárez de Tangil, C. Collado-Sánchez, and J. J. Hernández-Brito (2013), A three-year time-series of dust deposition flux measurements in Gran Canaria, Spain: A comparison of wet and dry surface deposition samplers, *Atmospheric Environment*, 79, 689-694.
- Lu, R., R. P. Turco, K. Stolzenbach, S. K. Friedlander, C. Xiong, K. Schiff, L. Tiefenthaler, and G. Wang (2003), Dry deposition of airborne trace metals on the Los Angeles Basin and adjacent coastal waters, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108, 4074-4089.
- Mackey, K. R. M., C. T. Chien, A. F. Post, M. A. Saito, and A. Paytan (2015), Rapid and gradual modes of aerosol trace metal dissolution in seawater, *Front Microbiol*, 5, 794.

Capítulo 1

- Mackey, K. R. M., G. L. van Dijken, S. Mazloom, A. M. Erhardt, J. Ryan, K. R. Arrigo, and A. Paytan (2010), Influence of atmospheric nutrients on primary productivity in a coastal upwelling region, *Global Biogeochemical Cycles*, 24, GB4027.
- Mahowald, N. M., A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R. A. Duce, T. D. Jickells, N. Kubilay, J. M. Prospero, and I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 19.
- Mantyla, A.W., E. L. Venrick, and T. L. Hayward (1995), Primary production and chlorophyll relationships, derived from ten years of CalCOFI measurements, *Calif. Coop. Ocean. Fish. Invest. Rep.*, 36, 159–166.
- Mantyla, A. W., S. J. Bograd, and E. L. Venrick (2008), Patterns and controls of chlorophyll-a and primary productivity cycles in the Southern California Bight, *Journal of Marine Systems*, 73, 48-60.
- Mendez, J., C. Guieu, and J. Adkins (2010), Atmospheric input of manganese and iron to the ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American dusts, *Marine Chemistry*, 120, 34-43.
- Meskhidze, N., M. S. Johnson, D. Hurley, and K. Dawson (2016), Influence of measurement uncertainties on fractional solubility of iron in mineral aerosols over the oceans, *Aeolian Research*, 22, 85-92.
- Messié, M., and F. P. Chavez (2015), Seasonal regulation of primary production in eastern boundary upwelling systems, *Progress in Oceanography*, 134, 1-18.
- Moritz, M. A., T. J. Moody, M. A. Krawchuk, M. Hughes, and A. Hall (2010), Spatial variation in extreme winds predicts large wildfire locations in chaparral ecosystems, *Geophysical Research Letters*, 37, L04801.
- Moulin C, and Chiapello I (2003), Evidence of the control of summer atmospheric transport of African dust over the Atlantic by Sahel sources from TOMS satellites (1979–2000), *Notes Act Instrum IPSL*, 40, 12.
- Muhs, D. R., J. Budahn, M. Reheis, J. Beann, G. Skipp, and E. Fisher (2007), Airborne dust transport to the eastern Pacific Ocean off southern California: Evidence from San Clemente Island, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, D13203.
- Nelson C, S. (1977), Wind stress and wind stress curl over the California current, *Rep., Natl. Oceanic and Atmos. Admin.*, Silver Spring, MD, pp. 87.
- Niedermeier, N., et al. (2014), Mass deposition fluxes of Saharan mineral dust to the tropical northeast Atlantic Ocean: an intercomparison of methods, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 2245-2266.
- Ohde, T., and H. Siegel (2010), Biological response to coastal upwelling and dust deposition in the area off Northwest Africa, *Continental Shelf Research*, 30, 1108-1119.
- Okin, G. S., and M. C. Reheis (2002), An ENSO predictor of dust emission in the southwestern United States, *Geophysical Research Letters*, 29, 1332.
- Patey, M. D., E. P. Achterberg, M. J. Rijkenberg, and R. Pearce (2015), Aerosol time-series measurements over the tropical Northeast Atlantic Ocean: Dust sources, elemental composition and mineralogy, *Marine Chemistry*, 174, 103–119.

Capítulo 1

- Pavía, E. G., and A. Badan (1998), ENSO modulates rainfall in the Mediterranean Californias, *Geophysical Research Letters*, 25, 3855-3858.
- Pavía, E. G., and F. Graef (2002), The Recent Rainfall Climatology of the Mediterranean Californias, *Journal of Climate*, 15, 2697-2701.
- Perez-Brunius, P., M. Lopez, and J. Pineda (2006), Hydrographic conditions near the coast of northwestern Baja California: 1997-2004, *Continental Shelf Research*, 26, 885-901.
- Prospero, J. M., and P. J. Lamb (2003), African Droughts and Dust Transport to the Caribbean: Climate Change Implications, *Science*, 302, 1024-1027.
- Pye, K. (1987), *Aeolian dust and dust deposits*, Academic Press, San Diego, CA, pp. 334.
- Raiswell, R., J. R. Hawkings, L. G. Benning, S. Albani, and N. Mahowald (2017), Comments on 'Influence of measurement uncertainties on fractional solubility of iron in mineral aerosols over the oceans' *Aeolian Research* 22, 85–92, *Aeolian Research*, 25, 123-125.
- Raphael, M. N. (2003), The Santa Ana Winds of California, *Earth Interactions*, 7, 1-13.
- Ravelo-Pérez, L. M., S. Rodríguez, L. Galindo, M. I. García, A. Alastuey, and J. López-Solano (2016), Soluble iron dust export in the high altitude Saharan Air Layer, *Atmospheric Environment*, 133, 49-59.
- Reheis, M. C., J. R. Budahn, P. J. Lamothe, and R. L. Reynolds (2009), Compositions of modern dust and surface sediments in the Desert Southwest, United States, *Journal of Geophysical Research*, 114, F01028.
- Reheis, M. C., and R. Kihl (1995), Dust deposition in southern Nevada and California, 1984–1989: Relations to climate, source area, and source lithology, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, 8893-8918.
- Reynolds, R. L., J. C. Yount, M. Reheis, H. Goldstein, P. Chavez, R. Fulton, J. Whitney, C. Fuller, and R. M. Forester (2007), Dust emission from wet and dry playas in the Mojave Desert, USA, *Earth Surface Processes and Landforms*, 32, 1811-1827.
- Ridame, C., C. Guieu, and M. D. Loye-Pilot (1999), Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997), *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 30127-30138.
- Rolph, G.D. (2017). Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.ready.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.
- Romm, J. (2011), Desertification: The next dust bowl, *Nature*, 478, 450-451.
- Rykaczewski, R. R., and J. P. Dunne (2010), Enhanced nutrient supply to the California Current Ecosystem with global warming and increased stratification in an earth system model, *Geophysical Research Letters*, 37, L21606.
- Sabin, L. D., and K. C. Schiff (2008), Dry atmospheric deposition rates of metals along a coastal transect in southern California, *Atmospheric Environment*, 42, 6606-6613.
- Schütz, L., and M. Sebert (1987), Mineral aerosols and source identification, *Journal of Aerosol Science*, 18, 1-10.

Capítulo 1

- Schütz, L., J. Prospero, P. Buat-Ménard, R. Harriss, R. C. Carvalho, N. Heidam, A. Cruzado, and R. Jaenicke (1990), The Long-Range Transport of Mineral Aerosols: Group Report, in *The Long-Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances*, edited by A. Knap, M.-S. Kaiser and M.-S. Kaiser, Springer, Netherlands, pp. 197-229.
- Seager, R., M. Hoerling, S. Schubert, H. Wang, B. Lyon, A. Kumar, J. Nakamura, and N. Henderson (2015), Causes of the 2011–14 California Drought*, *Journal of Climate*, 28, 6997-7024..
- Seager, R., et al. (2007), Model projections of an imminent transition to a more arid climate in southwestern North America, *Science*, 316, 1181-1184.
- Segovia-Zavala, J. A., F. Delgadillo-Hinojosa, M. L. Lares-Reyes, M. A. Huerta-Diaz, A. Munoz-Barbosa, and E. V. Torres-Delgado (2009), Atmospheric input and concentration of dissolved iron in the surface layer of the Gulf of California, *Ciencias Marinas*, 35, 75-90.
- Segovia-Zavala, J. A., M. L. Lares, F. Delgadillo-Hinojosa, A. Tovar-Sánchez, and S. A. Sañudo-Wilhelmy (2010), Dissolved iron distributions in the central region of the Gulf of California, México, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57, 53-64.
- Severmann, S., J. McManus, W. M. Berelson, and D. E. Hammond (2010), The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3984-4004.
- Sholkovitz, E. R., P. N. Sedwick, T. M. Church, A. R. Baker, and C. F. Powell (2012), Fractional solubility of aerosol iron: Synthesis of a global-scale data set, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89, 173-189.
- Schulz, M., et al. (2012), Atmospheric Transport and Deposition of Mineral Dust to the Ocean: Implications for Research Needs, *Environmental Science & Technology*, 46(19), 10390-10404.
- Skonieczny, C., A. Bory, V. Bout-Roumazeilles, W. Abouchami, S. J. G. Galer, X. Crosta, A. Diallo, and T. Ndiaye (2013), A three-year time series of mineral dust deposits on the West African margin: Sedimentological and geochemical signatures and implications for interpretation of marine paleo-dust records, *Earth and Planetary Science Letters*, 364, 145-156.
- Sommers, W.T. (1978), LFM forecast variables related to Santa Ana wind occurrences. *Monthly Weather Review* 106, 1307–1316.
- Sow, M., D. Goossens, and J. L. Rajot (2006), Calibration of the MDCO dust collector and of four versions of the inverted frisbee dust deposition sampler, *Geomorphology*, 82, 360-375.
- Stein, A.F., Draxler, R.R, Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F., (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96, 2059-2077.

Capítulo 1

- Stuut, J.B., Zabel, M., Ratmeyer, V., Helmke, P., Schefuß, E., Lavik, G., Schneider, R., 2005. Provenance of present-day eolian dust collected off NW Africa. *Journal of Geophysical Research* 110, D04202.
- Sunda, W. G., and S. A. Huntsman (2011), Interactive effects of light and temperature on iron limitation in a marine diatom: Implications for marine productivity and carbon cycling, *Limnology and Oceanography*, 56, 1475-1488.
- Swain, D. L., M. Tsiang, M. Haugen, D. Singh, A. Charland, B. Rajaratnam, and N. S. Diffenbaugh (2014), The extraordinary California drought of 2013/2014: Character, context, and the role of climate change, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 95, S3.
- Sweeney, M. R., E. V. McDonald, and V. Etyemezian (2011), Quantifying dust emissions from desert landforms, eastern Mojave Desert, USA, *Geomorphology*, 135, 21-34..
- Tanaka, T. Y., and M. Chiba (2006), A numerical study of the contributions of dust source regions to the global dust budget, *Global and Planetary Change*, 52, 88-104..
- Taylor, J. R. (1997), *An Introduction to Error Analysis*, University Science Books, Sausalito CA.
- Ternon, E., C. Guieu, M. D. Loÿe-Pilot, N. Leblond, E. Bosc, B. Gasser, J. C. Miquel, and J. Martín (2010), The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the North Western Mediterranean Sea, *Biogeosciences*, 7, 809-826.
- Trasviña, A., M. Ortiz-Figueroa, H. Herrera, M. A. Cosío, and E. González (2003), ‘Santa Ana’ winds and upwelling filaments off Northern Baja California, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 37, 113-129.
- Uematsu, M., H. Hattori, T. Nakamura, Y. Narita, J. Jung, K. Matsumoto, Y. Nakaguchi, and M. Kumar (2010), Atmospheric transport and deposition of anthropogenic substances from the Asia to the East China Sea, *Marine Chemistry*, 120, 108-115.
- Uematsu, M., Z. F. Wang, and I. Uno (2003), Atmospheric input of mineral dust to the western North Pacific region based on direct measurements and a regional chemical transport model, *Geophysical Research Letters*, 30, 108–115.
- VanCuren, R. A., and T. A. Cahill (2002), Asian aerosols in North America: Frequency and concentration of fine dust, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 4804.
- Varga, G., G. Újvári, and J. Kovács (2014), Spatiotemporal patterns of Saharan dust outbreaks in the Mediterranean Basin, *Aeolian Research*, 15, 151-160.
- Vincent, J., et al. (2016), Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and south-east of France, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 8749-8766.
- Westerling, A. L., D. R. Cayan, T. J. Brown, B. L. Hall, and L. G. Riddle (2004), Climate, Santa Ana Winds and autumn wildfires in Southern California, *Eos Trans. AGU*, 85, 289-296.
- Winton, V. H. L., A. R. Bowie, R. Edwards, M. Keywood, A. T. Townsend, P. van der Merwe, and A. Bollhöfer (2015), Fractional iron solubility of atmospheric iron inputs to the Southern Ocean, *Marine Chemistry*, 177, 20-32.
- Yi, S. M., T. M. Holsen, and K. E. Noll (1997), Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a water surface sampler, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 272–278.

Capítulo 1

Zimbelman, J. R., and S. H. Williams (2002), Geochemical indicators of separate sources for eolian sands in the eastern Mojave Desert, California, and western Arizona, Geological Society of America Bulletin, 114, 490-496.

Capítulo 2

Respuesta biológica del fitoplancton a enriquecimientos con hierro durante las anomalías cálidas del Pacífico Norte 2014-2015 en el sur del Sistema de la Corriente de California.

Phytoplankton biological response to iron enrichment during the 2014-2015 North Pacific warm anomalies in the southern California Current System.

1. Resumen

Se presentan los resultados de un estudio de enriquecimiento con Fe realizado en la porción más sureña del Sistema de la Corriente de California (SCC), frente a las costas de Baja California, México. Se realizaron dos experimentos de incubaciones en botella utilizando agua superficial (5 m) recolectada ~5 km fuera de costa. Las incubaciones se llevaron a cabo durante dos escenarios oceanográficamente contrastantes en términos de estacionalidad de florecimientos fitoplanctónicos inducidos por surgencias costeras: periodos de baja (otoño tardío 2014) e intensa (primavera 2015) actividad biológica. El stock de clorofila a (Chl a) monitoreado mensualmente durante el periodo agosto 2014-diciembre 2015 en la estación de recolecta de agua para los experimentos, presentó una biomasa promedio de $1.46 \pm 0.31 \text{ mg m}^{-3}$, dominada ~80% por la fracción de células chicas. Los ciliados y criptofitas comprendieron la mayor porción de la Chl a durante toda la serie ($54.2 \pm 5.4\%$). Los resultados de los experimentos mostraron que, durante las temporadas de otoño tardío 2014 y primavera 2015, los productores primarios no presentaron evidencias de limitación por Fe, siendo el N el elemento que controló la biomasa y estructura de la comunidad fitoplanctónica. Estos resultados estuvieron relacionados con las condiciones biogeoquímicas iniciales (tiempo 0) de los volúmenes de agua incubados durante los experimentos, presentando biomasa que indican un agotamiento del 80% y 90% del $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ naturalmente disponible, respectivamente; mientras que en el caso del Fe disuelto los niveles iniciales de biomasa indicaron un agotamiento de un 7% y 67% del Fe disponible, respectivamente. De esta manera, aún después de las adiciones controladas de Fe, los niveles de $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ no fueron suficientes para estimular el crecimiento fitoplanctónico. La evidente limitación de los productores primarios por N y no por Fe durante el periodo 2014-2015, fue probablemente consecuencia de la alta demanda de N por el fitoplancton costero y de una barrera superficial cálida que mermó el aporte continuo de aguas de surgencia ricas en N. Ya que las distribuciones verticales del Fe, macronutrientes y biomasa fitoplanctónica durante el experimento productivo de primavera, evidenciaron la presencia de condiciones de limitación por Fe por debajo de la termoclina (>20 m), el abastecimiento de Fe por fuentes alternas a la surgencia (e.g., advección desde la zona costera, aporte atmosférico), mantuvo niveles elevados de Fe (1.4-4.5 nM) en superficie, incluso en la época de mayor demanda biológica (primavera 2015).

Palabras clave: Experimentos de enriquecimiento con Fe, limitación por Fe, Sistema de la Corriente de California, surgencia, anomalías cálidas del Pacífico Norte.

2. Introducción

El hierro es probablemente el metal traza bioactivo más importante en el océano (Bruland et al., 1991), debido a su papel como nutriente esencial en la bioquímica y fisiología del fitoplancton marino (Morel y Price, 2003; Sunda, 2012; Twining y Baines, 2013). A pesar de ser el cuarto elemento de mayor abundancia en la corteza terrestre, dadas las condiciones de pH, concentración de oxígeno disuelto y salinidad del agua de mar, la concentración de Fe disuelto (Fe_d) suele ser muy baja, predominando este elemento en forma de oxihidróxidos férricos insolubles (Millero et al., 1995; Millero, 1998; Waite, 2001). Esta baja solubilidad es ligeramente compensada por la alta asociación (>99%) que presenta el Fe con ligandos orgánicos, algunos de ellos producidos por microorganismos como estrategias de incorporación de este elemento (Gledhill y Van Den Berg, 1994; Kuma et al., 1996; Rue y Bruland, 1997; Macrellis et al., 2001). Sin embargo, actualmente se reconoce que aproximadamente en una tercera parte del océano global los productores primarios se encuentran limitados por Fe, en regiones alejadas de la costa en donde se observa un exceso de macronutrientes y una biomasa fitoplanctónica menor a la esperada (Martin, 1990; Martin et al., 1994; Boyd et al., 2007). Sin embargo, esta deficiencia de Fe no es una condición exclusiva de productores primarios oceánicos, ya que ha sido diagnosticada en dos de los cuatro principales regímenes costeros influenciados por surgencias: la corriente de Humboldt en Perú-Chile (Hutchins et al., 2002; Bruland et al., 2005; Hare et al., 2005) y el Sistema de la Corriente de California (SCC; Hutchins y Bruland, 1998) en Estados Unidos (EU).

A lo largo del régimen de surgencias del SCC, y en particular en la porción costera occidental de EU, existen varios estudios en donde se ha evaluado el grado de limitación por Fe que presentan los productores primarios (Hutchins y Bruland, 1998; Fitzwater et al., 2003; King y Barbeau, 2007, 2011; Landry et al., 2012; Biller et al., 2013; Biller y Bruland, 2014). Estos estudios han encontrado una amplia gama de escenarios variables en tiempo y espacio: desde regiones altamente limitadas por Fe hasta aquellas que no muestran síntomas de limitación. Este mosaico de condiciones de limitación se asocia principalmente a tres factores: la presencia o ausencia de aportes fluviales, dimensión y profundidad de la plataforma continental y la geometría y posición de la costa con respecto a vientos generadores de surgencias. En el caso de la porción mexicana del SCC (Baja California, México), el aporte fluvial es escaso, por lo que probablemente la principal entrada de Fe y nutrientes al sistema son las surgencias costeras, tal y como ha sido reportado para las costas del centro de California (Hurst y Bruland, 2008; Biller y Bruland, 2013). En Baja California, debido a la posición de la costa con respecto a vientos que soplan predominantemente desde el noroeste, las surgencias se presentan a lo largo de todo el año, aunque con mayor intensidad y frecuencia durante primavera-verano (Bakun y Nelson, 1977; García-Reyes et al., 2015). En esta región, a diferencia de las costas de California, la plataforma continental es más estrecha y profunda, por lo que se esperarían bajos niveles de Fe_d en las aguas subsuperficiales debido a su limitada interacción con el bentos (e.g., Bruland et al., 2001, 2005; Hare et al., 2005). Consecuentemente, los aportes de Fe_d por surgencias podrían ser menores a los requerimientos fitoplanctónicos, especialmente durante la temporada de menor actividad de estos afloramientos (otoño-invierno), limitando la producción primaria del sistema. De esta manera, con la finalidad de determinar si el estado fisiológico de la comunidad fitoplanctónica en la porción mexicana del sur del SCC se encuentra influenciado por la disponibilidad de Fe_d , se llevaron a cabo dos experimentos de enriquecimiento con Fe durante las temporadas de mínima (otoño tardío-2014) y máxima (primavera-2015) intensidad de surgencias costeras. Cabe destacar que los experimentos se realizaron bajo condiciones oceanográficas

Capítulo 2

excepcionales en la región, relacionadas con un incremento anómalo de la temperatura superficial de mar durante otoño-invierno del 2014-2015 conocido como “Warm Blob” (Bond et al., 2015; Leising et al., 2015; Whitney, 2015; Robinson, 2016; Ávila-López et al., 2017; Gómez-Ocampo, 2017). Este calentamiento anómalo fue temporalmente abatido durante la temporada de surgencias costeras del periodo primavera-verano 2015 (Gentemann et al., 2017); sin embargo, los índices de surgencia reportados para las costas del sur del SCC (debajo de los 35°N) fueron anómalamente bajos, indicando un posible desabastecimiento de nutrientes hacia la zona eufótica durante el periodo de surgencias 2015 (Leising et al., 2015). En este contexto cálido y de baja actividad de surgencias costeras, los resultados de los experimentos de enriquecimiento con Fe_d indican que no existen evidencias de limitación por Fe en los productores primarios de la región, siendo el N el principal nutriente limitante durante el periodo de estudio.

3. Metodología

3.1 Limpieza de material

Todo el material involucrado en la recolecta y procesamiento de muestras de agua de mar destinadas al análisis de Fe_d recibió un tratamiento de limpieza exhaustivo, evitando cualquier tipo de contaminación por metales. El esquema de limpieza comenzó con el lavado del material con jabón libre de fosfato (2%; Micro-90[®]), solución en la que permaneció sumergido por una semana. Posteriormente, el material fue enjuagado con agua desionizada ($>18.2 \Omega \text{ cm}^{-1}$) y se mantuvo sumergido en una solución de ácido nítrico al 10% (grado reactivo) durante dos semanas. Finalmente, el material fue enjuagado con abundante agua desionizada y se dejó secar dentro de una campana de flujo laminar instalada en un cuarto ultra-limpio bajo condiciones Clase-100.

3.2 Experimentos de enriquecimiento

3.2.1 Estación de muestreo y recolecta de agua de mar

El agua de mar incubada en los experimentos de enriquecimiento con Fe de otoño tardío y primavera fue recolectada a bordo de una embarcación pequeña (5 m de eslora) durante campañas oceanográficas llevadas a cabo el 8 de diciembre del 2014 y el 6 de mayo del 2015, respectivamente. La estación de muestreo se localizó ~10 km al norte de la Bahía de Todos Santos (BTS), a una distancia de ~5 km de la línea de costa (Figura 1; 116.818° O y 31.92° N). Esta estación fue seleccionada debido a que se encuentra ubicada en un centro activo de surgencias, en donde el bombeo de agua subsuperficial fría y rica en nutrientes estimula florecimientos fitoplanctónicos durante la primavera (García-Mendoza et al., 2009). Las muestras de agua se recolectaron utilizando botellas Niskin (General Oceanics) previamente lavadas con ácido (equipadas con resorte externo y recubierta de Teflón[®]), las cuales fueron montadas en una cuerda de nailon blanca libre de metales y activadas a una profundidad de 5 m mediante mensajeros recubiertos con Teflón[®]. En cada experimento se recolectó un total de 60 L de agua de mar, volumen que fue distribuido y mezclado de manera aleatoria en tres bidones de policarbonato de 20 L mediante mangueras de Teflón. Con la finalidad de mantener condiciones de baja irradiación solar y temperatura estable, los bidones fueron transportados hacia tierra dentro de una hielera limpia, cubiertos con bolsas negras y rodeados de bolsas selladas rellenas con hielo. Una vez en tierra, los bidones fueron trasladados al laboratorio ultralimpio en donde

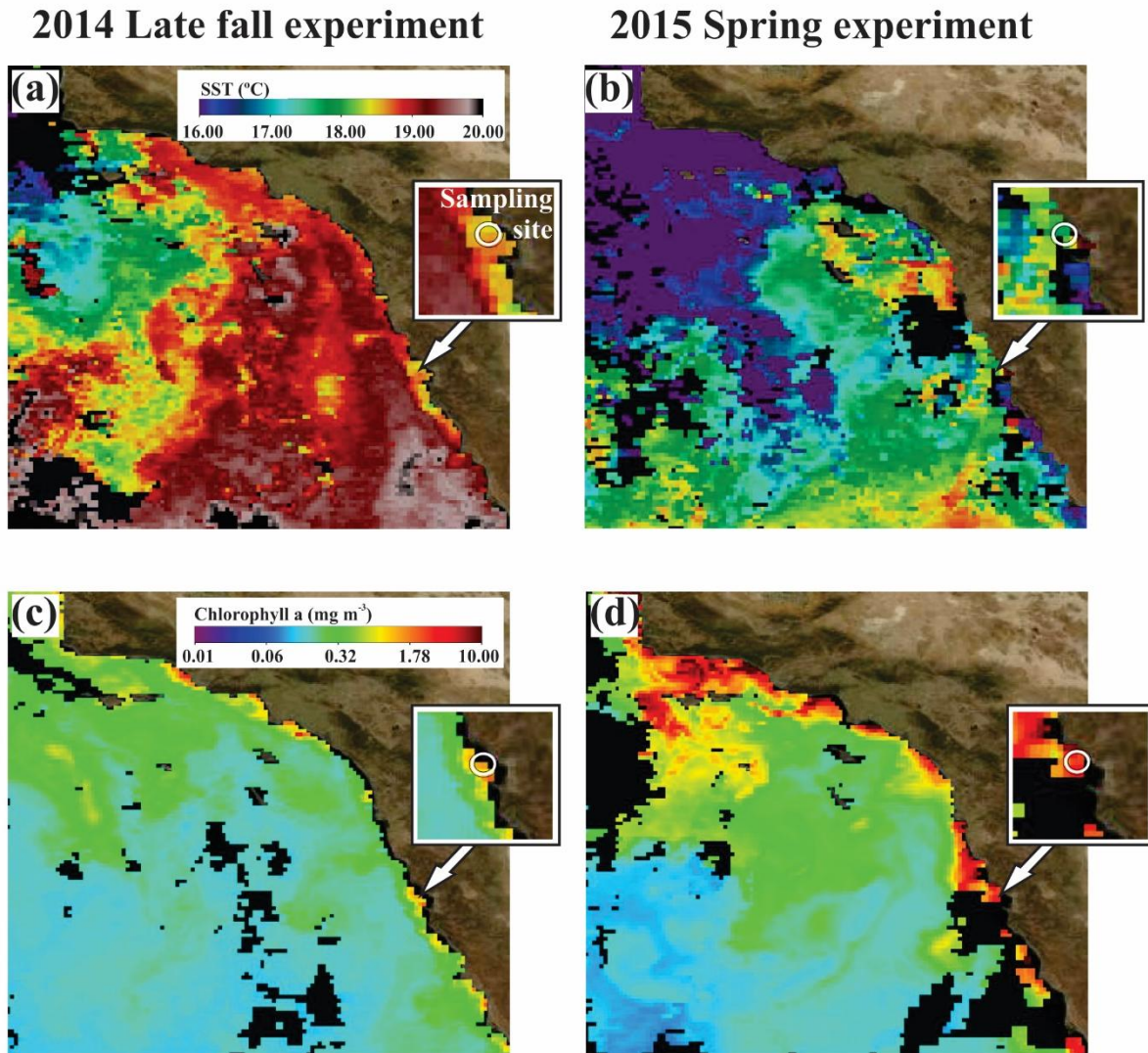


Figura 1.- Composición de ocho días de temperatura superficial del mar MODIS/Aqua (SST: a, b) y clorofila a MODIS/Aqua (c, d) que incluyen los días en que fueron recolectados los volúmenes de agua para los experimentos de enriquecimiento con Fe de otoño tardío 2014 (a, c; 3-10 de diciembre) y primavera 2015 (b, d; 1-8 de mayo).

las muestras de agua de mar fueron filtradas con la finalidad de eliminar pastoreadores y distribuidas aleatoriamente en botellas de policarbonato limpias para su posterior incubación (para detalles ver siguiente sección). Con la finalidad de caracterizar la composición química y biológica de la columna de agua, durante el experimento de primavera 2015 se tomaron muestras de agua en seis profundidades (0, 5, 10, 20, 30 y 50 m), así como lances de CTD (CastAway, YSI) hasta una profundidad máxima de 50 m.

Adicionalmente, como parte de un programa de muestreo oceanográfico en la BTS y con la finalidad de conocer la variación estacional de la biomasa y estructura de la comunidad fitoplanctónica en la estación de muestreo de los experimentos de fertilización, mensualmente se recolectaron muestras superficiales de agua de mar durante el periodo de agosto del 2014 a diciembre del 2015.

Capítulo 2

3.2.2 Filtrado e incubaciones

El manejo de las muestras durante el proceso de filtración, toma de submuestras y enriquecimiento con Fe se llevó a cabo en el interior de una campana de flujo laminar bajo condiciones Clase 100, usando técnicas de ultralimpieza para evitar cualquier tipo de contaminación por metales traza. Además, con la finalidad de eliminar el macro-zooplankton, las muestras de agua de mar se filtraron en línea usando una malla de nailon de 200 μm de tamaño de poro lavados con una solución de HCl Ultrex[®] al 10% (e.g., Schuback et al., 2015). El volumen filtrado se distribuyó en 20 botellas de policarbonato de 2.5 L (submuestras). Las submuestras correspondientes al tiempo inicial ($t=0$) fueron obtenidas directamente de los bidones, después de ser filtradas a través de 200 μm . Las concentraciones de Fe_d medidas en estas muestras representan la línea base del Fe_d naturalmente disponible que caracterizó a cada experimento. Los tratamientos con Fe (+Fe) fueron llevados a cabo en 10 botellas agregando 1 mL de una solución de FeCl_3 acidificada con HCl 0.01 M (e.g., Wasmund, 2014), incrementando la concentración inicial de Fe (ΔFe) en las botellas con 48 y 10 nmol L^{-1} durante los experimentos de otoño tardío y primavera, respectivamente. Las 10 botellas restantes fueron tratadas como submuestras control, por lo que no recibieron adición de Fe. Al finalizar el proceso de llenado, las 10 botellas +Fe y las 10 botellas control fueron selladas con parafilm y colocadas aleatoriamente en incubadores, distinguiendo a las botellas +Fe con un cintillo de plástico.

Los incubadores consistieron en una modificación de los experimentos de enriquecimiento con Fe en botella realizados a bordo de cruceros oceanográficos en las costas de California por Laws et al. (1990) y Hutchins et al. (1993). Brevemente, las botellas se sumergieron aleatoriamente en dos estanques de 1000 L de capacidad ubicados a la intemperie y cubiertos con filtros negros de malla de fibra de vidrio para simular condiciones de luz submarina (75% de irradiancia). La temperatura de incubación fue controlada por medio de un enfriador Titan Air-Cooled con un controlador de temperatura NEMA 4X (Aqua Logic, Inc) programado a las temperaturas medidas a 5 m de profundidad durante la recolecta de las muestras (16 °C y 14 °C en otoño tardío y primavera, respectivamente). Durante un periodo de cinco días, diariamente al atardecer (cada ~24 hrs) se tomaron al azar un par de botellas control y un par de botellas +Fe de los incubadores. Para evitar el asentamiento de células fitoplanctónicas, todas las botellas fueron agitadas vigorosamente diariamente después de cada recolecta. Este tipo de diseño experimental (muestreo “destrutivo”; e.g., Hutchins et al., 1998) permite obtener diariamente una muestra y su réplica correspondiente, evitando contaminación inherente a submuestreos de un mismo volumen. Después de ser retiradas de los incubadores, las botellas de policarbonato fueron transportadas a un laboratorio ultralimpio en donde recibieron enjuagues sucesivos con agua desionizada. Para evitar cualquier tipo de contaminación cruzada, los enjuagues de las botellas fueron realizados antes y después de retirar el parafilm con el que fueron selladas para su incubación. Los volúmenes necesarios para la determinación de las distintas variables químicas y biológicas consideradas fueron recolectados dentro de una campana de flujo laminar: 900 mL para Fe_d , 50 mL para nutrientes inorgánicos, 500 mL para clorofila a en células $>0.7 \mu\text{m}$, 500 mL para clorofila a en células $>5 \mu\text{m}$ y 300 mL para O_2 (datos nos mostrados). Adicionalmente, de cada botella se tomaron 250 mL para la determinación de la densidad celular y la abundancia relativa de los principales grupos fitoplanctónicos.

Cabe mencionar que los experimentos de incubación presentan varias limitaciones relacionadas con el efecto de las botellas en la evolución temporal de las propiedades químicas y biológicas del agua de mar incubada. Sin embargo, después de una revisión de más 10 años de

Capítulo 2

experimentos de enriquecimiento con Fe, Boyd et al. (2007) recomiendan que los resultados de estudios que utilizan incubaciones en botella no deben pasarse por alto, ya que representan una pieza fundamental en el estudio de las interacciones del Fe y la fisiología fitoplanctónica. Consecuentemente, los resultados presentados en este trabajo representan una aportación valiosa en el estudio de las interacciones Fe-fitoplancton en el régimen de surgencias del sur del SCC.

3.3 Análisis de Fe disuelto y macronutrientes

Con la finalidad de obtener la fase disuelta, cada muestra de agua de mar fue filtrada a través de filtros de membrana de policarbonato marca Nuclepore[®] (0.45 μm de tamaño de poro y 47 mm de diámetro). Los filtros fueron montados en conos de polisulfona y la filtración se llevó a cabo utilizando una bomba de vacío. La fracción disuelta se recuperó en botellas de polietileno de baja densidad de 1 L, la cual fue acidificada a pH 2 (Van Den Berg, 1999) mediante adiciones de 1 mL de HNO₃ Ultrex[®]. Finalmente, las botellas LDPE con la fase disuelta fueron empacadas dentro de bolsas Ziploc[®] y posteriormente almacenadas dentro de cubetas forradas con bolsas de polietileno. El periodo de tiempo transcurrido entre la recolecta de muestras y la cuantificación de Fe_d no fue superior a seis meses.

Las muestras de agua de mar fueron pre-concentradas mediante una modificación similar a la realizada por Komjarova y Blust (2006) al método de extracción orgánica propuesto por Bruland et al. (1979). El método incluye la quelación con amonio 1-pirrolidinaditiocarbamato (APDC; 99% de pureza) y dietilamonio dietilditiocarbamato (DDDC; 97% de pureza), una doble extracción en cloroformo (grado HPLC, limpiado con agua desionizada) y una retro-extracción hacia una solución diluida de HNO₃ Ultrex[®]. Brevemente, las muestras de agua de mar acidificadas fueron pesadas (~250 g) y colocadas dentro de embudos de separación de Teflón[®] de 500 mL. Cada muestra fue amortiguada y llevada a pH 4.5 mediante la adición de 1 mL de acetato de amonio 1 M (limpiado con cloroformo). La quelación se llevó a cabo al agregar 1 mL del complejo APDC/DDDC (razón 1.1%) y agitando verticalmente los embudos por un minuto. Posteriormente se realizó una doble extracción adicionando 8 y 6 mL de cloroformo en la primera y segunda extracción, respectivamente, con agitaciones verticales vigorosas de 2 minutos por extracción y 5 minutos de descanso. Después de cada extracción, el cloroformo fue recuperado en embudos de Teflón[®] de 100 mL. La retro-extracción se llevó a cabo adicionando 100 μL de HNO₃ Ultrex y 3 mL de agua desionizada al cloroformo recuperado, seguido de agitaciones verticales de un minuto entre cada adición y 5 minutos de descanso para la separación de fases. El sobrenadante fue recuperado en botellas LDPE de 8 mL, en donde permaneció almacenado a temperatura ambiente hasta su análisis. La determinación de Fe_d se llevó a cabo por medio de espectrofotometría de absorción atómica en horno de grafito (EAA-HG) con un instrumento Agilent Technologies 280Z AA equipado con corrección de fondo Zeeman y utilizando la metodología de adición de estándar. La desviación relativa promedio del método fue típicamente menor al 5%, con un límite de detección de 0.093 nM. Para tener un control de calidad de los datos, se determinó la concentración de Fe_d en blancos de procedimiento y material de referencia certificado (CRM) de agua de mar costera del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (CASS-5). Los blancos de procedimiento tuvieron una concentración promedio de Fe de 0.096 ± 0.031 nM ($n=7$), mientras que la concentración promedio de Fe obtenida para los CRM (25.39 ± 0.55 nM, $n=5$) fue muy similar al valor certificado (25.78 ± 1.97 nM), lo que representó el $101.5 \pm 8\%$ de recuperación.

Los nutrientes inorgánicos (NO₃⁻+NO₂⁻, H₃PO₄ y H₄SiO₄) fueron determinados utilizando un autoanalizador de flujo segmentado marca Skalar San Plus (Gordon et al., 1993). Los datos de

Capítulo 2

H₃PO₄ solo se presentan para el experimento de otoño tardío, ya que, durante los análisis de las muestras correspondientes al experimento de primavera, la línea base (H₃PO₄ en agua de mar sintética) durante las mediciones fue siempre alta.

3.4 Determinación de clorofila e identificación de fitoplancton

Con la finalidad de estimar la concentración de clorofila a en diferentes fracciones de tamaño de células fitoplanctónicas se llevó a cabo un esquema de discriminación por filtrado de acuerdo con la metodología descrita por Wilkerson et al. (2000) para la Bahía de Monterey. Brevemente, muestras de agua de mar (0.5 L) son filtradas a través de filtros de distinto tamaño de poro con el objetivo de determinar la clorofila a de células mayores a >0.7 µm (filtros Whatman GF/F; biomasa que representa a la población total de fitoplancton) y la clorofila a perteneciente a células grandes (filtros de membrana de policarbonato >5 µm). La clorofila a en la fracción de células pequeñas (0.7-5µm) se obtuvo mediante la diferencia entre la clorofila a de la población total y la clorofila a de las células grandes. De acuerdo con las recomendaciones de Venrick y Hayward (1984), los pigmentos fotosintéticos en los filtros (GF/F y de policarbonato) fueron extraídos en obscuridad durante 24 horas utilizando una solución de 10 mL de acetona al 90%. Finalmente, la concentración de clorofila a en los filtros correspondientes a cada fracción fue determinada mediante espectrofotometría UV-visible (Varian Cary 50), utilizando la ecuación de Jeffrey y Humphrey (1975).

La recolecta de muestras de agua de mar para el conteo e identificación de células fitoplanctónicas se llevó a cabo en botellas oscuras de 250 mL. Cada muestra fue fijada con 8 gotas de una solución Lugol-acetato (5%). Las células fitoplanctónicas fueron contabilizadas e identificadas mediante la técnica de Utermöhl (Hasle, 1978), utilizando un microscopio invertido marca Leica DM IRB.

3.5 Temperatura superficial del mar y clorofila a satelital

Se obtuvieron datos satelitales de temperatura superficial del mar (SST) y clorofila a (Chl a) de la región sur del SCC (Figura 1) a partir de imágenes MODIS/Aqua (standard mapped) con una resolución de 4 km (<https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/products/>), utilizando la utilidad de procesamiento SeaDAS 7.3.2 (<https://seadas.gsfc.nasa.gov/>).

3.6 Propagación de error y análisis estadísticos

En todos los cálculos presentados en este estudio se tomaron en cuenta las combinaciones de las incertidumbres mediante técnicas de propagación de error (Taylor, 1997). Las medias y errores estándares de cada tratamiento durante los experimentos de enriquecimiento con Fe fueron comparadas utilizando una prueba t-Student y de suma de rangos de Mann-Whitney para el caso de condiciones estadísticas paramétricas y no paramétricas, respectivamente.

4 Resultados

4.1 Variación estacional de la biomasa y estructura de la comunidad fitoplanctónica: serie de tiempo de muestreos superficiales 2014-2015

Durante los muestreos superficiales (~0.5 m) del periodo de agosto 2014-diciembre 2015, la biomasa fitoplanctónica total promedio fue de $1.46 \pm 0.31 \text{ mg m}^{-3}$ y estuvo representada en su mayoría por la fracción de tamaño de células chicas ($79 \pm 13\%$). Por su parte, el conteo e identificación de células fitoplanctónicas indicó una densidad celular total promedio de 3.3 ± 1.3

Capítulo 2

cel mL⁻¹, en donde la abundancia relativa de los principales grupos fitoplanctónicos presentó el siguiente orden: ciliados + criptofitas (54.2 ± 5.4%) > dinoflagelados (24.5 ± 3.2%) > diatomeas (21.2 ± 6.3%). El dominio de células pequeñas durante el periodo de muestreo es un síntoma de condiciones de escasez de nutrientes. Estas condiciones son evidentes incluso durante el muestreo del mes de mayo de 2015, en donde se cuantificó la máxima biomasa fitoplanctónica (4.84 mg m⁻³) dominada por células pequeñas (72%) representadas por el grupo de las criptofitas (Figuras 2a, b). Por otro lado, la mínima concentración de clorofila fue detectada durante octubre 2014, con una biomasa (0.26 mg m⁻³) ~19 veces menor que la registrada durante mayo del 2015, la cual estuvo dominada por células pequeñas (68%) y representada principalmente por el grupo de los ciliados (Figuras 2a, b). Un indicador de la magnitud de los aportes de aguas ricas en nutrientes hacia la superficie es el índice de surgencias costeras (CUI), el cual se correlacionó significativamente con la biomasa fitoplanctónica total ($r=0.45$, $p=0.018$, $n=14$; Figura 2), explicando un 20% ($r^2=0.20$) de su variación estacional. Sin embargo, cuando se desglosa dicha correlación en términos de clorofila a en fracciones de tamaño, la única asociación significativa que se encontró fue entre el CUI y la biomasa de células grandes (Figura 2a), en donde el CUI explica al menos el 42% ($r^2=0.42$) del comportamiento estacional que presenta la biomasa de células grandes. Esta asociación significativa también fue encontrada al comparar el CUI con la densidad celular total (Figura 2b), en donde este índice explicó el 42% ($r^2=0.42$) de la variación estacional de las células fitoplanctónicas cuantificadas durante la serie 2014-2015.

El ciclo estacional de la biomasa y estructura de la comunidad fitoplanctónica se puede describir en dos periodos del año: periodo de intensa (abril-julio) y baja (agosto-marzo) actividad biológica. Durante el periodo más productivo se realizó el experimento de enriquecimiento con Fe de primavera (mayo 2015; Figura 2). Comparativamente, el periodo de abril-julio presentó la mayor biomasa fitoplanctónica (3.35 ± 0.64 mg m⁻³), altos porcentajes de células en la fracción de tamaño grande (hasta un 55% de la biomasa total), una alta densidad de células (10.2 ± 3.5 cel mL⁻¹) y los máximos valores de CUI (117 ± 8 m³ s⁻¹ 100 m⁻¹). Durante esta temporada, el grupo de las diatomeas fue el grupo dominante (47 ± 16%) seguido de la suma de ciliados y criptofitas (36 ± 13%). En un contexto espacial más amplio, en las Figuras 1b, c se puede observar que durante la recolecta de agua del experimento de primavera 2015 se presentaron bajas temperaturas superficiales (16-17 °C) en la franja costera, las cuales se encuentran asociadas con altos niveles de clorofila a (1-10 mg m⁻³). Dicha asociación, aunada con los máximos del CUI registrados en el periodo abril-julio, sugieren que las aguas incubadas durante el experimento de primavera 2015 estuvieron influenciadas por el aporte de aguas subsuperficiales frías cuyo contenido de nutrientes estimuló florecimientos algales.

El experimento de otoño tardío estuvo antecedido por un periodo oligotrófico (septiembre-noviembre 2014), el cual presentó la biomasa (0.35 ± 0.05 mg m⁻³), porcentaje de células grandes (22.0 ± 3.7%), densidad celular (1.00 ± 0.43 cel mL⁻¹) y CUI (46 ± 13 m³ s⁻¹ 100 m⁻¹) más bajos de toda la serie. Durante este periodo el limitado stock de clorofila a estuvo constituido por células pequeñas (78.0 ± 3.7%) y los grupos dominantes de fitoplancton identificados tuvieron una abundancia similar (36 ± 14% de la suma de ciliados y criptofitas, 33 ± 10 de dinoflagelados y 31 ± 12% de diatomeas). A pesar de no presentar diferencias significativas en los CUI's, la clorofila a fue significativamente menor durante el periodo de septiembre-noviembre 2014 que la biomasa cuantificada durante el mismo periodo, pero del año 2015 (0.35 ± 0.05 mg m⁻³ vs 1.20 ± 0.04 mg m⁻³, respectivamente). Por lo tanto, el periodo previo a la recolecta de agua del experimento de otoño tardío 2014 fue el más oligotrófico de la

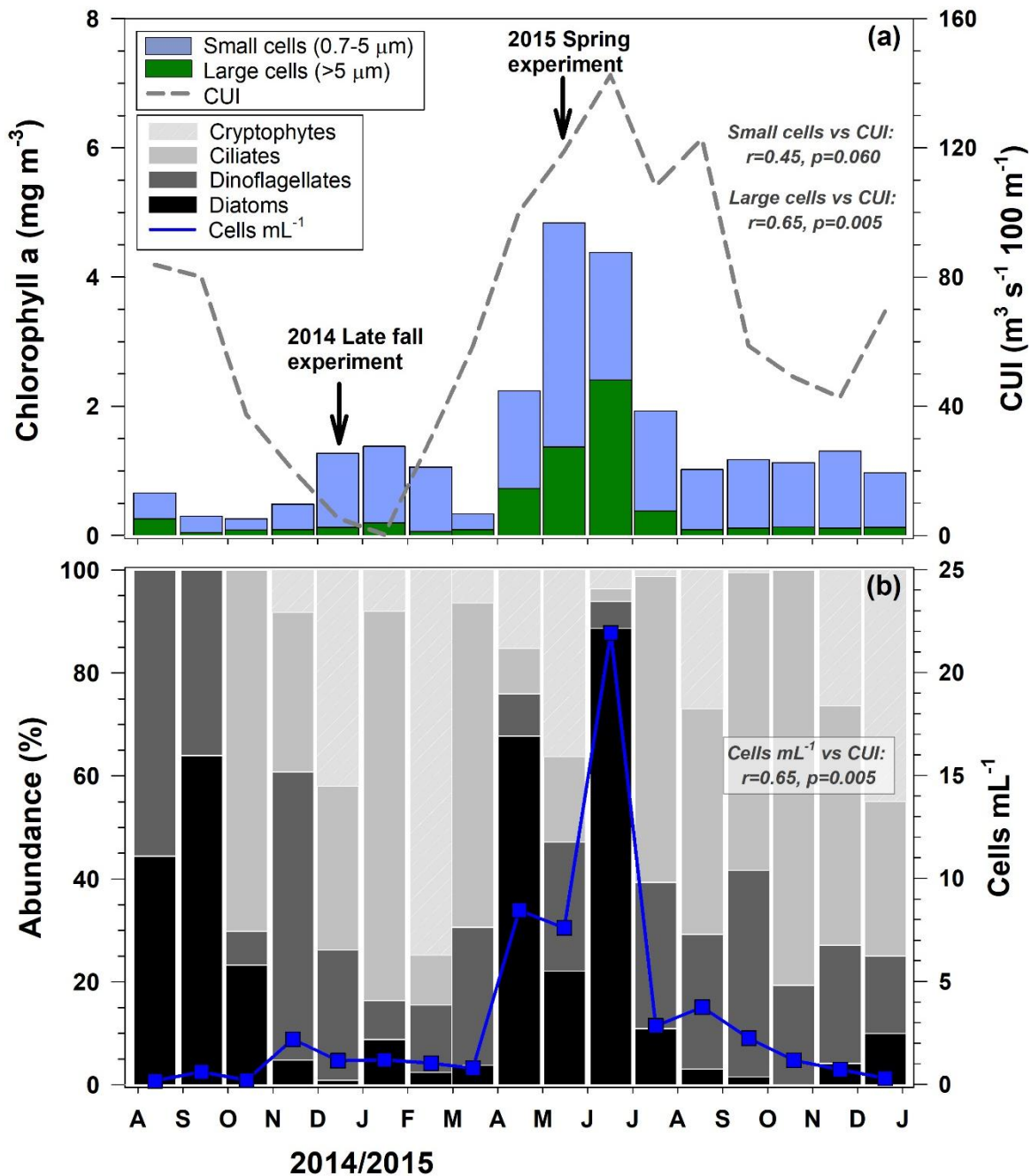


Figura 2.- (a) Serie de tiempo de la clorofila a mensual en células pequeñas y células grandes, en donde la línea discontinua representa el promedio mensual del índice de surgencias costeras (CUI) reportado por la NOAA (33° N y 119° W; <https://www.pfeg.noaa.gov/products/PFEL/modeled/indices/upwelling/>); (b) abundancia relativa y densidad celular total de los principales grupos fitoplanctónicos identificados en muestras superficiales (~0.5 m) recolectadas en la estación de recolecta de agua para experimentos de enriquecimiento con Fe del otoño tardío 2014 y primavera 2015. La línea azul en (b) representa la densidad celular total cuantificada por microscopía.

Capítulo 2

serie. Esta condición de baja biomasa mejoró durante diciembre de 2014, sin embargo, el agua recolectada durante el experimento presentó una biomasa (1.27 mg m^{-3}) ~4 veces menor que la reportada en el experimento de primavera del 2015. En un contexto regional, se puede apreciar en la Figura 1a la presencia de una mancha de agua cálida en la región, con un gradiente de temperatura de entre 18 y 20 °C que incrementa latitudinalmente hacia el ecuador. Este gradiente se invierte en la distribución de la clorofila a, con la mayoría de los valores de biomasa decreciendo latitudinalmente hacia el sur, con concentraciones por debajo de 0.32 mg m^{-3} (Figura 1c). Sin embargo, localizada en la franja costera, los niveles de clorofila a en la estación de recolecta de agua para el experimento de invierno tardío 2014 fueron ligeramente mayores que en aguas oceánicas ($0.32\text{-}1.00 \text{ mg m}^{-3}$). Sobre este contexto oceanográfico superficial, a continuación, se presentan los resultados de la evolución química y biológica de muestras de agua recolectadas e incubadas durante los experimentos de enriquecimiento con Fe realizados en el periodo productivo de primavera 2015 y en el periodo oligotrófico de otoño tardío 2014.

4.2 Experimentos de enriquecimiento

4.2.1 Condiciones iniciales

Las condiciones iniciales de cada experimento de enriquecimiento con Fe fueron contrastantes en términos de las características físicas y biológicas de las aguas superficiales (~0.5 m) del sur del SCC monitoreadas durante el periodo 2014-2015. Cabe mencionar que, con la finalidad de evitar cualquier tipo de contaminación de metales desde la embarcación, las muestras de agua destinadas para ser incubadas en los experimentos fueron recolectadas a una profundidad de 5 m. En la Tabla 1 se puede observar que, al igual que ocurre en superficie (~0.5 m), existe una clara diferencia estacional entre las condiciones térmicas y biológicas de las aguas recolectadas a 5 m de profundidad durante los experimentos de otoño tardío del 2014 y primavera del 2015. De manera general, el agua recolectada durante el primer experimento fue 3.9 °C más cálida que la recolectada durante el experimento de primavera 2015. Esta diferencia en temperatura estuvo relacionada con la variación estacional que presenta la surgencia en las costas de Baja California. De acuerdo con los valores de CUI reportados para la fecha de los experimentos, los vientos favorables para el bombeo de aguas subsuperficiales frías y ricas en nutrientes hacia la superficie fueron ~10 veces más altos durante el experimento de primavera en comparación con el experimento de otoño tardío. Consecuentemente, las aguas frías recolectadas durante el experimento de primavera presentaron mayores niveles de macronutrientes (3 veces más $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ y 1.6 veces más H_4SiO_4), ~7 veces más biomasa fitoplanctónica total y una densidad celular ~5 veces mayor en comparación con los niveles medidos en las aguas cálidas del experimento de otoño tardío. Sin embargo, a diferencia del comportamiento estacional de los macronutrientes y la biomasa, los niveles de Fe disuelto mostraron una conducta inversa, siendo 232% más altos durante el muestreo cálido y oligotrófico de otoño tardío en comparación al muestreo frío y productivo de primavera. En resumen, las condiciones iniciales de cada experimento se caracterizaron por tener altas biomásas fitoplanctónicas ($>1 \text{ mg m}^{-3}$), altos niveles de Fe y Si ($>1 \text{ nM}$ y $>3 \text{ }\mu\text{M}$, respectivamente) y bajas concentraciones de N ($<0.8 \text{ }\mu\text{M}$). Bajo este contexto, el grupo fitoplanctónico más abundante en ambos experimentos fue el grupo de las criptofitas ($>90\%$). Por su parte, la clorofila a de células chicas representó un 17% y 54% de la biomasa total durante los experimentos de otoño tardío y primavera, respectivamente.

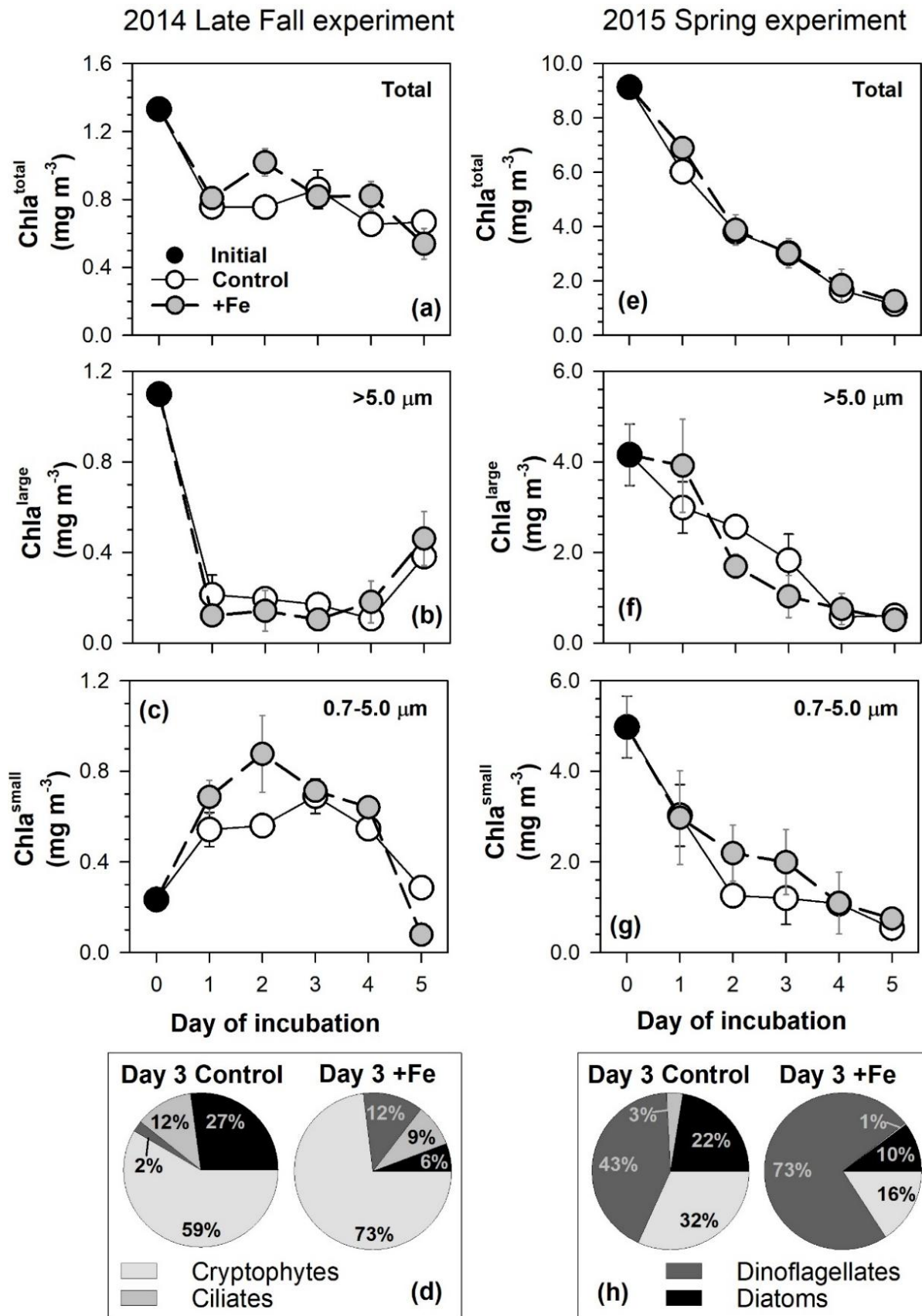
Tabla 1.-Condiciones iniciales para los experimentos de enriquecimiento con Fe de otoño tardío 2014 y primavera 2015. En negrillas se indica la variable con el valor más elevado.

	Otoño tardío	Primavera
Fecha de muestreo	8 diciembre 2014	6 mayo 2015
Profundidad de muestreo (m)	5	5
Temperatura (°C)	18.3	14.4
Salinidad (psu)	33.60	33.54
*CUI (m ³ s ⁻¹ 100 m ⁻¹)	24	231
Fe (nM)	4.61	1.39
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ (μM)	0.25	0.75
H ₄ SiO ₄ (μM)	3.68	5.96
Fe:NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ (mmol mol ⁻¹)	18.44	1.85
Fe :H ₄ SiO ₄ (mmol mol ⁻¹)	1.25	0.23
**Chla ^{total} (mg m ⁻³)	1.33	9.14
**Chla ^{chicas} (mg m ⁻³)	0.23	4.98
**Chla ^{grandes} (mg m ⁻³)	1.10	4.16
Densidad celular (Células mL ⁻¹)	1.42	7.33
Grupo fitoplanctónico dominante y su abundancia relativa	Criptofitas (91%)	Criptofitas (92%)

Nota. *Índice de surgencias costeras diario (CUI) reportado por la NOAA (33° N y 119° W). **Chla^{total}=Chla de células entre 0.7 y 5 μm (Chla^{chicas}) + Chla de células >5 μm (Chla^{grandes}).

4.2.2 Evolución de la biomasa fitoplanctónica

En los experimentos de enriquecimiento con Fe de otoño tardío 2014 y primavera 2015, no existieron diferencias significativas ($p > 0.05$) entre la concentración de clorofila a total de muestras control y muestras +Fe (Figuras 3a, e). Como se puede observar en las Figuras 3a, e, el escaso efecto de los tratamientos con Fe durante las incubaciones se vio reflejado en una tendencia general de decremento de la biomasa total con respecto al tiempo, tanto en botellas control como en botellas +Fe. Sin embargo, existieron diferencias estacionales evidentes en términos de porcentajes de disminución de biomasa y tasas de decremento de clorofila a. Si se toman en cuenta las botellas control y +Fe ($n=11$), las concentraciones de clorofila a en ambos experimentos decrecen de manera prácticamente lineal conforme aumenta el tiempo de incubación (Figuras 3a, e). Durante el experimento que representó las condiciones de menor influencia por surgencias (otoño tardío), la biomasa fitoplanctónica disminuyó un 54% durante los cinco días de incubación, presentando una tasa de disminución de $0.090 \pm 0.028 \text{ mg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ($r=-0.72$, $p=0.012$, $n=11$; Figura 3a). Durante el experimento de mayor CUI (primavera), la biomasa presentó el porcentaje de disminución más alto, con un decremento de ~87%, equivalente a una tasa de disminución de clorofila a de $1.46 \pm 0.15 \text{ mg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ($r=-0.96$, $p < 0.001$, $n=11$; Figura 3e), ~16 veces más alta que la del periodo de otoño tardío. La evolución temporal de los niveles de clorofila a en las fracciones de tamaños de células grandes y chicas se presentan en las Figuras 3b, c, f, g. Como se puede observar en las Figuras, con excepción de la clorofila a de células chicas durante el experimento de otoño tardío (Figura 3c), el tratamiento con Fe no



Capítulo 2

Figura 3.- Evolución de variables biológicas durante los experimentos de enriquecimiento con Fe de otoño tardío 2014 (a-d) y primavera 2015 (e-h). En paneles a-c y e-g se indican las concentraciones iniciales de clorofila a (inicial; ●) y los niveles diarios de clorofila a en botellas sin adición de Fe (control; ○) y en botellas enriquecidas con este elemento (+Fe; ●). En (d) y (h) se presenta la abundancia relativa de grupos fitoplanctónicos en muestras control y +Fe durante el tercer día de incubación. La clorofila a se presenta fracciones de tamaño: clorofila-a total ($Chal^{total}$: a, e), clorofila a en células grandes ($Chal^{grandes}$: b, f), clorofila a en células chicas ($Chal^{chicas}$: a, e). Las barras de error representan el error estándar.

Capítulo 2

estimuló el crecimiento fitoplanctónico de células chicas y grandes en las botellas inoculadas, observándose una tendencia general negativa en botellas control y +Fe con el tiempo (Figuras 3b, f, g). Por ejemplo, durante el experimento de otoño tardío, la biomasa de células grandes en botellas control y +Fe decreció abruptamente el primer día de incubación (~80%; Figura 3b), mientras que en el experimento de primavera el porcentaje de decremento fue gradual ($0.757 \pm 0.091 \text{ mg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$; $r=-0.94$, $p<0.001$, $n=11$; Figura 3f), alcanzando un 88% de disminución de la biomasa hasta el quinto día de incubación.

Durante el experimento de otoño tardío la clorofila a de células pequeñas en botellas control y +Fe aumentó significativamente, alcanzando sus máximas concentraciones dentro de los primeros tres días de incubación (Figura 3c). En particular, como se puede observar en la Figura 3c, la clorofila a de células chicas en muestras control alcanzó su máximo crecimiento al tercer día de incubación, incrementándose un $196 \pm 33\%$ en relación a la biomasa inicial (t_0). Tomando en cuenta este incremento, se calculó la tasa de crecimiento específico (μ) de la biomasa en la fracción de tamaño de células pequeñas (Chl a^{chicas}) utilizando la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{\ln(\text{Chl } a^{\text{small}})_t - \ln(\text{Chl } a^{\text{small}})_{t_0}}{t}, \quad (1)$$

donde t es el tiempo (en días) de máximo crecimiento (Leynaert et al., 2001). Para el caso de las muestras control, un incremento del $196 \pm 33\%$ en la biomasa durante 3 días de incubación es equivalente a una μ de $0.36 \pm 0.03 \text{ d}^{-1}$. En contraste, las muestras enriquecidas con Fe durante el experimento de otoño tardío presentaron una μ mayor ($0.44 \pm 0.06 \text{ d}^{-1}$), alcanzando el máximo de biomasa ($276 \pm 73\%$) durante el segundo día de incubación. Sin embargo, cabe mencionar que no existieron diferencias significativas ($p>0.05$) entre los porcentajes de incremento y las μ calculadas para muestras control y +Fe, lo que indica que el Fe no fue un factor que catalizó el crecimiento fitoplanctónico de células chicas durante el experimento de otoño tardío.

Finalmente, con el objetivo de identificar cambios en la estructura de la comunidad fitoplanctónica durante cada experimento, se cuantificó la densidad celular por grupo fitoplanctónico en botellas control y botellas +Fe (Figuras 3d, h). La abundancia relativa de los grupos fitoplanctónicos presentes durante experimentos de enriquecimiento con Fe suele ser evaluada durante los últimos días de incubación, periodo en donde usualmente se detectan los máximos niveles de clorofila a (e.g., Hutchins et al., 1998, 2001; Petrou et al., 2011). En el caso del presente estudio, únicamente se observaron incrementos en la biomasa de células fitoplanctónicas chicas en botellas +Fe y control durante el experimento de otoño tardío, alcanzando los máximos niveles dentro de los primeros tres días de incubación (Figura 3c). Por lo tanto, durante el tercer día de incubación se realizó una comparación de la abundancia relativa de los cuatro grupos más representativos de la comunidad fitoplanctónica (criptofitas, ciliados, dinoflagelados y diatomeas). Los resultados indicaron que el grupo fitoplanctónico dominante durante el experimento cálido y poco productivo de otoño tardío fue el de las criptofitas (59-73%). En contraste, durante el experimento productivo de primavera, el grupo de las criptofitas (16-32%) fue desplazado notablemente por el grupo de los dinoflagelados (43-73%). Este cambio estacional en la estructura de la comunidad fitoplanctónica parece ser independiente del estímulo por adición de Fe, ya que durante cada experimento los resultados observados en botellas control y botellas +Fe indican que no se observan cambios en la estructura de la comunidad fitoplanctónica. Sin embargo, un resultado interesante es que en ambos experimentos

Capítulo 2

los porcentajes de abundancia relativa del grupo fitoplanctónico dominante en botellas +Fe incrementan entre un 14% (criptofitas durante otoño tardío) y un 30% (dinoflagelados durante primavera), lo que sugiere que un exceso de Fe refuerza el dominio de los grupos más abundantes, aunque sin mostrar diferencias significativas en la biomasa fitoplanctónica total.

4.2.3 Comportamiento temporal de Fe y macronutrientes

En esta sección se presentan los resultados más relevantes de la evolución temporal del Fe y otros macronutrientes esenciales (N y Si) para el fitoplancton marino durante los experimentos de incubación de otoño tardío y primavera. En las Figuras 4a, d se presenta el comportamiento temporal del Fe durante los cinco días de incubación y, como se puede observar, en cada experimento, los niveles de Fe en botellas control y +Fe disminuyeron con el tiempo, de manera similar a los decrementos de clorofila a total (Figuras 3a, e). En el caso de las botellas +Fe, las tasas de decremento de Fe durante los experimentos de otoño tardío ($6.9 \pm 1.2 \text{ nM d}^{-1}$; $r=-0.94$, $p<0.005$, $n=6$) y primavera ($1.61 \pm 0.52 \text{ nM d}^{-1}$; $r=-0.84$, $p=0.036$; $n=6$) fueron 12 y 6 veces, respectivamente, más altas que las tasas de decremento de Fe en las botellas control, posiblemente debido a la rápida oxidación y precipitación del FeCl_3 adicionado a botellas +Fe. Los porcentajes de disminución del Fe naturalmente disponible fueron de 57% ($\sim 2.6 \text{ nM}$ en 5 días) durante el experimento de otoño tardío, mientras que durante primavera los niveles de Fe disminuyeron hasta un 73%. Las tasas de disminución de Fe calculadas fueron de $0.57 \pm 0.13 \text{ nM d}^{-1}$ ($r=-0.92$, $p=0.01$; $n=6$) durante el experimento en donde ocurrió el crecimiento de células pequeñas (otoño tardío; Figura 3c) y de $0.183 \pm 0.043 \text{ nM d}^{-1}$ ($r=-0.91$, $p=0.013$; $n=6$), durante el experimento de primavera. Estas tasas naturales de disminución de Fe podrían ser representativas del balance neto positivo que existe entre el consumo fitoplanctónico y la precipitación por oxidación, y la adición de Fe por procesos de remineralización bacteriana.

Bajo condiciones de limitación por Fe en los productores primarios, uno de los principales cambios químicos esperados durante experimentos de enriquecimiento con Fe es el estímulo del consumo de macronutrientes como el N o Si en botellas +Fe. En las Figuras 4b, e, se puede observar que el $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ disminuyó durante los cinco días de incubación. Sin embargo, no existieron diferencias significativas ($p>0.05$) entre las tasas de consumo en botellas control y +Fe, apoyando el hecho de que los productores primarios no se encontraron limitados por Fe. La disminución del $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, al igual que en el caso del Fe de botellas control (Figuras 4a, d), se relaciona con el balance neto positivo que existe entre el consumo por productores primarios y la remineralización bacteriana. Al no existir diferencias significativas ($p>0.05$) entre los niveles de $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ en muestras control y +Fe, se estimaron las tasas de consumo de este nutriente considerando las concentraciones en todas las botellas incubadas ($n=11$). Durante el experimento poco productivo de otoño tardío, el crecimiento de la biomasa de células pequeñas se vio acompañado de una tasa de consumo de $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ de $(26.6 \pm 8.7) \times 10^{-3} \mu\text{mol d}^{-1}$ ($r=-0.72$, $p=0.013$; $n=11$), decreciendo al quinto día de incubación un 41% con respecto a su concentración inicial de $0.25 \pm 0.02 \mu\text{M}$. Durante el experimento de primavera, las concentraciones iniciales de $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ($0.75 \pm 0.13 \mu\text{M}$) disminuyeron drásticamente (80%) el primer día de incubación. En contraste con el experimento de otoño tardío, la tasa de consumo de N fue mayor durante primavera ($[-62 \pm 31] \times 10^{-3} \mu\text{mol d}^{-1}$), aunque dicha tendencia no presentó significancia estadística ($r=-0.56$, $p=0.073$, $n=11$). Otro macronutriente que fue considerado en los análisis fue el silicato (H_4SiO_4), que a diferencia de los comportamientos descritos para Fe y N, no mostró tendencias temporales (Figuras 4c, f). Esta falta de reactividad puede indicar que

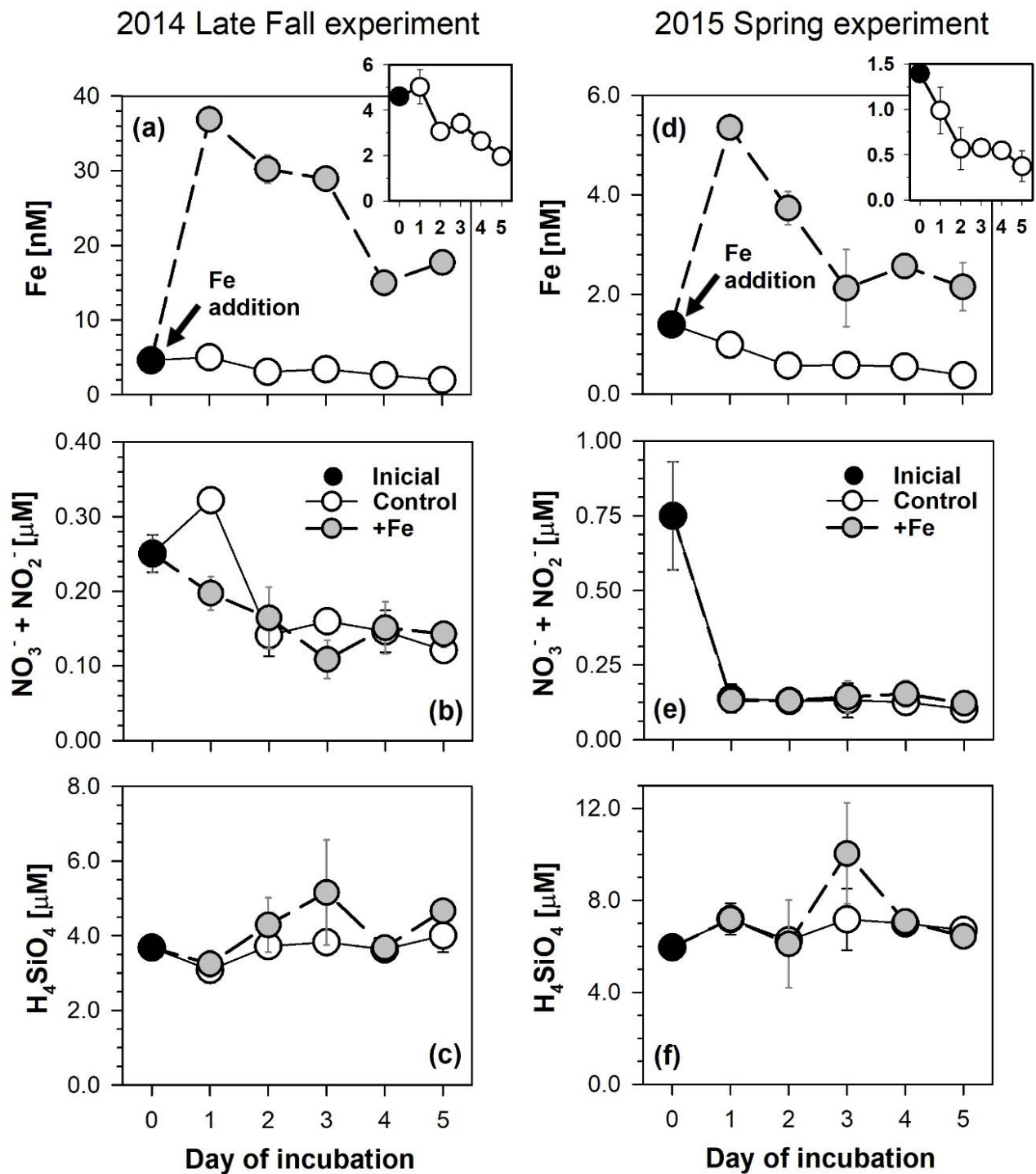


Figura 4.- Evolución de variables químicas durante los experimentos de enriquecimiento con Fe de otoño tardío 2014 (a-c) y primavera 2015 (d-f). En cada panel se indican las concentraciones iniciales de nutrientes (inicial; ●) y los niveles diarios de nutrientes en botellas sin adición de Fe (control; ○) y en botellas enriquecidas con este elemento (+Fe; ●). Sobrepuestas en a y d, se muestran las gráficas de la evolución de los niveles de Fe en los controles. Los niveles de Fe el día 0 en muestras enriquecidas con Fe fueron de 52.6 ± 2.4 y 11.39 ± 0.50 nM para los experimentos de otoño tardío y primavera, respectivamente. Las barras de error representan el error estándar.

durante los experimentos de enriquecimiento del 2014 y 2015, no existió un predominio de grupos fitoplanctónicos silicificados. De hecho, el grupo fitoplanctónico de las diatomeas únicamente representó entre un 22 y 27% de la abundancia fitoplanctónica total de botellas control durante el tercer día de incubación de los experimentos de otoño tardío y primavera (Figuras 3d, h). Una evidencia de la falta de demanda biológica fue el hecho de que las concentraciones de H_4SiO_4 fueron generalmente altas y presentaron los máximos niveles ($7.01 \pm 0.28 \mu\text{M}$) durante la temporada de máximo aporte por surgencias (Figura 2a), en comparación con niveles de H_4SiO_4 significativamente más bajos ($3.91 \pm 0.17 \mu\text{M}$; $p < 0.001$) en la época de menor actividad de surgencias. Aparentemente la limitación por N podría explicar el comportamiento conservativo del H_4SiO_4 durante las incubaciones, tema que será discutido en las siguientes secciones.

5 Discusión

5.1 Condiciones de agotamiento de Fe y N de las aguas incubadas.

A lo largo del régimen de surgencias del SCC existen varios estudios que han evaluado el estatus de limitación por Fe de los productores primarios (e.g., Hutchins et al., 1998; Chase et al., 2005; King y Barbeau, 2007, 2011; Biller et al., 2013; Biller y Bruland, 2014). La mayoría de estos estudios se han realizado bajo el dominio de distintas condiciones oceanográficas asociadas a fenómeno de circulación atmosférica y oceánica. Estas condiciones presentan variaciones en escalas temporales que van de estacionales (e.g., surgencias costeras, lluvias invernales) hasta interanuales (e.g., El Niño, La Niña, Oscilación Decadal del Pacífico). Idealmente, los experimentos de enriquecimiento fueron realizados durante dos épocas contrastantes en términos de flujos de nutrientes por surgencias costeras y actividad biológica (Bakun y Nelson, 1977; García-Reyes et al., 2015): (1) primavera-verano, que es la época productiva caracterizada por el alto bombeo de nutrientes por surgencias costeras; y (2) otoño-invierno, que es la época fría caracterizada por presentar biomasa fitoplanctónica bajas asociadas al pobre ingreso de nutrientes por surgencias. Durante el periodo comprendido de agosto 2014 a diciembre 2015, muestreos superficiales realizados mensualmente en la estación de recolecta de agua para los experimentos confirmaron la tendencia estacional antes mencionada (Figura 2). Sin embargo, el predominio de clorofila a extremadamente baja durante otoño 2014 (0.26 mg m^{-3}), así como la dominancia (~80%) de células en la fracción de tamaño pequeña durante toda la serie 2014-2015, fueron indicadores de condiciones oligotróficas anómalas en la región. En particular durante el periodo 2014-2015, el régimen de surgencias del SCC recibió la influencia de aguas anómalamente cálidas. Esta condición, denominada “la mancha cálida” (Warm Blob), fue descrita por primera vez por Bond et al. (2015) en el Pacífico NE durante el invierno 2013-2014. Las anomalías cálidas arribaron a las costas del sur del SCC durante primavera y verano del 2014 (Lilly et al., 2016). Posteriormente, la mancha cálida fue detectada en las costas del noroeste de Baja California, México, durante el final del verano y principios del otoño del 2014 como anomalías positivas de temperatura superficial de 2 a 3 °C y condiciones de baja productividad (Leising et al., 2015; Robinson, 2016; Ávila-López et al., 2017). Inadvertidamente, bajo este panorama cálido y poco productivo se realizó el primer experimento de enriquecimiento con Fe, justo durante el periodo de máxima influencia del Warm Blob en las costas mexicanas. Esta oleada cálida sólo fue abatida por la presencia de vientos favorables para el bombeo de aguas subsuperficiales por surgencias costeras (Gentemann et al., 2017), enfriando las aguas superficiales de la franja costera del SCC durante el periodo de primavera del 2015 (Figura 1b). Durante este periodo se realizó el segundo experimento de enriquecimiento con Fe,

Capítulo 2

en el que se esperaba que las surgencias aportaran aguas subsuperficiales con bajas razones Fe:N (elevados niveles de N y un limitado abasto de Fe desde la plataforma continental estrecha y profunda del sur del SCC mexicano). Sin embargo, de acuerdo con Leising et al. (2015), la surgencias costeras durante el periodo 2015 fueron anómalamente débiles en las costas mexicanas del SCC. En la Tabla 1 se puede observar que, efectivamente, los niveles iniciales de Fe, $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ y H_4SiO_4 de las aguas incubadas durante el experimento de primavera 2015 fueron bajos (1.39 nM, 0.75 μM y 5.96 μM , respectivamente) comparados con aguas recién bombeadas hacia superficie en sitios activos de surgencia del centro del SCC. Estas aguas de surgencia suelen presentar concentraciones iniciales de 0.3 a 10 nM de Fe, $\sim 25 \mu\text{M}$ de NO_3^- y de 25 a 30 μM H_4SiO_4 (Bruland et al., 2001). De acuerdo con estos autores, en las regiones sin limitación por Fe del centro del SCC (amplia plataforma continental y somera), los niveles de clorofila a suelen ubicarse en entre 5 y 25 mg m^{-3} , similares a los encontrados durante el experimento de primavera (9.14 mg m^{-3} ; Tabla 1). Sin embargo, en la región central del SCC el 80% de la biomasa pertenece a células grandes ($>8\mu\text{m}$) representadas por el grupo de las diatomeas, mientras que en el sur del SCC la biomasa de células grandes ($>5 \mu\text{m}$) durante el experimento de primavera 2015 representó sólo un 46% de la biomasa total (Tabla 1). Esta biomasa estuvo representada en su mayoría por células no silicificadas, siendo el grupo de las criptofitas el más abundante (92%).

De manera adicional a las condiciones oceanográficas anómalas del periodo 2014-2015, las altas biomásas ($>1 \text{ mg m}^{-3}$) iniciales detectadas en los experimentos de enriquecimiento con Fe y los bajos niveles de $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ($<0.8 \mu\text{M}$) son síntomas de condiciones de añejamiento previas a la incubación y fertilización con Fe. Así, de acuerdo con las condiciones biogeoquímicas iniciales de cada experimento (Tabla 1) y considerando que la recolecta de agua se llevó a cabo durante distintas condiciones de añejamiento de las aguas costeras del sur del SCC, se pueden aproximar los porcentajes iniciales de agotamiento de los niveles de Fe y N naturalmente disponibles para el crecimiento del fitoplancton marino. Esta aproximación está basada en las concentraciones iniciales (X^{inicial}) del nutriente de interés (Fe o N) y razones estequiométricas Chl a:C, Fe:C y N:C reportadas para fitoplancton marino:

$$\% \text{Agotamiento } o_x = \frac{(X^{\text{Chl a}})}{(X^{\text{Chl a}} + X^{\text{inicial}})} \times 100, \quad (2)$$

en donde $X^{\text{Chl a}}$ representa la concentración calculada del elemento de acuerdo con los niveles iniciales de biomasa (Chl a):

$$X^{\text{Chl a}} = \frac{(\text{Chl a}) \times (X : C)}{(PM_{\text{Chl a}}) \times (\text{Chl a} : C)}. \quad (3)$$

Para esta ecuación, el peso molecular de la clorofila ($PM_{\text{Chl a}}$) considerado fue de $893.51 \text{ g mol}^{-1}$, la razón Chl a:C fue de $0.45 \text{ mmol mol}^{-1}$ (Sunda y Huntsman, 2015), y las razones Fe:C y N:C fueron $50 \mu\text{mol mol}^{-1}$ (Sunda y Huntsman, 2011) y 6.6 mol mol^{-1} (Redfield, 1958), respectivamente. Los resultados indicaron que los niveles iniciales de Fe cuantificados durante el experimento de otoño tardío reflejan un agotamiento de solo 3.5% del Fe naturalmente disponible, por lo que durante este experimento existía suficiente Fe (96.5%) para estimular el crecimiento fitoplanctónico. Por ejemplo, bajo condiciones teóricas de no limitación por N, los 4.61 nM de Fe medidos durante otoño tardío podrían explicar una biomasa fitoplanctónica de 37

mg m^{-3} . Esta concentración teórica de clorofila es ~ 28 veces superior a la registrada al inicio del experimento de otoño (1.33 mg m^{-3} ; Tabla 1), indicando que el Fe no fue el nutriente que limitó el crecimiento fitoplanctónico. En contraste, de acuerdo con la baja concentración inicial de $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ($0.25 \text{ } \mu\text{M}$) registrada durante el otoño tardío, una biomasa fitoplanctónica inicial de 1.33 mg m^{-3} (Tabla 1) implicaría que el 67% del N naturalmente disponible se encuentra agotado. De tal modo que el fitoplancton incubado durante otoño tardío contaba con sólo una tercera parte de la concentración original de N naturalmente disponible para crecer. Por otro lado, durante el experimento de primavera los porcentajes de agotamiento de Fe iniciales fueron más altos que los reportados para el experimento de otoño tardío, indicando un agotamiento inicial del 44% del Fe disponible. En el caso del $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, los niveles de biomasa indicaron un agotamiento del 82% del N naturalmente disponible al momento en que recién había sido aportado por las surgencia. Durante este experimento se presentó una biomasa ~ 7 veces mayor que en el experimento de otoño tardío (Tabla 1), lo que implica un aumento en la demanda biológica de Fe y N (con %agotamiento de Fe y N 12.6 y 1.2 veces mayores que los respectivos agotamientos estimados en otoño tardío). Estos resultados indican que el fitoplancton incubado durante primavera contaba únicamente con una quinta parte del N que originalmente presentaron las aguas de surgencia antes del florecimiento fitoplanctónico. En resumen, el déficit inicial de N (67-82%) de las aguas incubadas en los experimentos de enriquecimiento con Fe mermó el crecimiento fitoplanctónico (Figuras 3a-c, e-g), especialmente el perteneciente a la fracción de células grandes (Figuras 3b, f). Estas condiciones iniciales de agotamiento de N son propias de regiones oligotróficas conocidas como de bajos nutrientes y baja clorofila (LNLC, por sus siglas en inglés), regiones caracterizadas por estratificaciones elevadas y picnoclinas profundas, condición que aísla al océano superficial de las aguas subsuperficiales ricas en N (Calil et al., 2011). En el caso del sur del SCC, las condiciones de niveles moderados de clorofila a ($\sim 1 \text{ mg m}^{-3}$) y el agotamiento de dos terceras partes del N que presentaron las aguas incubadas durante el otoño tardío 2014, pueden estar asociadas a la presencia de una barrera superficial cálida que predominó durante el fenómeno Warm Blob (Leising et al., 2015; Whitney, 2015; Robinson, 2016; Ávila-López et al., 2017; Gómez-Ocampo, 2017). Esta barrera mermó los aportes de N subsuperficiales hacia niveles superiores de la columna de agua. Durante la primavera del 2015, los niveles altos de clorofila a y un agotamiento casi total del N (82%), indicaron que las aguas incubadas correspondían a aguas de surgencia añejas. Durante esta última temporada se reportaron anomalías negativas en los vientos generadores de surgencia (Leising et al., 2015). Consecuentemente, el agotamiento de N durante la primavera del 2015, además de estar relacionado con una alta demanda fitoplanctónica, fue posiblemente consecuencia de un bajo y/o poco frecuente suministro de N desde las aguas subsuperficiales.

5.2 Relaciones estequiométricas durante los experimentos de enriquecimiento

En la Tabla 2 se presentan las relaciones estequiométricas entre nutrientes esenciales (Fe, $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, PO_4^{3-} y H_4SiO_4) medidos en botellas control durante los 5 días de incubación de los experimentos de otoño tardío 2014 y primavera 2015. En particular, la limitación de la biomasa por Fe (limitación Liebig) puede ser aproximada utilizando la razón Fe:N $0.3 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ en el agua de mar (Elrod et al., 2008; Biller y Bruland, 2014). Esta razón es obtenida considerando las razones Fe:C y C:N de $50 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$ (Sunda y Huntsman, 2011) y 6.6 mol mol^{-1} (Redfield, 1958), respectivamente. Se considera que el fitoplancton marino se encuentra limitado por Fe cuando la razón Fe:N es $< 0.3 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$, mientras que razones Fe:N superiores indican limitación por N. Como se puede apreciar en la Tabla 2, las razones Fe:N en los experimentos de

Capítulo 2

Tabla 2.- Relaciones estequiométricas entre variables químicas de muestras control durante los experimentos de fertilización de otoño tardío 2014 y primavera-2015 obtenidas de análisis de regresión lineal entre las diferentes variables disueltas (y, x). Las pendientes (m) e interceptos en el eje de las ordenadas (b) se presentan acompañados de sus respectivos errores estándar, así como de los coeficientes de determinación de cada regresión lineal (r^2). El asterisco junto a r^2 indica que la correlación entre las variables involucradas es significativa a un 95% del nivel de confianza.

y:x	m		b		r^2	
	Otoño tardío	Primavera	Otoño tardío	Primavera	Otoño tardío	Primavera
Fe:N	14.0 ± 2.4	1.28 ± 0.37	0.79 ± 0.49	0.45 ± 0.12	0.90*	0.75*
Fe:P	22.9 ± 7.5	---	-5.3 ± 2.9	---	0.70*	---
Fe:Si	-2.9 ± 1.2	-0.33 ± 0.33	14.0 ± 4.4	3.0 ± 2.2	0.60	0.20
N:P	1.69 ± 0.38	---	-0.45 ± 0.14	---	0.83*	---
N:Si	-0.22 ± 0.06	-0.36 ± 0.17	0.98 ± 0.24	2.6 ± 1.2	0.74*	0.51
P:Si	-0.12 ± 0.03	---	0.83 ± 0.11	---	0.82*	---

Nota. Fe: hierro disuelto (nmol L^{-1}), N: nitrato más nitrito ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$: $\mu\text{mol L}^{-1}$), P: fosfato (H_3PO_4 : $\mu\text{mol L}^{-1}$), Si: silicato (H_4SiO_4 : $\mu\text{mol L}^{-1}$).

otoño tardío y primavera fueron superiores al umbral de $0.3 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ (14.01 y $1.28 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$, respectivamente), indicando que el Fe no fue el nutriente limitante del crecimiento fitoplanctónico. De acuerdo con las ecuaciones de regresión de las razones Fe:N que se muestran en la Tabla 2, cuando el $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ se agote en las botellas (intercepto en eje de las ordenadas), los niveles de Fe serían 0.79 y 0.45 nM durante los experimentos de otoño tardío y primavera, respectivamente. Las razones N:P del experimento de otoño tardío se encuentra muy por debajo de la razón de Redfield (16:1), indicando un déficit de N. Como se puede observar en la Tabla 2, después del N, el Fe es posiblemente el elemento que limita el crecimiento fitoplanctónico, ya que durante el experimento de otoño tardío el intercepto en eje de las ordenadas de la razón Fe:P indicó que los niveles de P son tan altos, que al agotarse existiría ya un déficit de 5.25 nM de Fe. Estas razones son similares a las presentadas en la Tabla 1, en donde las condiciones iniciales de las aguas incubadas muestran el alivio de limitación por Fe (altas razones Fe:N y Fe:Si) durante los experimentos de otoño tardío y primavera.

5.3 Evidencias de limitación por Fe en aguas subsuperficiales durante la temporada de surgencias.

De acuerdo con las características regionales relativas a la dimensión y profundidad de la plataforma continental en el sur del SCC, se esperaban condiciones de limitación por Fe en los productores primarios y un exceso de macronutrientes en las aguas superficiales de este sistema, especialmente durante pulsos de aguas subsuperficiales ricas en N en el periodo de primavera. Hasta este punto han sido evidentes las condiciones de alivio por limitación de Fe observadas en los experimentos de enriquecimiento de otoño tardío y primavera: (1) nulo incremento de la clorofila a en botellas +Fe; (2) no se presentaron cambios importantes en la estructura de la comunidad fitoplanctónica en botellas +Fe; (3) no existió un estímulo en las tasas de consumo de macronutrientes tales como N y Si en botellas +Fe. En contraste, existen evidencias biogeoquímicas para considerar que los productores primarios de las aguas (5 m) del sur del SCC

Capítulo 2

se encontraron limitados por N durante el periodo 2014-2015: (1) bajos niveles de N y altos niveles de Si en aguas incubadas; (2) condiciones iniciales de aguas incubadas indican un agotamiento inicial superior a dos terceras partes del bulk de N que existía en agua recién aportada por surgencia; (3) limitación Liebig que indica que las aguas incubadas se encontraban limitadas por N y no por Fe. Sin embargo, es un hecho que durante los dos experimentos de enriquecimiento, las aguas incubadas presentaron grados avanzados de añejamiento, especialmente durante la temporada de primavera. En esta sección se presentan algunos resultados importantes sobre la distribución vertical del Fe, macronutrientes y biomasa fitoplanctónica durante el experimento de primavera. Estos resultados muestran un panorama más amplio de las condiciones de limitación que pueden presentar las aguas de surgencia en el sur del SCC, una región caracterizada por presentar una plataforma continental profunda y estrecha. En la Figura 5, en donde se presenta la distribución vertical de diferentes variables (biomasa, composición de grupos fitoplanctónicas, temperatura, Fe, N), se puede apreciar que el máximo de clorofila a y densidad celular ocurrió a 10 m de profundidad. Este máximo se encuentra justo en la región central de la capa de mezcla y coincide con los mínimos en los niveles de Fe y N, indicando el posible consumo de estos nutrientes. Cabe destacar que las células chicas representaron el mayor porcentaje de la biomasa fitoplanctónica, mientras que el grupo de las criptofitas fue el más abundante (Figura 5b).

Como se puede apreciar en la Figura 5c, el Fe_d presentó un perfil con distribución tipo mixto mostrando enriquecimiento superficial, decremento en capa de mezcla (5 y 10 m), ligero incremento por debajo de la termoclina (20 m) y remoción en aguas subsuperficiales (>20m). En contraste, los $NO_3^- + NO_2^-$ (Figura 5c) presentaron una distribución vertical típica de un nutriente limitante, con mínimos en superficie que se incrementan significativamente con la profundidad. Con esta información se calculó la relación Fe:N a lo largo de los primeros 50 m de la columna de agua. Como se puede observar en la Figura 5c, por debajo de 20 m de profundidad la razón Fe:N es menor al umbral de limitación Liebig de $0.3 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$ (ver detalles de cálculo en Figura 5), indicando que las aguas subsuperficiales presentan limitación por Fe. La escasez de Fe en aguas profundas puede ser producto de procesos de remoción o “scavenging” (oxidación y precipitación o incorporación en material particulado que viaja hacia el fondo marino) y de la ausencia de aportes importantes de Fe desde la plataforma continental, como ha sido reportado para regiones asociadas a plataformas continentales estrechas y profundas (Hutchins y Bruland, 1998; Hutchins et al., 2002; Bruland et al., 2005; Hare et al., 2005). Estas aguas limitadas por Fe serían bombeadas hacia la superficie durante episodios de vientos favorables para las surgencias, pudiendo entonces limitar el crecimiento fitoplanctónico en la zona superficial de la columna de agua. Sin embargo, la distribución vertical del Fe_d sugiere que existen fuentes superficiales de este elemento adicionales a la surgencias, capaces de subsanar las limitaciones por Fe_d que presentan las aguas subsuperficiales. Recientemente se reportó que el flujo atmosférico en el sur del SCC puede aportar Fe soluble a una tasa de $0.29 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ durante la época de surgencias intensas (Félix-Bermúdez et al., 2017). Utilizando esta información se calculó que a lo largo de una semana el aporte atmosférico de Fe podría explicar niveles superficiales (10 m) de 0.20 nM. Estos niveles representan ~4% de la concentración superficial de Fe (5.57 nM) observada en la distribución vertical de este elemento en el experimento de primavera. Incluso considerando que la depositación atmosférica de Fe ocurriera durante 30 días, los niveles de Fe (0.87 nM) explicados representarían ~15% del máximo superficial de Fe. Por lo tanto, deben existir otros procesos de aporte adicionales a los de surgencia y atmosféricos (e.g., advección de capas nefeloides desde la costa), capaces de mantener un sistema fertilizado con Fe.

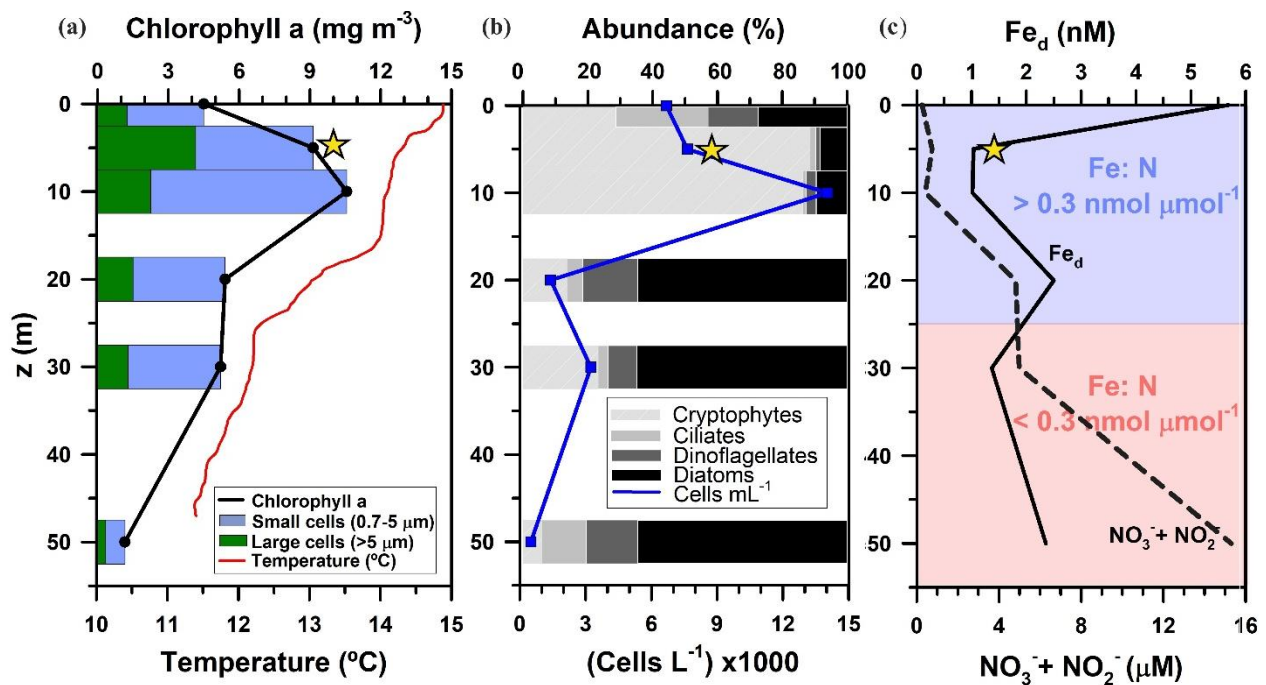


Figura 5.- Perfiles verticales de variables biológicas (a, b) y químicas (c) en la estación de recolecta de agua para el experimento de enriquecimiento con Fe de primavera del 2015. El símbolo de estrella indica la profundidad de recolecta del volumen de agua incubado. De acuerdo con el valor umbral de la razón Fe: N $0.3 \text{ nmol } \mu\text{mol}^{-1}$, en c los sombreados azul y rojo representan condiciones de no limitación y limitación por Fe, respectivamente. El umbral de limitación fue calculado considerando una razón Fe: C de $50 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$ reportada por Elrod et al., (2008) y la razón de Redfield C:N 6.6 mol mol^{-1} (Redfield, 1958).

6. Conclusiones

Se realizaron dos experimentos de enriquecimiento con Fe en la porción más sureña del Sistema de la Corriente de California, frente a las costas de Baja California, México. Durante los experimentos se evaluó la evolución biológica y química de las aguas incubadas, simulando adiciones naturales de Fe que tienen lugar en la zona costera. El contexto oceanográfico bajo el cual fueron realizados los experimentos se caracterizó por presentar temperaturas anómalamente cálidas durante otoño tardío del 2014 y surgencias débiles durante primavera del 2015, debido a un debilitamiento anómalo de los vientos costeros generadores de surgencias. Dichas condiciones dieron como resultado un sistema con características oligotróficas, en donde ~80% de la biomasa fitoplanctónica estuvo dominada por células chicas ($<5 \text{ } \mu\text{m}$), representadas por los grupos de las criptofitas y los ciliados. Aunado al contexto oceanográfico, los experimentos de enriquecimiento con Fe mostraron agotamientos iniciales de entre 67% y 82% del nitrógeno naturalmente disponible. En contraste, los niveles de Fe iniciales presentaron agotamientos menores en las aguas incubadas ($<50\%$). Estas condiciones de escasez de N estuvieron relacionadas con el comportamiento general de la biomasa fitoplanctónica durante los experimentos de enriquecimiento, mostrando un decremento casi lineal durante los cinco días de incubación. La excepción a esta disminución fue observada durante el experimento de otoño

tardío, en donde la biomasa de células chicas (criptofitas y ciliados) en botellas control y +Fe incrementó significativamente durante los primeros 3 días de incubación. Sin embargo, existen suficientes evidencias biogeoquímicas para considerar que los productores primarios de las aguas superficiales (5 m) del sur del SCC se encontraron limitados por N durante el periodo 2014-2015. Es importante hacer notar que las distribuciones verticales del Fe, macronutrientes y biomasa fitoplanctónica durante el experimento productivo de primavera mostraron la presencia de condiciones de limitación por Fe en las aguas subsuperficiales del sur del SCC. Este comportamiento fue posiblemente debido a la limitada interacción que presentan estas aguas con la plataforma continental. Consecuentemente, los resultados sugieren que existen otros procesos adicionales al fenómeno de surgencias costeras (e.g., aportes atmosféricos, advección de plumas ricas en sedimentos desde la costa), responsables de aliviar las condiciones de limitación por Fe en las aguas superficiales de este ecosistema.

7. Referencias

- Ávila-López, M. C., J. M. Hernández-Ayón, V. F. Camacho-Ibar, A. Félix-Bermúdez, A. Mejía-Trejo, I. Pacheco-Ruiz, and J. M. Sandoval-Gil (2017), Air–Water CO₂ Fluxes and Net Ecosystem Production Changes in a Baja California Coastal Lagoon During the Anomalous North Pacific Warm Condition, *Estuaries and Coasts*, 40, 792-806.
- Bakun, A., and C. S. Nelson (1977), Climatology of upwelling related processes off Baja California, *California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations Reports*, 19, 107-127.
- Biller, D. V., and K. W. Bruland (2013), Sources and distributions of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd relative to macronutrients along the central California coast during the spring and summer upwelling season, *Marine Chemistry*, 155, 50-70.
- Biller, D. V., T. H. Coale, R. C. Till, G. J. Smith, and K. W. Bruland (2013), Coastal iron and nitrate distributions during the spring and summer upwelling season in the central California Current upwelling regime, *Continental Shelf Research*, 66, 58-72.
- Biller, D. V., and K. W. Bruland (2014), The central California Current transition zone: A broad region exhibiting evidence for iron limitation, *Progress in Oceanography*, 120, 370-382.
- Bond, N. A., M. F. Cronin, H. Freeland, and N. Mantua (2015), Causes and impacts of the 2014 warm anomaly in the NE Pacific, *Geophysical Research Letters*, 42, 3414-3420.
- Boyd, P. W., et al. (2007), Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005: Synthesis and Future Directions, *Science*, 315, 612-617.
- Bruland, K. W., E. L. Rue, and G. J. Smith (2001), Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms, *Limnology and Oceanography*, 46, 1661-1674.
- Bruland, K. W., E. L. Rue, G. J. Smith, and G. R. DiTullio (2005), Iron, macronutrients and diatom blooms in the Peru upwelling regime: brown and blue waters of Peru, *Marine Chemistry*, 93, 81-103.
- Bruland, K. W., J. R. Donat, and D. A. Hutchins (1991), Interactive Influences of Bioactive Trace-Metals on Biological Production in Oceanic Waters, *Limnology and Oceanography*, 36, 1555-1577.

Capítulo 2

- Bruland, K. W., R. P. Franks, G. A. Knauer, and J. H. Martin (1979), Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water, *Analytica Chimica Acta*, 105, 233-245.
- Calil, P. H. R., S. C. Doney, K. Yumimoto, K. Eguchi, and T. Takemura (2011), Episodic upwelling and dust deposition as bloom triggers in low-nutrient, low-chlorophyll regions, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 116, C06030.
- Chase, Z., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. N. Plant, S. E. Fitzwater, L. Pickell, and C. M. Sakamoto (2005), Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width, *Marine Chemistry*, 95, 235-254.
- Elrod, V. A., K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, and J. N. Plant (2008), A long-term, high-resolution record of surface water iron concentrations in the upwelling-driven central California region, *Journal of Geophysical Research*, 113, C11021.
- Fitzwater, S. E., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. P. Ryan, L. J. Coletti, S. J. Tanner, R. M. Gordon, and F. P. Chavez (2003), Iron, nutrient and phytoplankton biomass relationships in upwelled waters of the California coastal system, *Continental Shelf Research*, 23, 1523-1544.
- García-Mendoza, E., D. Rivas, A. Olivos-Ortiz, A. Almazan-Becerril, C. Castaneda-Vega, and J. L. Pena-Manjarrez (2009), A toxic *Pseudo-nitzschia* bloom in Todos Santos Bay, northwestern Baja California, Mexico, *Harmful Algae*, 8, 493-503.
- García-Reyes, M., W. J. Sydeman, D. S. Schoeman, R. R. Rykaczewski, B. A. Black, A. J. Smit, and S. J. Bograd (2015), Under pressure: Climate change, upwelling, and Eastern Boundary Upwelling Ecosystems, *Frontiers in Marine Science*, 2, 1-10.
- Gentemann, C. L., M. R. Fewings, and M. Garcia-Reyes (2017), Satellite sea surface temperatures along the West Coast of the United States during the 2014-2016 northeast Pacific marine heat wave, *Geophysical Research Letters*, 44, 312-319.
- Gledhill, M., and C. M. G. Van Den Berg (1994), Determination of Complexation of Iron(III) with Natural Organic Complexing Ligands in Seawater Using Cathodic Stripping Voltammetry, *Marine Chemistry*, 47, 41-54.
- Gómez-Ocampo, E., G. Gaxiola-Castro, R. Durazo, and E. Beier (2017), Effects of the 2013-2016 warm anomalies on the California Current phytoplankton, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, in press.
- Gordon LI, Jennings JC Jr, Ross AA, Krest JM., (1993), A suggested protocol for continuous flow automated analysis of seawater nutrients (phosphate, nitrate, nitrite and silicic acid) in the WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study, WOCE Hydrographic Program Office, Methods Manual WHPO, pp. 91-155.
- Hare, C. E., G. R. DiTullio, C. G. Trick, S. W. Wilhelm, K. W. Bruland, E. L. Rue, and D. A. Hutchins (2005), Phytoplankton community structure changes following simulated upwelled iron inputs in the Peru upwelling region, *Aquatic Microbial Ecology*, 38, 269-282.
- Hasle, G. R. (1978), The inverted-microscope method, in *Phytoplankton Manual*, edited by A. Sournia, UNESCO, Paris, pp. 88-96.

Capítulo 2

- Hurst, M. P., and K. W. Bruland (2008), The effects of the San Francisco Bay plume on trace metal and nutrient distributions in the Gulf of the Farallones, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 395-411.
- Hutchins, D. A., and K. W. Bruland (1998), Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime, *Nature*, 393, 561-564.
- Hutchins, D. A., G. R. Ditullio, and K. W. Bruland (1993), Iron and Regenerated Production - Evidence for Biological Iron Recycling in 2 Marine Environments, *Limnology and Oceanography*, 38, 1242-1255.
- Hutchins, D. A., G. R. DiTullio, Y. Zhang, and K. W. Bruland (1998), An iron limitation mosaic in the California upwelling regime, *Limnology and Oceanography*, 43, 1037-1054.
- Hutchins, D. A., et al. (2002), Phytoplankton iron limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling, *Limnology and Oceanography*, 47, 997-1011.
- Hutchins, D. A., P. N. Sedwick, G. R. DiTullio, P. W. Boyd, B. Queguiner, F. B. Griffiths, and C. Crossley (2001), Control of phytoplankton growth by iron and silicic acid availability in the subantarctic Southern Ocean: Experimental results from the SAZ Project, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 106, 31559-31572.
- Jeffrey, S. W., and G. F. Humphrey (1975), New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton, *Biochem. Physiol Pflanz*, 167, 191-194.
- King, A. L., and K. A. Barbeau (2007), Evidence for phytoplankton iron limitation in the southern California Current System, *Marine Ecology Progress Series*, 342, 91-103.
- King, A. L., and K. A. Barbeau (2011), Dissolved iron and macronutrient distributions in the southern California Current System, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 116, C03018.
- Komjarova, I., and R. Blust (2006), Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater, *Analytica Chimica Acta*, 576, 221-228.
- Kuma, K., J. Nishioka, and K. Matsunaga (1996), Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators, *Limnology and Oceanography*, 41, 396-407.
- Landry, M. R., M. D. Ohman, R. Goericke, M. R. Stukel, K. A. Barbeau, R. Bundy, and M. Kahru (2012), Pelagic community responses to a deep-water front in the California Current Ecosystem: overview of the A-Front Study, *Journal of Plankton Research*, 34, 739-748.
- Laws, E. A., G. R. Ditullio, K. L. Carder, P. R. Betzer and S. Hawes (1990). Primary production in the deep blue sea. *Deep-Sea Res.* 37, 715-730.
- Leising, A. W., et al. (2015), State of the California Current 2014-15: Impacts of the Warm-Water "Blob", *California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations Reports*, 56, 31-68.
- Leynaert, A., P. Treguer, C. Lancelot, and M. Rodier (2001), Silicon limitation of biogenic silica production in the Equatorial Pacific, *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 48, 639-660.

Capítulo 2

- Lilly, L., D. Wright, and J. Thomas (2016), Tracking 2014–15 sea surface temperature anomalies using Coastal Data Information Program (CDIP) near shore buoys. 2nd Pacific Anomalies Workshop. University of Washington January, 20-21, 2016.
- Macrellis, H. M., C. G. Trick, E. L. Rue, G. Smith, and K. W. Bruland (2001), Collection and detection of natural iron-binding ligands from seawater, *Marine Chemistry*, 76, 175-187.
- Martin, J. H. (1990), Glacial-Interglacial CO₂ change: The iron hypothesis, *Paleoceanography*, 5, 1-13.
- Martin, J. H., et al. (1994), Testing the Iron Hypothesis in Ecosystems of the Equatorial Pacific-Ocean, *Nature*, 371, 123-129.
- Millero, F. J. (1998), Solubility of Fe (III) in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, 154, 323-329.
- Millero, F. J., W. S. Yao, and J. Aicher (1995), The Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Natural-Waters, *Marine Chemistry*, 50, 21-39.
- Morel, F. M. M., and N. M. Price (2003), The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans, *Science*, 300, 944-947.
- Petrou, K., C. S. Hassler, M. A. Doblin, K. Shelly, V. Schoemann, R. van den Enden, S. Wright, and P. J. Ralph (2011), Iron-limitation and high light stress on phytoplankton populations from the Australian Sub-Antarctic Zone (SAZ), *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 58, 2200-2211.
- Redfield, A. (1958), The biological control of chemical factors in the environment, *American Scientist*, 46, 205-221.
- Robinson, C. J. (2016), Evolution of the 2014-2015 sea surface temperature warming in the central west coast of Baja California, Mexico, recorded by remote sensing, *Geophysical Research Letters*, 43, 7066-7071.
- Rue, E. L., and K. W. Bruland (1997), The role of organic complexation on ambient iron chemistry in the equatorial Pacific Ocean and the response of a mesoscale iron addition experiment, *Limnology and Oceanography*, 42, 901-910.
- Schuback, N., C. Schallenberg, C. Duckham, M. T. Maldonado, and P. D. Tortell (2015), Interacting Effects of Light and Iron Availability on the Coupling of Photosynthetic Electron Transport and CO₂-Assimilation in Marine Phytoplankton, *PLoS One*, 10, 1-30.
- Sunda, W. G. (2012), Feedback interactions between trace metal nutrients and phytoplankton in the ocean, *Frontiers in Microbiology*, 3, 1-22.
- Sunda, W. G., & Huntsman, S. A. (2011), Interactive effects of light and temperature on iron limitation in a marine diatom: Implications for marine productivity and carbon cycling, *Limnology and Oceanography Methods*, 56, 1475–1488.
- Taylor, J. R. (1997), *An Introduction to Error Analysis*, University Science Books, Sausalito CA.
- Twining, B. S., and S. B. Baines (2013), The Trace Metal Composition of Marine Phytoplankton, *Annual Review of Marine Science*, 5, 191-215.

Capítulo 2

- Van Den Berg, C. M. G. (1999), Determination of trace elements: Analysis by electrochemical methods, in *Methods of Seawater Analysis*, edited by K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling and L. G. Anderson, Wiley, pp. 302-319.
- Venrick, E. L. y Hayward, T. L. 1984. Determining chlorophyll on the 1984 Calcofi surveys. *CalCOFI Reports*. 25, 74-79.
- Waite, T. D. (2001), Thermodynamics of the Iron System in Seawater, in *The biogeochemistry of Iron in Seawater*, edited by D. R. Turner and K. A. Hunter, John Wiley and Sons, Chichester, UK, pp. 291-342.
- Wasmund, N., G. Nausch, and A. Hansen (2014), Phytoplankton succession in an isolated upwelled Benguela water body in relation to different initial nutrient conditions, *Journal of Marine Systems*, 140, 163-174.
- Wilkerson, F. P., R. C. Dugdale, R. M. Kudela, and F. P. Chavez (2000), Biomass and productivity in Monterey Bay, California: contribution of the large phytoplankton, *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 47, 1003-1022.
- Whitney, F. A. (2015), Anomalous winter winds decrease 2014 transition zone productivity in the NE Pacific, *Geophysical Research Letters*, 42, 428-431.

Capítulo 3

Variabilidad espaciotemporal de hierro disuelto en un sistema con características retentivas de la región sur del Sistema de la Corriente de California: condiciones cálidas 2014-2015 en el Pacífico Nororiental

Spatiotemporal behavior of dissolved iron in a shallow retention site located in the southern California Current System during the 2014-2015 warm anomalies in the NE Pacific

Resumen

En el régimen de corriente nororiental del sur del Sistema de la Corriente de California (SCC), centros retentivos como la Bahía de Todos Santos (BTS) juegan un papel importante en el destino biogeoquímico de las aguas de surgencia que terminan confinadas dentro de dichos sistemas. Aquí se presentan los resultados de 17 campañas oceanográficas realizadas durante el periodo de agosto 2014 a diciembre 2015, enfocadas al estudio espaciotemporal de hierro disuelto (Fe_d) en la BTS. Los resultados muestran que las distribuciones superficiales de temperatura siguen gradientes espaciales que sugieren el ingreso de aguas “nuevas” por la entrada norte de la bahía, las cuales después de ser retenidas y calentadas durante un periodo de $\sim 9 \pm 1$ días, abandonan la BTS por la entrada sur. Adicional a este calentamiento por retención, las aguas de la bahía fueron anómalamente cálidas (~ 3 °C) durante el periodo 2014-2015, calentamiento que fue asociado a los eventos oceanográficos conocidos como Warm Blob (otoño-invierno 2014) y El Niño (verano 2015). Bajo este contexto cálido-retentivo, las concentraciones de Fe_d en la BTS fueron altamente variables, con niveles generalmente altos (rango de 0.87 a 9.04 nM). A pesar de que estacionalmente el fenómeno de surgencias costeras aporta aguas subsuperficiales hacia la BTS, el Fe_d no presentó una clara tendencia estacional durante el período de estudio. Sin embargo, las aguas de la BTS se encontraron enriquecidas con Fe_d (27-33%) con respecto a los niveles medidos en estaciones oceánicas. Este enriquecimiento se explica, en gran medida, por el tiempo en el que las aguas “nuevas” (bajas en Fe_d) que ingresan a la BTS son retenidas dentro del sistema. De esta manera, altos tiempos de residencia en la bahía fueron equivalentes a mayores enriquecimientos de Fe_d con respecto a las aguas del Pacífico Nororiental. Con base en un balance de masas de Fe_d en la BTS se determinó que, después de la advección, el principal aporte de Fe_d a las aguas de la bahía es el flujo bentónico, seguido del antropogénico y, finalmente, del atmosférico.

Palabras clave: centros de retención, surgencia, Sistema de la Corriente de California, hierro, Warm Blob, El Niño, tiempo de residencia, balance de masas.

1. Introducción

El hierro (Fe) es probablemente el metal traza bioactivo más importante en el océano (Bruland et al., 1991). Este metal de transición es un nutriente esencial en la bioquímica y fisiología del fitoplancton marino, ya que es indispensable en varias reacciones metabólicas y enzimáticas (Morel y Price, 2003; Barbeau, 2006). Sin embargo, a pesar de ser el cuarto elemento de mayor abundancia en la corteza terrestre, limita a los productores primarios en un tercio del océano abierto global. Experimentos recientes han evidenciado que, incluso en las regiones costeras influenciadas por aguas de surgencia ricas en nutrientes, la fertilización con Fe estimula el crecimiento de células fitoplanctónicas (Bruland et al., 2001; Hare et al., 2005). En particular, en la región costera del Sistema de la Corriente de California (SCC) se ha reportado un mosaico de condiciones de limitación o alivio por Fe_d para el fitoplancton residente (Hutchins et al., 1998). Esta alta heterogeneidad se debe a la presencia o ausencia de aportes fluviales de Fe_d a lo largo de la costa, a las diferentes condiciones biogeoquímicas de las aguas de surgencia que son bombeadas hacia superficie (ricas o empobrecidas en Fe), a la alternancia de los eventos de relajación e intensificación de surgencias y a la retención de estas aguas dentro de zonas cercanas a fuentes de Fe (e.g., puntas, bahías).

En la región del centro y sur del SCC, los comportamientos espaciotemporales del Fe han sido ampliamente estudiados (e.g., Bruland et al., 2001; King y Barbeau, 2011; Biller et al., 2013; Biller y Bruland, 2014). Estos estudios coinciden en que la distribución espaciotemporal del Fe_d es controlada principalmente por aportes desde la plataforma continental (e.g., aportes bentónicos, advección de capas nefeloides). En especial, la extensión y profundidad de esta plataforma son factores determinantes en el aporte de Fe generado por surgencias costeras (Bakun y Nelson, 1991) desde aguas subsuperficiales (Johnson et al., 1999; Bruland et al., 2001; Chase et al., 2005a). En comparación con las costas de Oregon en el norte del SCC, la plataforma continental es más estrecha en el centro y sur de este sistema, por lo que centros retentivos tales como bahías y puntas distribuidas a lo largo de la región costera suelen jugar un papel muy importante en el destino biogeoquímico de las aguas que son capturadas dentro de estos sistemas (Kudela et al., 2008). Probablemente el centro retentivo más estudiado en el mundo es la Bahía de Monterey, ubicada en el centro del SCC. Graham y Largier (1997) introdujeron el término “sombra de surgencia” para describir al añejamiento de aguas de surgencia que tiene lugar en esta bahía. En la Bahía de Monterey se ha estimado que las aguas de surgencia pueden ser retenidas por periodos de entre 8 y 17 días (Woodson et al., 2007). A pesar de que los síntomas de retención más comunes son los gradientes de temperatura superficial observados entre agua fría recién aflorada por surgencias y agua caliente retenida, se ha observado que existen cambios químicos y biológicos en las aguas confinadas que están asociados con los procesos de retención. Por ejemplo, si el periodo de retención es alto, como es el caso de la Cuenca Sur de California, la alta actividad biológica terminará por agotar los micro y macronutrientes en el sistema y, consecuentemente, la biomasa fitoplanctónica disminuirá drásticamente (Chávez y Messié, 2009). En contraste, sistemas retentivos que presentan aportes internos importantes de nutrientes y metales incrementarán los niveles de estos elementos y, posiblemente, también la biomasa fitoplanctónica de las aguas retenidas.

En particular, el presente estudio se centra en una bahía con características retentivas de la porción sur del SCC. La Bahía de Todos Santos (BTS) es una bahía semi-cerrada que recibe la influencia estacional de las surgencias costeras. En este sistema, existen estudios en los que se han observado cambios en la composición biológica (Peña-Manjarrez et al., 2009) y niveles de metales traza y nutrientes (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; Gutiérrez-Mejía et al., 2016) de las

Capítulo 3

aguas que son confinadas en el interior de este sistema. Considerando que la plataforma continental asociada a la BTS es estrecha y profunda, los flujos de Fe_d dentro de esta bahía podrían representar aportes importantes de este elemento hacia las aguas de surgencia que son retenidas en el interior. El incremento en el tiempo de residencia de las aguas ricas en nutrientes dentro de la bahía aumenta también las posibilidades de interacción del bentos con la columna de agua y del fitoplancton con la composición química del agua. Dicha interacción genera modificaciones potenciales mutuas, tanto de la composición química del agua sobre la biomasa y la estructura de la comunidad del fitoplancton, como del fitoplancton sobre la composición química del agua de la BTS. De esta manera, el objetivo principal del presente trabajo fue caracterizar la distribución espacial y la variabilidad temporal de Fe_d , así como identificar y cuantificar los flujos que controlan las distribuciones de este elemento en las aguas superficiales de la BTS.

2. Área de estudio

La Bahía de Todos Santos (Figura 1) es un sistema semi-cerrado que se localiza en la región noroccidental de la Península de Baja California, en la parte sur del Sistema de la Corriente de California. La bahía ocupa un área de $\sim 220 \text{ km}^2$ y presenta una profundidad promedio de $\sim 50 \text{ m}$. La BTS presenta una comunicación abierta con el Océano Pacífico a través de dos entradas formadas por dos pequeñas islas llamadas Islas de Todos Santos (Argote-Espinoza et al., 1991; Mateos et al., 2009): la entrada norte que tiene una longitud de 11 km y $\sim 40 \text{ m}$ de profundidad, y la entrada sur que presenta una longitud de $\sim 6 \text{ km}$, con un cañón submarino de $\sim 350 \text{ m}$ de profundidad. En la parte exterior de la bahía la plataforma continental es muy estrecha, con un descenso abrupto de la pendiente continental en los primeros 5 km hacia el mar abierto.

El clima en el noroeste de Baja California es seco, con un intervalo de temperatura promedio anual de 11.5 a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ y un régimen de lluvia invernal tipo mediterráneo (Walkowiak y Solana, 1989; Pavía y Graef, 2002). En esta región, la lluvia invernal presenta un promedio de $249 \pm 3 \text{ mm}$ y se presenta durante los meses de noviembre a abril (Pavía y Graef, 2002). El régimen de brisas domina la circulación del viento, predominando los vientos del noroeste y del oeste, con intensidades de $\sim 4 \text{ m s}^{-1}$, principalmente durante primavera y verano. Este régimen local se ve afectado por fenómenos sinópticos, en particular por los intensos vientos provenientes del este conocidos como vientos Santa Ana (Finley y Raphael, 2007; Guzman-Morales et al., 2016). Los vientos Santa Ana ocurren en la escala de varios días (28 ± 3 días por año; Félix-Bermúdez et al., 2017) entre los meses de noviembre a abril y presentan una intensidad promedio de 10 m s^{-1} , llegando a alcanzar rachas de $\sim 25 \text{ m s}^{-1}$ (Trasviña et al., 2003; Castro et al., 2006). Los vientos son la principal fuerza impulsora de la circulación del agua superficial en la BTS y los resultados de modelos numéricos, así como de mediciones experimentales en la bahía, sugieren un patrón de circulación estacional del agua asociado a la intensidad y dirección de los vientos y a la morfología de la costa (Durazo y Álvarez-Sánchez, 1988; Argote-Espinoza et al., 1991; Mateos et al., 2009).

El área de estudio forma parte del SCC. La estructura hidrográfica de este sistema se caracteriza por presentar aguas frías, saladas, densas y con bajo contenido de oxígeno, lo cual se ha asociado a la presencia de eventos de surgencia cerca de la costa. Los eventos de surgencia se caracterizan por un ascenso de agua subsuperficial proveniente de profundidades de entre 65 y 100 m (Perez-Brunius et al., 2006; Durazo et al., 2010; Combes et al., 2013), los cuales se presentan con mayor intensidad durante el periodo de abril a junio. Otra característica

Capítulo 3

hidrográfica importante en la zona es la presencia de la Corriente de California (CC), la cual fluye hacia el sureste a lo largo de la costa de la península.

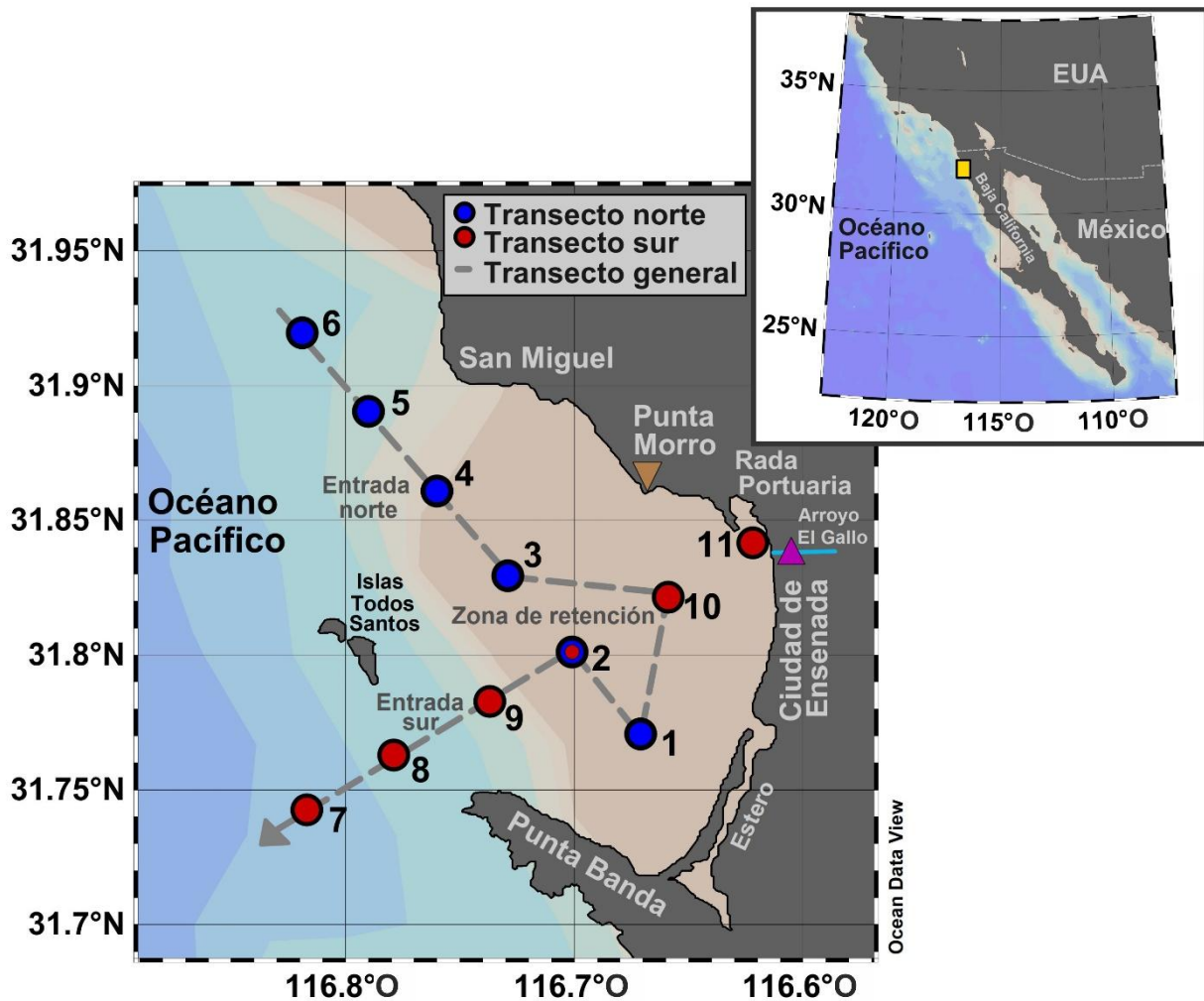


Figura 1.- Derrotero de estaciones de recolecta de muestras en la Bahía de Todos Santos (BTS) durante el periodo de estudio 2014-2015. La dirección del transecto general fue seleccionada de acuerdo con las distribuciones de la temperatura superficial en la BTS: ingreso de agua fría por entrada norte (E5 y E6), calentamiento por radiación solar en zona de retención (E1-E3 y E10) y salida por entrada sur (E7 y E8). Las estaciones de muestreos en costa son: depositación atmosférica (Punta Morro; triángulo invertido amarillo), aguas residuales (Arroyo El Gallo; triángulo morado) y Rada Portuaria (E 11).

3. Metodología

3.1 Diseño experimental y recolecta de muestras.

Se llevó a cabo un programa de muestreo mensual que involucró 11 estaciones, distribuidas espacialmente a lo largo de dos transectos en forma de “X”, los cuales abarcaron tanto el interior de la BTS como el océano Pacífico adyacente (Figura 1). Cada transecto estuvo conformado por seis estaciones y, dada su disposición espacial, se dividieron en dos transectos: Norte (TN) y Sur (TS). El programa de muestreo inició en agosto-2014 y terminó en diciembre-2015, cubriéndose esta red de muestreo un total de 17 ocasiones. De manera adicional, durante este periodo de muestreos se caracterizaron las principales entradas de Fe_d en la BTS por medio de monitoreos mensuales en estaciones ubicadas en costa. Los muestreos de agua de mar con influencia portuaria, aguas residuales y polvos atmosféricos se llevaron a cabo en las estaciones Rada Portuaria, Arroyo El Gallo y Punta Morro, respectivamente (Figura 1).

Los muestreos en la BTS fueron realizados a bordo de una embarcación menor de 5 m de eslora, con un recorrido total de aproximadamente 6 horas. Todos los muestreos se realizaron bajo condiciones de mareas vivas. La recolecta de muestras de agua de mar para el análisis de Fe_d se llevó a cabo montando una botella de polietileno de baja densidad (LDPE) de 1 L en la punta de un asa de 3 m de longitud con cubierta plastificada. Después de tres enjuagues con agua de mar, las muestras fueron recolectadas por lo menos a 2 m de distancia de la embarcación y siempre en contra de la corriente, de tal manera que el agua recolectada proviniera de una zona libre de la influencia de la embarcación. Las muestras de agua de mar recolectadas fueron empacadas dentro de bolsas Ziploc[®] y posteriormente almacenadas dentro de cubetas forradas con bolsas de polietileno. En cada estación se realizaron lances de CTD (CastAway, YSI) hasta una profundidad máxima de 50 m. En costa, las muestras de aguas residuales fueron recolectadas con botellas LDPE limpias justo en el cauce del Arroyo El Gallo (Figura 1), 20 m antes de desembocar al mar. Los muestreos de agua de mar en la Rada Portuaria se realizaron a bordo de una embarcación menor a 5 m de eslora, justo en la entrada del puerto (E11; Figura 1). Las partículas atmosféricas se recolectaron en intervalos aproximadamente mensuales (30.8 ± 7.0 días) mediante dos recolectores de polvo instalados en una estructura de acrílico, la cual fue montada en la punta de una estaca, a 15 m sobre el nivel del mar y a 30 m de la costa. La masa total de polvo depositada en los filtros fue determinada gravimétricamente y posteriormente almacenada en cajas Petri limpias, las cuales se almacenaron dentro de bolsas Ziploc[®] (ver detalles en Félix-Bermúdez et al., 2017).

3.2 Análisis de variables químicas y biológicas

En cada estación de muestreo se recolectaron muestras superficiales de agua para la determinación de salinidad utilizando un salinómetro Guildline AutoSal 8400B previamente calibrado con estándares IAPSO, clorofila a con un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary-50 y utilizando las ecuaciones de Jeffrey y Humphrey (1975) y macronutrientes (nitrato, fosfato y silicato) con un autoanalizador Skalar San Plus (Gordon et al., 1993). Las muestras destinadas al análisis de clorofila a fueron recolectadas en botellas LDPE de 2 L y, finalmente, fueron transportadas al laboratorio bajo condiciones de baja temperatura y radiación solar. En el laboratorio, las muestras fueron filtradas a través de filtros GF/F. Los pigmentos fotosintéticos en filtros GF/F fueron extraídos en obscuridad durante 24 horas utilizando una solución de acetona al 90% (Venrick y Hayward, 1984). La fase disuelta de muestras destinadas para el análisis de nutrientes fue obtenida a bordo mediante filtraciones manuales usando filtros GF/F previamente

Capítulo 3

calcinados. Estas muestras fueron almacenadas dentro de tubos de polipropileno Falcón de 50 mL rodeados de bolsas de hielo, los cuales fueron transportados hasta el laboratorio dentro de hieleras

3.3 Limpieza del material de recolecta para análisis de Fe_d

El material utilizado durante la recolecta en el campo y análisis en el laboratorio fue limpiado de acuerdo a esquemas de “ultra-limpieza” (e.g., Bruland et al., 1979; Delgadillo-Hinojosa et al., 2006). Las botellas LDPE para recolecta y preservación de muestras, el material de Teflón[®] (embudos de separación y botellas), las puntas de pipetas de polietileno y las cajas Petri fueron lavadas con jabón Micro-90 (3%) y HCl grado reactivo (10%;), seguido de abundantes enjuagues con agua desionizada (DIW; $>18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Las botellas permanecieron sumergidas más de una semana en cada una de las soluciones antes mencionadas. Después de su limpieza, las botellas fueron secadas dentro de una campana de flujo laminar Clase 100 (<100 partículas $0.5\text{-}5 \mu\text{m}$ en 1 ft^3) y, finalmente, se almacenaron dentro de bolsas Ziploc[®]. Los filtros de policarbonato ($0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro, 47 mm de diámetro) fueron sumergidos individualmente durante 72 horas dentro de una solución HCl Ultrex[®] (10%) y finalmente enjuagados con DIW.

3.4 Procesamiento de muestras y análisis de Fe

Con la finalidad de separar la fase disuelta de la particulada, cada muestra (agua de mar o aguas residuales) fue filtrada a través de filtros de membrana de policarbonato marca Nuclepore[®] ($0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro y 47 mm de diámetro). Los filtros fueron montados en conos de polisulfona y la filtración se llevó a cabo utilizando una bomba de vacío. La fracción disuelta se recuperó en botellas LDPE limpias de 1 L y fue acidificada a pH 2 (Van Den Berg, 1999) mediante adiciones de HNO_3 Ultrex[®]. Finalmente, las botellas LDPE con la fase disuelta fueron empacadas dentro de bolsas Ziploc[®] y posteriormente almacenadas dentro de cubetas forradas con bolsas de polietileno. Cabe mencionar que el periodo de tiempo transcurrido entre la recolecta de muestras y la cuantificación de Fe_d nunca fue superior a seis meses.

La determinación de Fe en la fase disuelta se realizó por absorción atómica en horno de grafito (EAA-HG), después de que cada muestra de agua de mar fue pre-concentrada mediante una modificación similar a la realizada por Komjarova y Blust (2006) al método de extracción orgánica propuesto por Bruland et al. (1979). El método incluye la quelación con amonio 1-pirrolidinaditiocarbamato (APDC; 99% de pureza) y dietilamonio dietilditiocarbamato (DDDC; 97% de pureza), una doble extracción en cloroformo (grado HPLC, limpiado con DIW) y una retro-extracción hacia una solución diluida de HNO_3 Ultrex[®]. Brevemente, las muestras de agua de mar acidificadas (pH 2) fueron pesadas ($\sim 250 \text{ g}$) y colocadas dentro de embudos de separación de Teflón de 500 mL. Cada muestra fue amortiguada y llevada a un pH 4.5 mediante la adición de 1 mL de una solución 1 M de acetato de amonio (limpiado con cloroformo). La quelación fue llevada a cabo al agregar 1 mL del complejo APDC/DDDC (razón 1.1%) y agitando verticalmente los embudos por un minuto. Posteriormente se realizó una doble extracción adicionando 8 y 6 mL de cloroformo en la primera y segunda extracción, respectivamente, con agitaciones verticales vigorosas de 2 minutos por extracción y 5 minutos de descanso. Después de cada extracción, el cloroformo fue recuperado en embudos de Teflón[®] de 100 mL. La retro-extracción se llevó a cabo adicionando 100 μL de HNO_3 Ultrex[®] y 3 mL de DIW al cloroformo recuperado, seguido de agitaciones verticales de un minuto entre cada adición y 5 min de descanso para la separación de fases. El sobrenadante fue recuperado en

Capítulo 3

botellas LDPE de 8 mL, en donde permaneció almacenado hasta su análisis. La determinación de Fe_d se llevó a cabo en un EAA-HG (marca Agilent Technologies modelo 280Z AA) equipado con corrección de fondo Zeeman. Para corregir interferencias inherentes a la matriz de las muestras analizadas, se utilizó la metodología de adición de estándar. La desviación relativa promedio del método fue típicamente menor al 5%, el blanco de procedimiento (0.096 ± 0.031 nM; $n=7$) fue nueve veces menor al valor más bajo de Fe_d de las muestras de la BTS (0.87 nM) y el límite de detección de este método (tres veces la desviación estándar del blanco) fue de 0.093 nM. Para tener un control de calidad de los datos, se determinó la concentración de Fe_d en el material de referencia certificado (CRM) de agua de mar costera del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (CASS-5). La concentración promedio obtenida para el CRM (25.39 ± 0.55 nM, $n=5$) fue muy similar al valor certificado reportado (25.78 ± 1.97 nM), lo que representó el $102 \pm 8\%$ de recuperación.

El Fe disuelto en aguas residuales se cuantificó por medio de EAA-HG, después de que las muestras se filtraron y pre-concentraron por medio de una digestión ácida (ácidos grado omnitraza: HNO_3 y $HClO_3$) en un digestor de Teflón[®] con tapa hermética (APHA, 1998). Para conocer la exactitud de los análisis, se realizaron digestiones de estándares de referencia hechos en casa ($[Fe(NO_3)_3]$ en una solución 1 M HNO_3), obteniendo porcentajes de recuperación de $108 \pm 5\%$. A pesar de haber obtenido blancos de procedimiento altos (27 ± 24 nM), los niveles de Fe_d fueron 19 veces menores que la mínima concentración de Fe_d cuantificada en las aguas residuales del Arroyo El Gallo (514 nM durante el muestreo de enero). En todos los casos se restó la concentración de los blancos a las muestras analizadas. Por otro lado, los polvos recolectados en los filtros de policarbonato fueron digeridos usando digestores de Teflón cerrados, siguiendo un tratamiento de digestión secuencial de calentamiento-evaporación (Carignan y Tessier, 1988; Landing y Lewis, 1991) con ácidos HNO_3 , $HClO_4$, y HF grado Ultrex[®] (para detalles, ver Félix-Bermúdez et al., 2017).

3.5 Determinación de anomalías mensuales

Las anomalías de temperatura, salinidad y clorofila a del periodo de muestreos 2014-2015 fueron calculadas considerando datos de estas mismas variables recolectadas durante un programa mensual de muestreos en la BTS previamente realizados durante el periodo 2008-2012. Estos programas cuentan con información de temperatura, salinidad y clorofila a de agua superficial recolectada en las estaciones del transecto sur (TS) de la bahía (Figura 1), obtenida de acuerdo a las metodologías antes mencionadas para el presente estudio. Para efectos comparativos, en los 17 muestreos del periodo 2014-2015 se consideraron los promedios mensuales de las variables de interés en dos zonas de la bahía: (1) estaciones internas (en zona de retención; Figura 1), conformadas por E1, E2, E3 y E10; y (2) estaciones oceánicas (entrada sur de la BTS; Figura 1), constituidas por E7-E8. De acuerdo con la disponibilidad de la información, la climatología 2008-2012 fue construida considerando los valores promedio en estaciones E2 y E10 (estaciones internas) y E7 y E8 (estaciones oceánicas). Las anomalías mensuales de cada variable fueron calculadas en cada zona de la bahía restando las climatologías mensuales de referencia del periodo 2008-2012 a los promedios mensuales correspondientes a los muestreos 2014-2015. Cabe mencionar que por definición, una climatología es el valor mensual de alguna variable de interés que es promediado a lo largo de un periodo de tiempo largo y que usualmente considera al menos varias décadas (Talley et al., 2011). Estas climatologías son construidas con datos tomados de manera heterogénea en tiempo y espacio, por lo que usualmente se realizan interpolaciones de valores para llenar datos faltantes. A pesar

Capítulo 3

de que la climatología 2008-2012 representa únicamente cinco años, una ventaja que tiene es que dispone de una red de estaciones muestreadas mensualmente en campo de manera ininterrumpida. Otra ventaja que tiene la climatología 2008-2012 es que las estaciones de muestreo se encuentran en una zona muy productiva, en donde la información de imágenes satelitales suele ser escasa debido a la cercanía con el continente. De hecho, las estimaciones recientes de las anomalías de temperatura del periodo 2014-2015 en el SCC han sido calculadas en la franja costera-oceánica ubicada arriba de 100 km fuera costa (e.g., Robinson, 2016; Gentemann et al., 2017; Gómez-Ocampo et al., 2017). Comparativamente, las anomalías obtenidas en el presente trabajo son similares a las estimadas en trabajos que han usado como referencia 10 años de información satelital (usualmente 2002-2012). En términos de las condiciones oceanográficas del periodo que comprende la climatología 2008-2012, las condiciones fueron mixtas, presentándose años fríos bajo condición La Niña (2008, 2011 y 2012), un periodo cálido bajo la condición el Niño (2010) y un periodo bajo condiciones neutras (2009; https://www.esrl.noaa.gov/psd/enso/past_events.html).

Para el caso de las anomalías de surgencias costeras, se utilizaron datos diarios del Índice de Surgencia Costeras (CUI) reportados por el Laboratorio Ambiental de Pesquerías del Pacífico de la NOAA (<http://www.pfel.noaa.gov>). Dado que el área de estudio se encuentra a 31.8 °N, se promediaron los valores del CUI para las estaciones 30.0 °N y 33.0 °N. De esta manera se calculó la climatología mensual del CUI para el periodo de referencia 2008-2012. Las anomalías fueron obtenidas al restar el promedio mensual de la climatología 2008-2012 correspondiente a cada uno de los 17 promedios mensuales CUI de la serie 2014-2015.

3.6 Estimación del tiempo de residencia y velocidad de advección

El tiempo de residencia (τ) en la BTS durante los muestreos 2014-2015 fue estimado de acuerdo al método propuesto por Graham y Largier (1997) y modificado por Woodson et al. (2007). Además de considerar las características termodinámicas del agua de mar y las tasas corregidas de irradiación solar en kW m⁻² (I), el cálculo de τ considera principalmente el gradiente que existe entre la temperatura de aguas de surgencia oceánicas (T_{out} ; temperatura promedio de estaciones E5 y E6) y la temperatura de aguas cálidas (T_{in}) en el interior de centros de retención (estaciones E1-E3 y E10), así como la profundidad de la capa de mezcla (MLD) que usualmente define el límite del calentamiento. De esta manera la ecuación general del cálculo de τ es:

$$\tau = \frac{(T_{in} - T_{out}) \cdot C_p \cdot \rho \cdot MLD}{I \cdot 0.73}, \quad (1)$$

en donde C_p es la capacidad calorífica del agua de mar (3993 J kg⁻¹ °C⁻¹) y ρ la densidad (1026 kg m⁻³), las cuales para los objetivos de este trabajo fueron consideradas como constantes. Como se puede apreciar en las Figuras 2a, b, los gradientes de temperatura en la bahía muestran agua fría recién surgida en las estaciones oceánicas al norte de la bahía, y agua cálida en el interior. La I se multiplicó por un valor constante de 0.73 debido a que el agua retenida experimenta pérdidas de calor (27% de pérdidas) hacia la atmósfera por evaporación y efecto del viento, así como pérdidas de calor por contacto con aguas frías adyacentes a la BTS o aguas debajo de la MLD (Woodson et al., 2007). Debido a que no se cuenta con una serie de tiempo de muestreos que permita distinguir las variaciones diurnas de los gradientes de temperatura entre el interior y el exterior de la bahía, se incorporó a esta metodología la estimación de la temperatura del agua que

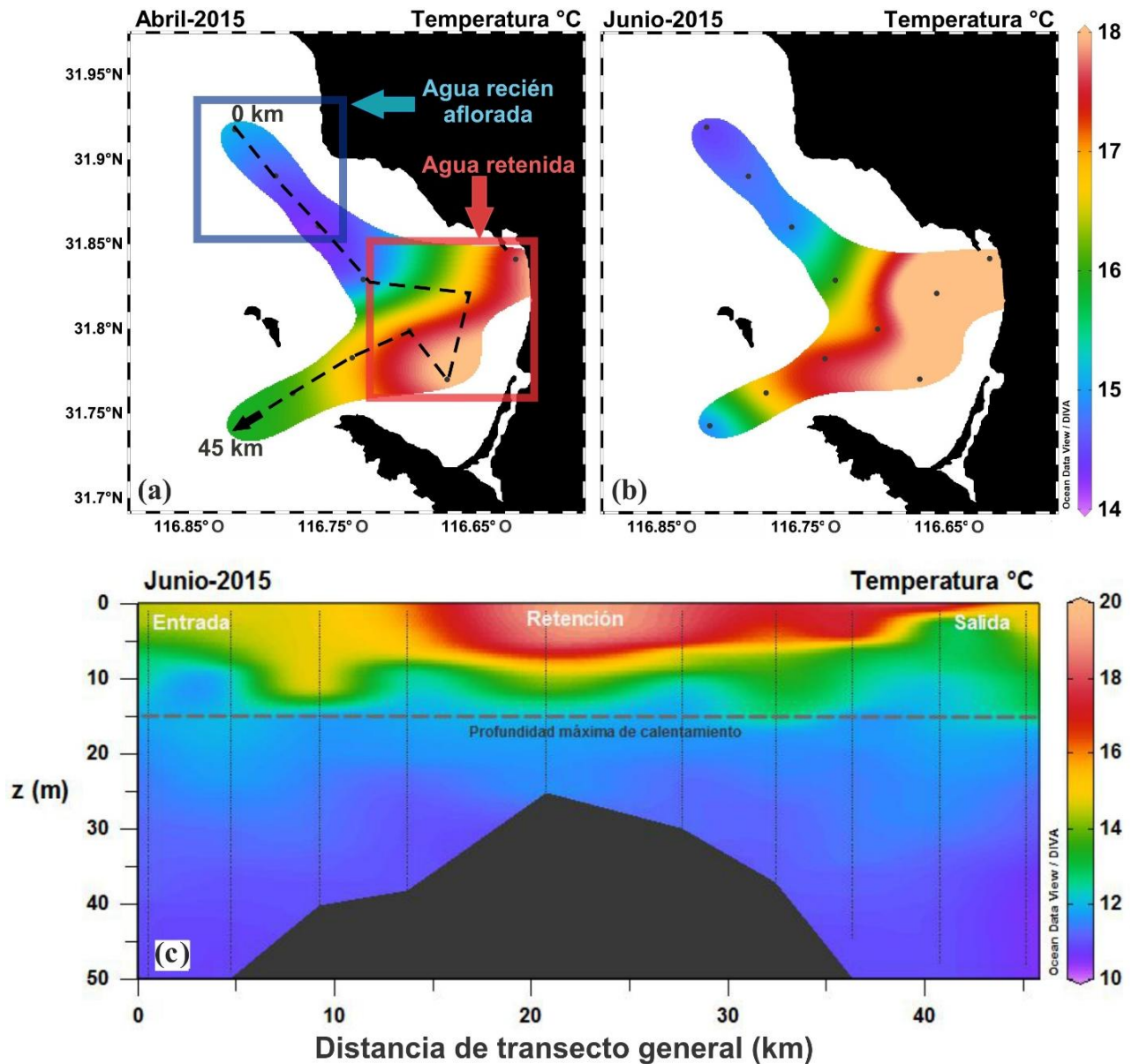


Figura 2.- Distribución superficial de la temperatura en la Bahía de Todos Santos durante (a) abril y (b) junio del 2015; (c) corte transversal de temperatura durante junio del 2015 a lo largo del transecto general. La línea discontinua horizontal representa la profundidad promedio de la capa de mezcla para el periodo 2014-2015. En (c) “z” representa la profundidad de la columna de agua.

Capítulo 3

potencialmente entra a sistemas retentivos antes de ser calentada. Esto se hizo sustituyendo la T_{out} superficial por la temperatura del agua en el límite de la MLD (T_{MLD}) en las estaciones oceánicas E5 y E6. Para conocer dicha temperatura, se calculó la MLD utilizando el criterio propuesto por Kara et al., (2000), el cual considera que la MLD es la profundidad mínima a la que $T=T_{(5m)}-0.8$ °C. En la Ec. (1) el término MLD considerado para los cálculos del τ fue de 15 m, que constituye la profundidad promedio de la capa de mezcla determinada mensualmente, tanto para las estaciones de muestreo internas (E1-E3 y E10) como para las externas (E5-E6) durante el periodo 2014-2015.

Finalmente, considerando que:

$$\tau = \frac{V_{BTS}}{A_{entrada} \cdot v}, \quad (2)$$

en donde V_{BTS} equivale al volumen de agua dentro de la bahía ($220 \text{ km}^2 \times 15 \times 10^{-3} \text{ km}$) y $A_{entrada}$ el área de ingreso del agua a la BTS por la entrada norte entre San Miguel y las Islas Todos Santos ($11.3 \text{ km} \times 15 \text{ m}$), la velocidad de advección (v) se calculó:

$$v = \frac{V_{BTS}}{A_{entrada} \cdot \tau}. \quad (3)$$

3.7 Propagación de error y análisis estadísticos

En todos los cálculos presentados en este estudio se tomaron en cuenta las combinaciones de las incertidumbres mediante técnicas de propagación de error (Taylor, 1997). Las pruebas estadísticas utilizadas en el presente trabajo fueron la prueba t-Student y de suma de rangos de Mann-Whitney para el caso de condiciones estadísticas paramétricas y no paramétricas, respectivamente.

4. Resultados y discusión

4.1. Retención y características oceanográficas durante el periodo 2014-2015

4.1.1 Circulación superficial y tiempo de residencia en la BTS

Las distribuciones espaciales de la temperatura superficial en la BTS durante los muestreos de abril y junio del 2015 mostraron un claro patrón espacial (Figuras 2a, b). Por ejemplo, durante junio la temperatura promedio (14.60 ± 0.18 °C) en la entrada norte de la bahía (E5 y E6; Figura 1) fue más fría que la temperatura (18.26 ± 0.99 °C) registrada en su interior (E1, E2 y E10) y, aunque en menor grado, más baja que la temperatura (15.9 ± 1.3 °C) de la entrada sur (E7 y E8). Cabe mencionar que, el calentamiento únicamente ocurrió en los primeros 15 m de la columna de agua, profundidad promedio de la capa de mezcla calculada para el periodo 2014-2015 (Figura 2c). De manera general, estos gradientes espaciales de temperatura entre la entrada norte y el interior de la BTS fueron observados en el ~80% de los muestreos mensuales del periodo 2014-2015. Durante este periodo de tiempo, la distribución superficial de la temperatura fue consistente con el patrón general de circulación superficial de la BTS reportado por modelos numéricos (Argote-Espinoza et al., 1991; Mateos et al., 2009).

La distribución espacial de la temperatura en la BTS presenta características típicas de centros retentivos ubicados en sistemas de surgencia con fronteras orientales (Graham y Largier

et al., 1997; Kaplan y Largier, 2006; Vander Woude et al., 2006; Oliveira et al., 2009), Dentro de estos centros retentivos son confinadas aguas de surgencia frías y ricas en nutrientes, durante un tiempo suficiente como para elevar su temperatura debido a la irradiación solar incidente. Por lo tanto, los gradientes térmicos que suelen observarse entre centros retentivos y aguas oceánicas adyacentes, se encuentran directamente relacionados con el tiempo de residencia de las aguas dentro de estos sistemas. En la Bahía de Monterey, por ejemplo, Woodson et al. (2007) reportaron que gradientes de temperatura de 7 a 9 °C entre agua de surgencia recién aflorada y agua retenida en la región norte de la bahía, correspondían a tiempos de residencia de 13 a 17 días. Utilizando una modificación de las metodologías propuestas por Graham y Largier (1997) y Woodson et al. (2007), se calculó que para el periodo 2014-2015, los gradientes de temperatura entre aguas subsuperficiales (T_{MLD}) en la entrada norte de la BTS (E5 y E6; Figura 1) y aguas “añejas” en el interior (E1-E3 y E10), fluctuaron entre 0.73 y 6.2 °C (Figura 3a). Estos gradientes de temperatura fueron equivalentes a tiempos de residencia de entre 2 y 10 días (Figura 3a), estimados para los primeros 15 m de la columna. Sin embargo, debido a la baja actividad de las surgencias costeras durante los meses fríos de otoño e invierno (Figura 4a), la estimación más confiable del tiempo de residencia en la BTS corresponde a la del periodo cálido de primavera-verano, en donde la surgencia se encuentra en su etapa de mayor actividad. Durante esta temporada se estimaron tiempos de residencia en el rango de 6 a 10 días, representados por un promedio general de 9 ± 2 días. A pesar de que estos resultados representan la primera aproximación reportada sobre el τ en la BTS, experimentos realizados por el Observatorio Oceanográfico Regional (<http://oorco.ens.uabc.mx/>) han mostrado que boyas de deriva permanecen más de una semana dentro de la BTS (Flores-Vidal, comunicación personal, 2016). Aún más, al calcular las velocidades de las corrientes superficiales (15 m) de las aguas que ingresan a la bahía (de 2.17 a 11.01 cm s^{-1}), se encontró una gran similitud con las velocidades medidas con Perfiladores de Corrientes Acústicos Doppler (ADCP's, por sus siglas en inglés), instalados en la entrada norte de la bahía (de 5 a 7 cm s^{-1} ; Miranda-Bojórquez, 2012), así como los reportados por Mateos et al. (2009) para observaciones *in situ* en el centro de la bahía (4.7 cm s^{-1}). Al ser la BTS un sistema retentivo somero, los tiempos de residencia estimados en el presente trabajo podrían constituir una variable fundamental en el estudio de la biogeoquímica del Fe_d , ya que se esperaría que dentro de la bahía los procesos internos de adición o remoción de Fe_d podrían ser más intensos bajo condiciones de una mayor retención.

4.1.2 Anomalías oceanográficas durante el periodo 2014-2015

El calentamiento por retención en la BTS previamente descrito ocurrió en un contexto de notable incremento en la temperatura superficial en las costas noroccidentales de Baja California durante el periodo 2014-2015. Este calentamiento superficial fue evidente en los primeros 40 m de la columna de agua, tanto para la estación oceánica E6 (Figura 4c) como para las estaciones E1-E3 y E10 en el interior de la BTS (Figura 4d). La variación temporal de la temperatura en los muestreos 2014-2015 (Figuras 4c, d) se puede clasificar en tres periodos: periodos cálidos al inicio (verano tardío-invierno temprano 2014) y al final de la serie de tiempo (verano tardío-invierno temprano 2015) y un periodo frío durante primavera-verano 2015. El primer periodo cálido ocurrió durante los meses de agosto a diciembre del 2014, con una temperatura integrada promedio de 19.1 ± 1.8 y 18.9 ± 1.9 °C en los primeros 20 m de las estaciones ubicadas dentro y fuera de la BTS, respectivamente. Durante este periodo, como se observa en las Figuras 4c, d, el máximo calentamiento de la columna de agua tuvo lugar durante el mes de octubre. Incluso en la estación oceánica E6 (Figura 4c) durante octubre 2014 se registró la máxima penetración de calor de la serie de tiempo, con una columna de agua homogénea en los primeros 30 m de

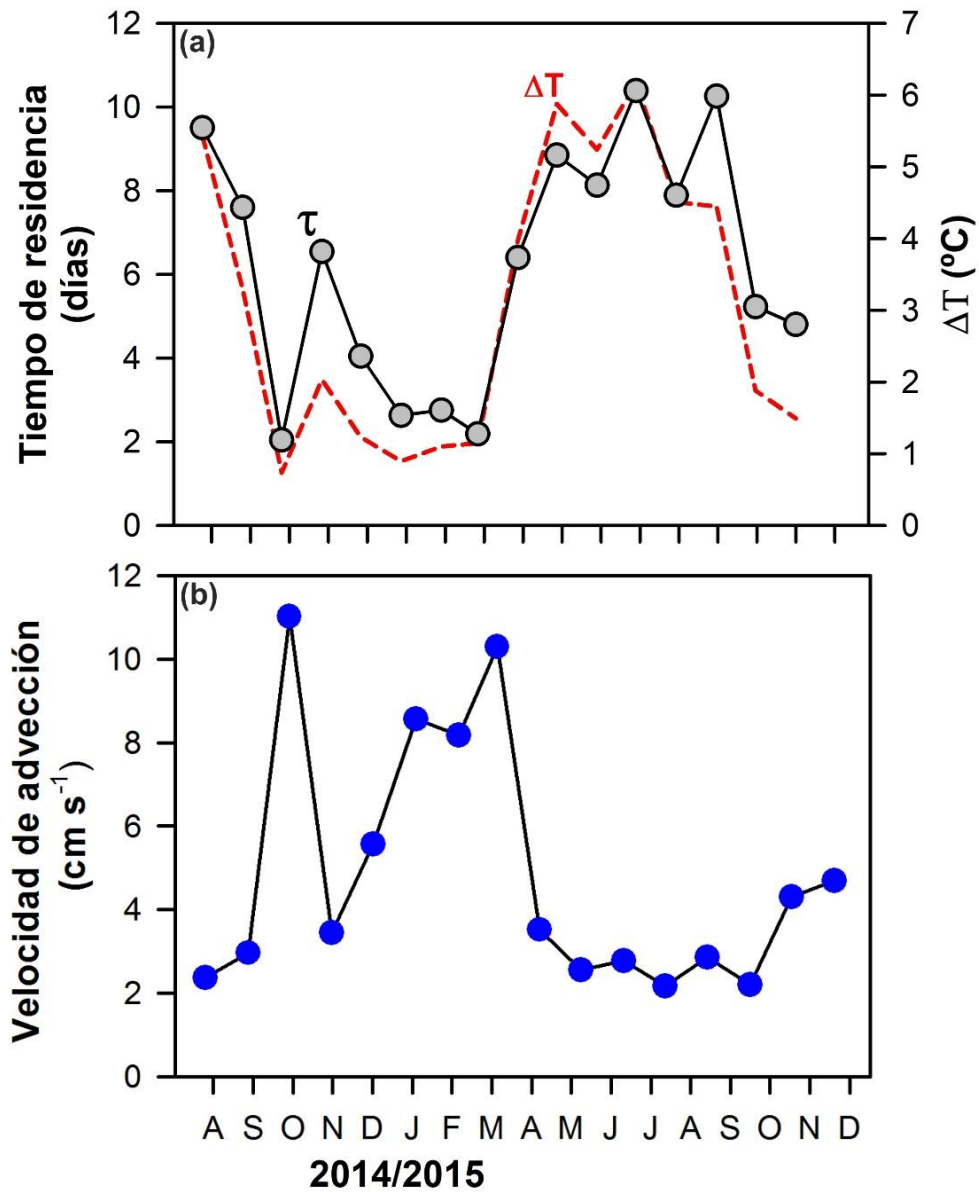


Figura 3.- (a) Tiempos de residencia y diferencia de temperatura (ΔT) entre aguas en el interior (T_{in} ; E1-E3 y E10) y en el exterior (T_{MLD} ; E5 y E6) de la Bahía de Todos Santos (BTS); (b) velocidades superficiales de advección calculadas en la BTS durante el periodo 2014-2015.

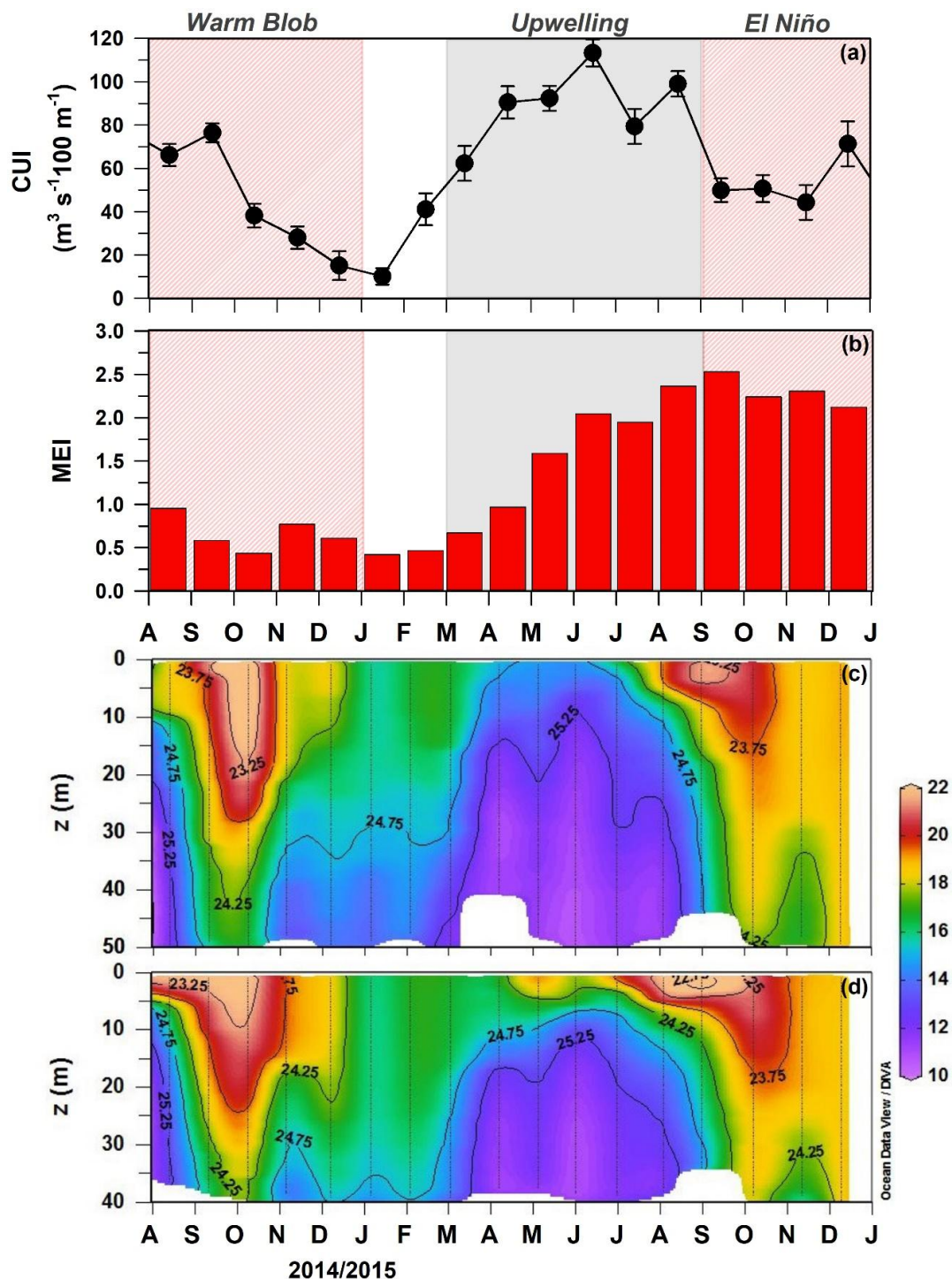


Figura 4.- (a) Promedio del índice mensual de surgencias costeras (CUI) de las estaciones 30.0 °N y 33.0 °N reportadas por el Laboratorio Ambiental de Pesquerías del Pacífico (PFEL) de la NOAA (<http://www.pfel.noaa.gov>); (b) Índice multivariado de la oscilación sur El Niño (MEI; <https://www.esrl.noaa.gov/psd/enso/mei/>); (c) Serie de tiempo de la temperatura en la estación de la entrada norte de la Bahía de Todos Santos (E6); y (d) Serie de tiempo de tiempo de temperatura promedio en las estaciones internas de la bahía (E1-E3 y E10). En (c, d) “z” representa la profundidad de la columna de agua y las unidades de la paleta de colores son en °C.

Capítulo 3

profundidad que presentó una temperatura integrada de 21.49 °C. Este primer periodo fue nombrado como Warm Blob, debido a su asociación con el fenómeno de anomalías térmicas descrito por Bond et al. (2015) en el Pacífico Noreste durante invierno 2013-2014. El Warm Blob arribó a las costas del sur de California, Estados Unidos, durante primavera y verano del 2014 (Lilly et al., 2016) y, posteriormente, a las costas de Baja California, México, durante el verano tardío y otoño temprano del 2014. Durante este último periodo, fueron detectadas anomalías positivas de temperatura superficial de 2 a 3 °C (Leising et al., 2015; Ávila-López et al., 2016; Robinson, 2016). El segundo periodo cálido de los muestreos 2014-2015 ocurrió de septiembre a diciembre del 2015, periodo que fue caracterizado por una columna de agua con temperaturas integradas en los primeros 20 m (19.22 ± 0.78 y 19.07 ± 0.54 °C de estaciones dentro y fuera de la BTS, respectivamente) ligeramente más cálidas que las del periodo Warm Blob. Este periodo cálido fue nombrado como El Niño, ya que, como se observa en la Figura 4b las temperaturas cálidas en la bahía fueron registradas durante los máximos valores del índice multivariado de la oscilación sur El Niño (MEI, por sus siglas en inglés; <https://www.esrl.noaa.gov/psd/enso/mei/>). Durante los meses de marzo a agosto del 2015 los primeros 20 m de la columna de agua en la BTS presentaron temperaturas integradas (15.4 ± 1.0 y 14.3 ± 1.3 °C en estaciones ubicadas dentro y fuera de la BTS, respectivamente) significativamente más frías ($p < 0.001$) que las registradas en los periodos Warm Blob y El Niño. Como se observa en la Figura 4a, el notable enfriamiento de las aguas en la BTS se encontró asociado con los máximos en el índice mensual promedio de surgencias costeras (CUI, por sus siglas en inglés; <http://www.pfel.noaa.gov>), lo que implica condiciones favorables en vientos para el bombeo de aguas subsuperficiales frías. Consecuentemente, este periodo frío fue nombrado como periodo de surgencia.

Con la finalidad de caracterizar las condiciones oceanográficas de la BTS en términos de anomalías mensuales de temperatura, salinidad y clorofila a, se calcularon las anomalías de estas variables tomando en cuenta climatologías mensuales de muestreos realizados en la BTS durante cinco años previos al presente estudio (climatología 2008-2012). En la Figura 5 y Tabla 1 se puede observar la prevalencia de anomalías positivas de temperatura dentro y fuera de la BTS del orden de ~ 2.8 °C durante Warm Blob y de 3.1 a 3.6 °C durante el periodo de El Niño. Aunque el aporte de aguas subsuperficiales por surgencias costeras interrumpió los calentamientos Warm Blob y El Niño, se puede apreciar en la Figura 5a que dicho aporte fue anómalamente bajo, contribuyendo con aguas menos saladas que las que comúnmente son aportadas durante la temporada de surgencias (Tabla 1). Las aguas de surgencia provenientes de profundidades de entre 65 y 100 m (Perez-Brunius et al., 2006; Durazo et al., 2010; Combes et al., 2013) suelen ser aguas frías, saladas y ricas en nutrientes (Kudela et al., 2008). Por lo tanto, debido a su baja salinidad, las aguas afloradas durante el periodo de surgencias 2015 presentaron características de aguas poco profundas de bajo contenido en nutrientes. Recientemente, Zaba y Rudnick (2016) reportaron que los calentamientos anómalos del periodo 2014-2015 en el sur del SCC ocasionaron el hundimiento de la termoclina y nutriclina, decreciendo los flujos de nutrientes hacia la zona eufótica y, por lo tanto, los niveles de clorofila a. Consecuentemente, la clorofila a durante la mayor parte del periodo 2014-2015 presentó anomalías negativas, incluso en la época de surgencias 2015. De acuerdo con la biomasa total, el periodo Warm Blob fue el más oligotrófico en el exterior y el interior de la BTS (0.64 ± 0.53 y 0.86 ± 0.50 mg m⁻³, respectivamente), seguido del periodo Niño (1.21 ± 0.29 y 1.06 ± 0.30 mg m⁻³, respectivamente) y, finalmente, del periodo de surgencias (2.5 ± 2.0 a 1.83 ± 0.95 mg m⁻³, respectivamente). Bajo este panorama cálido, poco productivo y, posiblemente, de baja demanda biológica por Fe_d, los procesos de adición interna de Fe_d en la BTS cobran una especial relevancia en la conducta biogeoquímica de este elemento.

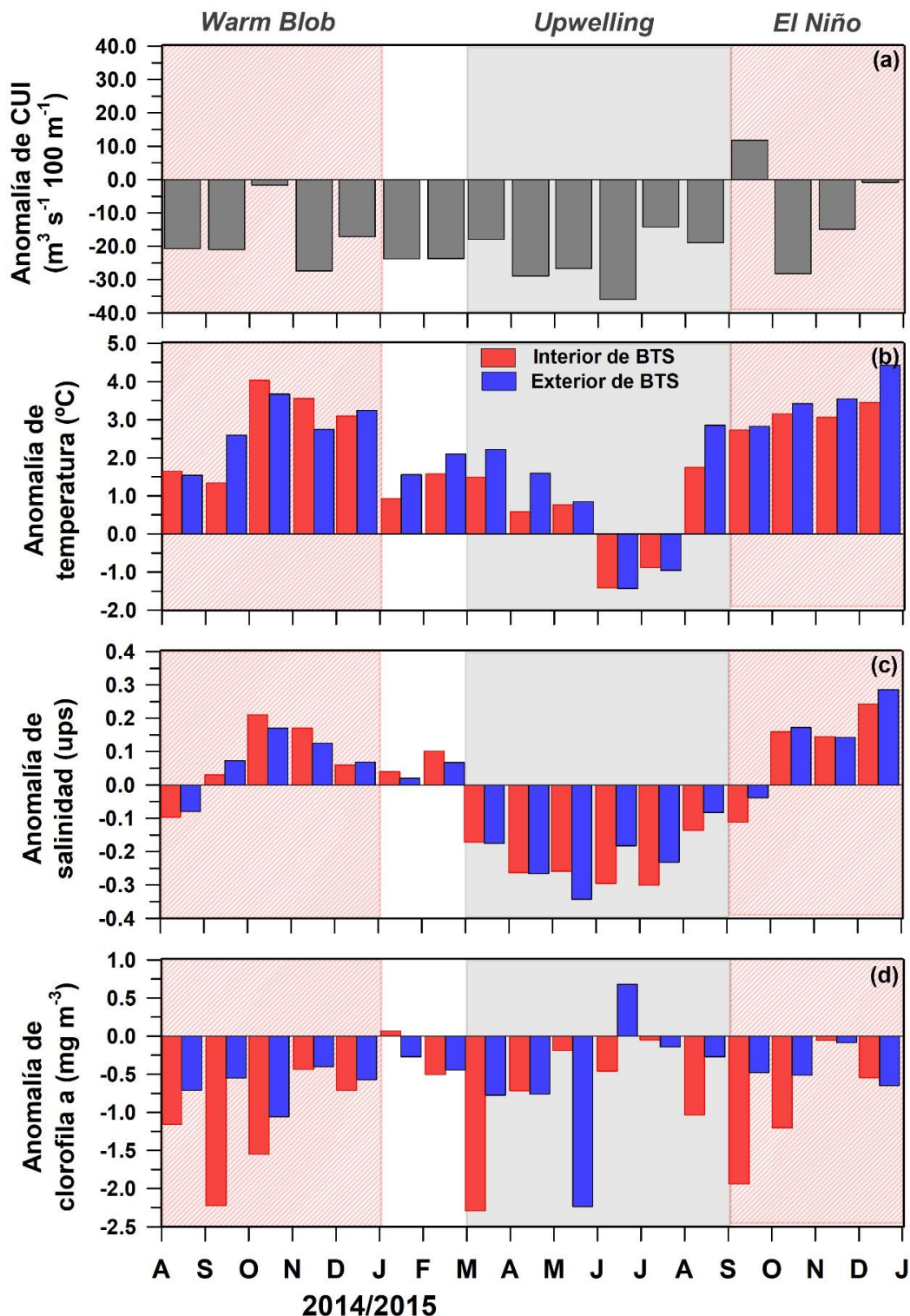


Figura 5.-Anomalías del: (a) índice mensual promedio de surgencias costeras (CUI); (b) temperatura; (c) salinidad; y (d) clorofila a. Las anomalías fueron calculadas considerando el periodo de muestreos 2008-2012 en la Bahía de Todos Santos (BTS). Las barras rojas y azules indican las anomalías calculadas en estaciones del interior (E1-E3 y E10) y exterior (E7-E8) de la BTS, respectivamente.

Tabla 1.- Anomalías superficiales promedio (\pm error estándar) del índice de surgencias costeras (CUI; $m^3 s^{-1} 100 m^{-1}$), temperatura ($^{\circ}C$), salinidad (ups) y clorofila a ($mg m^{-3}$). Las anomalías fueron calculadas considerando el periodo de muestreos 2008-2012 en la BTS.

	Anomalías de CUI	Anomalías de temperatura		Anomalías de salinidad		Anomalías de clorofila a	
	30-33°N	Entrada sur	Zona de retención	Entrada sur	Zona de retención	Entrada sur	Zona de retención
Warm Blob	-18.2 \pm 6.6	2.76 \pm 0.57	2.73 \pm 0.55	0.091 \pm 0.024	0.084 \pm 0.033	-0.66 \pm 0.35	-1.22 \pm 0.48
Surgencia	-18.8 \pm 8.1	0.86 \pm 0.63	0.38 \pm 0.65	-0.196 \pm 0.058	-0.221 \pm 0.051	-0.58 \pm 0.69	-0.79 \pm 0.56
El Niño	-2.9 \pm 6.1	3.56 \pm 0.50	3.10 \pm 0.43	0.188 \pm 0.028	0.152 \pm 0.033	-0.43 \pm 0.29	-0.93 \pm 0.40

4.2 Fe_d en la BTS

Con una concentración promedio general de 4.0 ± 1.7 nM (promedio sin E11 \pm desviación estándar, $n=160$), los niveles de Fe_d en la BTS fueron altamente variables en términos espaciales y temporales (Figura 6). La concentración más baja de Fe_d en la bahía fue de 0.87 nM y correspondió a una muestra recolectada en el interior de la BTS (E4) durante febrero del 2015. En contraste, la máxima concentración de Fe_d en la BTS (E1-E10) fue observada durante agosto del 2014, con 9.04 nM en la estación costera E10. Aunque no se cuenta con información previa sobre las concentraciones de Fe_d en la bahía, un estudio realizado en aguas costeras adyacentes a la BTS reportó valores totales de Fe (muestras no filtradas) similares a las encontradas en el presente trabajo, con concentraciones en el rango de 0.32 a 7.1 nM (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991). Cabe mencionar que, tanto el promedio general como los rangos de Fe_d antes mencionados para los muestreos 2014-2015, no incluyeron los altos niveles de Fe_d (de 3.5 a 22.7 nM) medidos en la estación E11. Esta diferencia es evidente al comparar los promedios generales de estos dos sitios, con niveles de Fe_d en la Rada Portuaria (10.1 ± 4.8 nM, $n=16$) significativamente más altos ($p<0.001$) que el promedio general de Fe_d en la BTS (4.0 ± 1.7 nM, $n=160$). Los altos niveles de Fe_d cuantificados en la Rada Portuaria muy posiblemente están relacionados con las actividades antropogénicas que ahí se desarrollan. Para poder sostener niveles de Fe_d superiores a 3 nM, se requieren altos transportes de masa a través de la interface agua-sedimento dentro del recinto portuario, proceso que ya ha sido considerado previamente para explicar empobrecimientos de Fe en los sedimentos del Puerto de Ensenada (Huerta-Díaz et al., 2008). Como se puede observar en la Figura 6, otra característica importante de la distribución espacial del Fe_d en la BTS durante el periodo 2014-2015, es la presencia de altos niveles de Fe en estaciones costeras (zona de retención y Rada Portuaria) que se proyectan en forma de plumas hacia el Océano Pacífico adyacente (entradas norte y sur). De tal manera que los niveles de Fe_d en todas las estaciones del polígono Océano Pacífico en la Figura 6 (3.4 ± 1.6 nM; $n=79$) son significativamente ($p<0.001$) más bajos que los de las estaciones en la zona de retención (4.6 ± 1.7 nM, $n=81$) y Rada Portuaria del polígono BTS (10.1 ± 4.8 , $n=16$). Este enriquecimiento dentro del centro retentivo será discutido con más detalle en la sección 4.2.2.

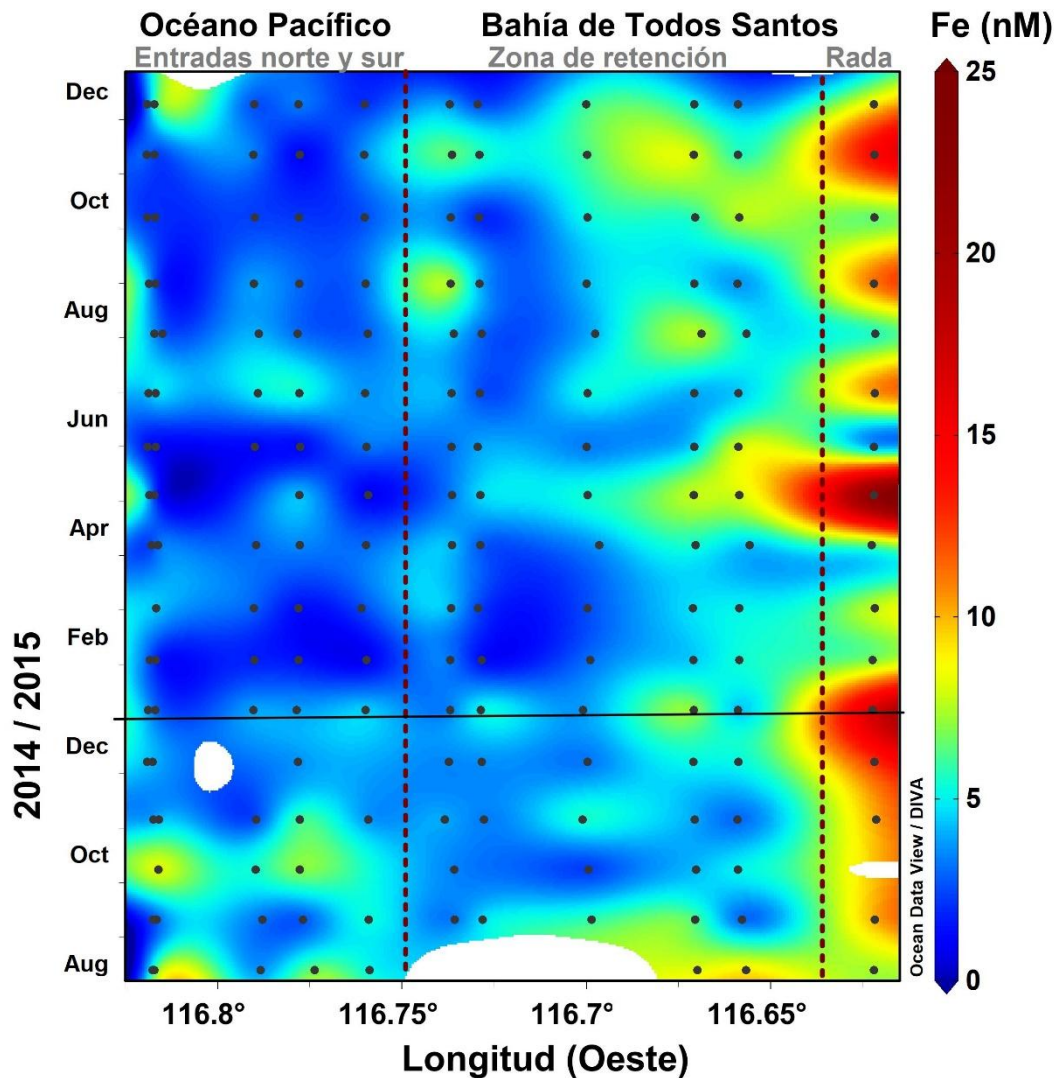


Figura 6.- Variación espaciotemporal del hierro disuelto (Fe_d) en la Bahía de Todos Santos durante los muestreos 2014-2015. Las líneas discontinuas verticales delimitan tres regiones de la BTS. La línea sólida horizontal representa el umbral entre los años 2014 y 2015.

4.2.1 Fe_d en el extremo sur del Sistema de la Corriente de California

En el océano global, el Fe_d ha sido considerado como el más limitante de los metales bioactivos (Fe, Zn, Mn, Ni, Cu, Co, Cd y Mo; Bruland et al., 1991; Morel y Price, 2003; Twining y Baines, 2013). En particular, estudios recientes en el SCC han demostrado que, además del N, el Fe_d suele limitar el crecimiento fitoplanctónico (King y Barbeau, 2007, 2011; Biller y Bruland, 2014), incluso en zonas cercanas a la costa (Hutchins et al., 1998; Chase et al., 2005b; Biller et al., 2013). Considerando que los datos presentados en este trabajo representan el primer estudio de Fe_d en la porción mexicana del sur del SCC, el principal objetivo de esta sección fue comparar los niveles de Fe_d en la BTS con los reportados en otras regiones del SCC. Como se observa en la Tabla 2, los niveles de Fe_d y clorofila a en el SCC son altamente variables, al igual que las condiciones de limitación o alivio reportadas para este sistema. En la región norte del SCC los aportes de Fe_d por ríos, flujos bentónicos y surgencias costeras mantienen un sistema altamente

Tabla 2.-Concentración de hierro disuelto (Fe_d), clorofila “a” y condición de alivio/limitación por Fe_d en diferentes zonas a lo largo del Sistema de la Corriente de California. Los promedios se indican con fuente normal acompañados de su respectivo error estándar, en caso de contar con la información. Los rangos se presentan con letras itálicas. La tabla se encuentra ordenada latitudinalmente de N a S.

Localidad	Fe_d (nM)	Chl a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sistema aliviado/limitado
<i>Norte del Sistema de la Corriente de California</i>			
<i>Costas de Oregon</i>	1.0-5	>3	Aliviado ^a
<i>Centro del Sistema de la Corriente de California</i>			
<i>Zona costera</i>	0.25-6.05	0.4-25.0	Aliviado/limitado ^b
<i>Región transicional</i>	0.20	1.0-2.0	Limitado ^c
<i>Año Nuevo</i>	1.50-2.60	13.2 ± 3.6	Aliviado ^d
	3.50-6.00	2.0-10.0	Aliviado ^e
	0.30-10	5.0-25.0	Aliviado ^f
<i>Punta Sur</i>	0.06-0.3	3.8 ± 2.5	Limitado ^d
	0.10-0.50	1.9 ± 0.1	Limitado ^d
	0.10-0.60	0.4-3.0	Limitado ^f
	0.70	1.0	Potencialmente limitado ^e
<i>Sur del Sistema de la Corriente de California</i>			
<i>Zona costera</i>	3.0-8.0	1.0-30.0	Aliviado ^g
	0.5-4.5	1.0-5.0	Aliviado/limitado ^g
<i>Región transicional</i>	0.5	1.0	Potencialmente limitado ^g
<i>Región oceánica</i>	0.20	0.3	Limitado ^g
<i>Bahía de Todos Santos</i>	4.0 ± 1.7	1.18 ± 0.82	
	0.87-9.04	0.22-4.50	

Notas. ^aChase et al. (2005a); ^bBiller y Bruland (2013); ^cBiller y Bruland (2014); ^dHutchins y Bruland (1998); ^eChase et al. (2005b); ^fBruland et al. (2001); ^gKing y Barbeau (2011).

productivo aliviado de limitación por Fe_d (Chase et al., 2005a; Lohan y Bruland, 2008; Fuchsman et al., 2015). En contraste, en el centro y sur del SCC se han reportado condiciones de limitación, principalmente en regiones transicionales que se ubican en los límites de la zona de influencia de surgencias costeras y regiones oceánicas oligotróficas (Huyer, 1983; Lynn y Simpson, 1987). En las costas de Baja California, México, la BTS presenta una biomasa fitoplanctónica promedio ($1.18 \pm 0.82 \text{ mg m}^{-3}$) similar a la observada en regiones limitadas por Fe_d , como Punta Sur ($3.8 \pm 2.5 \text{ mg m}^{-3}$; Hutchins y Bruland, 1998) en el centro del SCC, o en las regiones transicionales del centro y sur de este sistema ($1\text{-}2 \text{ mg m}^{-3}$; e.g., Bruland et al., 2001; King y Barbeau, 2011). Sin embargo, el rango de concentración de Fe_d en la BTS ($0.87\text{-}9.04 \text{ nM}$) se encuentra por arriba de los niveles típicos de Fe_d (de 0.2 a 0.6 nM ; e.g., Chase et al., 2005b; King y Barbeau, 2011) de regiones limitadas en el SCC (Tabla 2). En términos de niveles de Fe_d , biomasa fitoplanctónica y posición geográfica, la BTS tiene una gran similitud con la zona costera del sur del SCC, particularmente con la región costera al sur de Punta Concepción. En esta región, de acuerdo con King y Barbeau (2011), las aguas que se encuentran a no más de 20 km de la costa presentan concentraciones de Fe_d en el rango de 3 a 8 nM y de clorofila a de entre 1 y 5 mg m^{-3} , rangos similares a los reportados en el presente estudio ($0.87\text{-}9.04 \text{ nM}$ de Fe_d y $0.22\text{-}4.50 \text{ mg m}^{-3}$). Por lo tanto, los productores primarios en el extremo sur del SCC aparentemente no presentaron condiciones de limitación por Fe_d durante el periodo 2014-2015.

4.2.2 Variación espaciotemporal del Fe_d

De acuerdo con los patrones de distribución superficial de temperatura más frecuentes en la BTS (e.g., Figura 2a), se analizaron los comportamientos temporales del Fe_d , tanto en aguas “nuevas” generalmente frías de la entrada norte de la BTS (E5 y E6), como en aguas más “añejas” y generalmente cálidas en el interior de la bahía (E1-E3 y E10). Este análisis consideró la clasificación temporal propuesta previamente de acuerdo a las características oceanográficas prevalecientes en el periodo 2014-2015 (i.e., Warm Blob, surgencia, El Niño). Como se puede observar en la Figura 7, dentro y fuera de la bahía el Fe_d no presentó tendencias temporales. Por ejemplo, durante los periodos oligotróficos Warm Blob y El Niño, los niveles de Fe_d en la entrada norte de la bahía (3.62 ± 0.93 y $3.01 \pm 0.83 \text{ nM}$, respectivamente) presentaron concentraciones promedio estadísticamente similares ($p > 0.05$) a las observadas durante la época fría de surgencias activas ($3.2 \pm 1.3 \text{ nM}$). Esta falta de estacionalidad también fue observada en las estaciones del interior de la bahía. La ausencia de patrones estacionales en la distribución del Fe_d durante el periodo de muestreos fue inesperada, ya que en centros retentivos del SCC similares a la BTS (e.g., Bahía de Monterey), se ha reportado una clara estacionalidad en los niveles de Fe_d superficiales, asociada fuertemente a las variaciones temporales de los procesos que aportan este elemento al sistema (Bruland et al., 2001; Berelson et al., 2003; Elrod et al., 2008). Estos estudios han reportado concentraciones de Fe_d significativamente más altas durante el periodo de invierno-primavera, las cuales se encuentran asociadas a los altos aportes de ríos y escorrentías continentales que se presentan durante la temporada de lluvias invernales, así como a los elevados aportes de aguas subsuperficiales durante las surgencias de primavera. En contraste, durante el periodo de verano-otoño, la Bahía de Monterey suele presentar bajos niveles de Fe_d debido al consumo fitoplanctónico en una columna de agua altamente estratificada y a la falta de aportes de Fe_d relevantes. A pesar de que la Bahía de Monterey se encuentra en la región central del SCC, la variación estacional en los aportes por escorrentías continentales en la época invernal de lluvias (Walkowiak y Solana, 1989; Pavía y Graef, 2002) y los de surgencias costeras en primavera son muy similares en la BTS (Bakun y Nelson, 1977; García-Reyes et al., 2015). En el caso de la BTS, las condiciones anómalamente cálidas y poco productivas del periodo

Capítulo 3

2014-2015, caracterizadas por un menor aporte de aguas subsuperficiales en la temporada de surgencias, mantuvieron niveles de Fe_d relativamente constantes a lo largo de los 17 meses de muestreo. Adicionalmente, los aportes fluviales durante el periodo de muestreos fueron generalmente bajos, debido a que 2014-2015 se encontró precedido por condiciones record de sequía en California durante el periodo 2012-2014 (Williams et al., 2015). A pesar de esta falta de estacionalidad, es interesante que los niveles de Fe_d en estaciones al interior de la BTS durante las anomalías cálidas en Warm Blob y El Niño fueron un 28 y 55%, respectivamente, más altos que los niveles en estaciones oceánicas, así como un 45% mayores durante la temporada de surgencias (Figura 7). Esta diferencia espacial se puede apreciar claramente durante 10 de los 17 muestreos mensuales realizados en el periodo 2014-2015, en donde la BTS se encontró enriquecida con Fe_d con respecto al océano adyacente.

Probablemente la característica más sobresaliente del Fe_d en la BTS fue su marcada variación espacial. En la Figura 8 se presenta la distribución superficial del Fe_d en la bahía durante los muestreos realizados en verano del 2014 y primavera-verano del 2015. Esta distribución espacial, observada en ~60% de los muestreos de la serie, siguió el mismo patrón de circulación descrito por la temperatura superficial (Figura 2). Por ejemplo, durante el muestreo de abril del 2015, aguas frías aportadas por surgencias en la entrada norte de la BTS (Figura 2a) presentaron la menor concentración promedio de Fe_d (2.46 ± 0.84 nM; Figura 8b), comparada con los niveles de Fe_d (4.0 ± 1.2 nM) de agua caliente dentro de la bahía. Estos gradientes espaciales contrastan con las tendencias espaciales mostradas por el Fe_d en el centro (Elrod et al., 2008) y sur (King y Barbeau, 2011) del SCC, en donde aguas de surgencia enriquecidas con Fe_d son confinadas en centros retentivos, dentro de los cuales el Fe_d es consumido por los productores primarios, disminuyendo su concentración. En contraste, en el caso de la BTS, durante el 65% de los muestreos 2014-2015, los máximos niveles de Fe_d fueron observados en las aguas del interior de la bahía, en contraste con aguas oceánicas que presentaron menores concentraciones de Fe_d , incluso durante el periodo de surgencia (Figura 7).

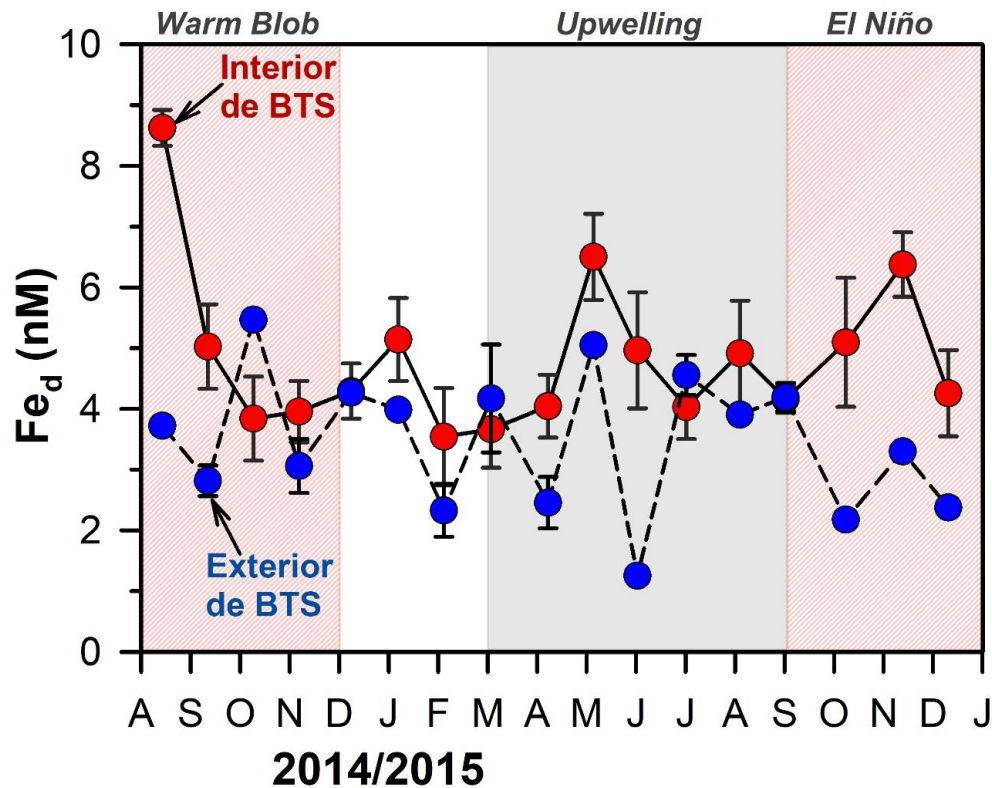


Figura 7.-Comportamiento estacional del hierro disuelto (Fe_d) promedio en estaciones internas (E1-E3 y E10; círculos rojos) y oceánicas (E5 y E6; círculos azules).

En la Figura 9 se presentan las distribuciones espaciales promedio del Fe_d durante 17 muestreos mensuales de la serie 2014-2015, a lo largo de dos transectos longitudinales (Figura 1): (1) transecto norte (TN), que se distribuye desde la entrada norte de la bahía en la estación E6 hasta el punto más interno de la bahía en la región sureste frente al Estero (E1); y (2) transecto sur, el cual se distribuye desde la estación oceánica E7 en la entrada sur de la bahía hasta la estación adyacente al Recinto Portuario de la Ciudad de Ensenada y El Arroyo el Gallo (E11). Como se puede apreciar en las Figuras 9a, b, las distribuciones promedio del Fe_d en los dos transectos (TN y TS) mostraron gradientes positivos altamente significativos ($r=0.90$, $p<0.001$ y $r=0.95$, $p<0.001$, respectivamente) asociados con la distancia relativa de las estaciones de muestreo a la línea de costa. Por lo que se podría considerar que los niveles de Fe_d de aguas oceánicas incrementan a una razón de $\sim 0.10 \pm 0.02$ nM por kilómetro recorrido hacia la zona costera en el interior de la bahía. En el transecto norte, los niveles de Fe_d en estaciones cercanas a la costa (E1 y E2; 5.19 ± 0.28 nM) fueron significativamente ($p<0.001$) más altos que en estaciones oceánicas (E5 y E6; 3.50 ± 0.26 nM). De manera similar, excluyendo a la estación E11 debido a sus altos niveles de Fe_d (10.1 ± 1.2 nM), en el transecto sur los niveles de Fe_d en estaciones costeras (E10 y E2; 4.96 ± 0.34 nM) fueron significativamente mayores ($p=0.003$) que los medidos en estaciones oceánicas (E7 y E8; 3.60 ± 0.34 nM). Estos gradientes espaciales sugieren que en la BTS existe un exceso de Fe_d de entre 1.36 ± 0.45 nM y 1.69 ± 0.38 nM (transectos sur y norte, respectivamente). Este exceso de Fe_d se puede interpretar en términos de % de enriquecimiento de las aguas en el interior de la BTS ($[Fe_d]_{in}$; E2 y E10 en TS y E1 y E2 en TN) con respecto a aguas oceánicas en ambos transectos ($[Fe_d]_{out}$; E7-E8 en TS y E5-E6 en TN):

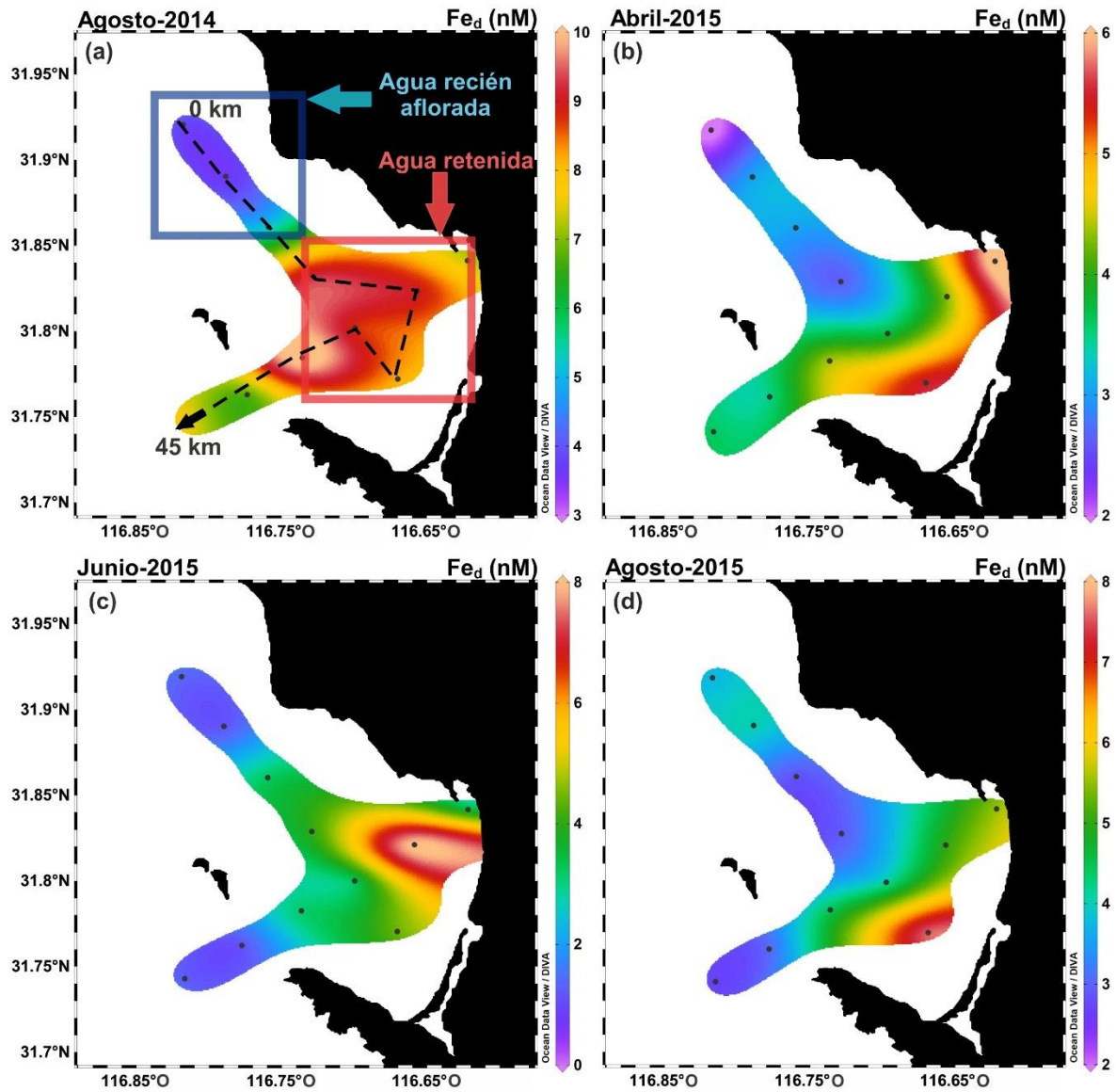


Figura 8.-Distribución espacial del hierro disuelto (Fe_d) en la Bahía de Todos Santos durante los muestreos de (a) agosto del 2014, y (b) abril, (c) junio y (d) agosto del 2015.

Capítulo 3

$$\% \text{ de enriquecimiento} = \left(\frac{[Fe_d]_{in} - [Fe_d]_{out}}{[Fe_d]_{in}} \right) \times 100. \quad (4)$$

Los resultados indican que el porcentaje de enriquecimiento con Fe_d las aguas en el interior de la bahía con respecto a niveles de este elemento en estaciones oceánicas es de $27 \pm 9\%$ y $33 \pm 8\%$ en los transectos sur y norte, respectivamente. En las siguientes dos secciones será evaluado el papel de la retención de aguas de origen oceánico en la bahía sobre los enriquecimientos de Fe_d observados en el interior de este sistema, así como los principales procesos involucrados en adicionar y remover Fe_d a la BTS.

En particular, los niveles de Fe_d en la Rada Portuaria (E11; 10.1 ± 1.2 nM) fueron significativamente ($p < 0.001$) más altos que los de estaciones costeras adyacentes (E2 y E10; 4.96 ± 0.30 nM) en el interior de la BTS, indicando un enriquecimiento extra en esta región de la bahía. Usando la ecuación de regresión lineal del transecto sur [$y = (0.10 \pm 0.02)x + (5.63 \pm 0.29)$; Figura 9b] se determinó la concentración teórica de Fe_d (“y” en ecuación de regresión) que debería tener la estación E11 ubicada a 0.70 km (“x” en ecuación de regresión) de la línea de costa y el porcentaje de Fe_d de posible origen antropogénico. Los cálculos indicaron que el $56 \pm 7\%$ del Fe_d promedio medido en la Rada Portuaria (10.1 ± 1.2 nM) corresponde a entradas de Fe_d adicionales a las que se esperarían a 0.70 km de la costa, ya que de manera natural los niveles de Fe_d calculados deberían ser de 5.7 ± 0.3 nM. Posiblemente, las actividades antropogénicas que se realizan en la Rada Portuaria están relacionadas con los altos niveles de Fe_d medidos. De acuerdo con Díaz-de-Alba et al., (2016), los sedimentos en la Rada Portuaria de la ciudad de Ensenada presentan condiciones anóxicas-sulfídicas propicias para la disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe hacia especies reducidas (Fe^{2+}), las cuales son liberadas hacia la columna de agua como flujos difusivos ($2.46 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Considerando que el volumen de agua en la Rada Portuaria presenta un tiempo de residencia de 4 días (Coronado et al., 2011) y que se distribuye en una profundidad promedio de 10 m, el aporte difusivo reportado por Díaz-de-Alba et al., (2016) debería explicar niveles de Fe^{2+} de ~ 986 nM. Sin embargo, los niveles de Fe_d (hierro disuelto total) medidos en la rada portuaria (10.1 nM) representan únicamente el 1% de los niveles de Fe^{2+} estimados en base al flujo difusivo de Fe^{2+} desde sedimentos en el puerto. Esta gran diferencia en concentración probablemente está relacionada con la rápida oxidación espontánea del Fe^{2+} hacia Fe^{3+} , la cual ocurre cuando los iones ferrosos entran en contacto con aguas oxigenadas en la columna de agua del puerto. Por ejemplo, se ha reportado que el tiempo de residencia del Fe^{2+} en agua de mar con características “esperadas” en las aguas superficiales del puerto (aguas cálidas, de pH 8.2 y bien oxigenada) es del orden de ~ 1.2 minutos (Gonzalez-Davila et al. 2005; Trapp y Millero, 2007). Cabe destacar que actividades tales como el dragado de sedimentos del puerto y el tránsito de embarcaciones, pueden generar resuspensión de Fe^{2+} desde las aguas intersticiales en los sedimentos del puerto, aportando cantidades importantes de Fe hacia las aguas del puerto. Sin embargo, la influencia de la Rada Portuaria sobre la BTS dependerá en gran medida de la magnitud de los flujos de intercambio de agua que ocurren entre estos dos cuerpos de agua.

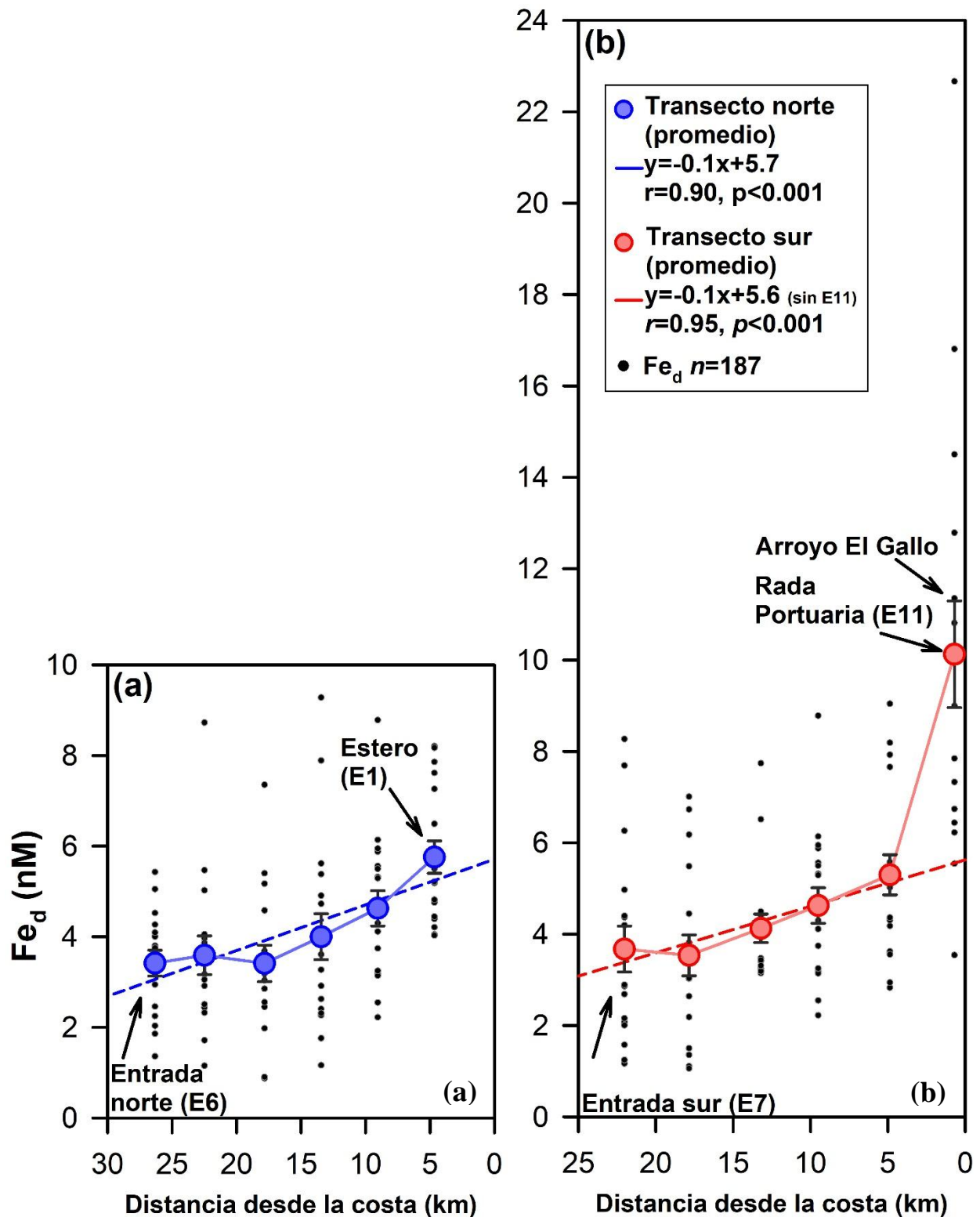


Figura 9.-Gradientes espaciales promedio de hierro disuelto (Fe_d) a lo largo de los transectos (a) norte y (b) Sur en la Bahía de Todos Santos. Las barras de error en los promedios indican el error estándar. Los símbolos negros representan las concentraciones de Fe_d en el total de 187 muestras analizadas durante el periodo 2014-2015.

Capítulo 3

4.2.3 Efectos de la retención en el enriquecimiento de Fe_d

Estudios en la BTS han mostrado que las características retentivas de este sistema podrían estar relacionadas con el florecimiento masivo de ciertas especies fitoplanctónicas, generando cambios químicos en las aguas que son confinadas en su interior (Peña-Manjarrez et al., 2009; Delgadillo-Hinojosa et al., 2015; Gutiérrez-Mejía et al., 2016;). En particular, el estudio de Delgadillo-Hinojosa et al. (2015) ha sido el primer estudio que relaciona las evidencias térmicas de retención dentro de la bahía con los cambios biogeoquímicos en la conducta del PO_4 y el Cd. Sin embargo, no existe ningún estudio en la BTS o en algún sistema retentivo en el SCC en donde se haya demostrado que el tiempo de residencia del agua dentro de estos sistemas se encuentra relacionado directamente con la magnitud de los enriquecimientos de metales traza, como el Fe_d , en su interior respecto a niveles encontrados en el océano adyacente. Bajo este contexto, se realizó un análisis de correlación entre los tiempos de residencia estimados para la BTS durante el periodo 2014-2015 (Figura 3a) y los gradientes de concentración de Fe_d (ΔFe_d ; Figura 7) observados entre las aguas oceánicas en la entrada norte de la BTS ($[Fe_d]_{out}$; E5 y E6) y las aguas cálidas en la zona de retención de la bahía ($[Fe_d]_{in}$; E1-E3 y E10). Los resultados de este análisis mostraron que, de acuerdo con el coeficiente de determinación de la relación presentada en la Figura 10 ($r^2=0.45$), los tiempos de permanencia de las aguas oceánicas dentro la BTS explican aproximadamente el 45% de los ΔFe_d que fueron detectados durante 2014-2015. De acuerdo con la Ec. (4) los gradientes de Fe_d pueden ser transformados a porcentajes de enriquecimiento. De esta manera, aguas con altos tiempos de residencia en la BTS presentan los mayores porcentajes de enriquecimiento con Fe_d con respecto a los niveles de este elemento en aguas del Pacífico Nororiental. Esta tendencia es consistente con la hipótesis general que se tiene acerca de la influencia de los centros retentivos sobre el destino biogeoquímico de las aguas que son atrapadas en su interior. A pesar de las particularidades oceanográficas que tuvieron lugar durante el periodo 2014-2015, el concepto de retención de aguas oceánicas y enriquecimiento con Fe_d podría ser puesto a prueba en otros centros retentivos ubicados en el SCC o en otros sistemas de surgencia con fronteras orientales en el mundo (e.g., corrientes de Humboldt, Benguela y Canarias). Incluso, la influencia de la retención sobre las condiciones químicas del agua retenida puede ser evaluada considerando otros metales traza bioactivos o macronutrientes.

4.3 Balance de masas de Fe_d en la BTS

Los porcentajes de enriquecimiento de Fe_d en la BTS variaron desde 0 hasta 75% (Figura 10), presentando un enriquecimiento promedio del $32 \pm 6\%$, por lo surge la pregunta de cuál es la magnitud e importancia relativa de las principales fuentes y sumideros de Fe_d en la BTS. Para poder contestar esta pregunta, se realizó un balance de masas promedio de Fe_d para la bahía durante el periodo 2014-2015, bajo las consideraciones de que se trataba de un sistema en estado estacionario y que la columna de agua se encontraba bien mezclada, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$${}^{atm}F_{Fe_d} + {}^{arroyo}F_{Fe_d} + {}^{rada}F_{Fe_d} + {}^{adv+}F_{Fe_d} + {}^{bentónico}F_{Fe_d} = {}^{bio+redox}F_{Fe_d} + {}^{adv-}F_{Fe_d}, \quad (5)$$

en donde las entradas de Fe_d al sistema fueron: (1) flujos atmosféricos (${}^{atm}F_{Fe_d}$), representados por los resultados obtenidos en la estación Punta Morro (triángulo invertido; Figura 1); (2) flujos de aguas residuales (${}^{arroyo}F_{Fe_d}$) a través del Arroyo El Gallo (triángulo morado; Figura 1), la mayor entrada de aguas residuales hacia la BTS (90% del total de descargas residuales que recibe la bahía; Muñoz-Barbosa et al., 2012); (3) flujos de intercambio desde la Rada Portuaria (${}^{rada}F_{Fe_d}$) de la Ciudad de Ensenada (estación E11; Figura 1); y (4) flujos advectivos (${}^{adv+}F_{Fe_d}$)

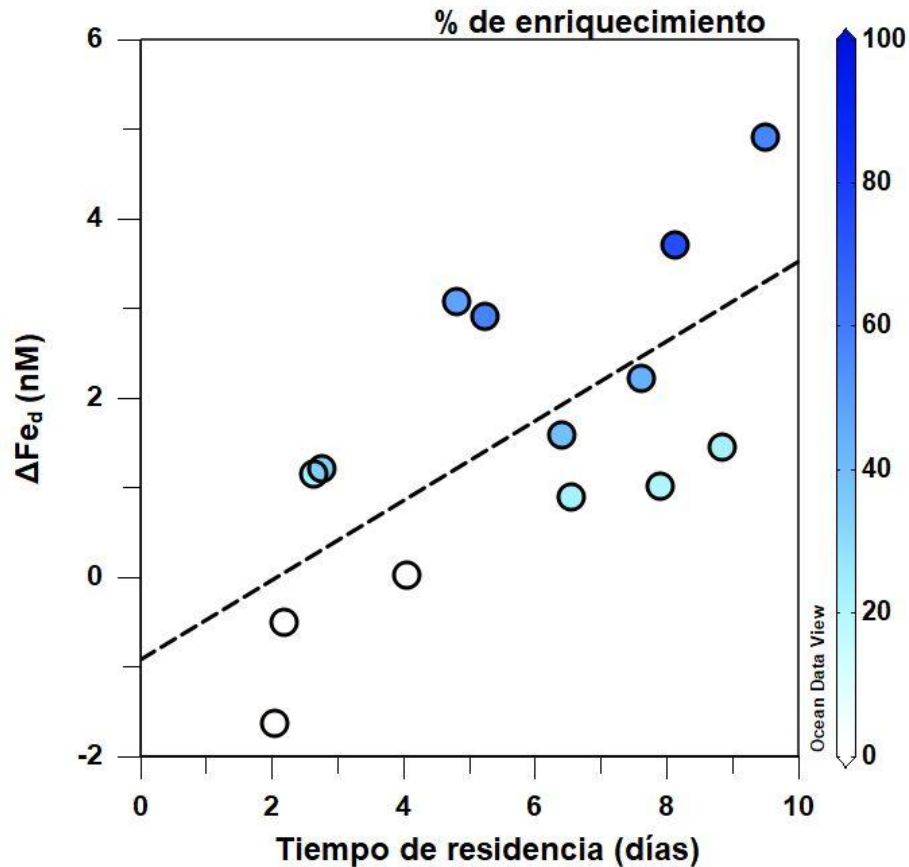


Figura 10.-Relación entre los gradientes de hierro disuelto (ΔFe_d) observados entre las estaciones dentro (E1-E3 y E10) y fuera (E5 y E6) de la Bahía de Todos Santos (BTS), y el tiempo de residencia de las aguas en el interior de la BTS [$y=(0.44 \pm 0.14)x + (0.92 \pm 0.87)$, $r=0.67$, $p<0.05$]. La paleta de colores representa el porcentaje de enriquecimiento con Fe_d de aguas dentro de la bahía con respecto a los niveles de este elemento en el océano adyacente (para más detalles, ver texto).

desde la entrada norte de la BTS (Figura 1). Por su parte, los flujos de salida de Fe_d fueron: (1) flujo neto de consumo/remineralización por procesos biológicos y precipitación/redisolución de oxihidróxidos de Fe por procesos redox ($^{bio-redox}F_{Fe_d}$), estimado durante experimentos de incubación en aguas adyacentes a la BTS durante el periodo 2014-2015 (Félix-Bermúdez et al., en preparación); y (2) flujos advectivos de salida ($^{adv}F_{Fe_d}$) a través de la entrada sur de la BTS. Finalmente, los flujos bentónicos ($^{bentónico}F_{Fe_d}$) fueron determinados a partir de la Ec. (5). Cada flujo fue estimado considerando los niveles de Fe_d promedio cuantificados durante el periodo 2014-2015 en los principales reservorios de Fe que tienen influencia en la BTS (Figura 1S en sección de Anexos) y los flujos de aporte y de remoción reportados en la literatura (Tabla 3). Para poder realizar cálculos de propagación de error, se calculó un 10% de error estándar asociado para flujos promedio en donde no se reportó error. El flujo de Fe_d desde la Rada Portuaria fue estimado considerando un volumen de intercambio de agua entre el puerto y la BTS de $45.1 \pm 4.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Este volumen de intercambio fue calculado considerando un tiempo de residencia de las aguas del puerto (τ_{rada}) de 4.0 ± 0.4 días (Coronado et al., 2011), un volumen

Capítulo 3

total del puerto (V_{puerto}) de $15.6 \times 10^6 \text{ m}^3$ y un área de intercambio entre la BTS y el puerto ($A_{\text{rada/BTS}}$) de 4602 m^2 . El ${}^{\text{rada}}F_{\text{Fed}}$ promedio fue finalmente estimado multiplicando el volumen de agua que es intercambiado entre la rada y la BTS por el cambio de concentración de Fe_d (ΔFe_d) entre la BTS (E1, E2 y E10; $4.75 \pm 0.22 \text{ nM}$) y el puerto ($10.1 \pm 1.2 \text{ nM}$), distribuido en el área total de la bahía (A_{BTS} : $220 \times 10^6 \text{ m}^2$). El aporte de aguas residuales del Arroyo El Gallo fue estimado considerando la descarga de los dos tributarios de aguas residuales hacia el arroyo (plantas de tratamiento El Gallo y El Naranjo), con un flujo total de aporte (${}^{\text{arroyo}}F_{\text{agua}}$) de $725 \pm 73 \text{ L s}^{-1}$ (Waller-Barrera y Mendoza-Espinosa, 2009). El ${}^{\text{arroyo}}F_{\text{Fed}}$ fue estimado multiplicando el ${}^{\text{arroyo}}F_{\text{agua}}$ por la concentración promedio de Fe_d ($1743 \pm 227 \text{ nM}$) determinada en muestras de aguas residuales recolectadas mensualmente durante el periodo agosto 2014 a marzo 2015 (Figura S1 en sección de Anexos), y considerando el A_{BTS} . El aporte atmosférico de Fe_d fue determinado multiplicando la concentración media de Fe en polvos ($387 \pm 41 \mu\text{mol g}^{-1}$) recolectados durante el periodo agosto 2014 a julio 2015 (Figura 1S en sección de Anexos) por un flujo promedio de polvo reportado para una serie de tiempo de cinco años en la BTS ($23.1 \pm 1.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; Félix-Bermúdez et al., 2017). De acuerdo con estimaciones de solubilidad de polvos reportadas en la región del sur del SCC (Aguilar-Islas et al., 2010; Mendez et al., 2010) el ${}^{\text{atm}}F_{\text{Fed}}$ promedio fue finalmente obtenido multiplicando los flujos atmosféricos de Fe por un factor de solubilidad de 0.038 ± 0.017 . El flujo de salida por consumo fitoplanctónico y oxidación ($0.38 \pm 0.07 \text{ nM d}^{-1}$) fue obtenido considerando las tasas promedio de disminución de Fe_d reportadas en la BTS durante dos experimentos de incubación de agua de mar en diciembre del 2014 ($0.57 \pm 0.13 \text{ nM d}^{-1}$) y mayo del 2015 ($0.183 \pm 0.043 \text{ nM d}^{-1}$; Félix-Bermúdez et al., en preparación). Para obtener el ${}^{\text{bio+redox}}F_{\text{Fed}}$ se consideró que los procesos biológicos y redox ocurrían en 15 m de profundidad. Finalmente, los flujos advectivos de entrada y salida de Fe_d en la BTS fueron determinados considerando un flujo advectivo promedio de $4.84 \pm 0.73 \text{ cm s}^{-1}$, previamente calculados para el periodo 2014-2015 (Figura 3). Los volúmenes de agua advectados hacia la BTS fueron calculados considerando un área de aporte (A_{aporte}) de $169.5 \times 10^3 \text{ m}^2$ (entre San Miguel e Islas Todos Santos; Figura 1). Los ${}^{\text{adv+}}F_{\text{Fed}}$ de entrada y salida consideraron los niveles de Fe de las aguas en el exterior (E5 y E6: $3.50 \pm 0.26 \text{ nM}$) e interior (E1, E2 y E10; $4.75 \pm 0.22 \text{ nM}$) de la BTS, respectivamente. Para el cálculo del flujo advectivo de salida, además de considerar el flujo advectivo que entra por la entrada norte de la BTS, consideró el volumen de agua aportado por el Arroyo el Gallo a la BTS (${}^{\text{arroyo}}F_{\text{agua}} = 0.73 \pm 0.07 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Como se puede apreciar en la Tabla 3, el aporte más importante de Fe_d hacia la BTS fue el flujo advectivo, aportando el $53.8 \pm 13.2\%$ del Fe_d que entra a la bahía desde los aportes considerados (Figura 2S en sección de Anexos). Sin embargo, al ser un flujo advectivo, se puede considerar que el 100% de este aporte abandona el sistema. Los aportes de Fe_d más importante en el interior de la BTS fueron los flujos bentónicos, que representan el $41.7 \pm 17.1\%$ de los aportes de Fe_d en la bahía, seguidos del aporte del Arroyo el Gallo con un $2.4 \pm 0.6\%$, los aportes atmosféricos con $1.6 \pm 0.8\%$ y, finalmente, el aporte por la rada que representó solamente un $0.5 \pm 0.1\%$. Los flujos bentónicos de Fe_d estimados, así como el aporte relativo que representan dichos aportes, son razonables si se considera que la BTS es un sistema retentivo somero, en donde el 80% del área de la bahía presenta profundidades menores de 50 m (Delgadillo-Hinojosa et al., 2015). Cabe mencionar que el flujo bentónico calculado en la BTS ($8.8 \pm 3.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) se encuentra dentro del rango de aportes bentónicos estimados por medio de cámaras bentónicas en la Bahía de Monterey y el Sur de California (de 1.26 a $10.79 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y de 0.1 a $14.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente; Elrod et al., 2004). De manera interesante, en las Figuras 6, 8, 9

Capítulo 3

Tabla 3.-Balance de masas de hierro disuelto (Fe_d) en la Bahía de Todos Santos considerando las fuentes y sumideros de Fe_d . Se incluyen las condiciones consideradas en los cálculos de los flujos de Fe_d estimados, así como los porcentajes de aporte relativos. Las expresiones para los diferentes tipos de flujo se encuentran representadas en la ecuación (5) y son explicadas en el texto.

Tipo de flujo	[Fe] o F_{Fe} total en miembro terminal	Condiciones para cálculo de aporte	Flujos de Fe_d ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Contribución (%)
<i>Entradas</i>				
Rada Portuaria ${}_{rada}F_{Fed}$	$10.1 \pm 1.2 \text{ nM}$	$\Delta Fe_d = 5.4 \pm 1.2 \text{ nM}$ $\tau_{rada} = 4 \pm 0.4 \text{ días}$ $A_{rada/BTS} = 4602 \text{ m}^2$ $V_{puerto} = 15.6 \times 10^6 \text{ m}^3$ $A_{BTS} = 220 \times 10^6 \text{ m}^2$	0.095 ± 0.024	0.5 ± 0.1
Aporte atmosférico ${}_{atm}F_{Fed}$	$387 \pm 41 \mu\text{mol g}^{-1}$	$F_{polvo} = 23.1 \pm 1.3 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ $3.8 \pm 1.7\% \text{ de solubilidad}$	0.34 ± 0.16	1.6 ± 0.8
Arroyo El Gallo ${}_{arroyo}F_{Fed}$	$1743 \pm 227 \text{ nM}$	${}_{arroyo}F_{agua} = 725 \pm 73 \text{ L s}^{-1}$	0.50 ± 0.08	2.4 ± 0.6
Flujo bentónico ${}_{bentónico}F_{Fed}$	---	Calculado de la ecuación (5)	8.8 ± 3.2	41.7 ± 17.1
Advección ${}_{adv}F_{Fed}$	$3.50 \pm 0.26 \text{ nM}$	$v = 4.84 \pm 0.73 \text{ cm s}^{-1}$ $A_{aporte} = 11.3 \text{ km} \times 15 \text{ m}$ $A_{BTS} = 220 \times 10^6 \text{ m}^2$	11.3 ± 1.9	53.8 ± 13.2
<i>Salidas</i>				
Procesos biológicos y redox ${}_{bio+redox}F_{Fed}$	---	${}_{bio+redox}Tasa = 0.57 \pm 0.13 \text{ nmol L}^{-1} \text{d}^{-1}$ $m = 15 \text{ m}$	5.6 ± 1.0	26.9 ± 5.9
Advección ${}_{adv}F_{Fed}$	$4.75 \pm 0.22 \text{ nM}$	$v = 4.84 \pm 0.73 \text{ cm s}^{-1}$ $A_{aporte} = 11.3 \text{ km} \times 15 \text{ m}$ $A_{BTS} = 220 \times 10^6 \text{ m}^2$ ${}_{arroyo}F_{agua} = 725 \pm 73 \text{ L s}^{-1}$	15.3 ± 2.4	73.1 ± 14.6

se observa que aparentemente los flujos desde la Rada Portuaria y el Arroyo El Gallo son puntos importantes de aportes de Fe_d hacia la BTS. Sin embargo, como se puede observar en la tabla 3, los resultados del balance de masas indicaron que los flujos de la Rada Portuaria y el Arroyo El Gallo únicamente representaron el ~3% de las entradas de Fe_d hacia la BTS. De tal modo que se requeriría de un mayor flujo o mayores concentraciones de Fe_d para que los aportes desde la Rada Portuaria y el Arroyo El Gallo tuvieran influencia sobre los niveles de Fe_d en la bahía.

Por otro lado, el flujo neto ${}_{bio+redox}F_{Fed}$ representó una cuarta parte ($26.9 \pm 5.9\%$) de los flujos de salida de Fe_d en la bahía, siendo el proceso advectivo el encargado de exportar el $73.1 \pm$

Capítulo 3

14.6% del Fe_d restante proveniente de la BTS. La baja influencia de aportes importantes de Fe_d por surgencias y la poca actividad biológica registrada durante 2014-2015, resaltaron las tendencias espaciales de incrementos en los niveles de Fe_d hacia el interior de la BTS. Así, los resultados del balance de masas fueron consistentes con el comportamiento espacial del Fe_d observado en la bahía, mostrando las máximas concentraciones de este elemento en aguas someras cercanas a la costa, en dónde la interacción bentos columna es mayor (Figura 9).

5. Conclusiones

Asociada a una plataforma continental estrecha, la Bahía de Todos Santos es un sistema somero ideal para el estudio biogeoquímico de elementos bioactivos disueltos como el Fe_d , cuya distribución en el SCC ha sido ampliamente relacionada con aportes provenientes de los márgenes continentales de este sistema. El carácter retentivo de la BTS, evidente durante la mayoría de los muestreos en el periodo 2014-2015, permitió estimar que las aguas de surgencia permanecen atrapadas dentro de la bahía durante un tiempo suficiente (9 ± 1 días durante primavera-verano) como para generar cambios biogeoquímicos en estas aguas. Sin embargo, las condiciones oceanográficas en el periodo 2014-2015 fueron anómalamente cálidas (fenómenos Warm Blob 2014 y El Niño 2015) y poco productivas, con aportes de surgencias costeras por debajo de la media estacional. Bajo este contexto, se estudió el comportamiento espaciotemporal del Fe_d en la BTS, lo que representó el primer estudio de periodo largo (>1 año) en la porción mexicana de la región sur del SCC. En este trabajo se estableció que los niveles de Fe_d fueron generalmente elevados (0.87 a 9.04 nM), con concentraciones similares a las reportadas en las costas del Sur de California (King y Barbeau, 2011). Desde el punto de vista temporal, el Fe_d no presentó variaciones estacionales típicas de otros sistemas retentivos localizados en el centro del SCC, posiblemente debido a un incremento en la estratificación debido a calentamientos anómalos durante las condiciones Warm Blob y El Niño, y al debilitamiento de vientos generadores de surgencias durante la temporada de surgencias 2015. Adicionalmente, las condiciones excepcionales de sequía previas al periodo 2014-2015, mermaron los aportes invernales de escorrentías hacia la bahía. Sin embargo, esta falta de estacionalidad acentuó las tendencias espaciales del Fe_d en la BTS, en donde las aguas frías adyacentes a la bahía presentaron las concentraciones más bajas de Fe_d , comparadas con aguas en su interior. En términos generales, la BTS se encontró enriquecida con Fe_d entre $27 \pm 9\%$ y $33 \pm 8\%$ con respecto al Océano Pacífico adyacente. Estos gradientes biogeoquímicos se encuentran muy posiblemente asociados a procesos de retención de agua en la bahía que, junto con los aportes internos, favorecieron este enriquecimiento. En consecuencia, uno de los resultados más relevantes de este trabajo fue la asociación positiva significativa ($p < 0.05$) mostrada entre el tiempo de residencia de las aguas en el interior de la bahía y el grado de enriquecimiento con Fe_d . De esta manera, se estableció que altos tiempos de residencia en la bahía fueron equivalentes a mayores enriquecimientos de Fe_d con respecto a las aguas oceánicas circundantes. Finalmente, mediante un balance de masas que consideró los principales procesos involucrados en la adición y remoción de Fe_d en la BTS, se determinó que los flujos bentónicos a través de la interface agua-sedimento de la bahía representan el mayor aporte no conservativo de Fe_d dentro del sistema.

6. Referencias

- Aguilar-Islas, A. M., Wu, J., Rember, R., Johansen, A. M., & Shank, L. M. (2010). Dissolution of aerosol-derived iron in seawater: Leach solution chemistry, aerosol type, and colloidal iron fraction. *Marine Chemistry*, 120, 25–33.
- Álvarez-Sánchez, L.G., Hernández, R., Durazo, R., (1988), Drift patterns of Lagrangian tracers in Todos Santos Bay, *Ciencias Marinas*, 14, 135–162.
- APHA (1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association-American Water Works Association, Washington, pp.1193.
- Argote-Espinoza, M.L., Gavidia-Medina, F.J., Amador-Buenrostro, A., (1991), Wind-induced circulation in Todos Santos bay, B.C., Mexico, *Atmósfera*, 4, 101–115.
- Ávila-López, M. C., J. M. Hernández-Ayón, V. F. Camacho-Ibar, A. Félix-Bermúdez, A. Mejía-Trejo, I. Pacheco-Ruiz, and J. M. Sandoval-Gil (2017), Air–Water CO₂ Fluxes and Net Ecosystem Production Changes in a Baja California Coastal Lagoon During the Anomalous North Pacific Warm Condition, *Estuaries and Coasts*, 40, 792-806.
- Bakun, A., and C. S. Nelson (1977), Climatology of upwelling related processes off Baja California, *California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations Reports*, 19, 107-127.
- Bakun, A., and C. S. Nelson (1991), The Seasonal Cycle of Wind-Stress Curl in Subtropical Eastern Boundary Current Regions, *Journal of Physical Oceanography*, 21, 1815-1834.
- Barbeau, K. (2006), Photochemistry of organic iron (III) complexing ligands in oceanic systems, *Photochemistry and Photobiology*, 82, 1505-1516.
- Berelson, W., J. McManus, K. Coale, K. Johnson, D. Burdige, T. Kilgore, D. Colodner, F. Chavez, R. Kudela, and J. Boucher (2003), A time series of benthic flux measurements from Monterey Bay, CA, *Continental Shelf Research*, 23, 457-481.
- Biller, D. V., and K. W. Bruland (2013), Sources and distributions of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd relative to macronutrients along the central California coast during the spring and summer upwelling season, *Marine Chemistry*, 155, 50-70.
- Biller, D. V., and K. W. Bruland (2014), The central California Current transition zone: A broad region exhibiting evidence for iron limitation, *Progress in Oceanography*, 120, 370-382.
- Biller, D. V., T. H. Coale, R. C. Till, G. J. Smith, and K. W. Bruland (2013), Coastal iron and nitrate distributions during the spring and summer upwelling season in the central California Current upwelling regime, *Continental Shelf Research*, 66, 58-72.
- Bond, N. A., M. F. Cronin, H. Freeland, and N. Mantua (2015), Causes and impacts of the 2014 warm anomaly in the NE Pacific, *Geophysical Research Letters*, 42, 3414-3420.
- Bruland, K. W., E. L. Rue, and G. J. Smith (2001), Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms, *Limnology and Oceanography*, 46, 1661-1674.
- Bruland, K. W., J. R. Donat, and D. A. Hutchins (1991), Interactive Influences of Bioactive Trace-Metals on Biological Production in Oceanic Waters, *Limnology and Oceanography*, 36, 1555-1577.

Capítulo 3

- Bruland, K. W., R. P. Franks, G. A. Knauer, and J. H. Martin (1979), Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water, *Analytica Chimica Acta*, 105, 233-245.
- Carignan, R., and A. Tessier (1988), The Co-Diagenesis of Sulfur and Iron in Acid Lake-Sediments of Southwestern Quebec, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1179-1188.
- Castro, R., M. A. Martínez-Díaz-de-León, R. Durazo, and E. Gil-Silva (2006), Spatial influence and oceanic thermal response to Santa Ana events along the Baja California peninsula, *Atmosfera*, 19, 195-211.
- Chase, Z., B. Hales, T. Cowles, R. Schwartz, and A. van Geen (2005a), Distribution and variability of iron input to Oregon coastal waters during the upwelling season, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 110, C10S12.
- Chase, Z., K. S. Johnson, V. A. Elrod, J. N. Plant, S. E. Fitzwater, L. Pickell, and C. M. Sakamoto (2005b), Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width, *Marine Chemistry*, 95, 235-254.
- Chavez, F. P., and M. Messié (2009), A comparison of Eastern Boundary Upwelling Ecosystems, *Progress in Oceanography*, 83, 80-96.
- Combes, V., F. Chenillat, E. Di Lorenzo, P. Rivière, M. D. Ohman, and S. J. Bograd (2013), Cross-shore transport variability in the California Current: Ekman upwelling vs. eddy dynamics, *Progress in Oceanography*, 109, 78-89.
- Coronado, C., S. Czitrom, J. Imberger, and I. Ramírez (2011), Three-Dimensional Modeling of a Wave-Driven Seawater Pump Inflow to the Port of Ensenada, Mexico, *Journal of Coastal Research*, 275, 172-183.
- Delgadillo-Hinojosa, F., J. A. Segovia-Zavala, M. A. Huerta-Díaz, and H. Atilano-Silva (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, 1301-1319.
- Delgadillo-Hinojosa, F., et al. (2015), Seasonal behavior of dissolved cadmium and Cd/PO₄ ratio in Todos Santos Bay: A retention site of upwelled waters in the Baja California peninsula, Mexico, *Marine Chemistry*, 168, 37-48.
- Díaz-de-Alba, M., M. A. Huerta-Díaz, F. Delgadillo-Hinojosa, L. Hare, M. D. Galindo-Riano, and A. Siqueiros-Valencia (2016), Trace metals partitioning among different sedimentary mineral phases and the deposit-feeding polychaete *Armandia brevis*, *Science of the Total Environment*, 543, 248-266.
- Durazo, R., A. M. Ramírez-Manguilar, L. E. Miranda, and L. A. Soto-Mardones (2010), Climatología de variables hidrográficas, in *Dinámica del Ecosistema Pelágico Frente a Baja California, 1997-2007*, edited by G. Gaxiola-Castro and R. Durazo, Instituto Nacional de Ecología—CICESE, Mexico, pp. 25-57.
- Durazo R. y L. G. Álvarez Sánchez., 1988. Cinemática de la región sur de la Bahía de Todos Santos, *B. C. Ciencias Marinas*. 14, 95-114.

Capítulo 3

- Elrod, V. A., K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, and J. N. Plant (2008), A long-term, high-resolution record of surface water iron concentrations in the upwelling-driven central California region, *Journal of Geophysical Research*, 113, C11021.
- Elrod, V. A., W. M. Berelson, K. H. Coale, and K. S. Johnson (2004), The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophysical Research Letters*, 31, L12307.
- Félix-Bermúdez, A., F. Delgadillo-Hinojosa, M. A. Huerta-Díaz, V. Camacho-Ibar, and E. V. Torres-Delgado (2017), Atmospheric Inputs of Iron and Manganese to Coastal Waters of the Southern California Current System: Seasonality, Santa Ana Winds, and Biogeochemical Implications, *J. Geophys. Res: Oceans*, 122, 9230-9254.
- Finley, J., and M. Raphael (2007), The Relationship between El Niño and the Duration and Frequency of the Santa Ana Winds of Southern California, *The Professional Geographer*, 59, 184-192.
- Fuchsman, C. A., A. H. Devol, Z. Chase, C. E. Reimers, and B. Hales (2015), Benthic fluxes on the Oregon shelf, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 163, 156-166.
- García-Reyes, M., W. J. Sydeman, D. S. Schoeman, R. R. Rykaczewski, B. A. Black, A. J. Smit, and S. J. Bograd (2015), Under pressure: Climate change, upwelling, and Eastern Boundary Upwelling Ecosystems, *Frontiers in Marine Science*, 2, 1-10.
- Gentemann, C. L., M. R. Fewings, and M. Garcia-Reyes (2017), Satellite sea surface temperatures along the West Coast of the United States during the 2014-2016 northeast Pacific marine heat wave, *Geophysical Research Letters*, 44, 312-319.
- Gómez-Ocampo, E., G. Gaxiola-Castro, R. Durazo, and E. Beier (2017), Effects of the 2013-2016 warm anomalies on the California Current phytoplankton, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, in press.
- Gonzalez-Davila, M., J.M. Santana-Casiano, and F.J. Millero (2005), Oxidation of iron (II) nanomolar with H₂O₂ in seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 83-93.
- Gordon LI, Jennings JC Jr, Ross AA, Krest JM., (1993), A suggested protocol for continuous flow automated analysis of seawater nutrients (phosphate, nitrate, nitrite and silicic acid) in the WOCE Hydrographic Program and the Joint Global Ocean Fluxes Study, WOCE Hydrographic Program Office, Methods Manual WHPO, pp. 91-155.
- Graham, W. M., and J. L. Largier (1997), Upwelling shadows as nearshore retention sites: The example of northern Monterey Bay, *Continental Shelf Research*, 17, 509-532.
- Guzman-Morales, J., A. Gershunov, J. Theiss, H. Q. Li, and D. Cayan (2016), Santa Ana Winds of Southern California: Their climatology, extremes, and behavior spanning six and a half decades, *Geophysical Research Letters*, 43, 2827-2834.
- Gutierrez-Mejía, E., M. L. Lares, M. A. Huerta-Díaz, and F. Delgadillo-Hinojosa (2016), Cadmium and phosphate variability during algal blooms of the dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum* in Todos Santos Bay, Baja California, Mexico, *Science of the Total Environment*, 541, 865-876.
- Hare, C. E., G. R. DiTullio, C. G. Trick, S. W. Wilhelm, K. W. Bruland, E. L. Rue, and D. A. Hutchins (2005), Phytoplankton community structure changes following simulated

Capítulo 3

- upwelled iron inputs in the Peru upwelling region, *Aquatic Microbial Ecology*, 38, 269-282.
- Huerta-Díaz, M. A., F. Delgadillo-Hinjosa, M. Hernandez-Ayon, J. A. Segovia-Zavala, Z. Garcia-Esquivel, H. Lopez-Zarate, A. Siqueiros-Valencia, and S. Galindo-Bect (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, 345-358.
- Hutchins, D. A., and K. W. Bruland (1998), Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime, *Nature*, 393, 561-564.
- Hutchins, D. A., G. R. DiTullio, Y. Zhang, and K. W. Bruland (1998), An iron limitation mosaic in the California upwelling regime, *Limnology and Oceanography*, 43, 1037-1054.
- Huyer, A. (1983), Coastal upwelling in the California Current System, *Progress in Oceanography*, 12, 259-284.
- Jeffrey, S. W., and G. F. Humphrey (1975), New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton, *Biochem. Physiol Pflanz*, 167, 191-194.
- Johnson, K. S., F. P. Chavez, and G. E. Friederich (1999), Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton, *Nature*, 398, 697-700.
- Kaplan, D.M., and J.L. Largier. 2006. HF-radar-derived origin and destination of surface waters off Bodega Bay, California. *Deep Sea Research Part II*, 56, 2906–2930.
- Kara, A. B., P. A. Rochford, and H. E. Hurlburt (2000), An optimal definition for ocean mixed layer depth, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 105, 16803-16821.
- King, A. L., and K. A. Barbeau (2007), Evidence for phytoplankton iron limitation in the southern California Current System, *Marine Ecology Progress Series*, 342, 91-103.
- King, A. L., and K. A. Barbeau (2011), Dissolved iron and macronutrient distributions in the southern California Current System, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 116, C03018.
- Komjarova, I., and R. Blust (2006), Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater, *Analytica Chimica Acta*, 576, 221-228.
- Kudela, R. M., N. S. Banas, J. A. Barth, E. R. Frame, D. A. Jay, J. L. Largier, E. J. Lessard, T. D. Peterson, and A. J. V. Woude (2008), New Insights into the Controls and Mechanisms of Plankton Productivity in Coastal Upwelling Waters of the Northern California Current System, *Oceanography*, 21, 46-59.
- Landing, W. M., & Lewis, B. L. (1991), Collection, processing, and analysis of marine particulate and colloidal material for transition metals, in *Marine particles: Analysis and characterization*, edited by D. C. Hurd & D.W. Spencer, Geophysical Monograph. Washington, DC: American Geophysical Union, pp. 263–272.

Capítulo 3

- Leising, A. W., et al. (2015), State of the California Current 2014-15: Impacts of the Warm-Water "Blob", California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations Reports, 56, 31-68.
- Lilly, L., D. Wright, and J. Thomas (2016), Tracking 2014–15 sea surface temperature anomalies using Coastal Data Information Program (CDIP) near shore buoys. 2nd Pacific Anomalies Workshop. University of Washington January, 20-21, 2016.
- Lohan, M. C., and K. W. Bruland (2008), Elevated Fe(II) and dissolved Fe in hypoxic shelf waters off Oregon and Washington: An enhanced source of iron to coastal upwelling regimes, *Environmental Science & Technology*, 42, 6462-6468.
- Lynn, R.J., and J. J. Simpson (1987), The California Current System: the seasonal variability of its physical characteristics, *Journal of Geophysical Research*, 92, 12947–12966.
- Mateos, E., S. G. Marinone, and A. Parés-Sierra (2009), Towards the numerical simulation of the summer circulation in Todos Santos Bay, Ensenada, B.C. Mexico, *Ocean Modelling*, 27, 107-112.
- 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, 34–43.
- Morel, F. M. M., and N. M. Price (2003), The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans, *Science*, 300, 944-947.
- Oliveira, P. B., et al. (2009), Surface temperature, chlorophyll and advection patterns during a summer upwelling event off central Portugal, *Continental Shelf Research*, 29, 759–774.
- Pavía, E. G., and F. Graef (2002), The Recent Rainfall Climatology of the Mediterranean Californias, *Journal of Climate*, 15, 2697-2701.
- Peña-Manjarrez, J. L., G. Gaxiola-Castro, and J. Helenes-Escamilla (2009), Environmental factors influencing the variability of *Lingulodinium polyedrum* and *Scrippsiella trochoidea* (Dinophyceae) cyst production, *Ciencias Marinas*, 1, 1-14.
- Perez-Brunius, P., M. Lopez, and J. Pineda (2006), Hydrographic conditions near the coast of northwestern Baja California: 1997-2004, *Continental Shelf Research*, 26, 885-901.
- Robinson, C. J. (2016), Evolution of the 2014-2015 sea surface temperature warming in the central west coast of Baja California, Mexico, recorded by remote sensing, *Geophysical Research Letters*, 43, 7066-7071.
- Sañudo-Wilhelmy, S., and A. R. Flegal (1991), Trace-Element Distributions in Coastal Waters Along the United-States-Mexican Boundary - Relative Contributions of Natural Processes Vs Anthropogenic Inputs, *Marine Chemistry*, 33, 371-392.
- Talley, L. D., G. L. Pickard, W. J. Emery, and J. H. Swift (2011), Data Analysis Concepts and Observational Methods, in *Descriptive Physical Oceanography*, Academic Press, Boston, pp. 147-186.
- Trapp, J.M., and F.J. Millero (2007), The oxidation of iron (II) with oxygen in NaCl brines. *Journal of Solution Chemistry*, 3, 1479-493.

Capítulo 3

- Trasviña, A., M. Ortiz-Figueroa, H. Herrera, M. A. Cosío, and E. González (2003), 'Santa Ana' winds and upwelling filaments off Northern Baja California, *Dynamics of Atmospheres and Oceans*, 37, 113-129.
- Twining, B. S., and S. B. Baines (2013), The Trace Metal Composition of Marine Phytoplankton, *Annual Review of Marine Science*, 5, 191-215.
- Van Den Berg, C. M. G. (1999), Determination of trace elements: Analysis by electrochemical methods, in *Methods of Seawater Analysis*, edited by K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling and L. G. Anderson, Wiley, pp. 302-319.
- Vander Woude, A. J., J. L. Largier, and R. M. Kudela (2006), Nearshore retention of upwelled waters north and south of Point Reyes (northern California), *Deep Sea Res., Part II.*, 53, 2985–2998.
- Venrick, E. L. y Hayward, T. L. 1984. Determining chlorophyll on the 1984 Calcofi surveys. *CalCOFI Reports*. 25, 74-79.
- Waller-Barrera, C., y Mendoza-Espinosa, L., (2009), Optimización económico-ingenieril del suministro agrícola y urbano: una aplicación de reuso de agua en Ensenada, Baja California, México. *Ingeniería Hidráulica en México* 24, 87–103.
- Walkowiak, A.M., y E. Solana (1989), Distribución estacional de lluvias en Baja California, México. *Análisis de probabilidades, Atmósfera*, 2, 209-218.
- Williams, A. P., R. Seager, J. T. Abatzoglou, B. I. Cook, J. E. Smerdon, and E. R. Cook (2015), Contribution of anthropogenic warming to California drought during 2012-2014, *Geophysical Research Letters*, 42, 6819-6828.
- Woodson, C. B., et al. (2007), Local diurnal upwelling driven by sea breezes in northern Monterey Bay, *Continental Shelf Research*, 27, 2289-2302.
- Zaba, K. D., and D. L. Rudnick (2016), The 2014-2015 warming anomaly in the Southern California Current System observed by underwater gliders, *Geophysical Research Letters*, 43, 1241-1248.

7. Anexos

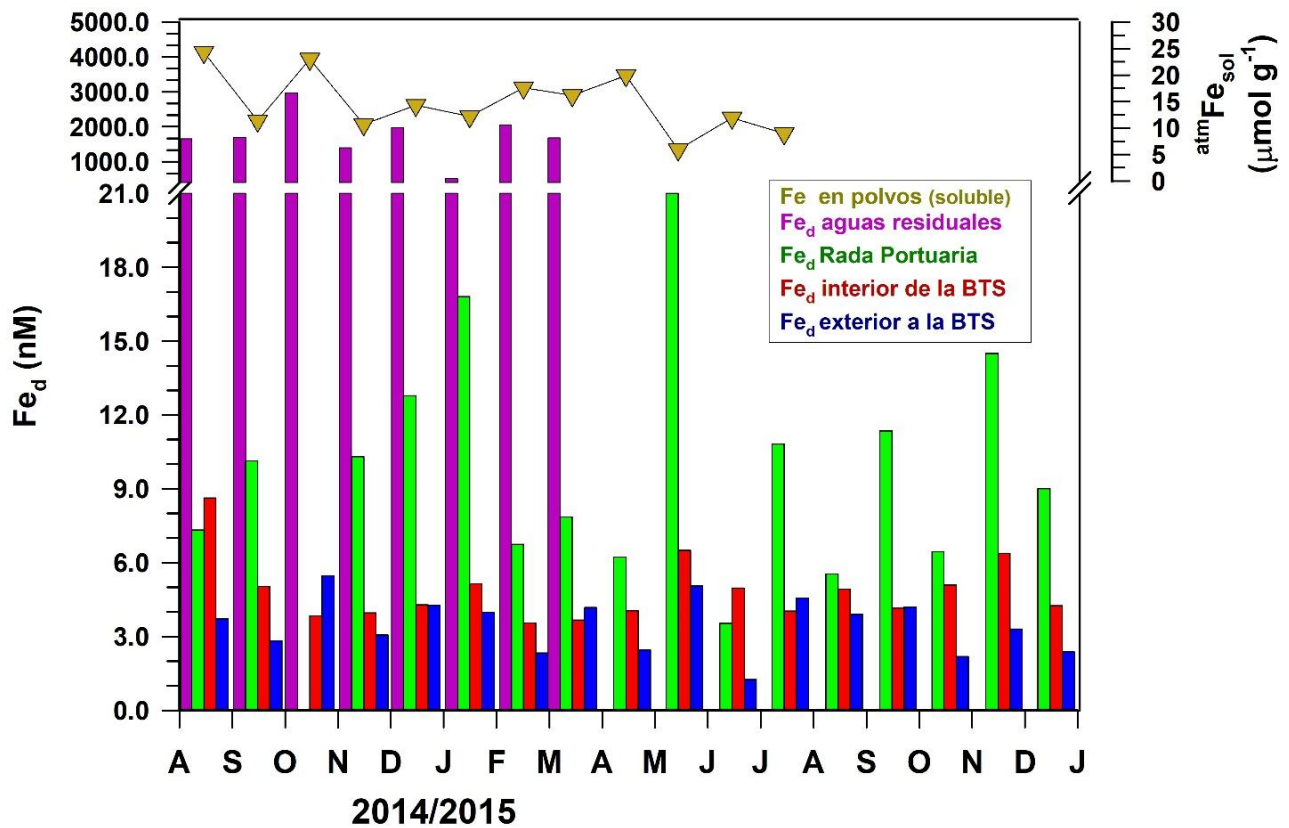


Figura 1S.- Hierro disuelto (Fe_d) y soluble ($^{atm}Fe_{sol}$) en los principales reservorios que tuvieron influencia sobre la BTS durante el periodo 2014-2015.

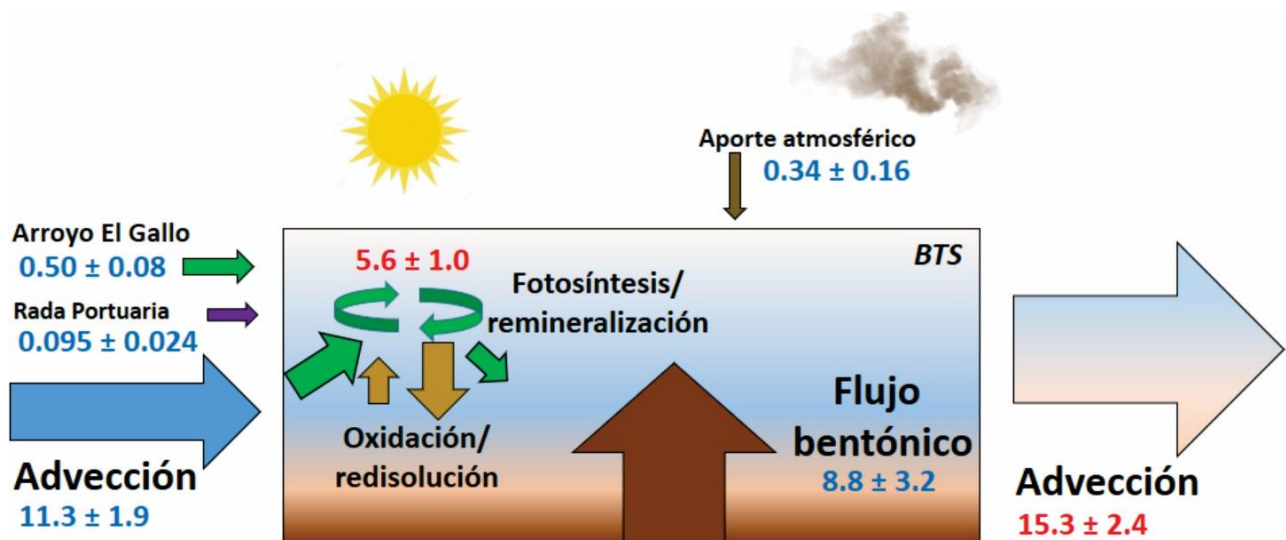


Figura 2S.- Balance de masas de Fe_d en la Bahía de Todos Santos (BTS). Las cifras en azul y rojo representan los flujos de Fe_d ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de entrada y salida, respectivamente.