

UNIVERSIDAD AUTÓNOMAS DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS



FLUJO ATMOSFÉRICO DE HIERRO EN EL GOLFO DE CALIFORNIA

TESIS

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

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

ALBINO MUÑOZ BARBOSA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. ENERO DE 2017.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

**FLUJO ATMOSFÉRICO DE HIERRO EN EL GOLFO DE
CALIFORNIA**

TESIS

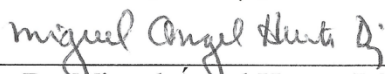
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

ALBINO MUÑOZ BARBOSA

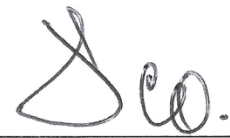
Aprobada por:



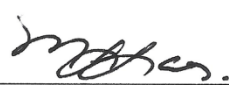
Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz
Director de tesis



Dr. José Antonio Segovia Zavala
Sinodal



Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa
Sinodal



Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Sinodal



Dr. Silvio Guido Lorenzo Marinone
Moschetto
Sinodal

Dedicatoria

A mi esposa Loly y a mis hijos Paola y Daniel por su amor, paciencia y comprensión...con todo el amor que soy capaz de sentir.

ANTE UN CADAVER

Manuel Acuña

(El más biogeoquímico de todos los poetas)

¡Y bien! aquí estás ya... sobre la plancha
donde el gran horizonte de la ciencia
la extensión de sus límites ensancha.

Aquí donde la rígida experiencia
viene a dictar las leyes superiores
a que está sometida la existencia.

Aquí donde derrama sus fulgores
ese astro a cuya luz desaparece
la distinción de esclavos y señores.

Aquí donde la fábula enmudece
y la voz de los hechos se levanta
y la superstición se desvanece.

Aquí donde la ciencia se adelanta
a leer la solución de ese problema
cuyo sólo enunciado nos espanta.

Ella que tiene la razón por lema
y que en tus labios escuchar ansía
la augusta voz de la verdad suprema.

Aquí está ya... tras de la lucha impía
en que romper al cabo conseguiste
la cárcel que al dolor te retenía.

La luz de tus pupilas ya no existe,
tu máquina vital descansa inerte
y a cumplir con su objeto se resiste.

¡Miseria y nada mas! dirán al verte
los que creen que el imperio de la vida
acaba donde empieza el de la muerte.

Y suponiendo tu misión cumplida
se acercarán a ti, y en su mirada
te mandarán la eterna despedida.

Pero, ¡no!... tu misión no está acabada,
que ni es la nada el punto en que nacemos
ni el punto en que morimos es la nada.

Círculo es la existencia, y mal hacemos
cuando al querer medirla le asignamos
la cuna y el sepulcro por extremos.

La madre es sólo el molde en que tomamos
nuestra forma, la forma pasajera
con que la ingrata vida atravesamos.

Pero ni es esa forma la primera
que nuestro ser reviste, ni tampoco
será su última forma cuando muera.

Tú sin aliento ya, dentro de poco
volverás a la tierra y a su seno
que es de la vida universal el foco.

Y allí, a la vida en apariencia ajeno,
el poder de la lluvia y del verano
fecundará de gérmenes tu cieno.

Y al ascender de la raíz al grano,
irás del vergel a ser testigo
en el laboratorio soberano;

Tal vez, para volver cambiado en trigo
al triste hogar donde la triste esposa
sin encontrar un pan sueña contigo.

En tanto que las grietas de tu fosa
verán alzarse de su fondo abierto
la larva convertida en mariposa;

Que en los ensayos de su vuelo incierto
irá al lecho infeliz de tus amores
a llevarle tus ósculos de muerto.

Y en medio de esos cambios interiores
tu cráneo lleno de una nueva vida,
en vez de pensamientos dará flores,

en cuyo cáliz brillará escondida
la lágrima tal vez con que tu amada
acompañó el adiós de tu partida.

La tumba es el final de la jornada,
porque en la tumba es donde queda muerta
la llama en nuestro espíritu encerrada.

Pero en esa mansión a cuya puerta
se extingue nuestro aliento, hay otro aliento
que de nuevo a la vida nos despierta.

Allí acaban la fuerza y el talento,
allí acaban los goces y los males
allí acaban la fe y el sentimiento.

Allí acaban los lazos terrenales,
y mezclados el sabio y el idiota
se hunden en la región de los iguales.

Pero allí donde el ánimo se agota
y perece la máquina, allí mismo
el ser que muere es otro ser que brota.

El poderoso y fecundante abismo
del antiguo organismo se apodera
y forma y hace de él otro organismo.

Abandona a la historia justiciera
un nombre sin cuidarse, indiferente,
de que ese nombre se eternice o muera.

El recoge la masa únicamente,
y cambiando las formas y el objeto
se encarga de que viva eternamente;

La tumba sólo guarda un esqueleto
mas la vida en su bóveda mortuoria
prosigue alimentándose en secreto.

Que al fin de esta existencia transitoria
a la que tanto nuestro afán se adhiere,
la materia, inmortal como la gloria,
cambia de formas; pero nunca muere.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Antonio Segovia Zavala, por haber escrito una parte de su proyecto especialmente para mí y por dirigir este trabajo durante una gran parte de su desarrollo. Le agradezco también, en todo lo que vale, su amistad, misma que me ha demostrado a lo largo de muchos años y que me ha llevado a expresarle que lo considero como el hermano mayor que nunca tuve. Tengo contigo una deuda eterna e impagable Segovia. ¡Muchas gracias!

Al Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz por tomar la estafeta en la dirección de este proyecto y por los maratónicos cursos en donde se gestó una buena parte de este trabajo. Le agradezco también que desde que llegó al IIO siempre me haya brindado su amistad, que me haya involucrado en cuanto proyecto ha podido y haya tenido la generosidad de invitarme a escribir con él. Con usted también tengo una deuda enorme Dr. Huerta y no lo olvidaré

Al Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa por siempre hacerme un espacio en su tiempo cada vez que lo necesite, por su compromiso en la realización de este trabajo y por tantos años de sincera amistad.

A los doctores María Lucila del Carmen Lares Reyes y Silvio Guido Lorenzo Marinone Moschetto, por haberme bajado de la nube con sus acertados comentarios cada que fue necesario. Muchas gracias a los dos por haber sido parte de este proyecto!

A Eunice Vanesa Torres Delgado y Mauricio Moisés Reyes Bravo por su invaluable ayuda en el análisis de Fe y Al en las partículas minerales atmosféricas. Si su apoyo este trabajo no hubiera sido ni remotamente posible. A Armando Félix Félix Bermudez por su valiosa ayuda en algunos de los muestreos.

A todas las personas e instituciones sin cuya invaluable ayuda hubiera sido imposible realizar los muestreos de polvo atmosférico para este proyecto. Muchas gracias al profesor Samuel Peraza Quintero de la SecundariaTécnica 6 in San Felipe, Baja California, México y a la profesora Elizabeth García Lerma y al estudiante Francisco Haro Hernández del Centro de Estudios Tecnológicos del Mar #14 in Puerto Peñasco, Sonora, México.

A la Universidad Autónoma de Baja California y al Instituto de Investigaciones Oceanológicas. En particular, a los doctores Asdrúbal Martínez Díaz de León y Oscar Eduardo Delgado González, por haberme brindado todas las facilidades para la culminación de este proyecto.

A mis compañeritos del posgrado, jóvenes brillantes con un gran futuro todos, con quienes compartí seminarios, clases, pasteles de cumpleaños, intercambios de termos para café y cuatro años y medio de trabajo duro.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por haberme otorgado la beca de doctorado.

Esta tesis doctoral fue financiada por el proyecto CONACyT “Flujo atmosférico de metales bioactivos y su solubilidad en el Golfo de California: un escenario hacia el cambio climático” (CB-2011-01-166897).

Al Air Resources Laboratory (ARL) de la NOAA por el uso del modelo de transporte y dispersión HYSPLIT y por el acceso al sitio de internet READY (<http://www.ready.noaa.gov>) con lo cual se calcularon las trayectorias de masas de aire usadas en esta tesis

TABLA DE CONTENIDO

Dedicatoria	III
Agradecimientos	VII
Tabla de contenido	X
Índice de tablas	XII
Índice de figuras	XIV
1.0 Atmospheric iron fluxes in the northern region of the Gulf of California: implications for primary production and potential Fe limitation	
1.1 Introduction	2
1.2 Study area	5
1.3 Materials and methods	6
1.3.1 Cleaning procedures	6
1.3.2 Sampling design	7
1.3.3 Dust Fe and Al analyses	8
1.3.4 Fe and Al soil analyses	9
1.3.5 Meteorological data	10
1.3.6 Iron limitation index FeLI	11
1.3.6.1 Phytoplankton iron requirements in the northern Gulf of California	12
1.3.6.2 Primary production in the Gulf of California	14
1.3.6.3 Soluble atmospheric iron	16
1.3.6.4 Upwelling Fe fluxes	17
1.4 Results and discussion	18
1.4.1 Temporal variability of atmospheric mineral dust fluxes	18
1.4.2 Dust Fe concentration and provenance	22
1.4.3 Atmospheric Fe fluxes into the northern Gulf of California	32
1.4.4 Results of FeLI calculation for the northern Gulf of California	35
1.5 Conclusions	40
1.6 References	42

2.0 Variabilidad anual de los flujos de Fe atmosférico y de la limitación potencial por Fe en la región sur del Golfo de California.	50
2.1 Introducción	51
2.2 Área de estudio	54
2.3 Materiales y métodos	56
2.3.1 Procedimientos de limpieza de material	56
2.3.2 Diseño del muestreo	56
2.3.3 Análisis de Fe en polvo mineral atmosférico	57
2.3.4 Análisis meteorológicos	58
2.3.5 Índice mensual de limitación por Fe	59
2.3.5.1 Requerimientos fitoplanctónicos de Fe en el sur del Golfo de California	60
2.3.5.2 Producción primaria en el Golfo de California	62
2.3.5.3 Hierro atmosférico soluble	64
2.3.5.4 Flujos de Fe debidos a surgencia	65
2.4 Resultados y discusión	66
2.4.1 Flujo de polvo atmosférico y trayectorias de masas de aire	66
2.4.2 Concentración de Fe en polvo mineral atmosférico	79
2.4.3 Flujo de Fe atmosférico	81
2.4.4 Índice de limitación por Fe (ILFe)	84
2.5 Conclusiones	94
2.6 Referencias	95
3.0 Variabilidad de metales traza en sedimento y mejillón (<i>Modiolus capax</i>) a lo largo de la zona costera peninsular del Golfo de California	103
3.1 Introducción	104
3.2 Materiales y métodos	107
3.2.1 Área de estudio y recolección de muestras	107
3.2.2 Tratamiento de las muestras de mejillones	110
3.2.3 Tratamiento de las muestras de sedimentos	111
3.2.4 Cuantificación de metales	113
3.2.5 Tratamiento de datos	113
3.3 Resultados y discusión	116
3.4 Conclusiones	148
3.5 Referencias	150

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Atmospheric Fe fluxes (Fe_{Atm}) measured in the Gulf of California compared with those reported for other regions of the world.	33
2.1	Valores de flujos de polvo mineral atmosférico, concentraciones de Fe en polvo mineral atmosférico, flujos atmosféricos de Fe para algunas localidades del Golfo de California, el Océano Atlántico, Estados Unidos y África. También se muestran concentraciones de Fe en suelos para el Sahara, Baja California y Sonora, además de la correspondiente al promedio de la corteza superior.	83
3.1	Localidades en donde se recolectaron las muestras de sedimento y mejillón (<i>Modiolus capax</i>) con sus códigos, fechas de recolección correspondientes y distribución de tamaño de grano.	109
3.2	Límites de detección y porcentajes de recuperación para sedimentos y mejillones obtenidos a partir de los valores de los estándares certificados (CRMs) BCSS-1 (sedimento marino, National Research Council, Canada) y 1566a (tejido de ostión, National Institute of Standards and Technology, USA), respectivamente. Los asteriscos denotan los porcentajes de recuperación que no pudieron ser calculados debido a que las concentraciones de los CRMs se encontraban por debajo del respectivo límite de detección.	112
3.3	Promedios \pm una desviación estándar (DE) de las concentraciones totales de metales traza (Me) y de los factores de enriquecimiento (EF_{Me}) de desechos (escoria) de la mina de El Boleo, Santa Rosalía, Baja California Sur. Tres muestras fueron tomadas, tanto de los depósitos de escombros (Escombros) dejados en tierra en los alrededores de la fundidora, como de la torre (Torre) localizada en el muelle de la rada portuaria de Santa Rosalía.	123
3.4	Valores guía de calidad de sedimento de efectos rango-bajo (ERL) y rango-mediana (ERM) para metales traza (tomados de Long et al., 1995) y niveles de contaminación (en $\mu g g^{-1}$ y en $\mu mol g^{-1}$) por metales traza en mejillones establecido por NOAA (Kimbrough et al., 2008). Se incluyen los porcentajes de incidencia de las localidades estudiadas y estaciones involucradas en cada uno de los respectivos niveles: (a) La Paz, (b) Loreto, (c) Mulegé, (d) Estero San Lucas I, (e) Estero San Lucas II, (f) Santa Rosalía Sur, (g) Santa Rosalía Norte, (h) El Barril, (i) San Francisquito, (j) Bahía de los Ángeles Rincón, (k) Bahía de los	127

Ángeles Centro, (l) Bahía de los Ángeles Gringa, (m) San Luis Gonzaga, (n) Puertecitos, (o) Punta Estrella. Valores de ERL y ERM fueron calculados únicamente para Cd, Cu, Ni, Pb y Zn por Long et al. (1995) y para Cd, Cu, Ni, Pb y Zn por Kimbrough et al. (2008).

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.		Página
1.1	Study area and location of (a) atmospheric mineral dust sampling sites (Site 1 and Site 2) and (b) soil sampling sites. SDR stands for sandy desert regions.	4
1.2	Temporal variability of atmospheric mineral dust fluxes (Dust flux), (b) dust Fe concentrations and Fe/Al ratios, and (c) atmospheric Fe fluxes (F_{Atm}) for Site 1. Yellow and red symbols represent samples with and without replicates, respectively.	19
1.3	Temporal variability of atmospheric mineral dust fluxes (Dust flux), (b) dust Fe concentrations and Fe/Al ratios, and (c) atmospheric Fe fluxes (F_{Atm}) for Site 2. Yellow and red symbols represent samples with and without replicates, respectively.	20
1.4	Three-day air mass back trajectories clusters during the 2010 monsoon season (July, August, September) all over the northern region of the Gulf of California. For the sake of clarity, only trajectories with well-defined paths were included, excluding those with erratic movements or not well-defined trends. Of the total computed trajectories, 81% of them were included in this figure. The horizontal line in the middle of the peninsula is the interstate border, dividing the states of Baja California at north and Baja California Sur at the south.	23
1.5	Three-day air mass back trajectories clusters during the 2011 monsoon season (July, August, September) all over the northern region of the Gulf of California. For the sake of clarity, only trajectories with well-defined paths were included, excluding those with erratic movements or not well-defined trends. Of the total computed trajectories, 82% of them were included in this figure. The horizontal line in the middle of the peninsula is the interstate border, dividing the states of Baja California at north and Baja California Sur at the south.	24
1.6	Three-day air mass back trajectories clusters during the 2010-2011 non-monsoon season (October to June) all over the northern region of the Gulf of California. For the sake of clarity, only trajectories with well-defined paths were included, excluding those with erratic movements or not well-defined trends. Of the total computed trajectories, 80% of them were included in this figure. The horizontal line in the middle of the peninsula is the interstate border, dividing the states of Baja California at north and Baja California Sur at the south.	26

1.7	Scatter plot of Fe against Al concentrations in atmospheric mineral dust. Yellow and red symbols represent dust collected during monsoon seasons in Site 1 and Site 2, respectively. Cyan and blue symbols represent dust collected during non-monsoon seasons in site 1 and Site 2, respectively. The black regression (RL) line was constructed using all the dust sample replicates, whereas the grey line (UCC) represents the upper crustal average Fe/Al ratio calculated from the data reported by Taylor and McLennan (1985). The discontinuous lines represent the 95% confidence level of the RL line. Values for soils (this study), Gulf of California sediments (GC sediments; <i>Muñoz-Barbosa and Huerta-Diaz</i> , 2013), United States dust (US dust; Mendez et al., 2010), Saharan dust and soils [<i>Guieu et al.</i> , 2002], and settling particles in the Mexican Pacific Ocean [<i>Nameroff et al.</i> , 2002] are also included for comparison.	29
1.8	Iron Limitation index (ILI) calculated for new primary production (summer and winter conditions using (a) Site 1 and (b) Site 2 and (c) <i>Segovia-Zavala et al.</i> [2009] atmospheric Fe flux values. Results associated with 2 and 10% of Fe dissolution factors and 2, 35 and 70 $\mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$ iron requirements are also shown. Horizontal dashed lines represent Fe limitation/no-limitation thresholds (3). Error bars represent the propagated error whose averages were used as Fe limitation/no-limitation thresholds. Note the logarithmic scale in the Y-axes. Horizontal dashed lines represent Fe limitation/no-limitation thresholds ($\text{FeLI} = 3$).	36
2.1	Localización de las estaciones de colecta de partículas minerales atmosféricas (Guaymas y La Paz) y las regiones (Guaymas y La Paz; RGU y RLP, respectivamente) donde se modeló el índice de limitación por Fe (ILFe).	55
2.2	(a) Variabilidad temporal del flujo de partículas minerales atmosféricas (flujo de polvo), (b) concentración de Fe en polvo y (c) flujo atmosférico de Fe particulado (Fe_{Atm}) en La Paz.	67
2.3	Retro-trayectorias de masas de aire con punto de arribo La Paz para los meses de mayo a octubre de 2012. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área específica.	69
2.4	Retro-trayectorias de masas de aire con punto de arribo La Paz para los meses de noviembre a diciembre de 2012 y de enero a abril de 2013. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área específica.	71
2.5	Retro-trayectorias de masas de aire con punto de arribo La Paz para los meses de mayo a octubre de 2013. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área específica.	72

2.6	(a) Variabilidad temporal del flujo de partículas minerales atmosféricas (flujo de polvo), (b) concentración de Fe en polvo y (c) flujo atmosférico de Fe particulado (Fe_{Atm}) en Guaymas.	73
2.7	Retro-trayectorias de masas de aire con punto de arribo Guaymas para los meses de julio a diciembre de 2011. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área específica.	74
2.8	Retro-trayectorias de masas de aire con punto de arribo Guaymas para los meses de enero a junio de 2012. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área específica.	76
2.9	Retro-trayectorias de masas de aire con punto de arribo Guaymas para los meses de julio a septiembre de 2012. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área específica.	77
2.10	Variabilidad anual de los aportes atmosféricos de Fe soluble y por surgencia (a) y del índice de limitación por Fe (ILFe) correspondiente a los requerimientos de 2 (b), 35 (c) y 70 (d) $\mu\text{mol Fe:mol C}$ para la Región Guaymas (RGU). Las regiones blancas y grises en el panel (a) representan épocas de alta y baja producción primaria, respectivamente. Se indican solo los aportes de Fe atmosférico soluble correspondiente al factor de disolución del 10%.	85
2.11	Variabilidad anual de los aportes atmosféricos de Fe soluble y por surgencia (a) y del índice de limitación por Fe (ILFe) correspondiente a los requerimientos de 2 (b), 35 (c) y 70 (d) $\mu\text{mol Fe:mol C}$ para la Región La Paz (RLP). Las regiones blancas y grises en el panel (a) representan épocas de alta y baja producción primaria, respectivamente. Se indican solo los aportes de Fe atmosférico soluble correspondiente al factor de disolución del 10%.	89
3.1	Localización geográfica de las estaciones de recolección de las muestras de sedimentos y mejillones.	108
3.2	Concentraciones totales promedio de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos para las diferentes estaciones consideradas en este estudio (la línea punteada delimita las concentraciones correspondientes a Santa Rosalía). Se incluyen datos tomados de la literatura para las zonas de La Paz (Shumilin et al. 2001), Mulegé (Shumilin et al. 1996), Santa Rosalía (Shumilin et al. 2000), Bahía de San Luis Gonzaga, Puertecitos y Punta Estrella (Daesslé et al. 2002) para propósitos comparativos. Para el caso específico de Santa Rosalía, los valores reportados por Shumilin et al. (2000) para sedimentos corresponden a arroyos cercanos a Santa Rosalía (arroyo), escoria de la	117-118

mina (escoria), arena de playas cercanas a la zona (arenas) y sedimentos costeros (costa). Los códigos de las diferentes estaciones se pueden consultar en la Tabla 1.1.

- 3.3 Factores de enriquecimiento (EF_{Me}) y concentraciones en mejillón de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn para las diferentes estaciones consideradas en este estudio. La zona sombreada corresponde a las estaciones de Santa Rosalía (SR). Se incluyen los promedios de los EF_{Me} y de las concentraciones en mejillón con y sin SR y, para propósitos comparativos, también los EF_{Me} calculados a partir de los datos reportados por Brumsack (1989). Las concentraciones de metales en sedimentos reportadas por Brumsack (1989) representan el promedio de 50 muestras obtenidas de varios núcleos recolectados enfrente de Santa Rosalía, en la costa de Sonora, cerca del Puerto de Guaymas. La línea continua gris entre Mulegé y San Lucas 2 se utilizó para resaltar la ausencia de la estación San Lucas 1, en donde no fue posible recolectar mejillones. La línea horizontal discontinua representa el valor cuando $EF_{Me} = 1$. Los valores por encima o por debajo de esta línea corresponden a enriquecimientos o empobrecimientos de metales en sedimentos, respectivamente. 120-121
- 3.4 (a) Índices de geoacumulación (I_{geo} ; Müller, 1979) de Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn para las diferentes estaciones consideradas en este estudio (ver códigos de las estaciones en la Tabla 1.1). La clasificación de intensidad del I_{geo} consiste en siete clases: no contaminado = <0 (UP), no contaminado a moderadamente contaminado = 0-1 (UP-MP), moderadamente contaminado = 1-2 (MP), moderada a fuertemente contaminado = 2-3 (MP-SP), fuertemente contaminado = 3-4 (SP), fuerte a muy fuertemente contaminado = 4-5 (SP-VSP) y muy fuertemente contaminado = >5 (VSP). (b) Concentraciones promedio (\pm una desviación estándar) de metales traza en músculo de mejillón vs. el promedio (\pm una desviación estándar) de los factores de enriquecimiento (EF_{Me}) de los sedimentos. La línea gris discontinua representa el valor cuando $EF_{Me} = 1$. Nótese la escala logarítmica en ambos ejes. 124
- 3.5 Concentraciones promedio (\pm una desviación estándar) de metales traza en músculo de mejillón vs. la razón molar promedio (\pm una desviación estándar) metal:aluminio (Me/Al) para (a) todos los metales analizados, y (b) todos los metales analizados, pero sin considerar las concentraciones promedio de Cd y Mn. Las líneas continuas y discontinuas representan la linearización de los datos considerados en cada caso y el 95% de nivel de confianza, respectivamente. Nótese la escala logarítmica en todos ejes. 145

1.0 ATMOSPHERIC IRON FLUXES IN THE NORTHERN REGION OF THE GULF OF CALIFORNIA: IMPLICATIONS FOR PRIMARY PRODUCTION AND POTENTIAL Fe LIMITATION

Abstract

To study the temporal variability of atmospheric mineral dust and Fe fluxes to the northern region of the Gulf of California, dust samples were collected at San Felipe, Baja California (Site 1) and Puerto Peñasco, Sonora (Site 2), from May 2010 to December 2011. Dust fluxes were partially associated with monsoon circulation, with highest ($38 \pm 20 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and lowest ($8.8 \pm 4.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) fluxes linked to southwesterly winds (monsoon season) and north-northwesterly winds (non-monsoon season), respectively. Our analysis suggests that the surrounding deserts are the most probable source of dust arriving into the Gulf of California. However, analyses of Al and Fe concentrations in dusts showed no trends that could identify specific particulate Fe provenance. Average particulate Fe atmospheric fluxes (Fe_{Atm}) showed no clear temporal trends and their magnitudes (3.2 ± 3.4 and $6 \pm 10 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for Site 1 and Site 2, respectively) could be considered medium-to-low within a global context. An Fe limitation index (FeLI), calculated as the ratio of phytoplankton iron requirements to atmospheric and upwelling fluxes of Fe, is proposed to estimate the impact of atmospheric mineral dust on phytoplankton primary production in surface waters of the Gulf of California. On a seasonal time scale, FeLI results suggest that under winter conditions, there is no evidence of Fe limitation because upwelling Fe contribution (Fe_{Up}) is enough to support primary production. In contrast, during summer when Fe_{Up} is very low or almost null, high Fe_{Atm} , combined with high Fe dissolution factors, could prevent the northern Gulf of California from becoming Fe-limited. Finally, we postulate that at an interannual scale, conditions prevailing during ENSO events could increase atmospheric Fe fluxes to the Gulf of California, further contributing to prevent Fe limitation in this marginal sea.

Keywords: Iron, Atmospheric fluxes, Gulf of California, Mexico

1.1 Introduction

Iron (Fe) is an essential micronutrient for all living organisms without which metabolic functions as important as photosynthesis, respiration, and nitrogen fixation, would not be possible [Wells *et al.*, 1995]. However, and in spite of its biological relevance, there are areas in the ocean where the concentrations of Fe are so low that this important micronutrient becomes a limiting factor for primary production (PP). In particular, there are parts of the open-ocean, denominated High-Nutrient Low-Chlorophyll (HNLC) areas, that are characterized by high concentrations of nitrate and phosphate and low concentrations of chlorophyll [Martin, 1990]. The reason for the incomplete consumption of nutrients in the three principal HNLC areas of the world (Southern Ocean, Equatorial Pacific and Subarctic North Pacific) is the dearth of dissolved Fe. Aeolian Fe transported and deposited in these regions is low enough to cause PP limitation conditions [Martin *et al.*, 1994] due to the great distance that exists between these open-ocean regions and the continental sources of dust [Jickells *et al.*, 2005]. Iron limitation, however, is not restricted to open-ocean areas; it has been previously reported that narrow continental shelves, with low or no freshwater input and/or prevailing wind directions, which are not appropriate for transport of continental dust to the ocean, could also make certain coastal regions susceptible to Fe limitation [Hutchins and Bruland, 1998; Bruland *et al.*, 2001].

The role of aerosols in the Fe biogeochemical cycle in semi-enclosed bodies of water (e.g., Mediterranean Sea, Red Sea) have been extensively studied [Loÿe-Pilot and Martin, 1996; Bonnet and Guieu, 2006; Chase *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008]; however, the role played by this source of Fe in estuaries, continental shelves and other semi-enclosed seas have not been appropriately studied, despite their well-known ecological relevance [Martin and Windom, 1991]. The Gulf of California is a very productive, semi-enclosed sea located in the Eastern

North Pacific (Figure 1.1). Tidal currents, in combination with sills and islands located in its central portion produce strong vertical mixing, providing the necessary inorganic nutrients for PP to take place [Paden *et al.*, 1991; Lluch-Cota, 2000]. Likewise, northwesterly winds throughout the December to May (winter condition), and southeasterly winds during the July to October (summer condition), produce upwelling events in the eastern and western Gulf of California coasts, respectively, contributing inorganic nutrients to the euphotic zone [Alvarez-Borrego and Lara-Lara, 1991]. For these reasons, there has been a general consensus that the high levels of PP in the Gulf of California are controlled mainly by physical processes such as vertical mixing and upwelling in the Gulf of California, while it is assumed that the surrounding deserts are effective Fe sources. However, studies addressing Fe availability and its implications on PP have not been extensively undertaken in this marginal sea.

A recent study based on one sediment core spanning 26,000 years in the Gulf of California reported that intense upwelling periods were associated with transient Fe limitation, which in turn resulted in increases of silica export relative to carbon [Pichevin *et al.* 2014]. These findings suggest that, despite the general consensus about the Gulf of California being a highly productive biogeochemical province, Fe limitation is, and has been a sporadic feature of this region in the past. Moreover, Segovia-Zavala *et al.* [2009, 2010] reported high superficial dissolved Fe concentrations in the central and northern regions of the Gulf of California, which appeared to be the result of aeolian dust transport from the surrounding deserts, since freshwater and sediment discharges from the Colorado River have been almost totally eliminated by dam constructions (mainly Glen Canyon and Hoover) [Vandivere and Vorster, 1984; Carriquiry *et al.*, 2011]. Segovia-Zavala *et al.* [2009, 2010] also used their soluble Fe atmospheric fluxes to calculate the residence times of dissolved Fe for 50 m (14 h to 6 days) and 100 m (1 to 11 days) water depths.

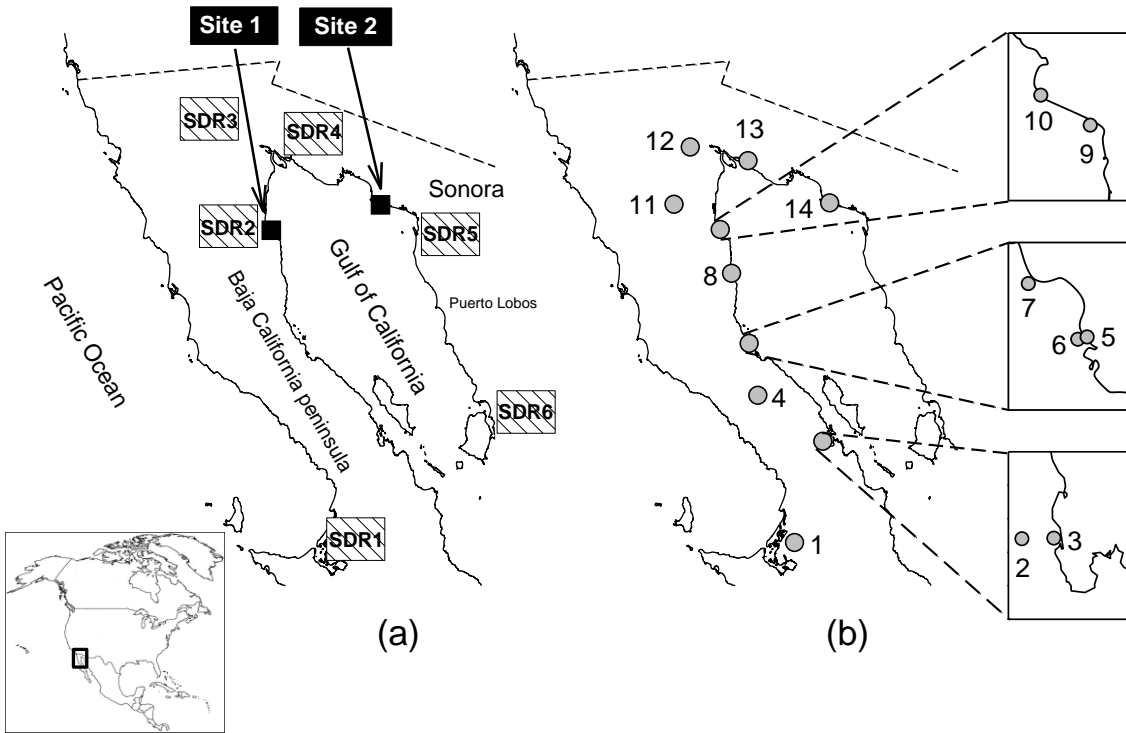


Figure 1.1 Study area and location of (a) atmospheric mineral dust sampling sites (Site 1 and Site 2) and (b) soil sampling sites. SDR stands for sandy desert regions.

The very short residence times of Fe in the surface water suggest that this element is in a very fragile supply/utilization equilibrium in the region and that, if for any reason the aeolian Fe supply decreases or stops, the system could become Fe-limited in a period of hours to days. Thus, a better understanding of atmospheric Fe fluxes to the Gulf of California would represent a key advance in understanding Fe limitation conditions in this marginal and productive sea. Consequently, the main objective of this study was to determine the provenance and temporal variability of atmospheric Fe fluxes into the northern region of the Gulf of California.

It is important to emphasize that, even though evidence indicate that atmospheric Fe fluxes could be an important source of Fe to the surface waters of the Gulf of California, other processes, such as upwelling, could be as much or even more important, especially during winter time. Thus, besides documenting atmospheric Fe fluxes into the northern Gulf of California, in this work we propose a new index for estimating Fe limitation conditions in surface waters, in which Fe requirements by phytoplankton are compared with the combined contributions of atmospheric and upwelling Fe fluxes. Finally, the impact of atmospheric Fe deposition and its implications for PP in the Gulf of California region are discussed.

1.2 Study area

The Gulf of California is a large, semi-enclosed and elongated sea measuring 1,130 km long and 80-200 km wide (Figure 1.1). Its bathymetry is characterized by deep zones near the mouth, which become shallower toward the central Gulf of California [*Lavín and Marinone, 2003*]. Spring tides, whose range at the northern and central parts of the Gulf of California are >7 and >4 m respectively, in combination with the presence of sills and islands, produce strong

vertical mixing in the central portion, making the Gulf of California one of the most productive semi-enclosed seas of the world [Alvarez-Borrego and Lara-Lara, 1991; Hidalgo-González and Alvarez-Borrego, 2004]. In addition, upwelling occurs in the east and west coasts during summer and winter, respectively. The east coast upwelling, associated with northwesterly winds during winter, is the strongest and the one having more noticeable effects on phytoplankton communities, while the one in the western coast during summer is absent or less effective [Lluch-Cota *et al.*, 2007]. According to Bray [1988], the Gulf of California presents a thermohaline circulation, with an outflow of less dense surface water and an inflow of deep water. This type of circulation is produced by the high rates of evaporation present in the northern part of the Gulf of California, which generate superficial exports of heat and salt out of the gulf and, as a consequence, an inflow of deep water to balance the system [Lavin and Organista, 1988]. Finally, the combination of seasonal atmospheric forcing with weak southeasterly and strong northwesterly winds during summer and winter, respectively [Douglas *et al.*, 1993], and the presence of deserts on the peninsular and continental shores, makes the atmospheric transport of dust a potentially important source of Fe to the Gulf of California [Segovia-Zavala *et al.*, 2009].

1.3 Materials and Methods

1.3.1 Cleaning procedures

All plastic-ware used for atmospheric mineral dust (“dust” from now on) sample collection, handling and preparation was cleaned following the same protocol: (1) soaking in a Micro-90® (3% v/v) solution for three days; (2) rinsing with distilled water and deionized water (>18 MΩ cm⁻¹); (3) soaking in 10% HCl (36.5-38.0%) J.T.Baker® solution for three days; and,

(4) rinsing and soaking with deionized water for 24 h. Polycarbonate membrane (0.4 μm pore size, 47 mm diameter) filters were washed by individually immersing them in a 25% solution of HCl (25-38%) J.T.Baker® Ultratrace for three days, then they were rinsed three times and left in deionized water for a day (final pH of the rinsing water was ~ 6). Plastic material and polycarbonate membrane filters were dried out under a Class 100 laminar flow hood at room temperature.

1.3.2 Sampling design

Dust samples were collected in San Felipe, Baja California (Site 1) and Puerto Peñasco, Sonora (Site 2) from May 2010 to December 2011; both sites are located in the arid northern end of the Gulf of California, Mexico (Figure 1.1a). The sampling period covered approximately 19 months, with a total of 17 and 18 dust samples collected in Site 1 and Site 2, respectively. Although a monthly sampling program was planned for both sites, some of the sampling periods were actually shorter (around 15 days) due to adverse weather conditions. Additionally, 14 superficial soil samples were collected at different locations on the coast of Baja California and Sonora during the same period of time (Figure 1.1b). For the dust samples to be as representative as possible of the aerosol particles that are actually deposited in the gulf, the dust collectors were placed as close as possible to the seashore. Both, dust and soils sampling sites were selected avoiding places where samples could be affected by anthropogenic activities.

There are two main types of dust collectors: passive and active. Passive collectors, like the ones used in this work, rely on surfaces (filter in this case) on which aerosol particles are deposited by diffusion processes. Active collectors, on the other hand, force the air to pass

through the surface, enhancing its collection effectiveness [Testolin *et al.*, 2011]. Despite their differences, low-volume passive collection was selected for this study because data obtained in this way can easily be integrated with respect to time, an advantage considering the temporal variability of dust fluxes observed in our study region. Lastly, logistic and economic reasons also dictated the use of passive samplers. Thus, duplicate dust samples were collected using pre-weighted Nuclepore® polycarbonate membrane filters placed on Nalgene® filtration funnels as we have previously reported [Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2006; Segovia-Zavala *et al.*, 2009]. The filters were placed on the filtration funnels indoors and then transported to the sampling site with the funnel caps on. Once in the sampling site, the caps were removed, and the filtration funnels were then attached to a holding device that was secured at the end of a pole located at a height of 5 m. At the end of each sampling period, the filters were removed from the funnels and kept in individual acid-cleaned plastic petri dishes until analyzed in the laboratory. Plastic gloves and plastic forceps were used in all process steps involving the handling and manipulation of samples. Even though pluvial precipitation is scant in our study region throughout the year, whenever rainfall occurred the filters were removed and kept indoors until rain stopped. Soil samples were collected upwind from the dust collectors, using acid-washed plastic scoops and stored in acid-cleaned plastic bags until analyzed in the laboratory.

1.3.3 Dust Fe and Al analyses

Once in the laboratory, the filters were weighted and digested according to the method described by Landing and Lewis [1991] and Delgadillo-Hinojosa [2000]. Briefly, three sequential reflux extractions using a Teflon® digester and Ultrex® acids were carried out: the

first one with 3 mL of concentrated HNO₃ ULTREX® II Ultrapure Reagent, J.T.Baker® at 250 °C for 30 min; the second extraction was with 1 mL of concentrated HClO₄ ULTREX® II Ultrapure Reagent, J.T.Baker® at 250 °C for 30 min; the third and final extraction was with 2 mL of concentrated HF Ultrapure Reagent, J.T.Baker® at 200°C for 30 min. Finally, the dry digested sample was re-dissolved with 8 mL of a HNO₃ ULTREX® solution and the HF Ultrapure Reagent neutralized with 0.5 mL of H₃BO₃ (99.999% trace metals basis), Sigma-Aldrich. The amount of material digested depended on the dust collected for each particular sample (0.2 –20.9 mg). Fe and Al concentrations were determined using a Varian flame atomic absorption spectrophotometer model 220FS. The accuracy and precision of both methods were assessed by using the certified reference material (CRM) MESS-3 (National Research Council of Canada), with certified Fe and Al concentrations of 4.34 ± 0.11% and 8.59 ± 0.23%, respectively. Our average Fe and Al concentrations measured in the CRM were 4.42 ± 0.47% (*n* = 14) and 8.29 ± 0.81% (*n* = 22), which represent recoveries of 102% ± 11% and 97.0% ± 9.8%, respectively. Detection limits for Fe and Al were 1.8 and 41 µmol g⁻¹, respectively.

Atmospheric Fe fluxes (Fe_{Atm}) were obtained by multiplying the dust flux values by their corresponding dust Fe concentrations. In cases when there were two replicates, the standard deviation was calculated as a measure of uncertainty of the atmospheric Fe flux for that date.

1.3.4 Fe and Al soil analyses

The 14 soil samples that were collected at different locations (Figure 1.1b) on the west and east coasts of Gulf of California, were subsampled (~20 g) and ground in an agate mortar until a visually fine grained powder texture was obtained, a necessary step for X-ray fluorescence

analysis [Mejía-Piña *et al.*, 2016]. No attempt was made to measure the size distribution of the soil samples before the grinding process. Then they were analyzed for Fe and Al with a handheld Delta Premium X-ray fluorescence (XRF) analyzer using the Geochemical Software mode. Handheld XRF instruments have been widely used to reliably analyze trace metals in a variety of samples, including sediments, soils, plants and seaweeds [Dahl *et al.*, 2013; Gutiérrez-Ginés *et al.*, 2013; Mejía-Piña *et al.*, 2016]. Each sample was analyzed for Fe and Al by triplicate during 30 s using XRF Chemplex® Series 1900 sample cups, separated from the XRF window by Mylar 3.6 μm thick membranes. At least 1.0 g of dry sediment was used to fill the sample cups, corresponding to ≥ 0.5 cm sediment layer thickness in the container. An XRF calibration curve was constructed using a number of CRMs with different Fe and Al concentrations (MESS-3, HISS-1, PACS-2; from National Research Council of Canada) and solid mixtures of CRMs. Additionally, in-house standards representing sediment samples of known concentrations determined by independent analytical techniques (e.g., atomic absorption) were used for the construction of the calibration curve. A total of 13 and 11 points were used for the linear regression analysis of the Fe and Al calibration curves, respectively. The detection limit, calculated as two times the standard deviation of the less concentrate CRM, was 5 and 33 $\mu\text{mol g}^{-1}$ for Fe and Al, respectively.

1.3.5 Meteorological data

In order to identify the potential source regions of dust, 72 h backward air mass trajectories were computed using the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model, via NOAA Air Resources Laboratory Real-Time Environmental Applications and

Display System (READY) website [Draxler and Hess, 1997, 1998; Draxler, 1999; Draxler and Rolph, 2015; Stein et al., 2015; Rolph, 2016]. Trajectories were calculated one every three days at an arriving height of 100 m within a 2-by-2-degrees and nine end-points grid, which covered the northern section of the Gulf of California (including Site 1 and Site 2). For clarity purposes, only trajectories with well-defined paths were included in the relevant figures, whereas those with erratic movements or trends, different from trajectories with higher frequency, were excluded. Monsoon seasons 2010 and 2011 and non-monsoon season 2010-2011 figures include 81, 82, and 80% of the total back trajectories computed trajectories, respectively.

1.3.6 Iron limitation index (FeLI)

The dimensionless parameter FeLI is calculated as follows:

$$\text{FeLI} = \frac{\text{Fe}_{\text{PP}}}{\text{Sol. Fe}_{\text{Atm}} + \text{Fe}_{\text{Up}}} \quad (1)$$

Where Fe_{PP} is the Fe requirement for primary production (PP), $\text{Sol. Fe}_{\text{Atm}}$ represents the average soluble atmospheric Fe flux for a given dissolution factor (2 or 10%) and Fe_{Up} stands for upwelling Fe fluxes.

In equation (1) if $\text{FeLI} > 1$, then the requirements of Fe for primary productivity (Fe_{PP}) are higher than the combined Fe available from atmospheric ($\text{Sol. Fe}_{\text{Atm}}$) and upwelling (Fe_{Up}) sources and, thus, Fe limitation is possible. If $\text{FeLI} < 1$, then the available Fe from atmospheric and upwelling sources is higher than the PP requirements and, thus, there is no evidence of Fe limitation in the system. Finally, if $\text{FeLI} \approx 1$, then the PP requirements of Fe and the combined available Fe from atmosphere and upwelling are in equilibrium. However, instead of using

FeLI=1 as the limitation/no-limitation threshold for this index, the rounded average of the FeLI propagated errors (FeLI = 3.0 for both Site 1 and Site 2) was used instead. Hence, by using this approximation it can be assumed that the errors associated with the FeLI calculations have been compensated, and that all our FeLI values above the threshold will suggest that Fe limitation is present.

Considering that the calculation of ILI values requires prior knowledge of PP, $(\text{Fe:C})_{\text{cell}}$ ratios, soluble atmospheric Fe and upwelling Fe fluxes, a brief discussion of these parameters in the GC will be presented in the following sections.

1.3.6.1 Phytoplankton iron requirements in the northern Gulf of California

In addition to major inorganic nutrients (nitrogen, phosphorus), dissolved Fe must be present in high enough concentration for primary production to take place. If the available Fe concentration is sufficiently low, then primary production could be sub-optimal [Martin *et al.*, 1989, 1991]. Among the factors affecting phytoplankton Fe requirements for photosynthesis are taxa [Price *et al.*, 1991; Strzepek and Harrison, 2004], light [Sunda and Huntsman, 1997; Boyd *et al.*, 2001], and nitrogen sources [Chavez *et al.*, 1991; Price *et al.*, 1991].

According to Morel *et al.* [1991], a typical phytoplankton cell dividing once a day would require $10 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$; however, if the cell is growing on nitrate its requirements would rise to $15 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$, with cyanobacterial nitrogen fixation being the most expensive in terms of Fe requirements ($200 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$). Using the Moss Landing data set of Johnson *et al.* [1997], Sunda [1997] calculated that $(\text{Fe:C})_{\text{cell}}$ ratios for Ross Sea, Pacific Ocean off the coast of California, and North Atlantic were 2, 11, and $13 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$, respectively. Likewise, based on the data set of Johnson *et al.* [1997], information on phytoplankton species [Sunda and

Huntsman, 1995], and carbon production maps [Falkowski, 1997], Fung *et al.* [2000] derived $(\text{Fe:C})_{\text{cell}}$ ratios for 15 biogeographic open ocean and one coastal regions, assigning $(\text{Fe:C})_{\text{cell}}$ ratios of 2.6 and 4.5 $\mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$ to low ($0\text{-}0.27 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and relatively high ($0.27\text{-}1.09 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) primary productivity areas of the Pacific Ocean, respectively, with a value of 25 $\mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$ for coastal zones.

King *et al.* [2012] used three different techniques to calculate particulate Fe:C ratios during a diatom spring bloom: ^{55}Fe and ^{14}C radioisotope tracers, single-cell synchrotron X-ray fluorescence (SXRF), and inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). They found a 34-fold variation range on the measured Fe:C quotas ($4\text{-}136 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$), depending on the measuring method. These results suggested that the discrepancies between the three techniques could be due to the contribution of biogenic and lithogenic Fe to the total particulate pool or, alternatively, to the phytoplankton community structure.

According to Gaxiola-Castro *et al.* [2002], diatoms are the most abundant phytoplankton group in the Gulf of California, with a contribution from 60 to 90% of the total counted cells. Furthermore, it has been found that these organisms dominate the phytoplankton community during winter and spring in this semi-enclosed sea [Sancetta, 1995]. However, according to Thunell [1998], diatoms dominate in recently upwelled nutrient-rich waters, while coccolithophores dominate when seawater becomes nutrient-depleted due to water column stratification. This same author suggests that diatoms and coccolithophores are the main contributors of organic carbon to the particle fluxes in the Gulf of California. The results obtained by these authors imply that diatoms and coccolithophores are the main primary producers in the Gulf of California.

Sunda and Huntsman, [1995] made several experiments in order to determine the Fe:C ratios of different phytoplanktonic species, finding that *Emiliana huxleyi* (one of the main coccolithophore species in the Gulf of California) presented ratios ranging from 3.1 to 45.3 (if only cell Fe is taken into account). On the other hand, *Thalassiosira pseudonana* (a centric coastal diatom) and *Thalassiosira oceanica* (a centric neritic diatom) presented ratios ranging from 12.9 to 69.5, and from 3.0 to 46.7, respectively (if only cell Fe is taken into account).

The particular geographical setting of the Gulf of California as a semi-enclosed sea, suggests that the use of coastal zone $(\text{Fe:C})_{\text{cell}}$ ratios for the calculation of our FeLI values would be more appropriated. Even though, in a strict sense, there are no open-ocean regions within the Gulf of California, it is evident that the entire gulf cannot be considered a coastal zone. To solve this discrepancy, we considered both, coastal zone and open-ocean scenarios, for our FeLI calculations. Hence, we used 2, 35 and 70 $\mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$, an interval that comprises the Fe:C ratios reported by *Sunda and Huntsman* [1995] for the main phytoplanktonic species (coastal and neritic) found in the Gulf of California [*Sancetta*, 1995; *Thunell*, 1998; *Gaxiola-Castro et al.*, 2002], as well as those for diatom blooms as measured by *King et al.* [2012].

1.3.6.2 Primary production in the Gulf of California

One of the earliest reports on primary production (PP) in the Gulf of California was made by *Zeitzschel* [1969], who presented results of PP experiments carried out along the gulf from 1960 to 1968. His range of surface PP was 0.02 - 67.0 $\text{mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, with integrated values (from surface to 1% light level) between 0.002 and 0.815 $\text{g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. More recently, satellite-derived data reported by *Escalante et al.* [2013] indicated a PP annual mean (recycled plus new) value of

$1.52 \pm 0.35 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for the entire Gulf of California, with mean values of 1.66 ± 0.26 , 2.26 ± 0.59 , 1.08 ± 0.27 and $1.10 \pm 0.32 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for winter, spring, summer and autumn, respectively. Likewise, *Kahru et al.* [2004] reported inter-annual net PP variabilities calculated from satellite data covering a six year time series (1997-2003) applied to twelve sub-areas of the Gulf of California. The combined three northernmost sub-areas, which spatially include our dust collection sites, presented a range of net PP values of 0.88 - 3.41 $\text{g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Finally, *Hidalgo-González and Alvarez-Borrego* [2004] reported integrated total and new production values for every year during the period 1997-2002 during "summer" (July-October) and "winter" (November-June) conditions. Their PP calculations were made for several regions of the Gulf of California using chlorophyll *a* concentrations and vertical attenuation coefficients from monthly composites of the satellite sensor Sea WIFS. Geographically, their northernmost region of the winter condition (which includes Site 1 and Site 2), extends from the Colorado River Delta to Puerto Lobos, Sonora (~170 km south of Site 2), representing total and new average PP values of 1.61 ± 0.06 and $1.24 \pm 0.04 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectively. Their northern region of the summer condition, which also includes Site 1 and Site 2, but extends further to the south (400 km south of Site 2), presented average total and new PP values of 0.43 ± 0.01 and $0.28 \pm 0.01 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectively.

Since atmospheric and upwelling Fe fluxes does not represent recycled Fe, we think that new production values are the most appropriate for FeLI calculations. Then, according to the data reported by *Hidalgo-González and Alvarez-Borrego* [2004], the values that would better represent new PP near our sampling sites would be those corresponding to their northern region during winter condition. However, data from their northern region during summer condition, which extends further to the south, will be also included in our Fe requirement calculations

because they represent new PP during a season with low surface concentration of nutrients (as nitrate) in the Gulf of California.

Based on the previous analysis, our FeLI calculations included average values that span new PP during winter ($0.28 \pm 0.01 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and summer conditions ($1.24 \pm 0.04 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) reported by *Hidalgo-González and Alvarez-Borrego* [2004], as well as (Fe:C)_{cell} ratios of 3, 35 and $70 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$. Thus, Fe requirement for primary productivity (FePP) was calculated as:

$$\text{Fe}_{\text{PP}} = \text{PP} \times (\text{Fe:C})_{\text{cell}} \quad (2)$$

1.3.6.3 Soluble atmospheric iron

Not all the Fe that enters the marine environment from the atmosphere, either through wet or dry deposition, can be used by organisms; its biogeochemical reactivity depends on its solubility both, prior to deposition and after mixing into seawater [*Spokes and Jickells*, 1996]. To assess the impact of atmospheric Fe fluxes on the chemical composition of the northern Gulf of California surface waters, we need to estimate the contribution of this source of particulate Fe to the overall content of dissolved Fe to the surface water of this region.

There is no agreement concerning which experimental technique could produce the best approximation of Fe_{AMD} dissolution in seawater, which is probably one of the main reasons of the extremely wide range of Fe dissolution factor values (0.01-80%) reported in the literature [*Mahowald et al.*, 2005 and references cited therein]. A compilation of Fe dissolution experiments involving aerosols and soils under different conditions (dissolution media, pH, time of contact between dissolution media and sample, temperature) produced an Fe dissolution range

of 0.05 to 12% [Zhuang *et al.*, 1990; Spokes and Jickells, 1996; Sarthou *et al.*, 2003; Bonnet and Guieu, 2004; Hsu *et al.*, 2005; Buck *et al.*, 2006; Mendez *et al.*, 2010; Paris *et al.*, 2010; Trapp *et al.*, 2010]. Based on this compilation, we decided to use the rather conservative Fe dissolution factor (df) values of 2 and 10% (for mineral dust and anthropogenic end members, respectively) to calculate our average soluble atmospheric Fe fluxes as follows:

$$\text{Sol. Fe}_{\text{Atm}} = \text{Fe}_{\text{Atm}} \times \text{df} \quad (3)$$

Where df represents reported potential dissolution factors (2 and 10%) of Fe_{Atm} in seawater, and $\text{Sol. Fe}_{\text{Atm}}$ represents the average soluble atmospheric Fe flux for any of the two given dissolution factors (2 or 10%).

1.3.6.5 Upwelling Fe fluxes

The upwelling water flux in the northern Gulf of California was calculated from the average upwelling index ($100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} 100 \text{ m}^{-1}$) estimated by *Lluch-Cota* [2000] for the central Gulf of California. Then, the flux of Fe due to upwelling ($\text{Fe}_{\text{Fe-U}}$) was calculated according to *Hurst and Bruland* [2008], using the upwelling water flux multiplied by the average concentration of dissolved Fe at 75-100 m depth ($2.3 \pm 1.28 \text{ nM}$) reported for the northern Gulf of California by *Segovia-Zavala et al.* [2010], and assuming that upwelling occurs along 200 km of coastline. It is also assumed that upwelling occurs only during the winter period, while its effects during the summer period are neglected (see Study area description).

1.4 Results and discussion

2.4.1 Temporal variability of the atmospheric mineral dust fluxes to the northern Gulf of California

Atmospheric mineral dust fluxes (“dust flux” from now on) at Site 1 and Site 2 exhibited similar temporal variability (Figures 1.2a and 1.3a), with both locations showing high fluxes in July-September (2010) and July-October (2011). These periods of high dust fluxes coincide with the Southwest North American Monsoon, which is present in the region during July-September and is characterized by southeasterly winds during summer, and a shift to northwesterly winds during winter [Douglas *et al.*, 1993].

The highest dust flux mean value in Site 1 was found during the 2010 monsoon period ($57 \pm 15 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=2$), which is statistically equivalent (two-tailed t-Student) to the one measured during the 2011 monsoon period ($44 \pm 20 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=4$). However, the former average is approximately 7 and 16 times higher than those measured for the non-monsoon seasons of 2010-2011 ($7.5 \pm 3.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=7$) and 2011 ($3.62 \pm 0.16 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=2$), respectively. As in the case of Site 1, the mean dust flux values in Site 2 during the 2010 ($37 \pm 28 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=3$) and 2011 ($28 \pm 16 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=5$) monsoon periods, were significantly higher ($P<0.05$) than during the non-monsoon period of 2010-2011 ($8.4 \pm 4.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=8$). However, in contrast to Site 1, the single value measured in the non-monsoon period of 2011 showed the highest dust flux in Site 2 ($87 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). This high value was clearly associated with a dust storm that occurred in November 2011. The average dust flux of the complete time-series for Site 1 ($23 \pm 23 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=16$) and Site 2 ($22 \pm 23 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=20$) were statistically equivalent (two-tailed t-Student) to each other. However, in a time-series study at the central region of the Gulf of California

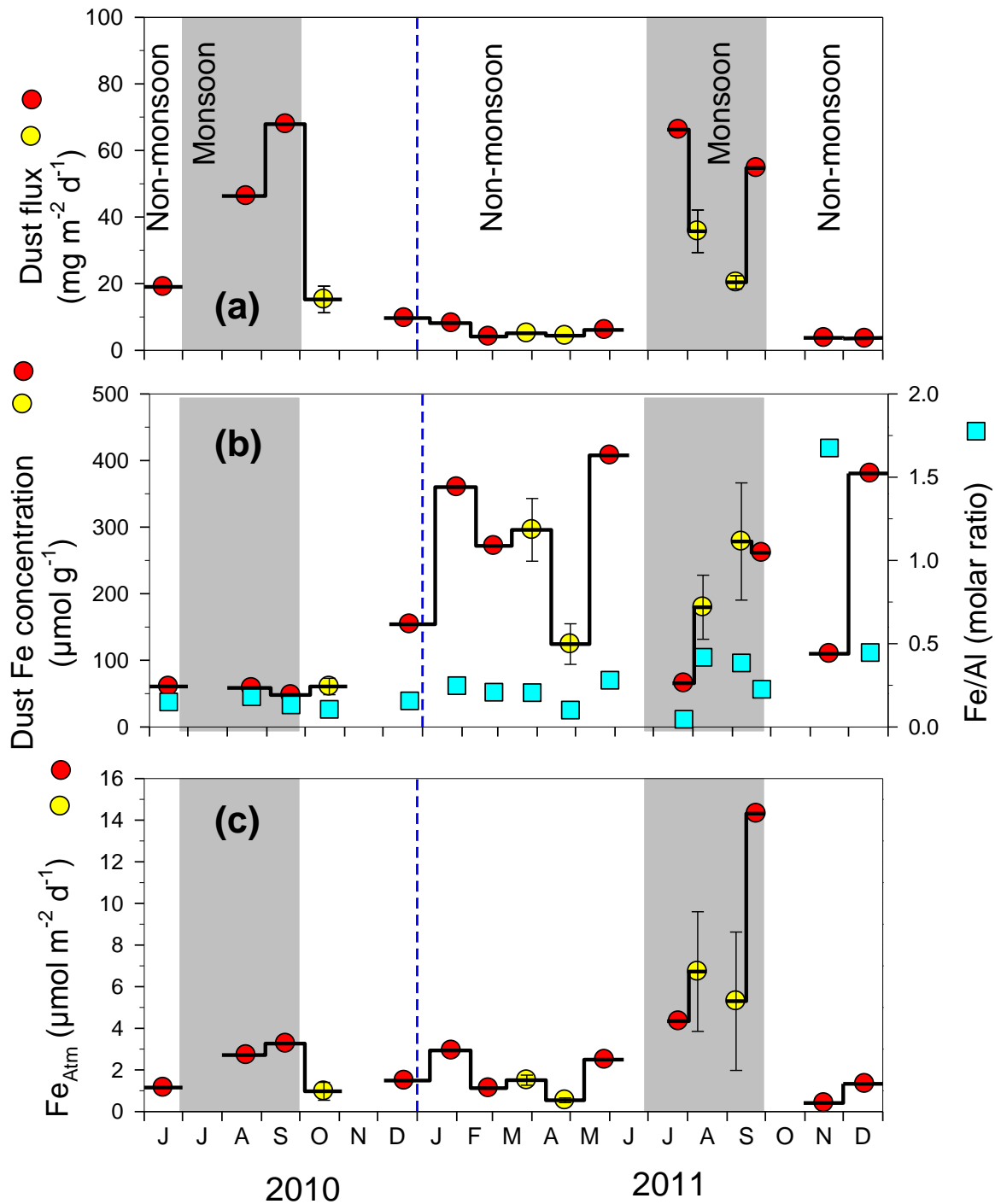


Figure 1.2 (a) Temporal variability of atmospheric mineral dust fluxes (Dust flux), (b) dust Fe concentrations and Fe/Al ratios, and (c) atmospheric Fe fluxes (F_{Atm}) for Site 1. Yellow and red symbols represent samples with and without replicates, respectively.

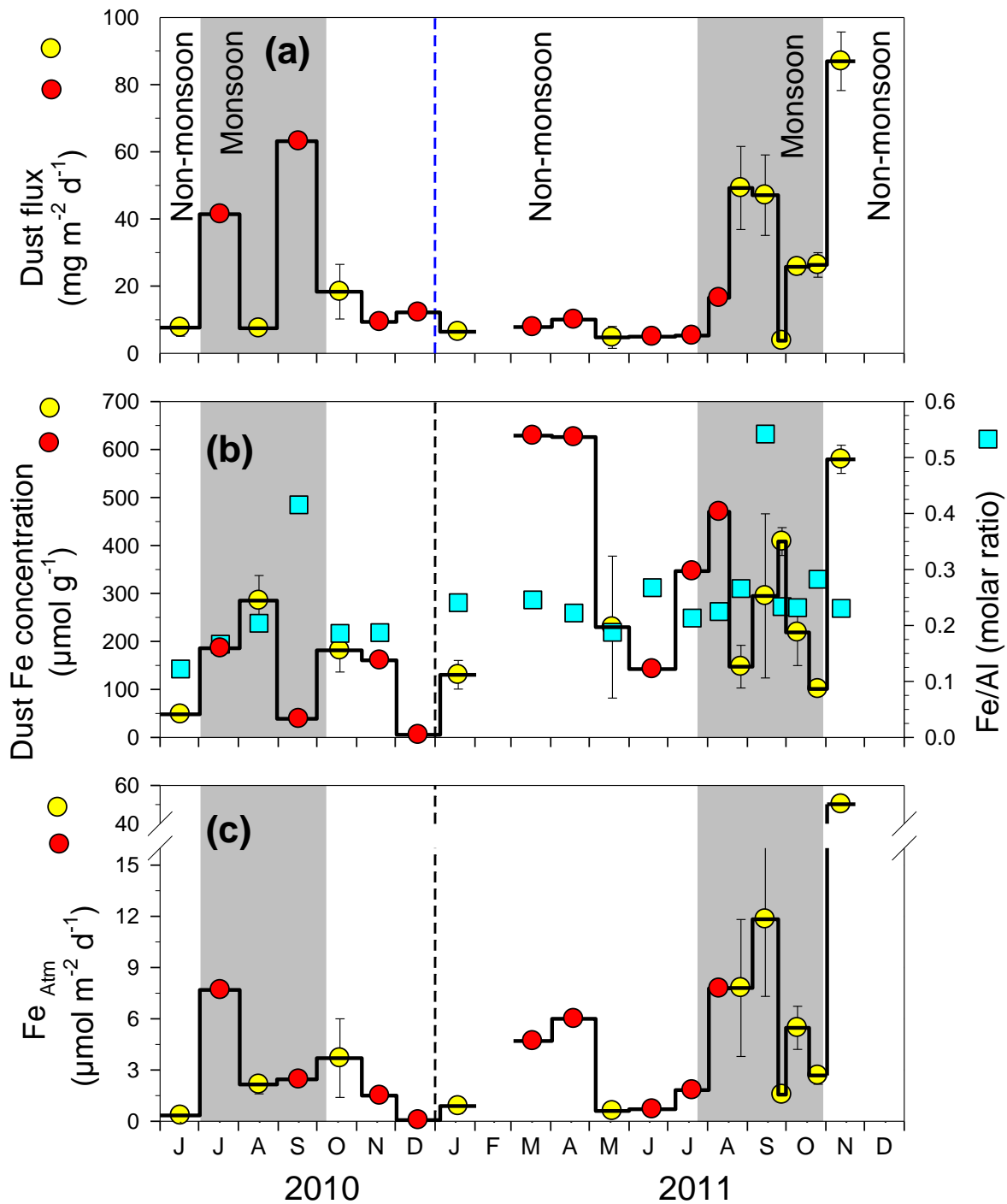


Figure 1.3 (a) Temporal variability of atmospheric mineral dust fluxes (Dust flux), (b) dust Fe concentrations and Fe/Al ratios, and (c) atmospheric Fe fluxes (F_{Atm}) for Site 2. Yellow and red symbols represent samples with and without replicates, respectively.

(~300 km south of our study area), *Segovia-Zavala et al.*, [2009] reported an average dust flux ($54 \pm 36 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $n=11$) that was significantly higher ($P<0.05$) than the ones found in this work.

Time series from single stations in other world regions show that the high temporal variability of our calculated dust fluxes is not uncommon. For example, dust production from the Saharan desert typically shows high variability due to the occurrence of episodic pulses [*Uematsu et al.*, 1983; *Prospero*, 1996]. A large proportion (30-80%) of dust inputs to the Mediterranean Sea is due to short time (3 days or less), high flux ($500\text{-}3000 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) episodes [*Loÿe-Pilot and Martin*, 1996]. High inter-annual (1997-1998) variability have been also reported for daily dust time-series in the Canary Islands, where all concentrations recorded in 1997 were below $400 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$, whereas in 1998 there were three episodes (3-8 days each) with concentrations $>1000 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ [*Torres-Adr3n et al.*, 2002]. In the same islands, large differences have been also found in air dust concentrations between periods with ($5586 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$) and without ($11 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$) the influence of dust storms in Western Africa [*Gelado-Caballero et al.*, 2012]. In this work, no attempt was made to compare our dust flux data, generated collecting atmospheric particles with passive samplers (expressed in $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), with the reported aerosol concentration generated by using active samplers (expressed in $\mu\text{g m}^{-3}$; e.g., [*Torres-Adr3n et al.*, 2002]), since both variables and their units are different. However, and independently of the reported units, this information can be useful if variability of dust time-series is discussed.

Similarly to our values, modeling of atmospheric dust fluxes have also shown high variability, in particular in the Gulf of California, where models have produced values (*Jickells et al.* [2005], *Mahowald et al.* [2006]) that span at least three orders of magnitude (~1-5 and ~30-270 $\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectively). Despite this high variability, the values reported by *Jickells et al.*

[2005] are of same order of magnitude as our average monsoon value for Sites 1 and 2 combined ($8.3 \pm 4.6 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Furthermore, our overall average non-monsoon value ($41 \pm 23 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) is well within the range of values reported by *Mahowald et al.* [2006]. Thus, this analysis shows that both dust modeled and dust measured fluxes for the Gulf of California values agree well, consequently, we suggest that our actual atmospheric particles sampling will contribute with data to compare with, and may help improve model predictions, especially for this arid region of Mexico.

1.4.2 Dust Fe concentrations and provenance

To identify dust provenances, three day air mass back trajectories were computed [*e.g.*, *Coudé-Gaussen et al.*, 1987] for every week (two per week) of the time periods comprising July-September 2010 and 2011 (Monsoon seasons; Figures 1.4 and 1.5). Our results showed wind trajectories that started flowing southeastward along the Pacific coasts of US and Baja California, Mexico. However, at some point winds turned eastward and, crossing the southern portion of the state of Baja California, reached the Gulf of California where they changed direction towards north. Hence, it is very likely that during the monsoon seasons dust particles are transported to our study region by the combined effects of the westerly winds that cross Baja California, and the southeasterly monsoon winds that flow towards the northern Gulf of California (Figures 1.4 and 1.5). Due to the location where these back trajectories cross the peninsula (*i.e.*, close to our study region), it is reasonable to expect that these winds will contribute with a high proportion of our measured dust flux values. In contrast, lower dust flux values were found during the non-Monsoon season (November 2010-June 2011) in both Site 1

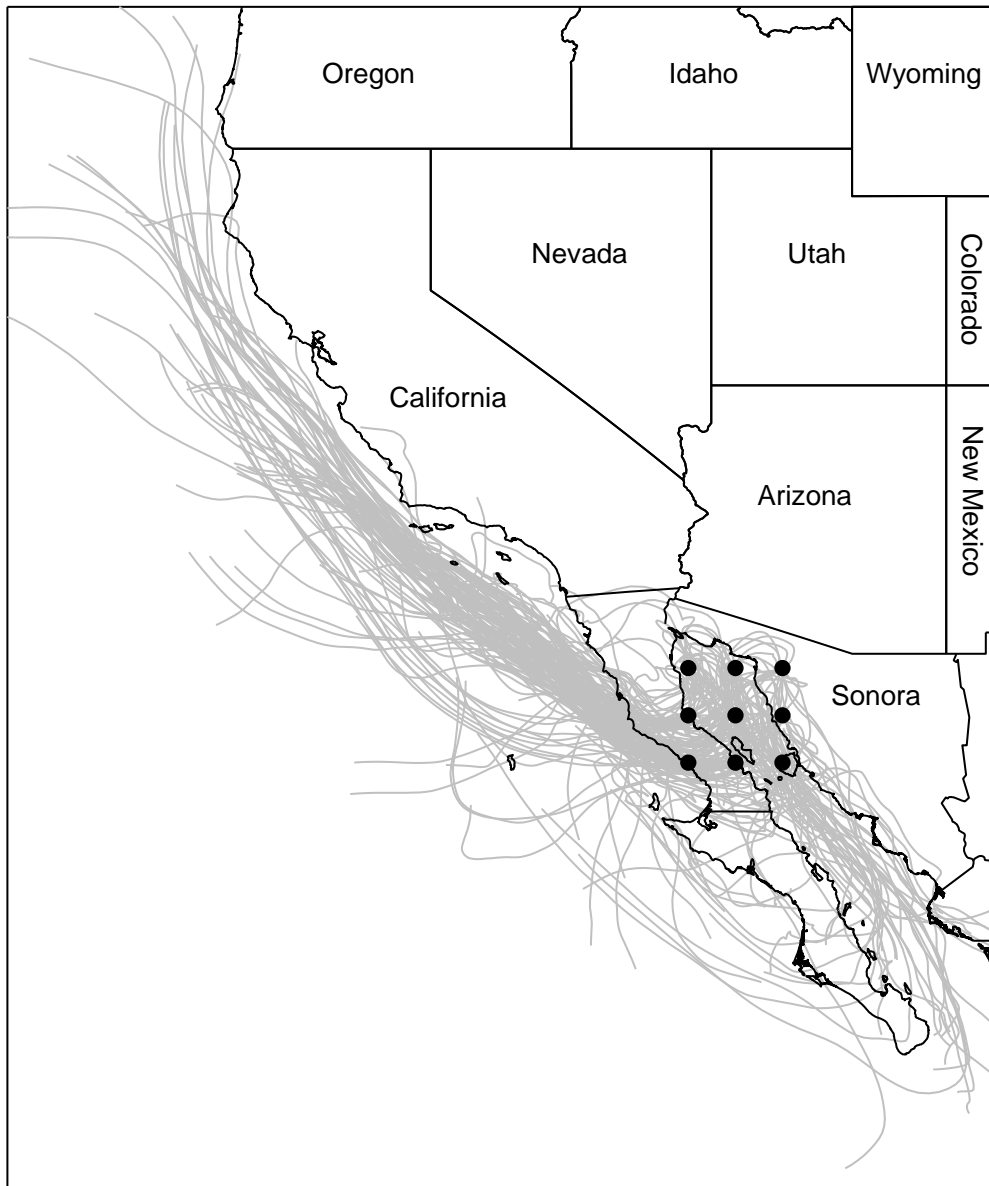


Figure 1.4 Three-day air mass back trajectories clusters during the 2010 monsoon season (July, August, September) all over the northern region of the Gulf of California. For the sake of clarity, only trajectories with well-defined paths were included, excluding those with erratic movements or not well-defined trends. Of the total computed trajectories, 81% of them were included in this figure. The horizontal line in the middle of the peninsula is the interstate border, dividing the states of Baja California at north and Baja California Sur at the south.

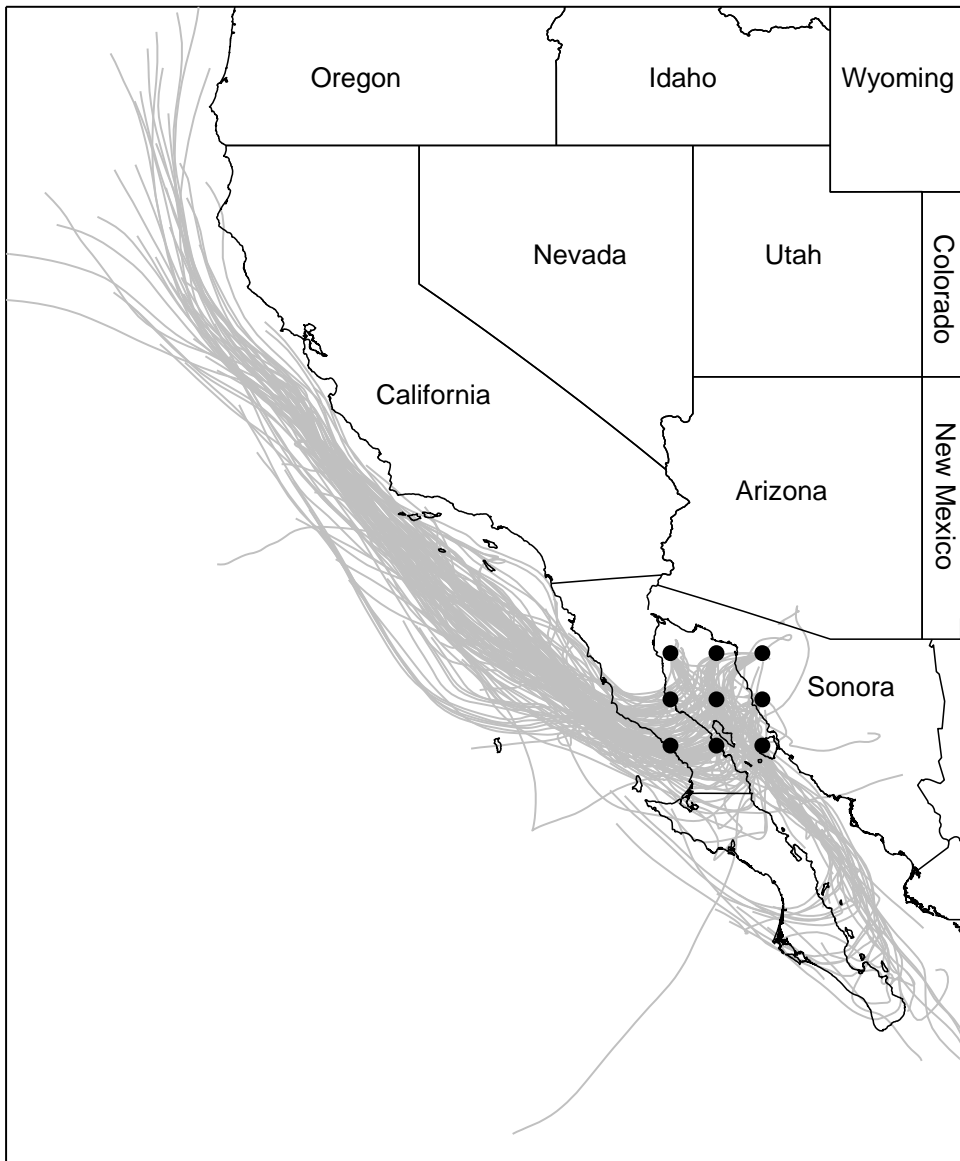


Figure 1.5 Three-day air mass back trajectories clusters during the 2011 monsoon season (July, August, September) all over the northern region of the Gulf of California. For the sake of clarity, only trajectories with well-defined paths were included, excluding those with erratic movements or not well-defined trends. Of the total computed trajectories, 82% of them were included in this figure. The horizontal line in the middle of the peninsula is the interstate border, dividing the states of Baja California at north and Baja California Sur at the south.

and Site 2 (Figures 1.2a y 1.3a). This behavior could be explained with the calculated back trajectories for this period of time, when the predominant wind trajectories flowing to our study area were from Montana, Idaho, Utah, Arizona, California and the Pacific Ocean (Figure 1.6).

In addition to wind trajectories, elemental compositions and their concentrations can be used to determine the provenance of dust particles. Results for atmospheric mineral dust Fe concentrations (“dust Fe concentrations” from now on) showed similar temporal variations in Site 1 and Site 2 (Figures 1.2b and 1.3b). Both time-series seem to be divided in two parts in terms of the dust Fe concentrations. The first part, covering June to October 2010 and June 2010 to January 2011 for Site 1 and Site 2, respectively, showed low dust Fe average concentration for both, Site 1 and Site 2, with values of 56.9 ± 6.0 and $(1.3 \pm 1.0) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectively. The second part, covering December 2010 to December 2011 and March to November 2011 for Site 1 and Site 2, respectively, showed high dust Fe average concentration for both, Site 1 and Site 2, with values of $(2.4 \pm 1.1) \times 10^2$ and $(3.3 \pm 1.9) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectively. Interestingly, our dust Fe concentrations did not show the systematic variability of low and high dust flux values observed during 2010 and 2011 for non-monsoons and monsoons, respectively, for both Site 1 and Site 2.

Our average $(3.0 \pm 1.6) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ soil Fe concentration, obtained from samples collected to the north of our study area (soil stations 11, 12 and 13, Figure 1.1b), was not significantly different ($P > 0.05$) from the non-monsoon dust Fe concentration values obtained for Site 1 and Site 2, which showed average concentrations of $(2.2 \pm 1.3) \times 10^2$ and $(2.5 \pm 2.2) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectively. These results suggest that dust collected in Site 1 and Site 2 during our time series could have been transported by non-monsoon winds coming from the north-northwest. In contrast, the average soil Fe concentration value of $(4.5 \pm 1.4) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$

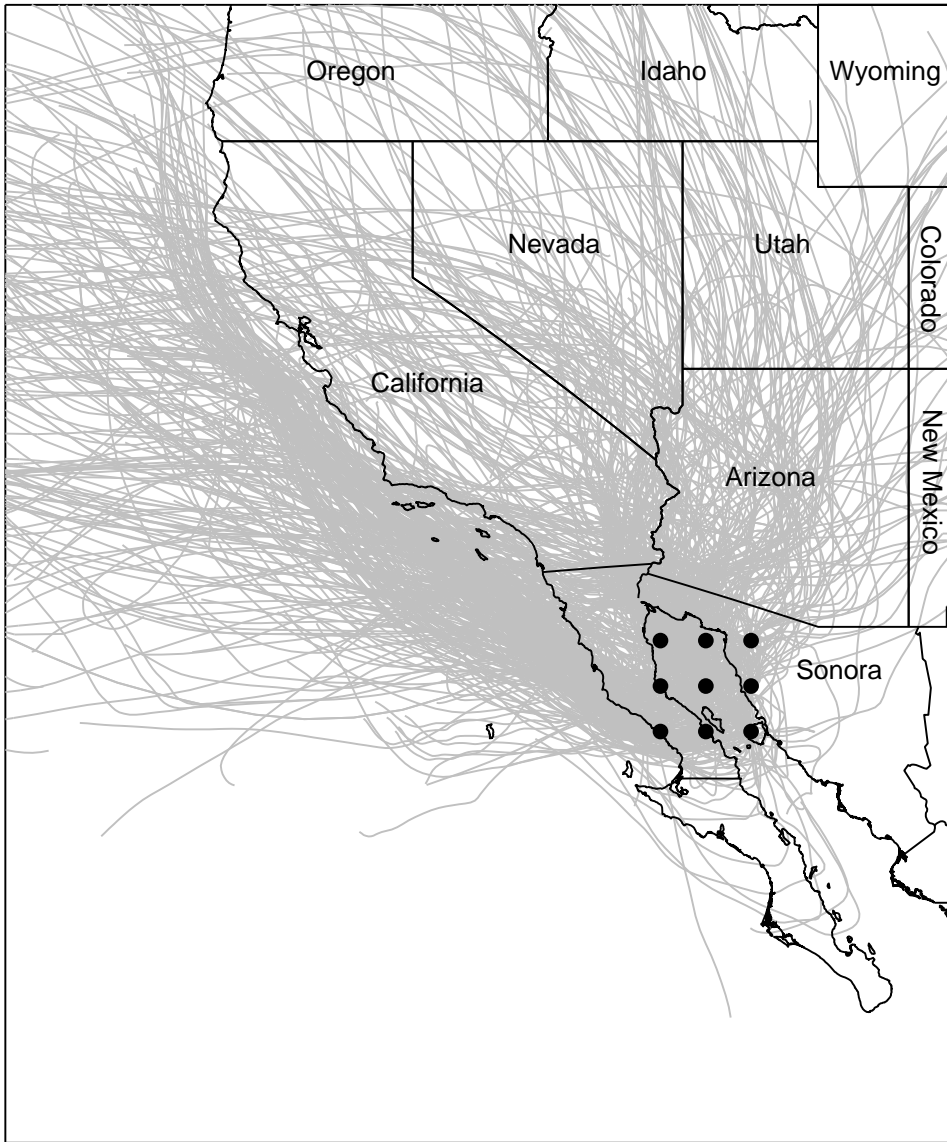


Figure 1.6. Three-day air mass back trajectories clusters during the 2010-2011 non-monsoon season (October to June) all over the northern region of the Gulf of California. For the sake of clarity, only trajectories with well-defined paths were included, excluding those with erratic movements or not well-defined trends. Of the total computed trajectories, 80% of them were included in this figure. The horizontal line in the middle of the peninsula is the interstate border, dividing the states of Baja California at north and Baja California Sur at the south.

obtained for samples collected in the region where winds cross the Baja California Peninsula (soil stations 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8; Figure 1.1b) was significantly higher ($P < 0.05$) than the dust Fe concentrations recorded in Site 1 [$(1.5 \pm 1.0) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$] and Site 2 [$(2.7 \pm 1.3) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$] during the monsoon seasons. The discrepancy in concentrations suggests that the dust origin during the monsoon seasons could be other than soils of the Baja California Peninsula. Differences in Fe concentrations between source soils and dusts are not unusual [Prospero, 2002] and they can be explained by a number of factors, like spatial distribution of sources, disproportioned contribution of small soil areas, meteorological processes in the source regions, large-scale circulation systems, and different removal processes acting on the particle (e.g., wind speed and direction, precipitation on the source areas). Additionally, inter-annual and short time (dust storms) scale variabilities [Li et al., 1996; Prospero and Lamb, 2003], together with dust mixing from different sources during transport [Lelieveld et al., 2002; Savoie et al., 2002] can also contribute to variations in the flux of particles and dust Fe concentrations.

According to Morales-Acuña, [2015] there are six sandy desert regions (SDR) in the vicinity of the northern Gulf of California (Figure 1.1a). In a statistical analysis of wind data from 1979 to 2013, this author found that the sandy desert regions with the higher percentage (5 to 72%) of wind speed conditions ($\geq 5.5 \text{ m s}^{-1}$) producing erosion were SDR4, SDR5 and SDR6, which are located on the east coast of the Gulf of California (Figure 1.1a). During the monsoon season, SDR4 showed the highest percentage of winds with speeds $\geq 5.5 \text{ m s}^{-1}$ (56%); however, the location of this region does not allow transport of dust particles to our study sites, considering the prevailing wind direction throughout this season. Surprisingly, even though during the non-monsoon season wind direction should favor dust particle transport from SDR4 to our study sites (23% of wind was $\geq 5.5 \text{ m s}^{-1}$), dust fluxes were low (Figures 1.2a and 1.3a). During the monsoon season, the regions under the influence of the prevailing wind trajectories (SDR1, SDR5 and

SDR6) showed a significantly ($P < 0.05$) lower percentage of winds $\geq 5.5 \text{ m s}^{-1}$ than SDR4 (9, 11 and 18%, respectively); yet, dust fluxes to our study region were high (Figures 1.2a and 1.3a). Assuming that these six regions are the most likely dust sources to the Gulf of California, then one possible explanation to this apparent paradox is that regions SDR1, SDR5 and SDR6 could be more prone to wind erosion.

A scatter plot combining all sample replicates of Al and Fe dust concentrations for Site 1 and Site 2 (Figure 1.7) yielded a regression line (RL) with a slope of 0.20 ± 0.02 ($r^2 = 0.73$, $n = 50$, $P \leq 0.05$), almost identical to the Fe/Al ratio of 0.21 (expressed as molar ratio; gray line in Figure 1.7) reported by *Taylor and McLennan* [1985] for the upper crustal average composition (UCC). For comparison purposes, Al and Fe concentrations in soil (this work), sediments from the northern region of the Gulf of California [GC, *Muñoz-Barbosa and Huerta-Diaz*, 2013], United States dust [*Mendez et al.*, 2010], Saharan dust (collected in Corsica) and soils (composite of twelve samples collected in Morocco, Tunisia, Algeria and Niger) [*Guieu et al.*, 2002] and settling particles in the Mexican Pacific [*Nameroff et al.*, 2002] are also included in Figure 1.7. As this figure shows, concentrations of Al and Fe in dust are close to the average UCC value [*Taylor and McLennan*, 1985] for most of our replicates, with only a few points showing clear deviations from the crustal value, especially those associated to the Site 2 sampling site (Figure 1.7). Minor and major deviations could be interpreted as contributions by non-crustal material that could be used to identify dust sources (e.g., high Fe/Al ratios may reflect presence of urban aerosols; *Desboeufs et al.*, 2005], especially those outside the 95% confidence level (dashed line in Figure 1.7). However, given that they seem to be isolated events and unrelated to the prevailing winds in the region (no clear trend could be attributed to either

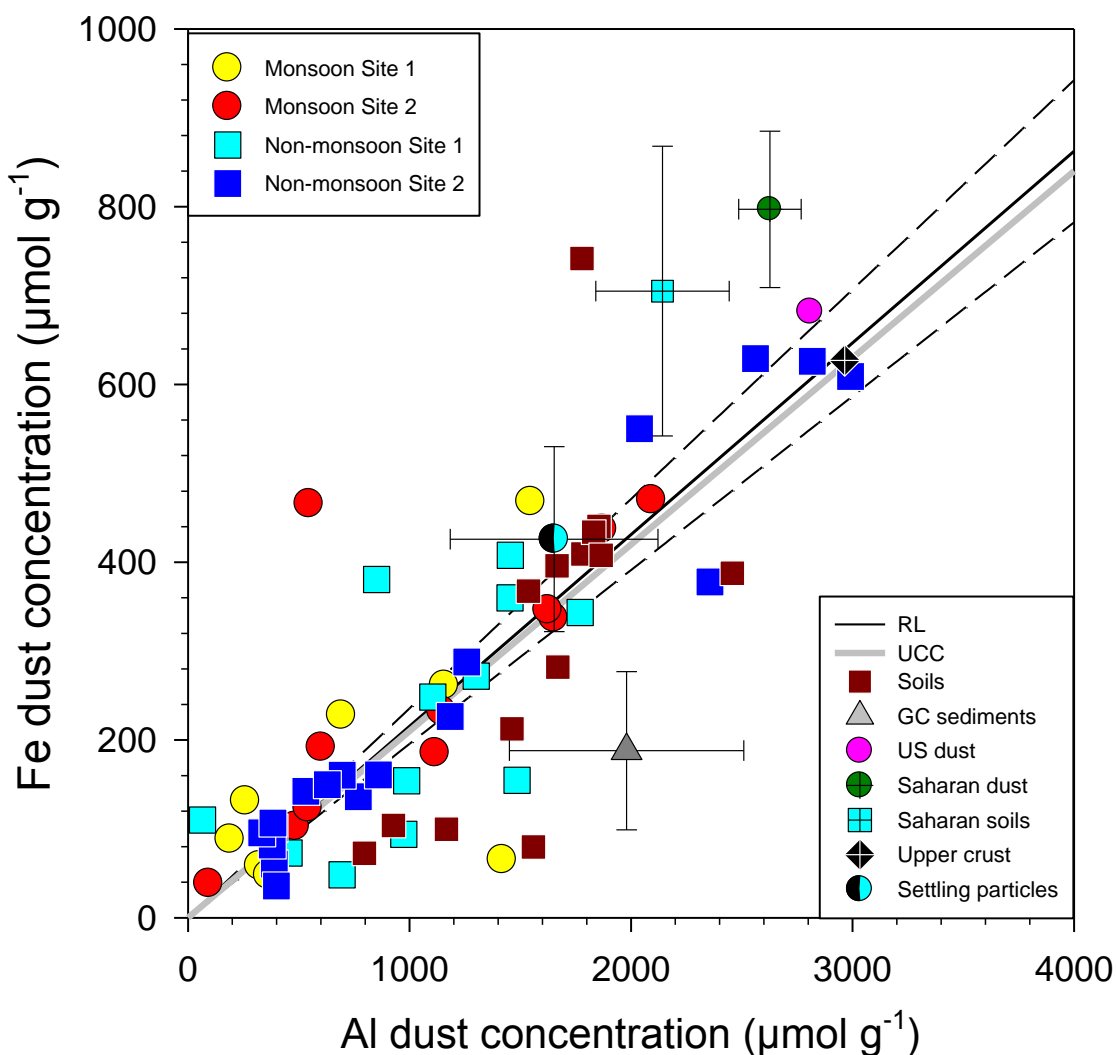


Figure 1.7 Scatter plot of Fe against Al concentrations in atmospheric mineral dust. Yellow and red symbols represent dust collected during monsoon seasons in Site 1 and Site 2, respectively. Cyan and blue symbols represent dust collected during non-monsoon seasons in site 1 and Site 2, respectively. The black regression (RL) line was constructed using all the dust sample replicates, whereas the grey line (UCC) represents the upper crustal average Fe/Al ratio calculated from the data reported by Taylor and McLennan (1985). The discontinuous lines represent the 95% confidence level of the RL line. Values for soils (this study), Gulf of California sediments (GC sediments; *Muñoz-Barbosa and Huerta-Diaz, 2013*), United States dust (US dust; *Mendez et al., 2010*), Saharan dust and soils [*Guieu et al., 2002*], and settling particles in the Mexican Pacific Ocean [*Nameroff et al., 2002*] are also included for comparison.

monsoon or non-monsoon seasons), it is not possible to associate them to a particular dust source. Therefore, in common with other dust producing areas, the provenance of the dust could not be elucidated solely from Fe/Al ratios in this study.

It is important to notice that the relationship between Fe and Al concentrations in soil values from the study area followed a trend similar to that shown by the concentrations of Fe and Al in dust relative to UCC, with values above, on, and below this line (Figure 1.7). Thus, without diminishing importance to the possibility of having contributions from non-crustal remote sources, and/or a disproportionate one from particular regional sources, it is very likely that the natural variability of the surrounding soils was somehow reflected in the elemental composition of the collected dusts. It is possible that prevailing winds could mix dust from different sources, especially those that originate from the deserts surrounding our study area, producing in the process relatively constant values that are similar to the Fe/Al crustal ratios. Hence, our results suggest that our Fe/Al ratios are unsuitable as indicators of dust provenance and that, with the available information; we can only suggest that it is highly possible that most of the collected dust came from soils originating from the nearby desert regions. Similar conclusions were reached by *Trapp et al.* [2010] in a study where they analyzed a large variety of elements (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) in aerosols collected in Barbados and Miami (Florida). Although they found significant differences between their elemental ratios and those from the upper crustal average, the absolute values of these differences were very small due to the uniformity in dust composition. These authors concluded that their samples were the result of dust generated from multiple sources and transported through a long-range distance, along which mixing took place, resulting in a very uniform elemental composition. In order to have a more precise picture about

dust sources in the Gulf of California, additional dust sampling sites and more extensive meteorological studies will be needed.

In the previous discussion, it has been proposed the idea that the surrounding deserts could be the most likely sources of dust to our study area. This proposition is partially supported by the suggestion that dust deposition in northern Mexico and western USA are dominated by sources mainly in northern Mexico and western USA [Mahowald *et al.*, 2009] and by the localization of 10 dust hotspots in North America (six in western United States, two in northern México and two in the Baja California peninsula) [Engelstaedter and Washington, 2007]. Both findings suggest regional dust sources; however, as it has been discussed before, the fact that elemental composition of our dust samples (Al and Fe concentration) are similar to the soils elemental composition of the deserts near to our study area, suggests local sources.

Assuming that the surrounding deserts are the most likely sources of dust to our study region, it is important to notice two important characteristics of Figure 1.7: (1) 50% of our soil samples and all the sediments collected [Muñoz-Barbosa and Huerta-Díaz, 2013] in the western Gulf of California coastal region showed Fe impoverishments; and (2) all our dust Fe concentration values were lower than the ones reported for US dusts (composite of three samples from natural dust traps in the Nevada desert) [Mendez *et al.*, 2010] and Saharan soils and dusts (13 and 10 samples, respectively, from Morocco, Tunisia, Southern Maghreb, Hoggar region and Niger) [Guieu *et al.*, 2002], despite their high variability, as shown by the high standard deviations of the African samples. Therefore, if atmospheric Fe inputs represent an important proportion of the amount of bioavailable Fe arriving into the Gulf of California, then the supply of this dust impoverished in Fe could have important implications on key biological processes, such as the rates of photosynthesis and nitrogen fixation, at least for the northern Gulf of California region. However, low concentrations of Fe in dust do not necessarily mean that

concentrations of bioavailable Fe will be low. *Sedwick et al.* [2007] found a strong inverse relationship between their defined operational solubility of Fe in aerosols and its total concentration. According to these authors, urban aerosols resulting from fuel-combustion have low iron concentrations, but high fractional solubility. In contrast, desert aerosols have higher Fe concentrations, but lower fractional solubility. Thus, if dust particles arriving to the northern Gulf of California surface waters are generated by fuel-combustion from the surrounding Mexican and American cities, then these contributions may supply additional Fe for the key biological processes mentioned above.

1.4.3 Atmospheric Fe fluxes into the northern Gulf of California

Similarly to dust flux and dust Fe concentration, temporal distributions of atmospheric Fe fluxes (Fe_{Atm}) showed similar variabilities in Site 1 and Site 2 (Figures 1.2c and 1.3c): from June 2010 to July-August 2011, both sites showed relatively low Fe_{Atm} (1.82 ± 0.89 and 2.5 ± 2.3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for Site 1 and Site 2, respectively). In contrast, during the last 4-5 months of the sampling period (July-August to November 2011), both sites showed relatively high Fe_{Atm} (5.4 ± 4.5 and 12 ± 15 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for Site 1 and Site 2, respectively). With the exception of the November 2011 value for Site 2 ($50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), the rest of the Fe_{Atm} values for both sites are $<15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. The average Fe_{Atm} value for Site 1 ($3.2 \pm 3.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) is lower than the one calculated for Site 2 ($6 \pm 10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$); however, no significant difference ($P \leq 0.01$) was found between them. Our overall average Fe_{Atm} (combined values of Site 1 and Site 2) was $4.7 \pm 8.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. This overall average value is much lower (Table 1.1) than the maximums reported for Mace Head and Izaña and Bermuda and Barbados [*Sholkovitz et al.*, 2009]; one

Table 1.1 Atmospheric Fe fluxes (Fe_{Atm}) measured in the Gulf of California compared with those reported for other regions of the world.

Region	Fe_{Atm} ($\mu\text{mol Fe m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Reference
Mace Head (Ireland) and Izaña (Spain)	~0.02-197	<i>Sholkovitz et al.</i> [2009]
Bermuda and Barbados	~0.01-125	<i>Sholkovitz et al.</i> [2009]
Central Gulf of California (Mexico)	23	<i>Segovia-Zavala et al.</i> [2009]
Northern Gulf of California (Mexico)	4.7	<i>This study</i>
Northeast Pacific (30° N)	0.4	<i>Buck et al.</i> [2013]
Prydz Bay (Antarctica)	0.005	<i>Edwards and Sedwick</i> [2001]
Ross Sea (Antarctica)	0.004	<i>Edwards and Sedwick</i> [2001]
Dumont (Antarctica)	0.001	<i>Edwards and Sedwick</i> [2001]

order of magnitude higher than those reported for the Northeastern Pacific [*Chester et al.*, 1990]; and much higher than those found in several marine and continental sites in Antarctica [*Edwards and Sedwick*, 2001].

It is important to point out that our Fe_{Atm} overall average value is much lower than that reported by *Segovia-Zavala et al.* [2009] for the central Gulf of California (Table 1.1). However, when compared with Site 1 and Site 2, a 1.5 years Fe_{Atm} data set (not included here) recorded by us in 2011 in Bahia Kino, the same place where *Segovia-Zavala et al.* [2009] did their study, did not show significant difference ($P < 0.05$). Furthermore, Site 1 and Site 2 were also not significantly different ($P < 0.05$) to two sites (studied by us in 2011 and 2012) in the center and south of the Gulf of California (data not included). Differences between this study and *Segovia-Zavala et al.* [2009] reveal a high interannual variability, but the low variability between sites located in the north, center and south regions studied during 2010, 2011 and 2012, suggests that at least during this sampling period of time, atmospheric Fe fluxes were more homogeneously distributed all along the Gulf of California.

Atmospheric transport of dust particles is not the only route by which Fe can enter the ocean; other processes (upwelling, rivers, dissolution from sediments/sediments resuspension, and hydrothermal activity) could also be important, with the sum of all involved processes resulting in a total budget of dissolved Fe. According to *Segovia-Zavala et al.* [2009], the Gulf of California can be divided in three different areas in terms of their dissolved Fe (Fe_{D}) concentrations: (1) the northern region, where atmospheric inputs produce Fe_{D} surface water enrichments; (2) the central region, where vertical mixing dilutes these surface Fe_{D} enrichments; and (3) the southern region, where biological uptake reduces Fe_{D} concentrations to levels < 1 nM. However, given the apparent spatial homogeneity in the atmospheric Fe fluxes within the Gulf of

California, these surface Fe enrichments in the northern region (*Segovia-Zavala et al.* [2009]), could be the result of other processes, especially upwelling. Thus, in order to evaluate the relative importance of Fe inputs associated with upwelling and atmospheric fluxes, they were calculated and contrasted against the Fe requirements for phytoplankton growth for the northern Gulf of California region. All these Fe fluxes were included in a simple iron limitation index (FeLI), which is designed to investigate the potential for iron limitation under low Fe flux scenarios. FeLI is described in the following section and assumptions and extrapolations concerning iron requirements by primary productivity, soluble atmospheric Fe fluxes and upwelling Fe fluxes are fully discussed in Supporting Information.

1.4.4 Results of FeLI calculations for the northern Gulf of California

Results show that our FeLI values were higher than the limitation threshold (3.0) in 33% of the cases for both, the 2%, and 10% dissolution factor, when results for sites 1 and 2 were combined (Figures 1.8 a and b). Since the percentage of Fe dissolution represents a contribution to the amount of bioavailable Fe, then low dissolution percentages (e.g., 2% of total Fe) could mean low Fe availabilities, which in turn produce significantly high FeLI values ($p < 0.01$; left panels in Figures 1.8 a and b). Conversely, high dissolution factors (e.g., 10% of total Fe) could mean high Fe availabilities, which in turn results in significantly low FeLI values ($p < 0.01$; right panels in Figures 1.8 a and b). Hence, when a 2% Fe dissolution was assumed, average FeLI values of 22 ± 17 and 18 ± 14 were obtained for Site 1 and Site 2, respectively. In contrast, when a 10% Fe dissolution was assumed, lower average FeLI values of 4.4 ± 3.5 and 3.7 ± 2.9 resulted for Site 1 and Site 2, respectively. These results suggest that, on average, our FeLI values are

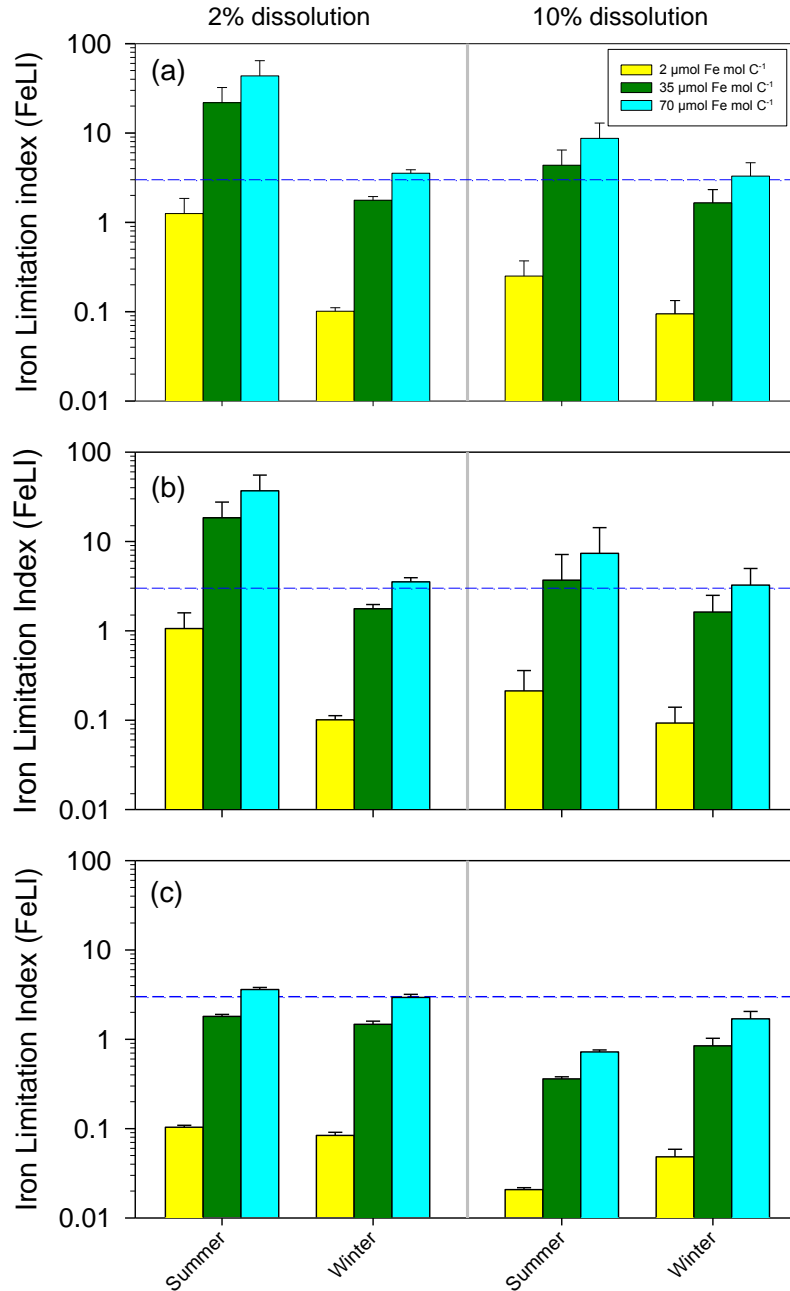


Figure 1.8 Iron Limitation index (ILI) calculated for new primary production (summer and winter conditions using (a) Site 1 and (b) Site 2 and (c) *Segovia-Zavala et al.* [2009] atmospheric Fe flux values. Results associated with 2 and 10% of Fe dissolution factors and 2, 35 and 70 $\mu\text{mol-Fe mol C}^{-1}$ iron requirements are also shown. Horizontal dashed lines represent Fe limitation/no-limitation thresholds (3). Error bars represent the propagated error whose averages were used as Fe limitation/no-limitation thresholds. Note the logarithmic scale in the Y-axes. Horizontal dashed lines represent Fe limitation/no-limitation thresholds (FeLI = 3).

higher than our imposed limitation thresholds of 3.0, indicating that the requirements of Fe for PP are higher than the available Fe and, thus, that Fe limitation is probably present in this region of the Gulf of California (Figure 1.8).

Generally, for both 2 and 10% factor of dissolution, Site 1 and Site 2 combined FeLI averages were high (21 ± 16) and low (4.1 ± 3.2) for summer and winter conditions, respectively (Figure 1.8 a and b). These results suggest that it is essentially during the winter condition when the Gulf of California is not Fe-limited, a result that can be explained by the upwelling contribution, which is produced in the eastern coast of the Gulf of California by strong northwestern winds and poorly stratified water column [Hidalgo-González and Alvarez-Borrego, 2004]. In contrast, during the summer condition (July to October) weak southeastern winds, combined with intrusion of warm (up to 30 °C) Equatorial Surface Water [Hidalgo-González and Alvarez-Borrego, 2004], generates a strong vertical stratification which produces weak, or almost absent, upwelling events in the western coast of the Gulf of California. Under this oceanographic condition, upwelling (and, therefore, the supply of Fe) is drastically reduced, resulting in low PP. Furthermore, this same oceanographic condition would favor blooms of diazotrophic organisms (e.g., *Trichodesmium* spp.) and, therefore, widespread N₂ fixation [White *et al.*, 2007] during the summer. Since N₂ fixation is the most expensive process in terms of Fe requirements [up to 200 $\mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$, Morel *et al.*, 1991], this process would further increase the possibilities of Fe limitation. However, given that Fe requirements by diazotrophic organisms are not included in our ILI calculations, their effects will not be evident in the results.

During summer conditions for the 2 and 10% dissolution factors (df), only the FeLI values associated with medium and high (Fe:C)_{cell} ratios were higher than the limitation/no-limitation threshold in both Site 1 and Site 2 (Figures 1.8 a and b). However, FeLI values for the 2%

dissolution factor were significantly higher ($P > 0.01$) than their corresponding ones for the 10% dissolution factor.

When upwelling is active and strong (winter condition), only conditions of high requirements of Fe ($70 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$) could result in Fe limitation; however, in these cases FeLI values are so close to the limitation/no-limitation threshold that Fe_{Atm} variability and/or high dissolution factors could help to avoid this situation (Figures 1.8 a and b). In contrast, when upwelling is absent (summer condition) even medium requirements of Fe could result in Fe limitation. In these cases the most Fe_{Atm} variability and/or dissolution factors can do is to reduce FeLI values.

In order to contrast our results with those from another location in the same region, FeLI was calculated using data reported by *Segovia-Zavala et al.* [2009]. Average Fe_{Atm} in this study are significantly higher ($P < 0.05$) than those found in our work (Table 1.1), as a consequence, Fe limitation was almost absent and our imposed limitation threshold of 3 was exceeded in only in one case (Figure 1.8c). *Segovia-Zavala et al.* [2009] made their study in Bahía Kino, a site located on the central eastern coast of the Gulf of California, ~350 km south of our study area. In consequence, the differences found could be associated with spatial variability; however, as it will be discussed below, interannual variability and El Niño Southern Oscillation (ENSO) conditions could be the most likely reason of the mentioned differences. *Segovia-Zavala et al.* [2009] made their study from September 1997 to September 1998, this period of time corresponds with occurrence of one of the two major ENSO events in the last 35 years [*Lluch-Cota et al.*, 2010]. According to *Emery and Hamilton*, [1985] and *Strub and James* [2002], due to changes caused by ENSO in the mid-latitude atmospheric circulation, there is an increase of poleward winds (or decrease in equatorward) in the region of the Gulf of California. Changes in

winds direction affects atmospheric dust fluxes by changing their normal sources, which could increase or decrease fluxes accordingly with new sources characteristics. In this case, it seems that ENSO condition could have increase Fe_{Atm} either by increasing dust fluxes or by changing to Fe-richer sources. Our study was also done during an ENSO condition; however, in contrast with *Segovia-Zavala et al.* [2009], in our case the phenomena was a weak one. Besides, while their study spanned the whole ENSO period, ours was half and half El Niño and La Niña. These discrepancies could be the reason of the differences in Fe_{Atm} between them and us.

In general, from meteorological and oceanographical points of view, FeLI results suggest that, under our calculations conditions, the Fe_{Up} contribution during winter condition is almost enough to support PP. In contrast, during summer, when upwelling Fe_{Up} contribution is very low or almost null, high atmospheric Fe_{Atm} combined with high Fe dissolution factors, could prevent the Gulf of California from becoming Fe-limited. Summarizing, the possibilities of Fe limitation conditions in the Gulf of California are higher during summer; however, measured Fe atmospheric fluxes in combination with a relatively high dissolution factor could prevent this from happening. In addition, on interannual variability, it seems that ENSO conditions could increase atmospheric Fe fluxes to the Gulf of California helping to prevent Fe limitation. Despite all the approximations used in our calculations, we think that FeLI could be an important tool that can be used to quantify Fe limitation in marine environments. Finally, this parameter could be further improved by inclusion of other factors and/or the use of real-time data.

1.5 Conclusions

The intermediate magnitude of our recorded dust Fe concentrations in relation to the global context could be the result of general Fe impoverishment in the surrounding desert soils. The observed temporal variability in our dust data suggest a prevalent involvement of the monsoon circulation, with high and low fluxes associated with southeasterly (monsoon season) and north-northwesterly (non-monsoon season) winds, respectively. Winds that cross the Baja California Peninsula from west to east apparently merge with the monsoon circulation once they reach the Gulf of California, further contributing to the observed dust flux variability. On the other hand, the percentage of winds capable of uplifting particles ($> 5.5 \text{ m s}^{-1}$) in the different sandy desert regions of the northern Gulf of California (Figure 1.1a), in combination with wind directions during monsoon and non- monsoon seasons, could not be enough to explain our dust flux variabilities. These results suggest that dust particles arriving to the northern Gulf of California could have a remote origin, if conditions for uplift and atmospheric transport of dust are not met in the surrounding desert regions.

In general, our iron limitation index (FeLI) results suggest that when Fe upwelling contributions are absent, conditions of high requirements of Fe could result in Fe limitation. However, in these cases the FeLI is so close to the limitation/no limitation threshold that atmospheric Fe fluxes could be the difference between these two situations. In contrast, during summer, without the upwelling contribution even medium requirements of Fe could result in Fe limitation.

Our results can have important implications in terms of the effects of climate change on the Gulf of California. Assuming that the surrounding deserts are the main sources of Fe to this region and that climate change would increase desertification in the area, then the magnitude of

the Fe fluxes will be expected to increase, increasing in the process primary production in this semi enclosed sea during the periods of time when Fe_D is scant. As a consequence, the potential of the Gulf of California to act as a CO_2 sink could also be increased. Our FeLI concept can be applied to other regions suspected of presenting temporal Fe limitations, a strategy that can help to identify areas not previously considered to act as potential CO_2 sinks. It is important, however, to reduce the FeLI uncertainty by considering additional experiments on the role of Fe-binding ligands, Fe solubility limits of local dust particles, and incubation experiments to determine if seasonal Fe limitation in the northern Gulf of California surface water is indeed present.

1.6 References

- Alvarez-Borrego, S., and J. R. Lara-Lara (1991), The physical environment and primary productivity of the Gulf of California, in *The gulf and peninsular province of the Californias*, vol. 47, pp. 555–567, American Association of Petroleum Geologists, Memoir.
- Bonnet, S., and C. Guieu (2004), Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, 31(3), 1–4, doi:10.1029/2003GL018423.
- Bonnet, S., and C. Guieu (2006), Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 111(9), 1–13, doi:10.1029/2005JC003213.
- Boyd, P. W., A. C. Crossley, G. R. DiTullio, F. B. Griffiths, D. A. Hutchins, B. Queguiner, P. N. Sedwick, and T. W. Trull (2001), Control of phytoplankton growth by iron supply and irradiance in the subantarctic Southern Ocean: Experimental results from the SAZ Project, *J. Geophys. Res.*, 106(C12), 31573–31583, doi:10.1029/2000JC000348.
- Bray, N. A. (1988), Water Mass Formation in the Gulf of California, *J. Geophys. Res.*, 93(C8), 9223–9240.
- Bruland, K. W., E. L. Rue, and G. J. Smith (2001), Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms, *Limnol. Oceanogr.*, 46(7), 1661–1674, doi:10.4319/lo.2001.46.7.1661.
- Buck, C. S., W. M. Landing, J. A. Resing, and G. T. Lebon (2006), Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise, *Geochemistry, Geophys. Geosystems*, 7(4), 1–21, doi:10.1029/2005GC000977.
- Buck, C. S., W. M. Landing, and J. Resing (2013), Pacific Ocean aerosols: Deposition and solubility of iron, aluminum, and other trace elements, *Mar. Chem.*, 157(August 2016), 117–130, doi:10.1016/j.marchem.2013.09.005.
- Carrquiry, J. D., J. A. Villaescusa, V. Camacho-Ibar, L. W. Daesslé, and P. G. Castro-Castro (2011), The effects of damming on the materials flux in the Colorado River delta, *Environ. Earth Sci.*, 62(7), 1407–1418, doi:10.1007/s12665-010-0626-z.
- Chase, Z., A. Paytan, K. S. Johnson, J. Street, and Y. Chen (2006), Input and cycling of iron in the Gulf of Aqaba, Red Sea, *Global Biogeochem. Cycles*, 20(3).
- Chavez, F. P., K. R. Buck, K. H. Coale, J. H. Martin, G. R. DiTullio, N. A. Welschmeyer, A. C. Jacobson, and R. T. Barber (1991), Growth rates, grazing, sinking, and iron limitation of equatorial Pacific phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1816–1833.
- Chen, Y., A. Paytan, Z. Chase, C. Measures, A. J. Beck, S. A. Sañudo-Wilhelmy, and A. F. Post (2008), Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, Red Sea, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(5).

- Chester, R., M. Nimmo, K. J. T. Murphy, and E. Nicolas (1990), Atmospheric trace metals transported to the western Mediterranean: data from a station on Cap Ferrat., *Water Pollut. Res. Reports*, 22, 597–612.
- Coudé-Gaussen, G., P. Rognon, G. Bergametti, L. Gomes, B. Strauss, J. M. Gros, and M. N. Le Coustomer (1987), Saharan dust on Fuerteventura Island (Canaries): Chemical and mineralogical characteristics, , air mass trajectories, and probable sources, *J. Geophys. Res.*, 92(D8), 9753–9771.
- Dahl, T. W., M. Ruhl, E. U. Hammarlund, D. E. Canfield, M. T. Rosing, and C. J. Bjerrum (2013), Tracing euxinia by molybdenum concentrations in sediments using handheld X-ray fluorescence spectroscopy (HHXRF), *Chem. Geol.*, 360–361, 241–251.
- Delgadillo-Hinojosa, F. (2000), Biogeoquímica del cadmio y manganeso en el Golfo de California, PhD Thesis. Universidad Autónoma de Baja California. 181 pp.
- 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. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 53(8), 1301–1319, doi:10.1016/j.dsr.2006.06.002.
- Desboeufs, K. V., A. Sofikitis, R. Losno, J. Colin, and P. Ausset (2005), Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter, *Chemosphere*, 58(2), 195–203, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.02.025.
- Douglas, M. W., R. A. Maddox, K. Howard, and S. Reyes (1993), The Mexican monsoon, *J. Clim.*, 6(8), 1665–1677, doi:10.1175/1520-0442(1993)006<1665:TMM>2.0.CO;2.
- Draxler, R. R. (1999), *HYSPLIT4 user's guide*. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-230, Silver Spring, MD.
- Draxler, R. R., and G. D. Hess (1997), *Description of the HYSPLIT_4 modeling system*. NOAA Tech. Memo, Silver Spring, MD.
- Draxler, R. R., and G. D. Hess (1998), An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition., *Aust. Meteorol. Mag.*, 47(June 1997), 295–308.
- Draxler, R. R., and G. D. Rolph (2015), HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website, *NOAA Air Resour. Lab. Silver Spring, MD*. Available from: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- Edwards, R., and P. Sedwick (2001), Iron in east Antarctic snow: Implications for atmospheric iron deposition and algal production in Antarctic waters, *Geophys. Res. Lett.*, 28(20), 3907–3910, doi:10.1029/2001GL012867.
- Emery, W. J., and K. Hamilton (1985), Atmospheric forcing of interannual variability in the northeast Pacific Ocean: connections with El Niño, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 90(C1), 857–868.

- Engelstaedter, S., and R. Washington (2007), Temporal controls on global dust emissions: The role of surface gustiness, *Geophys. Res. Lett.*, *34*(15), 1–5, doi:10.1029/2007GL029971.
- Escalante, F., J. E. Valdez-Holguín, S. Álvarez-Borrego, and J. R. Lara-Lara (2013), Variación temporal y espacial de temperatura superficial del mar, clorofila a y productividad primaria en el golfo de California, *Ciencias Mar.*, *39*(2), 203–215, doi:10.7773/cm.v39i2.2233.
- Falkowski, P. G. (1997), Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean, *Nature*, *387*(6630), 272–275.
- Fung, I. Y., S. K. Meyn, I. Tegen, S. C. Doney, J. G. John, and J. K. B. Bishop (2000), Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, *14*(1), 281–295, doi:10.1029/1999GB900059.
- Gaxiola-Castro, G., S. Alvarez-Borrego, S. Najera-Martinez, and A. R. Zirino (2002), Internal waves effect on the Gulf of California phytoplankton, *Ciencias Mar.*, *28*(SEPTEMBER), 297–309.
- 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, *J. Geophys. Res. Atmos.*, *117*(3), doi:10.1029/2011JD016646.
- Guieu, C., M. D. Lojze-Pilot, C. Ridame, and C. Thomas (2002), Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res. Atmos.*, *107*(15), ACH 5-1–ACH 5-11, doi:10.1029/2001JD000582.
- Gutiérrez-Ginés, M. J., J. Pastor, and A. J. Hernández (2013), Assessment of field portable X-ray fluorescence spectrometry for the in situ determination of heavy metals in soils and plants, *Environ. Sci. Process. Impacts*, *15*(8), 1545–52, doi:10.1039/c3em00078h.
- Hidalgo-González, R. M., and S. Alvarez-Borrego (2004), Total and new production in the Gulf of California estimated from ocean color data from the satellite sensor SeaWiFS, *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, *51*(6–9), 739–752, doi:10.1016/j.dsr2.2004.05.006.
- Hsu, S. C., F. J. Lin, and W. L. Jeng (2005), Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites, *Atmos. Environ.*, *39*(22), 3989–4001, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.03.033.
- 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, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *72*(2), 395–411, doi:10.1016/j.gca.2007.11.005.
- Hutchins, D. A., and K. W. Bruland (1998), Iron-limited diatom growth and Si : N uptake ratios in a coastal upwelling regime, *Nature*, *393*(6685), 561–564, doi:10.1038/31203.
- Jickells, T. D. et al. (2005), Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry,

- and climate, *Science*, 308(5718), 67–71, doi:10.1126/science.1105959.
- Johnson, K. S., R. Michael Gordon, and K. H. Coale (1997), What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?, *Mar. Chem.*, 57(3–4), 137–161.
- Kahru, M., S. G. Marinone, S. E. Lluch-Cota, A. Parés-Sierra, and B. G. Mitchell (2004), Ocean-color variability in the Gulf of California: Scales from days to ENSO, *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 51(1–3), 139–146, doi:10.1016/j.dsr2.2003.04.001.
- King, A. L., S. A. Sañudo-Wilhelmy, P. W. Boyd, B. S. Twining, S. W. Wilhelm, C. Breene, M. J. Ellwood, and D. A. Hutchins (2012), A comparison of biogenic iron quotas during a diatom spring bloom using multiple approaches, *Biogeosciences*, 9(2), 667–687, doi:10.5194/bg-9-667-2012.
- Landing, W. M., and B. L. Lewis (1991), Collection, Processing, and Analysis of Marine Particulate and Colloidal Material for Transition Metals, in *Marine Particles: Analysis and Characterization*, edited by D. C. Spencer and D. W. Hurd, pp. 263–272, American Geophysical Union.
- Lavin, M. F., and S. Organista (1988), Surface heat flux in the northern Gulf of California, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 93(C11), 14033–14038, doi:10.1029/JC093iC11p14033.
- Lavín, M. F., and S. G. Marinone (2003), An overview of the physical oceanography of the Gulf of California, in *Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics*, edited by O. U. Velasco-Fuentes, J. Sheinbaum, and J. L. Ochoa de la Torre, pp. 173–204, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Lelieveld, J. et al. (2002), Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, 298(5594), 794–799.
- Li, X., H. Maring, D. Savoie, K. Voss, and J. M. Prospero (1996), Dominance of mineral dust in aerosol light scattering in the North Atlantic trade winds, *Nature*, 380, 416–419.
- Lluch-Cota, S. E. (2000), Coastal upwelling in the eastern Gulf of California, *Oceanol. Acta*, 23(6), 731–740, doi:10.1016/S0399-1784(00)00121-3.
- Lluch-Cota, S. E. et al. (2007), The Gulf of California: Review of ecosystem status and sustainability challenges, *Prog. Oceanogr.*, 73(1), 1–26, doi:10.1016/j.pocean.2007.01.013.
- Lluch-Cota, S. E., A. Parés-Sierra, V. O. Magaña-Rueda, F. Arreguín-Sánchez, G. Bazzino, H. Herrera-Cervantes, and D. Lluch-Belda (2010), Changing climate in the Gulf of California, *Prog. Oceanogr.*, 87(1–4), 114–126, doi:10.1016/j.pocean.2010.09.007.
- Loje-Pilot, M. D., and J. M. Martin (1996), Saharan dust input to the Western Mediterranean: an eleven years record in Corsica, in *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, edited by S. Guerzoni and R. Chester, pp. 191–199, Kluwer Academic Publishers.
- 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 Biogeochem. Cycles*, 19(4), 1–15, doi:10.1029/2004GB002402.
- Mahowald, N. M., D. R. Muhs, S. Levis, P. J. Rasch, M. Yoshioka, C. S. Zender, and C. Luo (2006), Change in atmospheric mineral aerosols in response to climate: Last glacial period, preindustrial, modern, and doubled carbon dioxide climates, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111(10), doi:10.1029/2005JD006653.
- Mahowald, N. M. et al. (2009), Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations., *Ann. Rev. Mar. Sci.*, 1, 245–278, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163727.
- Marinov, I., S. C. Doney, and I. D. Lima (2010), Response of ocean phytoplankton community structure to climate change over the 21st century: Partitioning the effects of nutrients, temperature and light, *Biogeosciences*, 7(12), 3941–3959, doi:10.5194/bg-7-3941-2010.
- Martin, J. H. (1990), Glacial-interglacial CO₂ change: the iron hypothesis, *Paleoceanography*, 5(1), 1–13.
- Martin, J. H., R. M. Gordon, S. Fitzwater, and W. W. Broenkow (1989), Vertex: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska, *Deep. Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.*, 36(5), 649–680.
- Martin, J. H., R. M. Gordon, and S. E. Fitzwater (1991), The case for iron, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1793–1802.
- Martin, J. H. et al. (1994), Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 371, 123–129.
- Martin, J. M., and H. Windom (1991), Present and future role of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements, in *Marginal Seas Processes in Global Change*, edited by J. M. Mantoura, R. Martin, and R. Wollast, pp. 45–67, John Wiley and Sons Ltd, New York.
- Mejía-Piña, K. G., M. A. Huerta-Díaz, and O. González-Yajimovich (2016), Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF) equipment for optimum determination of elemental concentrations in sediment samples, *Talanta*, 161, 359–367, doi:10.1016/j.talanta.2016.08.066.
- 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, *Mar. Chem.*, 120(1–4), 34–43, doi:10.1016/j.marchem.2008.08.006.
- Morales-Acuña, E. J. (2015), Influencia de la variabilidad espacio-temporal del viento en el transporte de polvo hacia el Golfo de California, Master Thesis. Instituto Politécnico Nacional. 106 pp.
- Morel, F. M. M., J. G. Rueter, and N. M. Price (1991), Iron nutrition of phytoplankton and its

- possible importance in the ecology of ocean regions with high nutrient and low biomass, *Oceanography*, 4(2), 56–61, doi:10.5670/oceanog.1991.03.
- Muñoz-Barbosa, A., and M. A. Huerta-Diaz (2013), Trace metal enrichments in nearshore sediments and accumulation in mussels (*Modiolus capax*) along the eastern coast of Baja California, Mexico: Environmental status in 1995, *Mar. Pollut. Bull.*, 77(1–2), 71–81, doi:10.1016/j.marpolbul.2013.10.030.
- Nameroff, T. J., L. S. Balistrieri, and J. W. Murray (2002), Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(7), 1139–1158, doi:10.1016/S0016-7037(01)00843-2.
- Paden, C. A., M. R. Abbott, and C. D. Winant (1991), Tidal and Atmospheric Forcing of the Upper Ocean in the Gulf of California Sea Surface Temperature Variability, *J. Geophys. Res.*, 96(C10), 18337–18359.
- Paris, R., K. V. Desboeufs, P. Formenti, S. Nava, and C. Chou (2010), Chemical characterisation of iron in dust and biomass burning aerosols during AMMA-SOP0/DABEX: Implication for iron solubility, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(9), 4273–4282.
- Pichevin, L. E., R. S. Ganeshram, W. Geibert, R. Thunell, and R. Hinton (2014), Silica burial enhanced by iron limitation in oceanic upwelling margins, *Nat. Geosci.*, 7(June), 8–13, doi:10.1038/ngeo2181.
- Price, N. M., L. F. Andersen, and F. M. M. Morel (1991), Iron and nitrogen nutrition of equatorial Pacific plankton, *Deep. Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.*, 38(11), 1361–1378.
- Prospero, J. M. (1996), Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: An overview, in *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, vol. 11, edited by R. Guerzoni and S. Chester, pp. 133–151, Kluwer Academic Publishers.
- Prospero, J. M. (2002), The Chemical and Physical Properties of Marine Aerosols: An Introduction, in *Chemistry of Marine Water and Sediments*, edited by A. Gianguzza, E. Pellizzetti, and S. Ammarano, pp. 3–82, Springer-Verlag.
- Prospero, J. M., and P. J. Lamb (2003), African droughts and dust transport to the Caribbean: climate change implications, *Science*, 302(5647), 1024–1027.
- Rolph, G. D. (2016), Real-time Environmental Applications and Display System (READY) Website, *NOAA Air Resour. Lab. Silver Spring, MD*. Available from: <http://ready.arl.noaa.gov>
- Sancetta, C. (1995), Diatoms in the Gulf of California : Seasonal flux patterns and the sediment record for the last 15,000 years, *Paleoceanography*, 10(1), 67–84.
- Sarthou, G. et al. (2003), Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean, *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 50(10–11), 1339–1352, doi:10.1016/S0967-0637(03)00126-2.

- Savoie, D. L., R. Arimoto, W. C. Keene, J. M. Prospero, R. A. Duce, and J. N. Galloway (2002), Marine biogenic and anthropogenic contributions to non-sea-salt sulfate in the marine boundary layer over the North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res. Atmos.*, *107*(18), AAC 3-1–AAC 3-21, doi:10.1029/2001JD000970.
- Sedwick, P. N., E. R. Sholkovitz, and T. M. Church (2007), Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea, *Geochemistry, Geophys. Geosystems*, *8*(10), doi:10.1029/2007GC001586.
- 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 Mar.*, *35*(1), 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 Res. Part I Oceanogr. Res.*, *57*(1), 53–64, doi:10.1016/j.dsr.2009.10.007.
- Sholkovitz, E. R., P. N. Sedwick, and T. M. Church (2009), Influence of anthropogenic combustion emissions on the deposition of soluble aerosol iron to the ocean: Empirical estimates for island sites in the North Atlantic, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *73*(14), 3981–4003, doi:10.1016/j.gca.2009.04.029.
- Spokes, L. J., and T. D. Jickells (1996), Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater, *Aquat. Geochemistry*, *1*(4), 355–374, doi:10.1007/BF00702739.
- Stein, A. F., R. R. Draxler, G. D. Rolph, B. J. B. Stunder, M. D. Cohen, and F. Ngan (2015), NOAA's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, *96*(12), 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1.
- Strub, P. T., and C. James (2002), Altimeter-derived surface circulation in the large-scale Pacific gyres. Part 2: 1997–1998 El Niño anomalies, *Prog. Oceanogr.*, *53*, 185–214.
- Strzepek, R. F., and P. J. Harrison (2004), Photosynthetic architecture differs in coastal and oceanic diatoms, *Nature*.
- Sunda, W. G. (1997), Control of dissolved iron concentrations in the world ocean, A comment, *Mar. Chem.*, *57*(3–4), 169–172.
- Sunda, W. G., and S. A. Huntsman (1995), Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton, *Mar. Chem.*, *50*(1–4), 189–206.
- Sunda, W. G., and S. A. Huntsman (1997), Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth, *Nature*, *390*(6658), 389–392.
- Taylor, S. R., and S. R. McLennan (1985), *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Sci., Malden, Mass.

- Testolin, M. J., A. Skvortsov, and A. Hill (2011), Comparison of the Relative Performance of Active and Passive Aerosol Collection Methods for Biological Detection, in *19th International Congress on Modelling and Simulation*, pp. 12–16.
- Thunell, R. C. (1998), Seasonal and annual variability in particle fluxes in the Gulf of California: A response to climate forcing, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 45(12), 2059–2083, doi:10.1016/S0967-0637(98)00053-3.
- Torres-Padrón, M. E., M. D. Gelado-Caballero, C. Collado-Sánchez, V. F. Siruela-Matos, P. J. Cardona-Castellano, and J. J. Hernández-Brito (2002), Variability of dust inputs to the CANIGO zone, *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 49(17), 3455–3464, doi:10.1016/S0967-0645(02)00091-7.
- Trapp, J. M., F. J. Millero, and J. M. Prospero (2010), Temporal variability of the elemental composition of African dust measured in trade wind aerosols at Barbados and Miami, *Mar. Chem.*, 120(1–4), 71–82, doi:10.1016/j.marchem.2008.10.004.
- Uematsu, M., R. A. Duce, J. M. Prospero, L. Chen, J. T. Merrill, and R. L. McDonald (1983), Transport of mineral aerosol from Asia Over the North Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 88(C9), 5343–5352.
- Vandivere, W. B., and P. Vorster (1984), Hydrology analysis of the Colorado River floods of 1983, *GeoJournal*, 9(4), 343–350.
- Wells, M. L., N. M. Price, and K. W. Bruland (1995), Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: A workshop report, *Mar. Chem.*, 48(2), 157–182.
- White, A. E., F. G. Prahl, R. M. Letelier, and B. N. Popp (2007), Summer surface waters in the Gulf of California: Prime habitat for biological N₂ fixation, *Global Biogeochem. Cycles*, 21(2), 1–11, doi:10.1029/2006GB002779.
- Zeitzschel, B. (1969), Primary productivity in the Gulf of California, *Mar. Biol.*, 3(3), 201–207.
- Zhuang, G., R. A. Duce, and D. R. Kester (1990), The dissolution of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean, *J. Geophys. Res.*, 95(C9), 16207–16216.

2.0 VARIABILIDAD ANUAL DE LOS FLUJOS DE Fe ATMOSFÉRICO Y DE LA LIMITACIÓN POTENCIAL POR Fe EN LA REGIÓN SUR DEL GOLFO DE CALIFORNIA.

Resumen

Con el objetivo de estudiar los flujos atmosféricos de Fe en la región sur del Golfo de California (GC) y de combinarlos con flujos de surgencia del mismo metal para aplicarlos con el índice de limitación potencial por Fe (ILFe) desarrollado previamente, se recolectaron polvos minerales atmosféricos en las localidades de La Paz (Baja California Sur) y Guaymas (Sonora). El periodo de muestreo en Guaymas se extendió de julio 2011 a septiembre 2012, mientras que en La Paz se muestreó de mayo 2012 a septiembre 2013, recolectándose 23 y 13 muestras de polvo atmosférico, respectivamente. No se encontraron asociaciones claras entre los flujos de polvo y la circulación atmosférica predominante en la región. Los periodos no-monzónicos en la localidad de La Paz presentaron, en promedio, mayores flujos de polvo que los monzónicos. Sin embargo, estos altos flujos no se asociaron a un patrón de vientos determinado, ya que se presentaron tanto con vientos provenientes del noroeste como con vientos provenientes del norte. En contraste, el flujo de polvo atmosférico en Guaymas presentó valores elevados, tanto en periodos no-monzónicos como monzónicos, sin que se hayan observado tendencias temporales claras en su variabilidad temporal.

Tanto en la región Guaymas (RGU) como en la región La Paz (RLP), la variabilidad temporal del índice de limitación por Fe (ILFe) sugiere que la presencia simultánea de elevados flujos atmosféricos de Fe soluble y aportes importantes de Fe por surgencia pueden impedir que las condiciones de limitación por Fe en el sur del Golfo de California se establezcan. También se puede observar que bajo condiciones de ausencia de surgencias y baja producción primaria (PP), los flujos atmosféricos de Fe soluble registrados en este estudio podrían impedir el establecimiento de condiciones de limitación por Fe en el sur del GC. Sin embargo, bajo las mismas condiciones de ausencia de surgencia y baja PP, valores relativamente bajos de flujo atmosférico de Fe soluble, como los registrados en este estudio, no serían suficientes para impedir la manifestación de limitación por Fe en el sur del GC. En general, los resultados obtenidos en este trabajo parecen indicar que, bajo ciertas circunstancias y en ciertas épocas, la presencia de alguno de los dos aportes antes mencionados con valores relativamente altos, es suficiente para impedir el establecimiento de la condición de limitación por Fe. Sin embargo, la ausencia de alguno de ellos en combinación con valores medios o bajos del otro, o valores bajos en ambos aportes, podrían generar limitación por Fe, al menos en el sur del GC.

Palabras clave: Flujo atmosférico de Fe, Golfo de California, limitación por Fe.

2.1 Introducción

Fue a partir de los trabajos de *Martin y Fitzwater* [1988] y *Martin* [1990], cuando la importancia del Fe como un elemento clave en la biogeoquímica que regula la productividad orgánica primaria en grandes áreas del océano se incrementó. La más importante demostración de que el Fe limita el crecimiento del fitoplancton en el océano la han dado los experimentos a meso-escala de fertilización con Fe que fueron llevados a cabo en las tres más grandes áreas HNLC (nutrientes altos, clorofila baja): el Océano del Sur [*Boyd et al.*, 2000; *Coale et al.*, 2004], el Pacífico Ecuatorial Oriental [*Martin et al.*, 1994; *Coale et al.*, 1996] y el Pacífico Subártico [*Tsuda et al.*, 2003; *Boyd et al.*, 2004]. A pesar de considerables diferencias en la magnitud de la respuesta ocasionada por la adición de Fe, prácticamente todos los experimentos presentaron incrementos importantes en clorofila (con poblaciones generalmente dominadas por diatomeas) y una fuerte disminución del CO₂ superficial [*de Baar et al.*, 2005]. En algunos de estos estudios pioneros sobre el tema también se descubrió que el polvo de origen continental es una fuente importante de Fe para el océano y que las regiones HNLC se caracterizan por recibir flujos de polvo relativamente pequeños. Adicionalmente, se ha descubierto en registros de núcleos de hielo que el CO₂ atmosférico y las concentraciones de polvo de los últimos 180,000 años presentan correlaciones negativas: cuando las concentraciones de polvo eran altas, el CO₂ atmosférico era bajo y viceversa [*Martin y Fitzwater*, 1988; *Martin*, 1990]. Este descubrimiento es consistente con el hecho de que durante los periodos glaciales el transporte eólico de polvo era más alto debido a la aridez, por lo que más Fe se encontraba disponible para incrementar la productividad primaria, lo que ocasionaba que la bomba biológica llevara más CO₂ al océano profundo. Lo anterior indica que la atmósfera es una importante ruta a través de la cual compuestos, tanto naturales como antropogénicos, son transportados desde fuentes continentales

a los océanos [*Duce y Tindale, 1991; Duce et al., 1991*]. Estos procesos son muy importantes, especialmente en zonas oceánicas oligotróficas y/o mares semicerrados, en especial en éstos últimos, dada la proximidad de sus aguas a las fuentes continentales.

La cantidad y calidad de los aportes atmosféricos a los océanos depende de muchos factores, pero uno de los más importantes es el tipo de suelo a partir del cual las partículas están siendo generadas. Cuando existen, las zonas industrializadas pueden actuar como una fuente continua de constituyentes atmosféricos derivados de las actividades industriales. Asimismo, los desiertos pueden actuar como fuentes de material de la corteza terrestre que se presentan en forma de pulsos discontinuos de polvo cuya composición puede ser considerada como representativa del desierto [*Martin et al., 1989; Chester et al., 1990, 1993*].

En las zonas costeras, además de los importantes flujos de polvo debido a la cercanía de los continentes, existen fuentes adicionales de Fe, tales como ríos, flujos sedimentarios, y surgencias, entre otros. Sin embargo, recientemente se ha encontrado que aun en estas zonas en donde debería haber abundancia de Fe, la limitación por este elemento puede estar presente. Estudios realizados en zonas de surgencia costera de California [*Hutchins y Bruly, 1998; Bruland et al., 2001*], Perú [*Hutchins et al., 2002; Bruland et al., 2005*] y Chile [*Torres y Ampuero, 2009*] han demostrado que, aunque presente de manera esporádica y no generalizada espacialmente, la limitación por Fe puede existir.

El Golfo de California (GC), uno de los mares marginales más productivos del mundo [*Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991; Gaxiola-Castro et al., 1995*], ha sido poco estudiado desde la perspectiva de la biogeoquímica de metales traza, en particular la del Fe. Específicamente, estudios publicados sobre aportes atmosféricos de metales traza a través de partículas son sumamente escasos, ya que únicamente existe un trabajo acerca del Mn y otro acerca del Fe

[*Delgadillo-Hinojosa et al., 2006; Segovia-Zavala et al., 2009*, respectivamente]. Los resultados de estos dos trabajos, que se limitan a un solo sitio de recolecta de polvo, mostraron que los flujos de Fe y Mn medidos son de la misma magnitud que los reportados para el Mar Mediterráneo y el Mar Rojo, los cuales representan los valores más elevados del planeta. En estos mismos trabajos se encontró que los flujos eólicos de Fe y Mn son muy variables, con aportes máximos durante el verano-otoño. Asimismo se encontró que las concentraciones disueltas de Fe y Mn en la capa superficial del GC presentan dos gradientes: uno horizontal, en el que ambos metales muestran concentraciones elevadas en la parte norte del GC y bajas en la región sur; y el otro vertical, con valores altos en la superficie que disminuyen en aguas subsuperficiales para luego incrementarse en aguas más profundas. Ambos gradientes indican que la fuente de Fe y Mn proviene del norte del GC y que estos dos elementos ingresan al golfo por la vía eólica.

A pesar de que los flujos atmosféricos de Fe parecen ser significativos, se ha reportado para la región centro-sur del Golfo de California que periodos de surgencia intensa se asocian con limitación transitoria por Fe [*Pichevin et al., 2014*]. Estos resultados indican que el Golfo de California, a pesar de ser tan productivo, puede experimentar limitación por Fe de manera esporádica y en lugares específicos. De esta manera y con el objetivo de evaluar la zona sur del Golfo de California en términos de la disponibilidad de Fe, se determinará si existen condiciones de limitación por Fe en esta zona. De ser así, se tratará de establecer la variabilidad temporal de esta limitación, así como los mecanismos involucrados en este proceso, comparando los aportes de Fe atmosféricos y por surgencia con los requerimientos ocasionados por la productividad primaria fitoplanctónica.

2.2 Área de estudio

El GC es un mar alargado de aproximadamente 1,130 km de longitud y un ancho de entre 80 y 200 km, lo cual lo hace el mar interior más grande del Océano Pacífico (Figura 2.1). La configuración batimétrica de este mar está dominada principalmente por la presencia de umbrales en la zona centro, los cuales funcionan como fronteras entre cuencas profundas y someras en el sur y norte, respectivamente [Lavín y Marinone, 2003]. Esto último, en combinación con un amplio intervalo de variación en la altura de marea, provoca una mezcla vertical intensa en el centro-norte de este mar marginal. Además, la circulación monzónica, con vientos fuertes del noroeste en invierno y débiles del sureste en verano, provocan surgencias intensas y débiles (casi inexistentes) en las costas este y oeste, respectivamente [Lluch-Cota, 2000]. Tanto la mezcla vertical provocada por mareas como las surgencias producen un transporte de nutrientes muy efectivo a la zona eufótica, estimulando florecimientos fitoplanctónicos que convierten al GC en uno de los mares más productivos del mundo [Zeitzschel, 1969; Gaxiola-Castro y Álvarez-Borrego, 1986; Álvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991]. Además de los procesos oceánicos que proveen al golfo de macronutrientes, el hecho de que este mar esté rodeado de desiertos en combinación con forzamientos atmosféricos estacionales, sugiere que aportes atmosféricos de micronutrientes esenciales como el Fe podrían ser también importantes. Este último factor es muy significativo, ya que estudios recientes han encontrado que la limitación por Fe ya no se encuentra restringida únicamente al mar abierto, sino que también se puede presentar en zonas costeras, especialmente aquellas con elevada productividad y presencia de surgencias [Hutchins y Bruland, 1998; Bruland et al., 2001, 2005; Chin et al., 2002; Hutchins et al., 2002; Torres y Ampuero, 2009]



Figura 2.1. Localización de las estaciones de recolecta de partículas minerales atmosféricas en Guaymas y La Paz y delimitación de las regiones de Guaymas (RGU) y La Paz (RLP) en donde se modeló el índice de limitación por Fe (ILFe).

.2.3 Materiales y métodos

2.3.1 Procedimientos de limpieza de material

Todos los materiales utilizados en la manipulación y digestión de las muestras de polvo mineral atmosférico (polvo, de aquí en adelante), incluyendo los embudos de filtración Nalgene® de polietileno de alta densidad, pinzas de plástico y cajas de petri, fueron sumergidos por tres días en una solución de jabón Micro-90® (3% v/v). Posteriormente fueron enjuagados 3 veces con agua destilada y agua desionizada ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Finalmente, todo el material fue sumergido por tres días en una solución HCl al 10% (36.5-30%; JT Baker ®), al término de lo cual se enjuagó y se sumergió por un día en agua desionizada. Los filtros de policarbonato fueron lavados individualmente sumergiéndolos en una solución de HCl al 25% (25-38%; J.T. Baker Ultratrace) por tres días, al término de los cuales fueron enjuagados con agua desionizada y dejados sumergidos en la misma agua por un día. Finalmente, el material de plástico y los filtros de membrana de policarbonato fueron secados a temperatura ambiente en una campana de flujo laminar Clase-100.

2.3.2 Diseño del muestreo

Muestras de polvo atmosférico fueron colectadas en la parte central y sur del GC en Guaymas, Sonora y La Paz, Baja California Sur, respectivamente (Figura 2.1). El periodo de muestreo en Guaymas se extendió de julio de 2011 a septiembre de 2012, mientras que en La Paz se muestreó de mayo de 2012 a septiembre de 2013. Se colectaron un total de 23 y 13 muestras de polvo atmosférico en Guaymas y La Paz, respectivamente. En un principio se planeó tomar muestras mensuales en ambos lugares, sin embargo, debido a las condiciones del clima en algunos casos se tomaron muestras con una frecuencia mayor (15 días) y en otros casos las muestras se perdieron debido a las condiciones climatológicas, quedando incompleta la serie de tiempo. Para

que las muestras de polvo colectadas fueran tan representativas como fuera posible de los polvos que se depositan en las aguas superficiales del GC en esa zona, los recolectores de polvo fueron colocados tan cerca de la costa como fue posible. Los sitios de muestreo en Guaymas y La Paz fueron seleccionados evitando aquellos lugares en donde las muestras pudieran ser afectadas por actividades antropogénicas.

Las muestras de polvo atmosférico se recolectaron por duplicado, utilizando filtros pre-pesados de membrana de policarbonato de 0.4 μm de tamaño de poro marca Nucleopore® [Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2006; Segovia-Zavala *et al.*, 2009]. Los filtros fueron colocados en embudos de filtración marca Nalgene® ubicados en el interior de alguna habitación, para ser transportados posteriormente con la tapa del embudo puesta al lugar de muestreo. Una vez en el lugar de muestreo, la tapa del embudo de filtración era removida y el embudo era sujetado a un dispositivo que lo mantenía seguro en la punta de un poste a una altura de 5 m. Al final de cada periodo de muestreo, los filtros eran removidos de los embudos de filtración en el interior de alguna habitación y mantenidos individualmente en cajas Petri de plástico, previamente lavadas con ácido.

2.3.3 Análisis de Fe en polvo mineral atmosférico

Una vez en el laboratorio, los filtros eran pesados y digeridos de acuerdo al método descrito por Landing y Lewis [1991] y Delgadillo-Hinojosa [2000]. Este procedimiento consta de una secuencia de tres extracciones a reflujo utilizando un digestor de Teflon® y ácidos ULTREX®: la primera con 3.0 mL de HNO_3 concentrado ULTREX® II Reactivo Ultrapuro (J.T. Baker®) a 250 °C por 30 minutos; la segunda extracción se realizó con 1.0 mL de HClO_4 concentrado Ultrex II Reactivo Ultrapuro (J.T. Baker) a 250 °C por 30 minutos; la tercera y última extracción se realizó con 2.0 mL de HF Reactivo Ultrapuro (J.T. Baker®) a 200 °C por 30 minutos.

Finalmente, la solución resultante era evaporada a sequedad y re-disuelta con 8.0 mL de HNO₃ ULTREX® concentrado y el HF era neutralizado con 0.5 mL de H₃BO₃ 99.999% puro (Sigma-Aldrich). La cantidad de material digerido dependió de la cantidad de polvo recolectado para cada muestra en particular (0.2–20.9 mg). La concentración de Fe fue determinada utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica de flama marca Varian modelo 220FS. La exactitud y precisión del método fue determinada usando el material de referencia certificado (CRM) MESS-3 (National Research Council of Canada), con un valor certificado de Fe de 4.34 ± 0.11%. La concentración promedio de Fe medida en el CRM fue de 4.42 ± 0.047 (n=14) lo que representa una recuperación de 102 ± 11%. El límite de detección para el Fe fue de 1.8 μmol g⁻¹.

2.3.4 Análisis meteorológico

Para identificar las fuentes potenciales de polvo, se calcularon retro-trayectorias de masas de aire (trayectorias de aquí en adelante) de 72 horas de duración mediante el uso del modelo Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT), vía el sitio de internet de la NOAA Air Resources Laboratory Real-Time Environmental Applications and Display System (READY) [Draxler y Hess, 1997, 1998; Draxler, 1999; Draxler y Rolph, 2015; Rolph, 2016]. Las trayectorias fueron calculadas utilizando la opción de frecuencias de trayectorias, la cual calcula las trayectorias para un determinado número de días (32 máximo), identifica las trayectorias que pasaron sobre un área geográfica particular (“grid cell”), suma la cantidad de trayectorias que pasaron sobre esa área y las divide entre el número total de trayectorias. De esta manera se obtiene la frecuencia con la que las trayectorias pasaron sobre las diferentes áreas geográficas, identificando las rutas de los vientos que más se repitieron para el periodo de tiempo analizado. Debido a que el máximo número de días para los cuales se pueden calcular las frecuencias de las trayectorias es 32, únicamente se realizaron análisis mensuales, en lugar de

estacionales como se hubiera preferido. Las trayectorias se calcularon tomando como puntos de arribo las estaciones de La Paz y Guaymas.

2.3.5 Índice mensual de limitación por Fe (ILFe)

El parámetro adimensional “índice mensual de limitación por Fe” (ILFe) se calculó como sigue:

$$ILFe = \frac{Fe_{PP}}{Sol.Fe_{Atm} + Fe_{Surg}} \quad (1)$$

En donde Fe_{PP} son los requerimientos de Fe por la producción primaria (PP) para un mes del año dado en la región sur del GC, $Sol.Fe_{Atm}$ representa el promedio mensual del flujo de Fe soluble atmosférico para un factor de disolución dado (2 ó 10%) y Fe_{Surg} indica el flujo de Fe aportado por procesos de surgencia cada mes.

En la ecuación (1), si $ILFe > 1$, entonces los requerimientos de Fe por la PP (Fe_{PP}) son mayores que la suma de los aportes atmosféricos ($Sol.Fe_{Atm}$) y por surgencia (Fe_{Surg}), lo que indica que la limitación por Fe es posible. Si $ILFe < 1$, la suma de los aportes de Fe atmosférico y por surgencia son mayores que los requerimientos de la PP y, por lo tanto, no hay evidencia de limitación por Fe en el sistema. Finalmente, si $ILFe \approx 1$, entonces los requerimientos de Fe por la PP y la suma de los aportes atmosféricos y por surgencia se encuentran en equilibrio. Sin embargo, en lugar de usar $ILFe = 1$ como el umbral de limitación/no limitación para este índice, se utilizó el promedio redondeado ($ILFe = 3$) de los errores propagados obtenidos en el cálculo de ILFe. De esta manera, al usar esta aproximación se puede suponer que los errores asociados con los cálculos de ILFe han sido compensados y que todos los valores por encima del umbral sugerirán que la limitación por Fe está presente. Tomando en consideración que el cálculo del ILFe requiere conocimiento

previo de la PP en el área de estudio, de las razones $(\text{Fe:C})_{\text{célula}}$ y de los factores de disolución de Fe atmosférico, a continuación se presenta una breve discusión acerca de estos parámetros.

2.3.5.1 Requerimientos fitoplanctónicos de Fe en el sur del Golfo de California

Además de los macronutrientes como nitrógeno y fósforo, el Fe disuelto debe estar presente en cantidades suficientes para que la producción primaria se lleve a cabo. Si la concentración de Fe disuelto disponible es suficientemente baja, entonces la producción primaria podría darse por debajo de los niveles óptimos [Martin *et al.*, 1989, 1991]. Entre los factores que afectan los requerimientos de Fe por el fitoplancton se encuentran la especie [Price *et al.*, 1991; Strzeppek y Harrison, 2004], la luz [Sunda y Huntsman, 1997; Boyd *et al.*, 2001] y las fuentes de nitrógeno [Chavez *et al.*, 1991; Price *et al.*, 1991].

De acuerdo a Morel *et al.* [1991], una célula de fitoplancton típica que se divide una vez por día requiere de $10 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$; sin embargo, si la célula está creciendo en base a nitrato sus requerimientos aumentarán a $15 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$, mientras que el proceso de la fijación de nitrógeno por cianobacterias, que se encuentra entre los que más Fe requieren, utilizará $200 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$. Usando los datos de Johnson *et al.* [1997], Sunda [1997] calculó razones $(\text{Fe:C})_{\text{célula}}$ para el Mar de Ross, el Océano Pacífico frente a las costas de California y en el Atlántico Norte y obtuvo como resultado 2, 11 y $13 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$, respectivamente. De la misma manera, Fung *et al.* [2000] se basaron en datos de Johnson *et al.* [1997], en información sobre especies fitoplanctónicas [Sunda y Huntsman, 1995] y en mapas de producción primaria [Falkowski, 1997] para derivar razones $(\text{Fe:C})_{\text{célula}}$ para 15 regiones biogeográficas de mar abierto y costas del Océano Pacífico. Estos autores asignaron razones $(\text{Fe:C})_{\text{célula}}$ de 2.6 y $4.5 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$ a áreas de productividad primaria baja ($0.0\text{-}0.27 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y relativamente alta ($0.27\text{-}1.09 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), respectivamente, con un valor de $25 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$ para zonas

costeras. *King et al.* [2012] usaron tres diferentes técnicas para calcular razones Fe:C en partículas durante un florecimiento fitoplanctónico: trazadores isotópicos ^{55}Fe y ^{14}C , sincrotrón-fluorescencia de rayos X (SXRF) en una sola célula, y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. *King et al.* [2012] encontraron que las razones de Fe:C presentaron un intervalo de variación de hasta 34 veces ($4\text{-}136 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$), dependiendo del método utilizado para medirlas. Estos resultados sugieren que las discrepancias entre estas tres técnicas podrían ser debidas a la contribución biogénica y litogénica de Fe al total de la existencia particulada o, en su defecto, a la estructura de la comunidad fitoplanctónica.

De acuerdo a *Gaxiola-Castro et al.* [2002], las diatomeas son el grupo fitoplanctónico más abundante del GC, con una contribución del 60 al 90% del total de células contadas. Más aún, se ha encontrado que estos organismos dominan la comunidad fitoplanctónica durante invierno y verano en este mar semi-cerrado [*Sancetta*, 1995]. Sin embargo, de acuerdo a *Thunell* [1998], las diatomeas dominan en aguas recién surgidas ricas en nutrientes, mientras que los cocolitofóridos dominan cuando los nutrientes se agotan debido a la estratificación de la columna de agua. El mismo autor sugiere que las diatomeas y los cocolitofóridos son los principales contribuyentes de carbono orgánico al flujo de partículas en el GC. Los resultados obtenidos por estos dos diferentes autores sugieren que las diatomeas y los cocolitofóridos son los principales productores primarios en el GC.

Sunda y Huntsman, [1995] realizaron varios experimentos para determinar las razones Fe:C de diferentes especies fitoplanctónicas, y encontraron que *Emiliana huxleyi*, una de las principales especies de cocolitofóridos en el GC, presenta razones que van de 3.1 a $45.3 \mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$ (si se toma en cuenta únicamente el Fe celular). Por otro lado, *Thalassiosira pseudonana* (una diatomea céntrica) y *Thalassiosira oceanica* (una diatomea céntrica nerítica) presentaron

intervalos de variación de 12.9 a 69.5 y de 3.0 a 46.7 $\mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$, respectivamente (si se toma en cuenta solo el Fe celular).

La morfología particular del GC que lo clasifica como un mar semi-cerrado, sugiere que lo más apropiado para el cálculo del ILFe sería el uso de razones $(\text{Fe:C})_{\text{célula}}$ para zonas costeras. Sin embargo, aun cuando en sentido estricto no hay regiones de mar abierto dentro del GC, es evidente también que no se le puede considerar como una zona costera. Para tratar de resolver esta discrepancia, se consideraron ambos escenarios (zona costera y océano abierto) para los cálculos del ILFe. De esta manera, se usaron las razones 2, 35 y 70 $\mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$, que incluyen el intervalo comprendido por las razones reportadas por *Sunda y Huntsman*, [1995] para las principales especies fitoplanctónicas (costeras y neríticas) encontradas en el GC [*Sancetta*, 1995; *Thunell*, 1998; *Gaxiola-Castro et al.*, 2002], así como también las razones para florecimientos fitoplanctónicos medidos por *King et al.* [2012].

2.3.5.2 Producción primaria en el Golfo de California

Uno de los primeros reportes de producción primaria (PP) en el GC lo hizo *Zeitzschel* [1969], quien presentó resultados de experimentos realizados de 1960 a 1968 a lo largo del golfo. El intervalo de variación que encontró para la PP superficial fue de 0.02 – 67 $\text{mg C m}^{-3} \text{d}^{-1}$, con valores integrados (de la superficie a la profundidad de 1% de irradiancia) entre 0.002 y 0.815 $\text{g C m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Más recientemente, utilizando datos derivados de satélite, *Escalante et al.* [2013] reportó un valor de PP media anual (reciclada más nueva) de $1.52 \pm 0.35 \text{ g C m}^{-2} \text{d}^{-1}$ para todo el GC, con valores medios de 1.66 ± 0.26 , 2.26 ± 0.59 , 1.08 ± 0.27 y $1.10 \pm 0.32 \text{ g C m}^{-2} \text{d}^{-1}$ para invierno, primavera, verano y otoño, respectivamente. De la misma manera, *Kahru et al.* [2004], a partir de datos derivados de satélite de seis años (1997-2003), reportaron la variabilidad interanual de la PP neta aplicando series de tiempo a 12 sub áreas del GC. El promedio

encontrado para todo el golfo utilizando los datos de los seis años fue de $1.38 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Finalmente, *Hidalgo-González y Alvarez-Borrego* [2004] reportaron valores de producción integrada nueva y total para cada año del periodo 1997-2002 durante condiciones de “verano” (julio-octubre) e “invierno” (noviembre-junio). Estos cálculos los realizaron para varias regiones del GC utilizando concentraciones de clorofila *a* y coeficientes de atenuación vertical de composiciones mensuales del sensor de satélite Sea WIFS. Geográficamente, una de las regiones más al sur de la condición de invierno definida por *Hidalgo-González y Alvarez-Borrego* [2004] que se extiende precisamente desde Guaymas hasta La Paz, presentó promedios de PP nueva y neta de $(6.34 \pm 0.29) \times 10^{-2}$ y $(14.5 \pm 1.1) \times 10^{-2} \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente. La región más al sur correspondiente a la condición de verano definida por estos mismos autores y que se extiende desde Guaymas hasta Cabo Corrientes (500 km al suroeste de San José del Cabo), presentó promedios de PP nueva y total de $(2.30 \pm 0.15) \times 10^{-2}$ y $(3.71 \pm 0.29) \times 10^{-2} \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente.

Debido a que los flujos de Fe atmosféricos y de surgencias no representan al Fe reciclado, se decidió que los valores de PP nueva son los más apropiados para los cálculos del ILFe. Entonces, de acuerdo a los datos reportados por *Hidalgo-González y Alvarez-Borrego* [2004], los valores que mejor representarían la PP nueva cerca de las estaciones de recolecta de los polvos serían los correspondientes a una de las regiones más al sur durante su condición de invierno. Sin embargo, los datos de PP nueva de la región más al sur durante la condición de verano, la cual se extiende 500 km más al sur de la boca del golfo, también serán incluidos en el cálculo de los requerimientos de Fe ya que representan la PP nueva durante una época con baja concentración de nutrientes (como nitratos) en la superficie del GC.

En base al análisis previo, los cálculos del ILFe incluyeron valores de PP nueva que abarcan condiciones de invierno [$(6.34 \pm 0.29) \times 10^{-2} \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$] y verano [$(2.3 \pm 0.15) \times 10^{-2} \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$]

reportadas por *Hidalgo-González y Alvarez-Borrego* [2004], así como también las razones $(\text{Fe:C})_{\text{célula}}$ de 2.35, y 70 $\mu\text{mol-Fe mol-C}^{-1}$. De esta manera, los requerimientos de Fe por la productividad primaria (Fe_{PP}) fueron calculados como sigue:

$$\text{Fe}_{\text{PP}} = \text{PP} \times (\text{Fe:C})_{\text{cell}} \quad (2)$$

2.3.5.3 Hierro atmosférico soluble

No todo el Fe asociado a partículas que entra al medio ambiente marino desde la atmósfera, ya sea través de depositación seca o húmeda, puede ser usado por los organismos; la reactividad biogeoquímica de este Fe asociado a la fase sólida depende de su solubilidad, antes de su depositación y después de su mezcla con el agua de mar [*Spokes y Jickells*, 1996]. Para evaluar el impacto que los flujos atmosféricos de Fe tienen en la composición química de las aguas superficiales del sur del GC es necesario estimar la contribución de esta fuente de Fe particulado al contenido total de Fe disuelto en las aguas superficiales de esta región.

No existe un consenso general en cuanto a qué técnica experimental podría producir la mejor aproximación de la disolución en agua de mar del Fe contenido en los polvos atmosféricos, lo cual es probablemente una de las razones del extremadamente amplio intervalo de variación de los factores de disolución (0.01-80%) reportados en la literatura [*Mahowald et al.*, 2005 y referencias citadas ahí]. Una recopilación de trabajos en donde se realizaron experimentos de disolución de Fe contenido en aerosoles y suelos bajo diferentes condiciones (medio de disolución, pH, tiempo de contacto entre el medio de disolución y la muestra, temperatura) produjo un intervalo de disolución de Fe del 0.05 al 12% [*Zhuang et al.*, 1990; *Spokes y Jickells*, 1996; *Sarthou et al.*, 2003; *Bonnet y Guieu*, 2004; *Hsu et al.*, 2005; *Buck et al.*, 2006; *Mendez et al.*, 2010; *Paris et al.*, 2010; *Trapp et al.*, 2010]. En base a esta recopilación, se usaron factores

de disolución (*df*) de Fe de 2 y 10% (como miembros terminales de polvo mineral y partículas antropogénicas, respectivamente) para calcular los promedios mensuales del flujo atmosférico de Fe soluble de la manera siguiente:

$$Sol.Fe_{Atm} = Fe_{Atm} \times df \quad (3)$$

En donde *df* representa los factores de disolución potencial seleccionados (2 ó 10%) de los flujos totales de Fe atmosférico (Fe_{Atm}) en agua de mar, y $Sol.Fe_{Atm}$ representa el promedio mensual del flujo atmosférico de Fe soluble para cualquiera de los dos factores de disolución (2 ó 10%).

2.3.5.4 Flujos de Fe debidos a surgencias

Para el cálculo del ILFe, la porción sur del GC fue dividida en dos regiones (Figura 2.1): región Guaymas (RGU) y región La Paz (RLP). El flujo de agua debido a surgencias en la RGU fue calculado del promedio mensual del índice de surgencia costero calculado por *Lluch-Cota* [2000] para el centro del GC, mientras que para la RLP, el flujo de agua debido a surgencias fue calculado del promedio del índice de surgencia costera reportado para una estación justo afuera del GC por la Pacific Fisheries Environmental Laboratory de la NOAA. El flujo de Fe debido a surgencias para ambas regiones fue calculado de acuerdo a *Hurst y Bruland* [2008], multiplicando el flujo de agua debido a surgencias por la concentración de Fe disuelto a 75 m de profundidad (2.43 ± 0.24 nM) reportada para la porción centro-sur del GC por *Segovia-Zavala et al.* [2010]. Para este cálculo se supuso que la surgencia ocurre a lo largo de los aproximadamente 300 km de costa de cada una de las regiones. Para efectos del cálculo del ILFe también se supone que la surgencia se presenta únicamente durante la condición de invierno, mientras que para la condición de verano sus efectos son ignorados (ver Sección 3.2).

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Flujo de polvo atmosférico y trayectorias de masas de aire.

La media general de la variabilidad temporal del flujo de polvo mineral atmosférico en La Paz fue de $25 \pm 29 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Figura 2.2a). En promedio, los periodos no-monzónicos (81 ± 18 y $17 \pm 20 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para 2012 y 2012-2013, respectivamente) presentaron flujos relativamente más altos que los monzónicos (11 ± 10 y $13 \pm 10 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para 2012 y 2013, respectivamente). No hay diferencias significativas ($P < 0.05$) entre los flujos de polvo mineral atmosférico registrados en los periodos no-monzónicos de 2012 y 2012-2013. Sin embargo, los flujos de polvo en ambos periodos no-monzónicos son significativamente mayores ($P < 0.05$) al registrado en el periodo monzónico de 2012.

Las trayectorias de masas de aire que tienen a La Paz como punto final de arribo presentan un comportamiento muy similar de mayo a julio de 2012 (Figura 2.3). Estas trayectorias describen vientos provenientes del noroeste que se mueven a lo largo de las costas de California y Baja California, para finalmente girar hacia el este a la altura de La Paz. En mayo y junio, aproximadamente el 20% de estos vientos provienen de la costa central de California, mientras que en julio el mismo porcentaje de vientos proviene del sur de California. Esto último indica que, aun cuando las trayectorias son las mismas en los tres meses antes mencionados, la velocidad del viento disminuyó en julio con respecto a las de mayo y junio. Las relativamente más altas velocidades de una porción de los vientos en mayo y junio de 2012 en relación a la misma porción de los vientos en julio del mismo año puede ser la razón de que los flujos de polvo en mayo y junio sean significativamente ($P < 0.05$) más altos que en julio (Figura 2.2a).

De la misma manera, en septiembre y octubre de 2012 un alto porcentaje de los vientos (80-90%) siguen las mismas trayectoria que se presentaron de mayo a junio de 2012

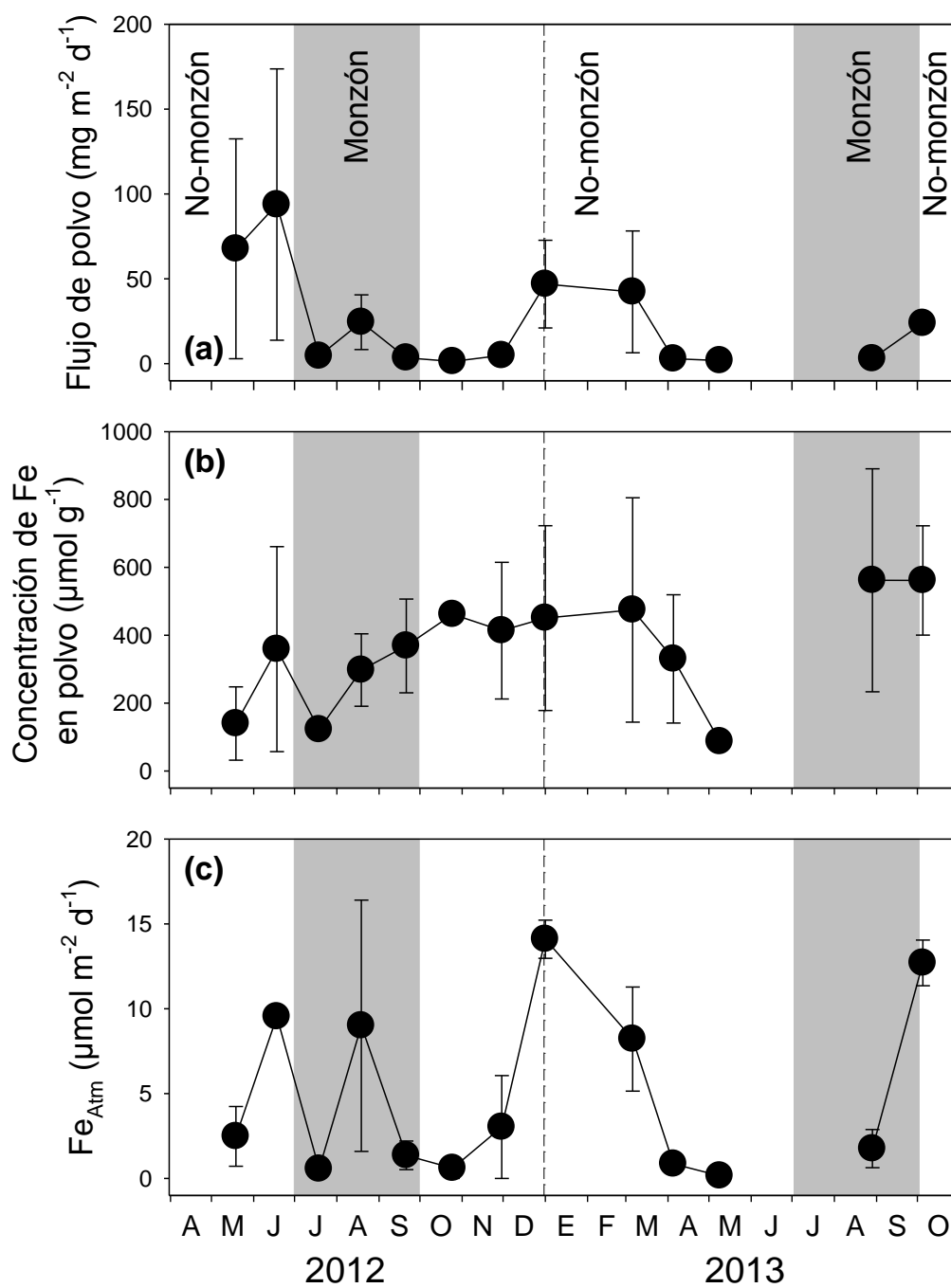


Figura 2.2. Variabilidad temporal en la estación de La Paz de (a) flujo de partículas minerales atmosféricas (flujo de polvo); (b) concentración de Fe en polvo; y (c) flujo atmosférico de Fe particulado (Fe_{Atm}).

(Figura 2.3). Sin embargo, estas trayectorias son todavía más cortas: mientras que de mayo a junio las trayectorias tenían su origen en las costas norte y central de California, de agosto a septiembre 70 a 80% de los vientos tienen su origen en la costa central de Baja California. Esto último sugiere que un alto porcentaje de los vientos disminuyeron su velocidad en el periodo de agosto a septiembre, con respecto al periodo de mayo a julio. Esta última situación podría estar asociada a los bajos flujos de polvo que se presentan en estos mismos meses (Figura 2.2a). Una característica importante de las trayectorias registradas de agosto a septiembre de 2012 es que del 1 al 10% de ellas se observan más dispersas; es decir, se registraron incluso trayectorias del sur-sureste (Figura 2.3).

En el periodo de noviembre de 2012 a enero de 2013 se presenta una transición de las trayectorias antes mencionadas a otras que provienen casi directamente del norte (Figura 2.4). Un porcentaje mínimo de estas trayectorias tiene sus orígenes en la frontera Canadá-Estados Unidos, las cuales posteriormente cruzan los Estados Unidos de norte a sur, ingresando a México por Sonora y, finalmente, cruzan el GC longitudinalmente llegando a La Paz. El hecho del cambio de dirección y de que al menos un porcentaje mínimo de estas trayectorias tengan sus orígenes en la frontera Canadá-Estados Unidos, indica que las fuentes de polvo son diferentes y que la velocidad de algunos de estos vientos fue al menos el doble de los que se presentaron de mayo a octubre. Es precisamente el cambio en estos dos factores el que puede estar asociado al significativo incremento en el flujo de polvo registrado a finales de 2012 y principios de 2013 (Figura 2.2a). En febrero de 2013 (Figura 2.4) inicia la transición de regreso al comportamiento de las trayectorias observado de mayo a julio de 2012 (Figura 2.3). Sin embargo, una proporción considerable de los vientos continúa teniendo velocidades relativamente altas y proveniente del norte, lo cual puede tener como resultado el alto flujo de polvo registrado en febrero de 2013 (Figura 2.2a).

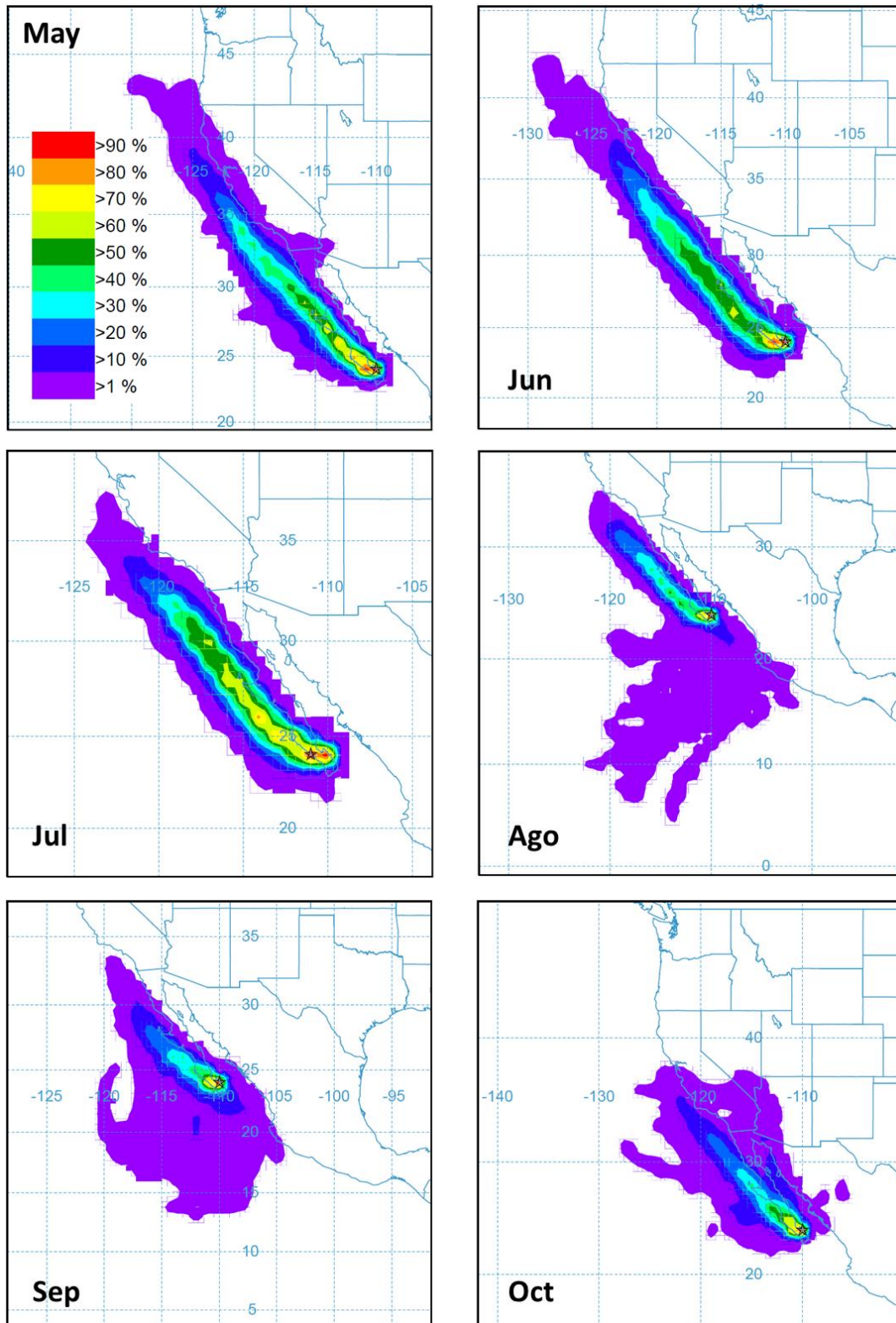


Figura 2.3. Retro-traectorias de masas de aire, con punto de arribo en La Paz, para los meses de mayo a octubre 2012. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área determinada.

En el periodo de febrero a abril de 2013 se presenta la transición hacia las trayectorias que se mueven de noroeste hacia sureste a lo largo de las costas de California y Baja California (Figura 2.4). De mayo a octubre de 2013 se presenta algo similar a lo ocurrido en el mismo periodo del año 2012, con la diferencia de que en algunos meses 2013 una proporción mínima de vientos presentó trayectorias más dispersas con vientos provenientes del sur-sureste (Figura 2.5).

En el caso de Guaymas, la media general de la variabilidad temporal de flujo de polvo mineral atmosférico fue de $13 \pm 10 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Figura 2.6a). En este caso no se distingue tendencia alguna en la variabilidad temporal. En promedio, los flujos de polvos registrados en el monzón de 2011 ($7.2 \pm 6.0 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) son relativamente menores a los registrados en el periodo no-monzónico 2011-2012 ($13.0 \pm 9.5 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y éstos, a su vez, son relativamente menores a los del monzón de 2012 ($20 \pm 14 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Sin embargo, no se registraron diferencias significativas entre ninguno de estos periodos debido a la alta variabilidad presente en cada uno de estos periodos.

Las trayectorias registradas en julio, agosto y septiembre de 2011 que tienen a Guaymas como punto final de arribo tienden a ser similares a las registradas para La Paz durante el mismo periodo de tiempo en 2012 (Figura 2.7). Esta similitud consiste en que en ambos casos se presentan vientos con dirección noroeste que se mueven a lo largo de las costas de California y Baja California; sin embargo, en el caso de Guaymas estos vientos cruzan la península de Baja California de oeste a este para, una vez en el GC, girar hacia el norte. Además, la longitud del recorrido de estas trayectorias indica que la velocidad de los vientos para Guaymas es inferior a la registrada en La Paz.

De octubre de 2011 a enero de 2012, y de la misma manera que ocurrió en el caso de La Paz, las trayectorias experimentan una transición en la cual van del comportamiento

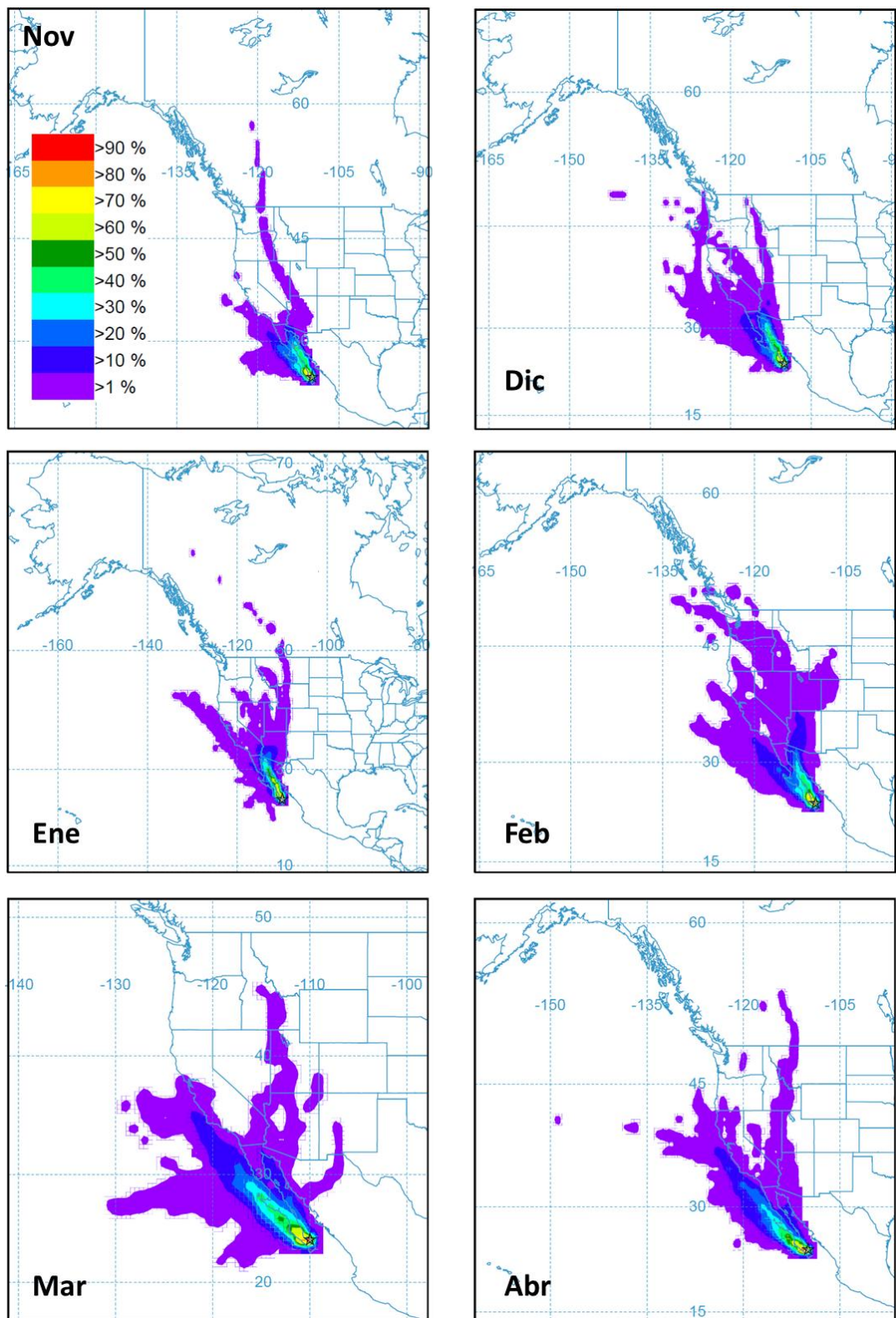


Figura 2.4. Retro-trayectorias de masas de aire, con punto de arribo en La Paz, para los meses de noviembre a diciembre 2012 y de enero a abril 2013. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área determinada.

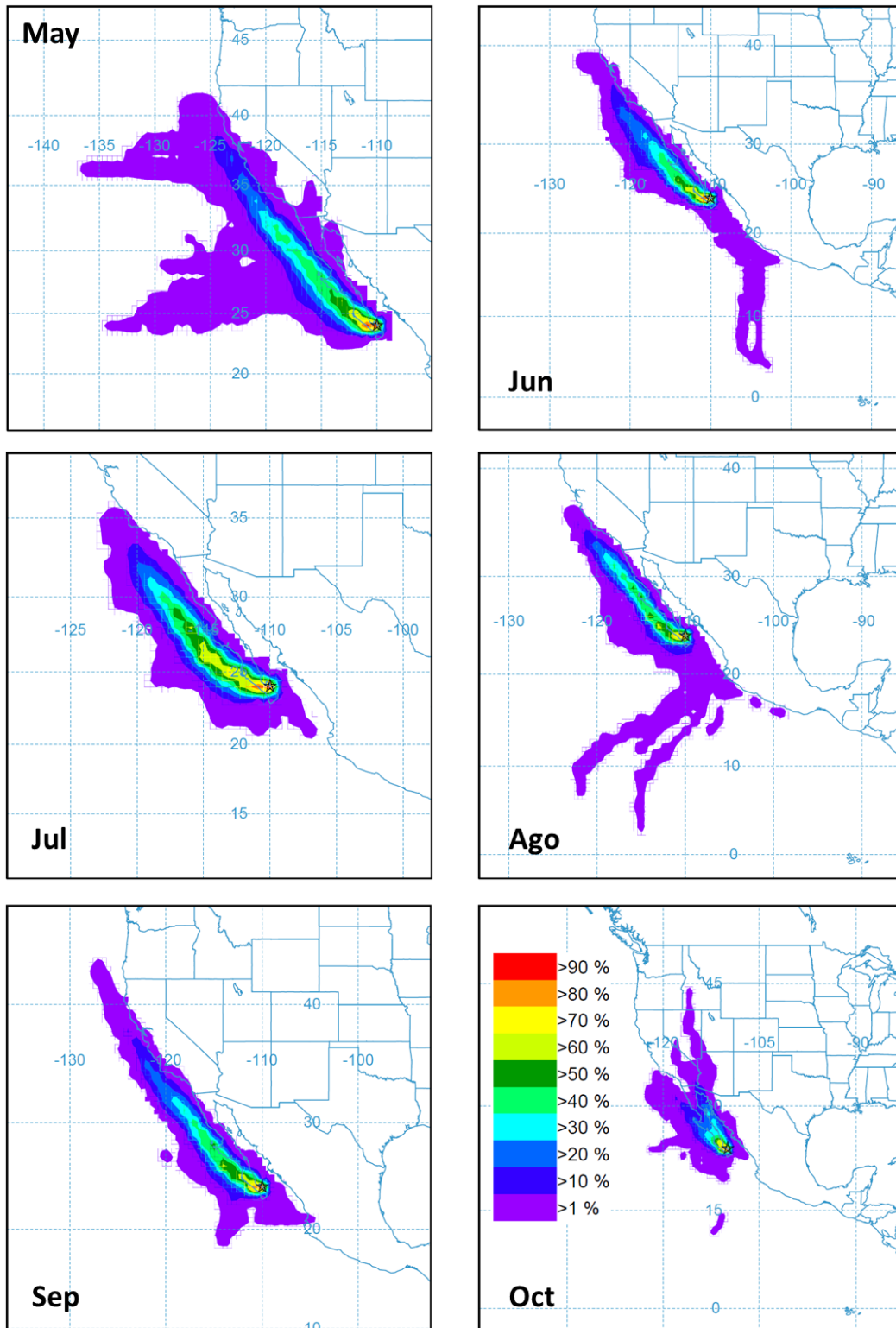


Figura 2.5. Retro-trayectorias de masas de aire, con punto de arribo en La Paz, para los meses de mayo a octubre 2013. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área determinada.

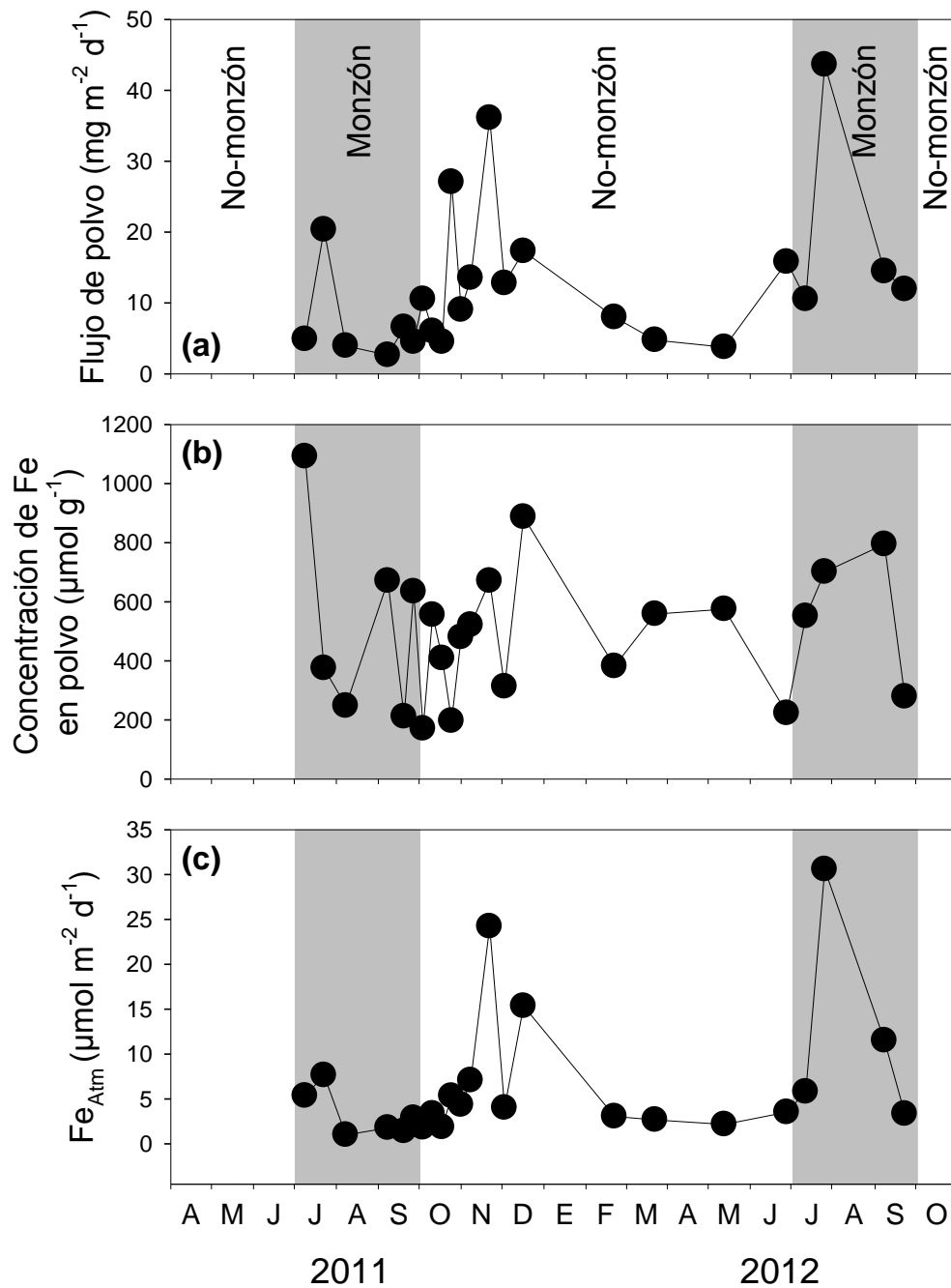


Figura 2.6. Variabilidad temporal en la estación de Guaymas de (a) flujo de partículas minerales atmosféricas (flujo de polvo); (b) concentración de Fe en polvo; y (c) flujo atmosférico de Fe particulado (Fe_{Atm}).

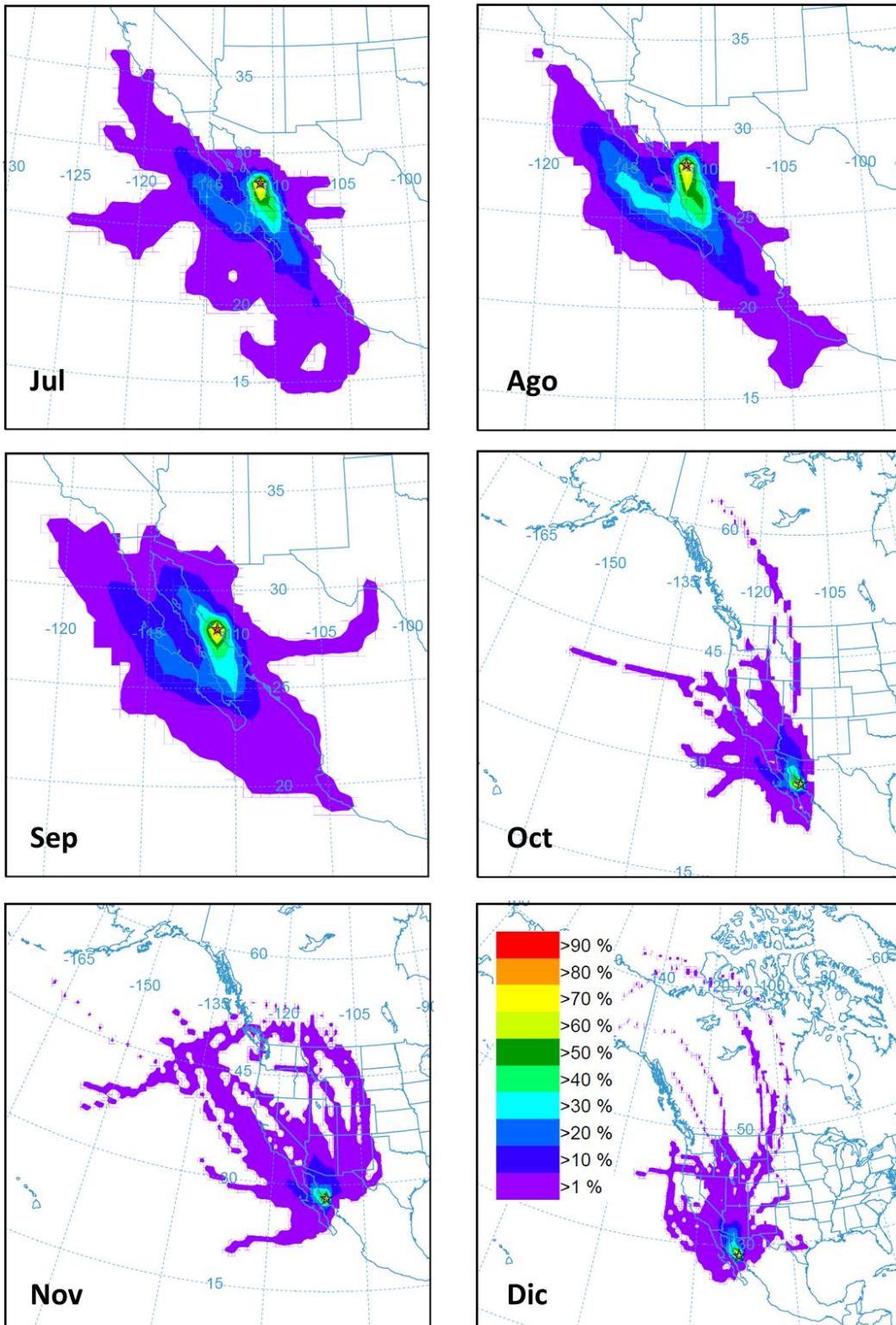


Figura 2.7. Retro-trayectorias de masas de aire, con punto de arribo en Guaymas, para los meses de julio a diciembre 2011. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área determinada.

antes mencionado a direcciones de viento provenientes del norte, con trayectorias que inician su recorrido en la frontera Canadá-Estados Unidos e, incluso, más allá (Figuras 2.7 y 2.8). El origen de estas trayectorias indica, como en el caso de La Paz, que la velocidad de estos vientos pueden ser el doble o más de lo registrado para julio-agosto. Esta situación parece estar asociada con un ligero incremento en los flujos de polvo en Guaymas en el mismo periodo; sin embargo, el valor más alto registrado dentro de este mismo periodo (noviembre) pudo deberse a eventos Santa Anna que tuvieron lugar ese mismo mes (Figura 2.6a).

Durante febrero, marzo y abril de 2012 prevalecen trayectorias desde el norte con velocidades altas (Figura 2.8); sin embargo y a diferencia de La Paz, en Guaymas esta situación no se encuentra asociada a incrementos en los flujos de polvo (Figura 2.6a). Una de las razones que pudiera explicar esta discrepancia es que las fuentes de polvo importantes para la región de La Paz posiblemente son locales o regionales. De febrero a mayo de 2012 también se inicia la transición hacia los vientos que se mueven a lo largo de la costa de California y Baja California, para posteriormente cruzar la península de oeste a este y, una vez en el golfo, girar hacia el norte (Figura 2.8). Esta transición en Guaymas parece estar asociada a flujos de polvo bajos (Figura 2.6a). De julio a septiembre de 2012 se regresa al sistema de vientos que se tuvo en el mismo periodo, pero de 2011 (Figura 2.9); sin embargo, en este caso y a diferencia de 2011, se presenta el flujo de polvo más elevado de toda la serie (Figura 2.6a).

Una de las características inherentes en este tipo de estudios es la alta variabilidad en periodos cortos de tiempo. Por ejemplo, del 30 al 80% de los aportes de polvo al Mar Mediterráneo es provocado por episodios de poca duración (3 días o menos) y flujos altos ($500-3000 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) [Lojze-Pilot y Martin, 1996]. Esta alta variabilidad asociada a

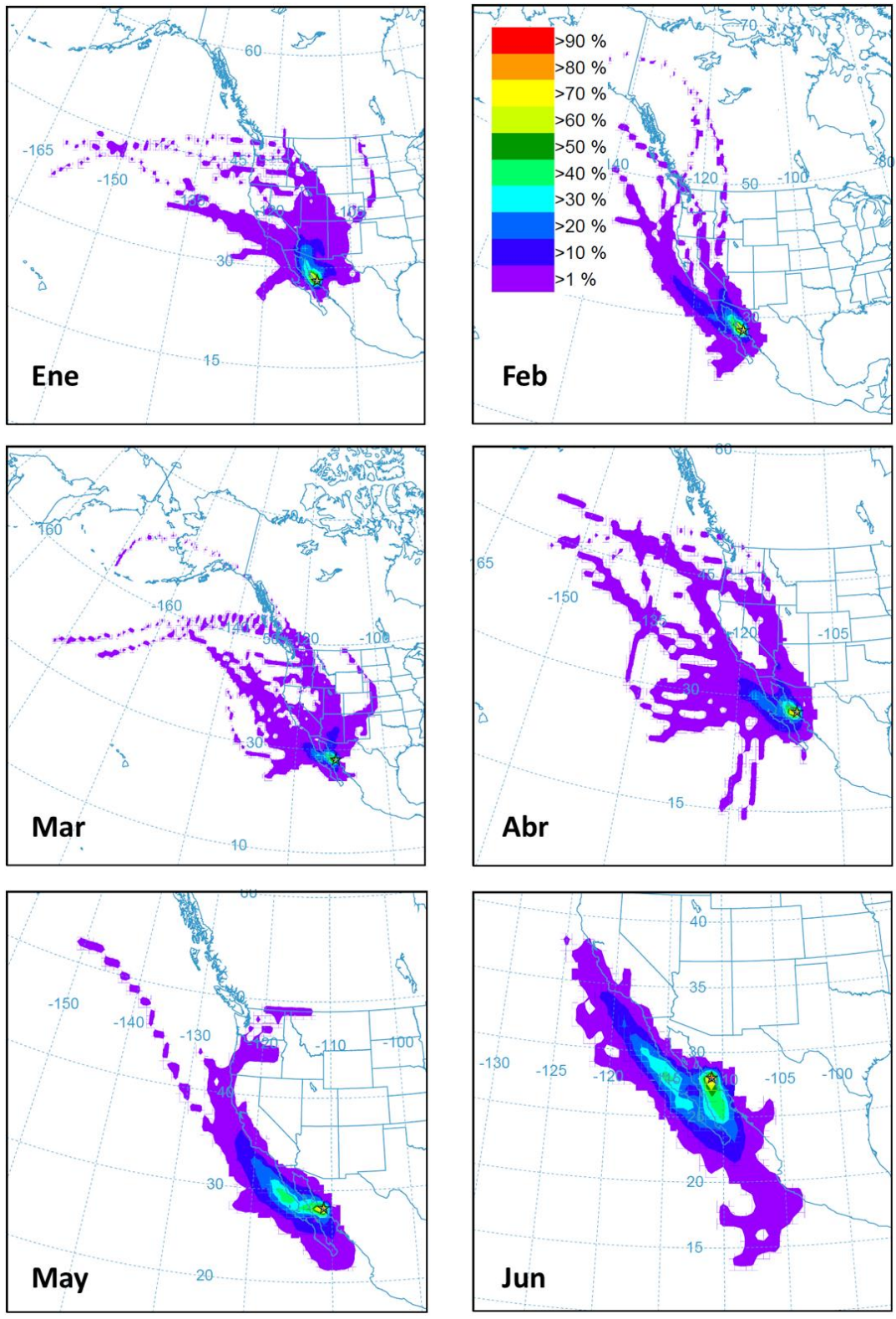


Figura 2.8. Retro-trayectorias de masas de aire, con punto de arribo en Guaymas, para los meses de enero a junio 2012. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área determinada.

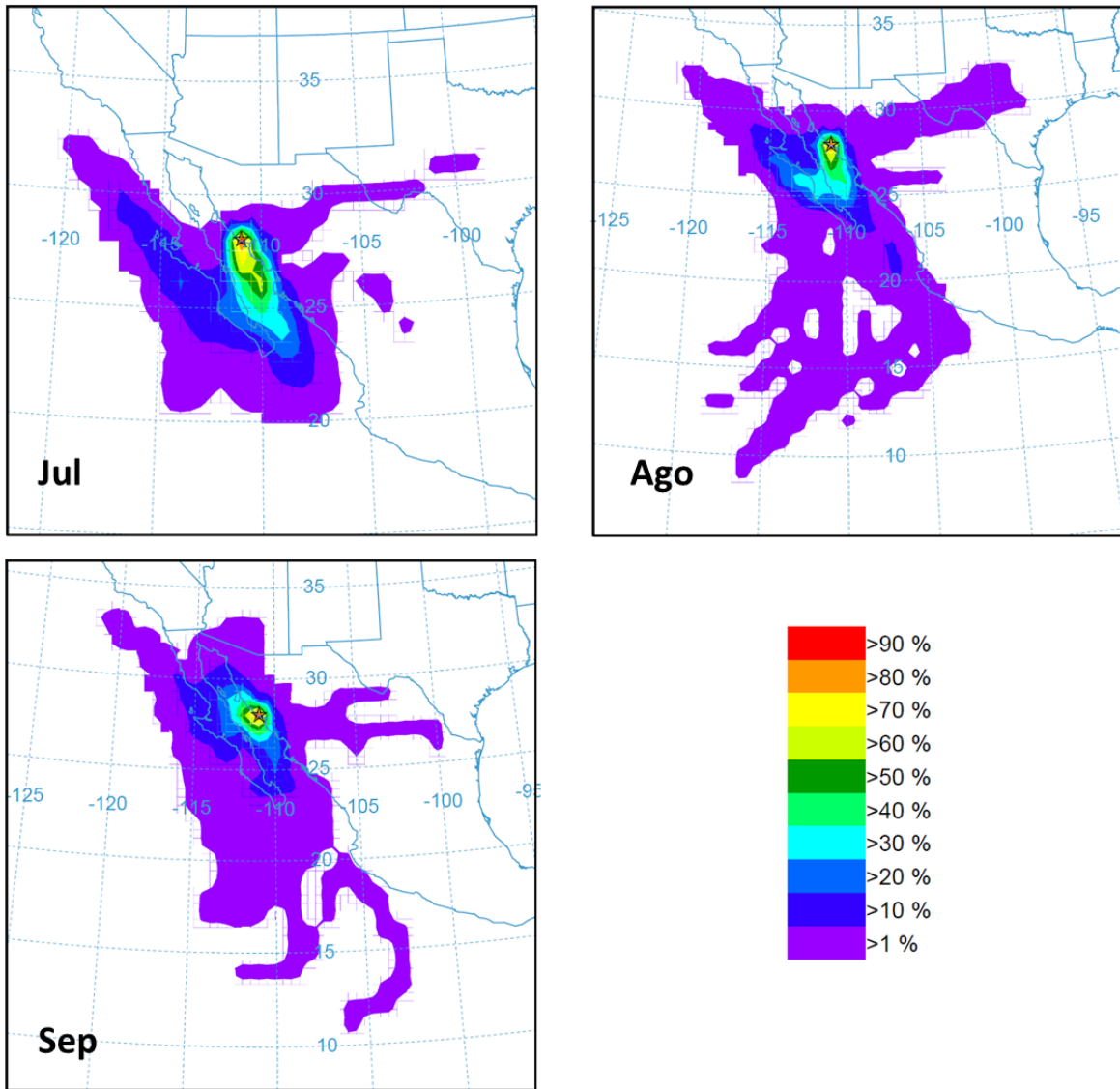


Figura 2.9. Retro-trayectorias de masas de aire, con punto de arribo en Guaymas, para los meses de julio a septiembre 2012. La escala de colores indica el porcentaje de trayectorias que pasan sobre un área determinada.

eventos periódicos como las tormentas de arena, también se presenta en la concentración de polvo en parcelas de aire (algo que podría ser considerado un proxy de los flujos de polvo). Por ejemplo, *Gelado-Caballero et al.* [2012] encontró grandes diferencias en las concentraciones de polvo en el aire entre periodos con ($\sim 5600 \text{ mg m}^{-3}$) y sin ($\sim 10 \text{ mg m}^{-3}$) la influencia de las tormentas de área en el oeste de África. En síntesis, los flujos de polvo en un lugar y época determinados son consecuencia de los vientos prevalecientes y de las fuentes de polvo sobre las que estos vientos actúen para un lugar y momento dados. Sin embargo, eventos episódicos de corta duración, en algunos casos diferentes a lo normal, pueden contribuir incluso significativamente a la variabilidad total de estos flujos. Desafortunadamente, el diseño del muestreo en este trabajo impide detectar estos eventos episódicos de corta duración, a menos que sean muy obvios y, cuando esto pasa, la interpretación de los flujos en base a los vientos prevalecientes es muy difícil.

No hay diferencias significativas entre los promedios generales de flujo de polvo en La Paz y Guaymas y lo reportado en el Capítulo 1 para San Felipe y Puerto Peñasco, al norte del GC (23 ± 23 y $22 \pm 23 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente). Debido a que el trabajo desarrollado en los capítulos 1 y 2 fueron realizados en el periodo de 2011 a 2013, los resultados anteriores sugieren la existencia de una relativa estabilidad interanual en los niveles de los flujos de polvo en el GC. Sin embargo, los promedios de flujos de polvo para La Paz, Guaymas, San Felipe y Puerto Peñasco medidos en este trabajo son todos significativamente menores ($P < 0.05$) a los reportados por *Segovia-Zavala et al.* [2009] para Bahía Kino en el centro del GC ($53 \pm 37 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). *Segovia-Zavala et al.* [2009] realizaron su estudios en Bahía Kino, lugar que está a aproximadamente 500 km al norte de La Paz, 150 Km al noroeste de Guaymas y a ~ 350 al sur de San Felipe y Puerto Peñasco. Debido a las distancias involucradas, las diferencias encontradas podrían ser atribuidas a posibles variabilidades espaciales. Sin embargo, el hecho de que

Segovia-Zavala et al. [2009] hayan realizado su estudio de septiembre 1997 a septiembre 1998, periodo de tiempo que corresponde con el acontecimiento de uno de los fenómenos de El Niño la Oscilación del Sur (ENOS) más fuertes que se haya registrado en los últimos 35 años [*Lluch-Cota et al.*, 2010], sugiere que los flujos significativamente ($p < 0.05$) más altos encontrados en Bahía Kino podrían deberse al mencionado fenómeno. Cambios ocasionados por ENOS en la circulación atmosférica en latitudes medias, producen un incremento de vientos con dirección hacia el polo (o un decremento de vientos con dirección hacia el ecuador) en la región del GC [*Emery y Hamilton*, 1985; *Strub y James*, 2002]. Los cambios producidos por ENOS en la circulación de los vientos en el GC pudieron haber afectado los flujos de polvo al cambiar sus fuentes normales a otras que pudieron haber sido más susceptibles a la erosión eólica, incrementando de esta manera la cantidad de polvo transportada por los vientos.

2.4.2 Concentración de Fe en polvo atmosférico

El promedio general de la concentración de Fe en polvos minerales atmosféricos en La Paz fue de $(3.4 \pm 1.6) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 2.2b). Con excepción del valor registrado en junio de 2102 ($94 \mu\text{mol g}^{-1}$), la concentración de Fe muestra una tendencia a incrementarse desde mayo 2012 ($68 \mu\text{mol g}^{-1}$) hasta marzo 2013 ($475 \mu\text{mol g}^{-1}$), para en los siguientes dos meses disminuir nuevamente ($87 \mu\text{mol g}^{-1}$). Esto coincide parcialmente con la prevalencia de vientos provenientes del norte con velocidades relativamente altas. Los valores más altos de concentración se registraron al final del muestreo, en el periodo monzónico de 2013 ($\sim 560 \mu\text{mol g}^{-1}$).

La concentración de Fe en el polvo colectado en La Paz no presenta diferencias significativas ($P < 0.05$) con las concentraciones de Fe en muestras de suelos recolectadas en Baja California y Sonora (ver Capítulo 1). Tomando en cuenta que, de acuerdo a las trayectorias de masas de aire observadas, una gran proporción de los vientos que llegan a La Paz cruzan los dos estados antes

mencionados, es posible entonces que las fuentes de polvo que están llegando a La Paz sean regionales, aunque no se puede descartar la posibilidad de fuentes remotas.

Para el caso de Guaymas, el promedio general de la concentración de Fe en polvos minerales atmosféricos fue de $(5.0 \pm 2.3) \times 10^2 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Figura 2.6b). Con excepción de un par de valores registrados en julio y diciembre de 2011 (1092 y 887 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) que fueron los más altos de toda la serie, los valores de concentración de Fe en polvo mineral atmosférico registrado en Guaymas varían dentro de un intervalo de ~170 a 800 $\mu\text{mol g}^{-1}$, sin mostrar tendencia temporal alguna. Los promedios generales de concentración encontrados en este trabajo para La Paz y Guaymas son significativamente mayores ($P < 0.05$) a los reportados para San Felipe y Puerto Peñasco, en el norte del GC (Capítulo 1). Sin embargo, los valores de concentraciones de Fe en los polvos encontrados en este trabajo no presentaron diferencias significativas ($P < 0.05$) con lo reportado por *Segovia-Zavala et al.* [2009] para Bahía Kino.

La concentración de Fe en el polvo atmosférico colectado en Guaymas es significativamente ($P < 0.05$) más alta que la reportada para suelos de Baja California y Sonora (Capítulo 1). Estos resultados y las trayectorias de los vientos que llegan a Guaymas sugieren que las fuentes polvo para esta localidad podrían ser remotas, posiblemente provenientes del oeste de Estados Unidos, aunque no se puede descartar la existencia de un área (local o regional) con suelos con altas concentraciones de Fe que haya contribuido desproporcionadamente al flujo atmosférico de polvos, pero que no haya sido incluida en el muestreo de suelos descrito en el Capítulo 1. Que las fuentes de polvos que llegan a La Paz y Guaymas puedan estar localizadas en Baja California y Sonora, así como en el oeste y/o en regiones remotas de Estados Unidos, está de acuerdo con la observación realizada por *Mahowald et al.* [2009] de que la depositación de polvo en el norte de México y el oeste de Estados Unidos está dominada por fuentes situadas principalmente en el norte de México y oeste de Estados Unidos. Adicionalmente, *Engelstaedter y Washington* [2007]

reportaron la localización de 10 puntos importantes de producción de polvo en Norte América, seis de los cuales se encuentran ubicados en el oeste de Estados Unidos, dos en el norte de México y dos en la Península de Baja California.

2.4.3 Flujo de Fe atmosférico

El promedio general del flujo de Fe atmosférico (Fe_{Atm}) en La Paz fue de $5.0 \pm 4.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Figura 2.2c). No se observan tendencias temporales claras, pues tanto en periodos monzónicos como no-monzónicos se presentaron valores altos y bajos. De octubre 2012 a mayo 2013 los valores fueron de bajos ($0.61 \pm 0.61 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), altos a finales de 2102 ($14.0 \pm 1.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), para finalmente volver a los niveles bajos iniciales ($0.15 \pm 0.15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). El promedio general del Fe_{Atm} en Guaymas fue de $6.5 \pm 7.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Figura 2.6c), con los valores más altos presentes en noviembre 2011 y julio 2012 (24 y $31 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente). Además de estos dos valores elevados y un par de valores intermedios, todos los demás registros variaron dentro del intervalo de 1 a $8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. No se encontraron diferencias significativas entre los promedios generales de La Paz y Guaymas y tampoco fueron encontradas diferencias significativas entre estos dos sitios y San Felipe y Puerto Peñasco (Capítulo 1). Sin embargo, los promedios generales encontrados en este trabajo para los cuatro sitios estudiados son significativamente menores ($P < 0.05$) al reportado para Bahía Kino por Segovia-Zavala et al. [2009].

El hecho de que se presentaron correlaciones significativas ($P < 0.05$) entre el flujo de polvo atmosférico y el Fe_{Atm} tanto en La Paz ($r = 0.58$, $n = 13$) como en Guaymas ($r = 0.88$, $n = 23$) y de que no se encontraron correlaciones significativas entre los flujos de Fe para ambos lugares con sus respectivas concentraciones de Fe en las partículas, sugiere que el flujo de polvo es el factor dominante en la variabilidad del Fe_{Atm} .

De manera general, el GC parece estar empobrecido en cuanto a Fe se refiere, con varios factores contribuyendo a esta condición. Uno de los factores principales podría ser la presencia de flujos de polvo relativamente bajos presentes en la región. De acuerdo a la Tabla 3.1, los niveles de depositación más altos de polvo reportados para el GC (Bahía Kino) son aproximadamente tres veces menores que lo que se presentan en Océano Atlántico y hasta 10 veces menores que los reportados para el desierto del Sahara. Los flujos atmosféricos de polvo son una de las principales fuentes de Fe para el océano abierto [Duce y Tindale, 1991] y, como consecuencia, mientras menor sea la cantidad de polvo que llegue al océano, menores serán los aportes de Fe.

Otro factor importante que podría afectar al Fe_{Atm} es la concentración de Fe en las partículas de polvo. Como se puede observar en la Tabla 3.1, la concentración de Fe en polvos atmosféricos más baja medida en el GC (San Felipe) es cuatro veces menor que la reportada para el desierto del Sahara, y casi tres veces y media menor a la medida en trampas de polvo en el desierto de Nevada (Estados Unidos). En consecuencia, es muy probable que los anteriormente mencionados bajos flujos de polvo, en combinación con sus bajas concentraciones de Fe, tengan repercusiones negativas en los Fe_{Atm} . Adicionalmente, y suponiendo que al menos en algunas épocas del año las fuentes de polvos del GC sean

Tabla 2.1. Valores de flujos de polvo mineral atmosférico, concentraciones de Fe en polvo mineral atmosférico, y flujos atmosféricos de Fe para algunas localidades del Golfo de California, el Océano Atlántico, Estados Unidos y África. También se muestran concentraciones de Fe en suelos del Sahara, Baja California y Sonora, además de la correspondiente al promedio de la corteza terrestre.

Localidad	Flujo atmosférico de polvo (mg m ⁻² d ⁻¹)	Concentración de Fe en polvo (μmol g ⁻¹)	Flujo atmosférico de Fe (μmol m ⁻² d ⁻¹)	Concentración de Fe en suelos (μmol g ⁻¹)
La Paz ^(a)	25 ± 30	(3.4 ± 1.7)x10 ²	4.7 ± 4.9	-----
Guaymas ^(a)	13 ± 11	(5.0 ± 2.4)x10 ²	6.5 ± 7.5	-----
San Felipe ^(a)	23 ± 25	(2.0 ± 1.3)x10 ²	3.2 ± 3.5	-----
Puerto Peñasco ^(a)	23 ± 25	(2.6 ± 1.9)x10 ²	6.0 ± 11	-----
Bahía Kino ^(b)	53 ± 37	(3.7 ± 1.9)x10 ²	24 ± 26	-----
Sahara	550 ^(c)	(8.0 ± 0.8)x10 ^{2(d)}	~500 ^(e)	(7.1 ± 1.7)x10 ^{2(d)}
Atlántico	173 ^(f)	-----	~50 ^(e)	-----
Estados Unidos	-----	6.8x10 ^{2(g)}	1-2 ^(e)	-----
B.C. y Sonora	-----	-----	-----	(3.2 ± 1.9)x10 ^{2(a)}
Corteza terrestre	-----	-----	-----	5.6x10 ^{2(h)}

^aEste trabajo; ^bSegovia-Zavala et al. [2009]; ^cDrees et al. [1993]; ^dGuieu et al. [2002]; ^eMahowald et al. [2009]; ^fProspero [1996]; ^g[Mendez et al., 2010]; ^hWedepohl [1995].

locales o regionales, la concentración de Fe en los desiertos circundantes podría también ser un factor importante en los niveles de Fe_{Atm} en el GC. De acuerdo a la Tabla 3.1 la concentración promedio de Fe en los suelos de los desiertos circundantes del GC representa menos de la mitad de lo medido en los suelos del desierto del Sahara y un poco más de la mitad de la concentración promedio de Fe en la corteza terrestre. La Tabla 3.1 nos sugiere que los niveles de Fe_{Atm} registrados en el GC son relativamente bajos dentro del contexto global. Incluso el Fe_{Atm} más alto registrado en el GC (Bahía Kino), el cual representa aproximadamente 4 veces el promedio de Guaymas y La Paz combinados ($6.0 \pm 6.6 \mu\text{mol Fe m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), es dos y 10 veces menor que el reportado para el Océano Atlántico y el desierto del Sahara, respectivamente (Tabla 3.1).

Los resultados anteriores son importantes, ya que aunque el GC puede tener fuentes importantes de Fe (además de la atmosférica), si se presentaran circunstancias bajo las cuales estas fuentes alternas de Fe disminuyeran de manera importante (o desaparecieran), entonces el GC tendría que depender únicamente del Fe aportado por los flujos atmosféricos. Bajo este escenario, bajos niveles de aportes eólicos podrían comprometer los procesos biológicos que dependen del Fe, creándose situaciones críticas de limitación por este elemento.

2.4.4 Índice de limitación por Fe (ILFe)

Región Guaymas (RGU)

La Figura 2.10a muestra que los aportes de Fe por surgencia presentan valores altos al inicio y al fin del año ($1.97\text{-}2.13$ y $2.01\text{-}2.31 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente), no presentan aportes de mayo a septiembre, y muestran valores intermedios en los meses restantes ($0.55\text{-}1.30 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). En contraste, los aportes atmosféricos de Fe presentan valores de bajos

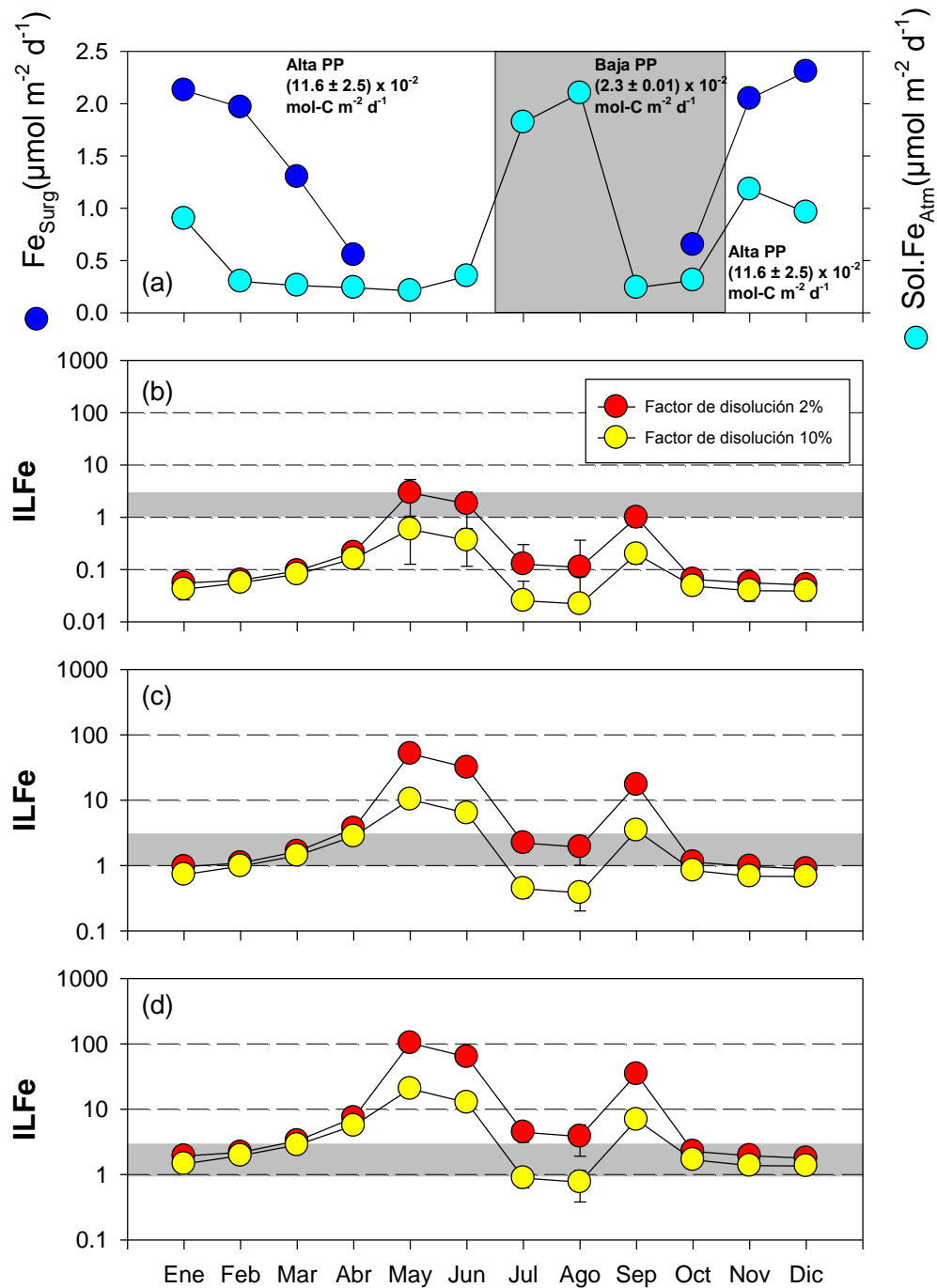


Figura 2.10. Variabilidad anual de (a) aportes atmosféricos de Fe soluble y por surgencia; índice de limitación por Fe (ILFe) correspondiente a los requerimientos de (b) 2, (c) 35, y (d) 70 $\mu\text{mol Fe}:\text{mol C}$ para la Región de Guaymas (RGU). Las zonas blancas y grises en el panel (a) representan épocas de alta y baja producción primaria, respectivamente. Se indican únicamente los aportes de Fe atmosférico soluble correspondiente al factor de disolución de 10%. La barra horizontal gris en los paneles b, c y d representa el umbral limitación/no limitación por Fe.

a medios la primera mitad y el último tercio del año (0.21 a 0.90 y 0.24 a 1.18 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente) y altos en julio y agosto (1.82 y 2.10 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente). La Figura 2.10a muestra también los meses del año en los cuales se presenta productividad primaria baja (de julio a octubre) y alta (de enero a junio y de noviembre a diciembre).

La forma de las gráficas de la variabilidad anual de ILFe es la misma para los requerimientos de Fe bajos, medios y altos (Figuras 2.10b, c y d, respectivamente), la única diferencia es la magnitud del ILFe ocasionada por la variación en los requerimientos de Fe (2, 35 y 70 $\mu\text{mol Fe:mol C}$ para los paneles b, c y d, respectivamente). En el caso del ILFe correspondiente a los requerimientos de Fe más bajos (2 $\mu\text{mol Fe: mol C}$; Figura 2.10b) ningún valor sobrepasa la zona de limitación/no limitación definida por el área gris horizontal, la cual abarca de cero a tres. Este comportamiento se debe precisamente a que los bajos requerimientos de Fe por los productores primarios no son suficientes para provocar situaciones de limitación por Fe. Es únicamente en mayo, junio y septiembre cuando los valores de ILFe, asociados a la ausencia de aportes de Fe por surgencia y a bajos factores de disolución de Fe atmosférico, estuvieron a punto de sobrepasar el umbral de limitación/no limitación.

En contraste, la Figura 2.10c muestra que la variabilidad anual del ILFe para requerimientos medios de Fe (35 $\mu\text{mol Fe: mol C}$) en la RGU se observan varios valores que sobrepasan el umbral de limitación/no limitación. De manera similar a lo observado en el escenario con requerimientos bajos de Fe (Figura 2.10b), cuando los aportes de surgencia están presentes (i.e., en los primeros cuatro meses del año), no se observa ningún caso de limitación por Fe, aun en época de alta PP (Figura 2.10c). Sin embargo, cuando los aportes por surgencia desaparecen y los aportes atmosféricos son bajos (mayo, junio y septiembre), los valores de ILFe asociados a ambos factores de disolución (2 y 10%) de Fe atmosférico sobrepasan el umbral, sugiriendo que

la limitación por Fe está presente. Es importante observar que en la época de baja PP (lo cual implica bajos requerimientos de Fe), altos flujos de Fe atmosférico en ausencia de aportes de Fe por surgencia (julio y agosto) pueden mantener al ILFe por debajo del umbral de limitación/no limitación, impidiendo que el sistema experimente limitación por Fe. En otras palabras, en ausencia de surgencias o de otros aportes importantes de hierro, los flujos atmosféricos de Fe por sí mismos son suficientes para satisfacer los requerimientos de Fe del fitoplancton, evitando de esta manera que condiciones de limitación por Fe puedan prevalecer en esta región. Una situación muy similar a la anterior está representada por la gráfica que describe la variabilidad anual del ILFe correspondiente a los requerimientos más altos de Fe en la RGU (Fig. 2.10d), solo que esta vez los valores de ILFe son mayores y los casos en los que los puntos sobrepasan el umbral de limitación/no limitación se incrementan. En este caso ya no nada más mayo junio y septiembre presentan casos de limitación por Fe, sino que a ellos se les han unido abril, julio y agosto (los dos últimos solo para el caso del factor de disolución bajo). Sin embargo, se sigue presentando el caso de que durante la ausencia de aportes por surgencia y baja PP, altos valores de aportes atmosféricos de Fe combinados ahora con altos factores de disolución impiden la presencia de limitación por Fe en el sistema.

Los resultados obtenidos indican que existe un balance muy precario entre los aportes de Fe atmosféricos y los producidos por surgencia, con implicaciones importantes para generar eventos de limitación por Fe en esta región. Bajo ciertas circunstancias y en épocas determinadas, la sola presencia de uno de los aportes antes mencionados con valores relativamente altos, es suficiente para impedir la presencia de limitación por Fe. Sin embargo, la ausencia de uno en combinación con valores medios a bajos del otro, o valores bajos en ambos aportes, pueden generar limitación por Fe, al menos para la región RGU.

Región La Paz (RLP)

Los aportes de Fe por surgencia presentan valores relativamente bajos en enero ($0.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), los cuales aumentan hasta alcanzar su máximo en abril ($1.04 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), para después disminuir hasta $0.31 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en junio (Figura 2.11a). De julio a septiembre no hay aporte de Fe por surgencia, mientras que en octubre aportan $0.12 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, aumentando a $0.50 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en diciembre. En contraste, el aporte de Fe atmosférico soluble presenta valores altos en enero ($1.41 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), disminuyendo hasta su valor mínimo en mayo ($0.20 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), para volver a aumentar en junio ($0.95 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). A partir de julio el aporte atmosférico de Fe presenta un comportamiento un tanto irregular, presentando aumentos y disminuciones de un mes a otro, aunque se puede observar una tendencia general a aumentar, ya que los valores van de 0.06 en julio a $0.86 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ en diciembre.

De enero a junio los aportes de Fe por surgencias y atmosféricos tuvieron una variabilidad temporal opuesta: cuando los aportes por surgencia presentaban valores bajos, los aportes atmosféricos presentaban valores altos y viceversa. El efecto combinado del comportamiento contrario de estas dos variables de alguna manera proveyó el Fe necesario para evitar la presencia de limitación de la PP por falta de Fe, pues los valores de ILFe durante enero a junio estuvieron todos por debajo o dentro de la zona de incertidumbre del umbral de limitación/no limitación (Figuras 2.11b, c y d), con excepción de dos valores (enero y junio) correspondientes al factor de disolución del 2% en el panel del máximo requerimiento de Fe (Fig. 2.11d). Sin embargo, cuando los eventos de surgencias estuvieron ausentes (julio a septiembre), los valores de ILFe se comportaron de manera contraria a los aportes de Fe atmosférico: valores relativamente altos de Fe atmosférico correspondieron a

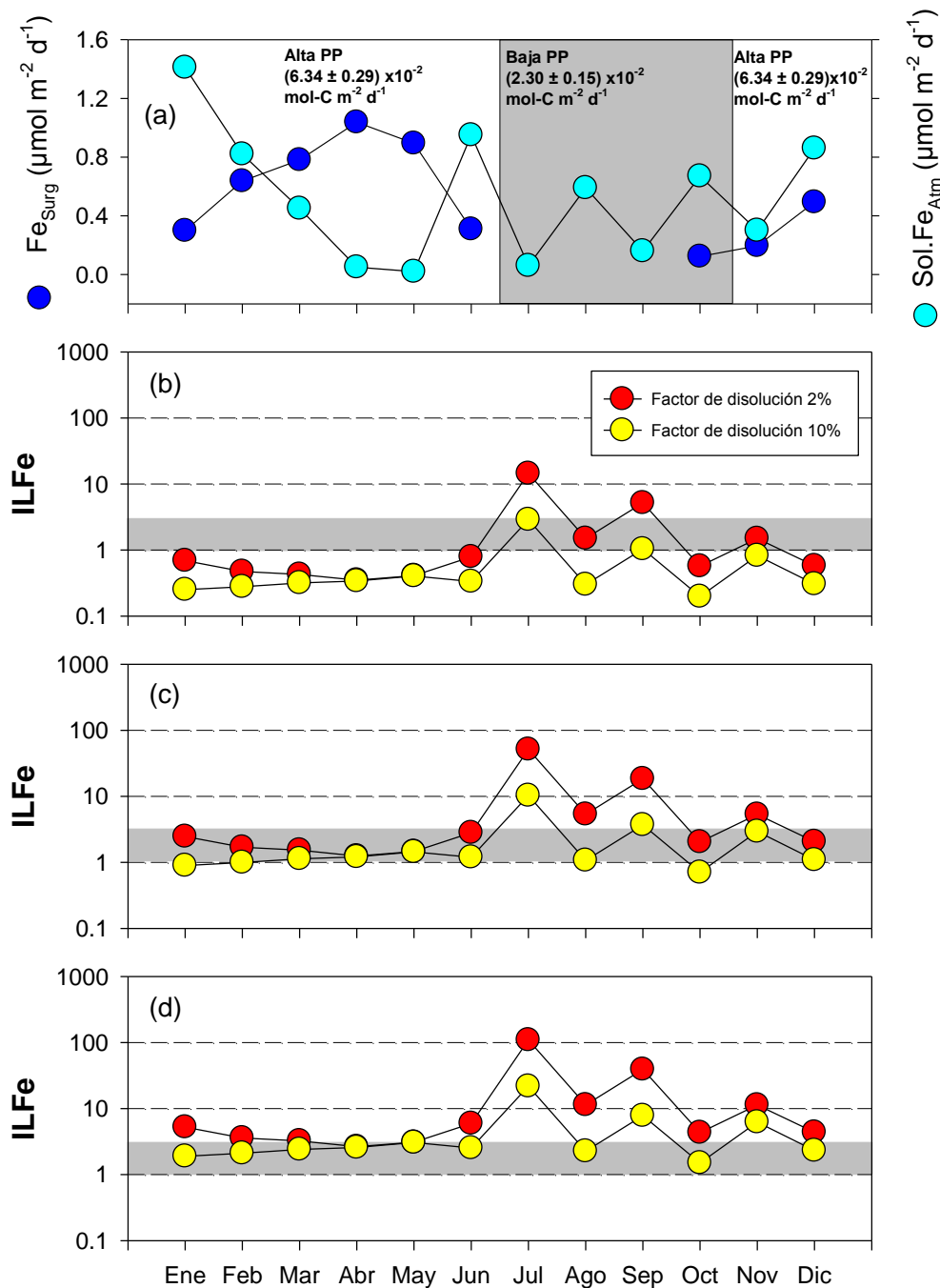


Figura 2.11. Variabilidad anual de (a) aportes atmosféricos de Fe soluble y por surgencia; índice de limitación por Fe (ILFe) correspondiente a los requerimientos de (b) 2, (c) 35, y (d) 70 $\mu\text{mol Fe:mol C}$ para la Región de La Paz (RLP). Las zonas blancas y grises en el panel (a) representan épocas de alta y baja producción primaria, respectivamente. Se indican únicamente los aportes de Fe atmosférico soluble correspondiente al factor de disolución de 10%. La barra horizontal gris en los paneles b, c y d representa el umbral limitación/no limitación por Fe.

valores relativamente bajos de ILFe y viceversa. De la misma manera que en la RGU, valores altos de Fe atmosférico en RLP por sí mismos (agosto), mantuvieron por debajo o dentro del umbral de limitación/no limitación a los valores de ILFe correspondientes a requerimientos de Fe bajos (Figura 2.11b; 2 y 10% de disolución), medios (Figura 2.11c; 10% de disolución) y altos (Figura 2.11d; 10% de disolución). En contraste, en ausencia de surgencias, valores bajos de Fe atmosférico soluble no pudieron impedir que una cantidad importante de valores estuviera por encima del umbral de limitación/no limitación (julio y septiembre).

En la RLP no se encontraron diferencias significativas entre los aportes atmosféricos de Fe soluble y los debidos a surgencia ($0.02-1.40$ y $0.13-1.04 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente; Figura 2.11a) En contraste, a pesar de que los intervalos de variación de los aportes de Fe atmosférico soluble ($0.21-2.10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y los debidos a surgencia ($0.52-2.30 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) fueron muy similares RGU (Figura 2.10a), los aportes debidos a surgencia son significativamente mayores a los atmosféricos ($P < 0.05$) en esta región. Por otro lado, no se encontraron diferencias significativas ($P < 0.05$) entre los aportes de Fe atmosférico soluble de RGU y RLP, pero si hubo diferencias significativas ($P < 0.05$) entre los aportes de Fe por surgencia entre ambas regiones. Tanto en la RGU como en la RLP (y a pesar de las diferencias encontradas) los aportes atmosféricos de Fe soluble y los debidos a surgencia se encuentran dentro del mismo orden de magnitud y son similares (ver inicio de este párrafo). Es decir, todo parece indicar que la magnitud promedio de estas dos variables no es suficiente para explicar la variabilidad anual del ILFe. Por el contrario, y como ya se explicó anteriormente, la variabilidad de estos aportes y las correlaciones que entre ellos se obtienen a lo largo del año son los factores determinantes para explicar la ausencia o presencia potencial de condiciones de limitación por Fe en la región sur de GC.

Los aportes atmosféricos y las surgencias son fuentes importantes de Fe, aunque no son las únicas. Existen otras fuentes por medio de las cuales el Fe puede ingresar a los océanos que pueden ser tan o más significativas que las ya mencionadas. Por ejemplo, se ha reportado que los ríos pueden aportar 26×10^9 moles de Fe disuelto por año a los océanos del mundo [de Baar y de Jong, 2001]. Sin embargo, la gran mayoría de este Fe disuelto se encuentra en forma de coloides [Fox, 1988; Wen et al., 1999], los cuales flocculan y precipitan en cuanto se mezclan con agua de mar [Sholkovitz et al., 1978]. Este proceso, en combinación con la ausencia de ríos importantes que aporten agua de manera continua al GC, sugiere que para el caso particular de esta zona el aporte riverino podría no ser muy importante. Otros estudios han reportado que la disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe, como consecuencia de la oxidación de la materia orgánica en los sedimentos de las plataformas continentales y su subsecuente liberación hacia la columna de agua [Elrod et al., 2004] puede ser una fuente importante de Fe disuelto. Este proceso y el transporte horizontal del Fe disuelto producto de su disolución reductiva desde la plataforma continental ha sido determinante para explicar las distribuciones de Fe disuelto en la costa frente a California [Johnson et al., 1997], el Pacífico Subártico [Lam et al., 2006], las costas frente a la Península Antártica [de Jong et al., 2012] y el Mar de Amundsen en el Océano del Sur [Alderkamp et al., 2012]. Otro aporte potencial lo representan las fuentes hidrotermales, las cuales contienen grandes cantidades de Fe disuelto [Von Damm et al., 1985; Seyfried y Mottl, 1995; Elderfield y Schultz, 1996] producto de la disolución reductiva de este elemento (y otros metales) a elevadas temperaturas y presiones. Sin embargo, al enfriarse este fluido hidrotermal el Fe disuelto precipita rápidamente, esencialmente en forma de oxihidróxidos [Campbell, 1991; German et al., 1991].

De todas las fuentes potenciales de Fe arriba mencionadas que no fueron tomadas en cuenta para el cálculo del ILFe, la que posiblemente podría tener más influencia sería el flujo sedimentario ocasionado por la disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe en la plataforma continental y su subsecuente transporte horizontal. Sin embargo, estos procesos están incluidos, al menos parcialmente, en los flujos debidos a surgencia, de tal manera que, aunque sea en parte, podrían estar siendo tomados en cuenta.

La región de las grandes islas y el Canal de Ballenas en el centro del GC experimentan una fuerte mezcla vertical debido a su compleja batimetría y a las fuertes corrientes generadas por la marea [Badán-Dangón *et al.*, 1985]. De acuerdo con López *et al.* [2006], flujos profundos desde el sur y norte del Canal de Ballenas convergen en su parte central y producen un movimiento ascendente, el cual diverge hacia el norte y sur en la superficie. Más recientemente, se ha encontrado que el flujo profundo se presenta únicamente, con una componente mínima hacia el norte del flujo superficial, presentándose solo flujos significativos superficiales hacia el sur [Marinone, 2007]. Independientemente del sentido de los flujos superficiales, el movimiento ascendente trae consigo aguas ricas en nutrientes y en metales bioactivos como el Fe. Segovia-Zavala *et al.* [2011] calcularon que los flujos verticales en el Canal de Ballenas transportan a las aguas superficiales 556 ± 55 kg de Fe d^{-1} . Considerando el área reportada por Segovia-Zavala *et al.* [2011] para el Canal de Ballenas (1×10^9 m²), el flujo de Fe sería de aproximadamente 10 μ mol m⁻² d⁻¹, valor que representa aproximadamente 10 y 4.4 veces los flujos combinados atmosféricos y por surgencia en las RLP y RGU, respectivamente. A pesar de que los flujos de Fe en el Canal de Ballenas son considerablemente mayores a los de RLP y RGU, el área superficial del Canal de Ballenas a través de la cual se producen es mucho menor (1×10^9 m²) a las áreas de RGU y RLP (Figura 2.1). Adicionalmente, los flujos verticales de agua en el Canal

de Ballenas se producen únicamente cuando se presentan mareas vivas [Marinone, 2007], por lo que aportes importantes de Fe se producirían también solo cuando este fenómeno se encuentre presente. Debido a su cercanía, es posible que el Fe aportado por el Canal de Ballenas represente una contribución adicional a los flujos atmosféricos y por surgencia en RGU, lo que ocasionaría que el ILFe disminuyera, al menos en las regiones adyacentes al canal y cuando las mareas vivas estén presentes.

Finalmente, uno de los factores que podría generar mayor incertidumbre en los resultados del ILFe sería la suposición de que durante el verano (mayo a septiembre y julio a septiembre en RGU y RLP, respectivamente) las surgencias en la costa oeste del GC son inexistentes. Esta simple suposición provoca que los aportes de Fe debidos a este fenómeno sean nulos, quedando los flujos atmosféricos de Fe soluble como la única contribución de Fe al sistema en estos meses. La debilidad o inexistencia de la surgencia en la costa oeste del GC está documentada en estudios en donde se reporta que los factores responsables de esta condición podrían ser la baja velocidad de los vientos del sureste durante el verano, una termoclina más profunda en esta época del año, una más angosta plataforma continental en el lado peninsular, y que en el lado oeste del GC las corrientes superficiales y los vientos se mueven en direcciones opuestas [Lluch-Cota, 2000]. Sin embargo, hasta que no se evalúen adecuadamente los flujos potenciales de Fe debido a este factor, los valores del ILFe obtenidos para la zona sur del GC deben ser tomados con precaución.

Para esta primera aproximación del ILFe se intentó mantener una versión relativamente simple, razón por la cual la cantidad de elementos involucrados en este índice permiten un cálculo fácil y una interpretación directa. Sin embargo, de acuerdo a las necesidades particulares de cada sistema, a esta versión del ILFe se le pueden agregar otros factores que consideren tanto

requerimientos como aportes de Fe. Este tipo de acciones podrían permitir estudiar los efectos que dichas adiciones producirían en el índice, reduciendo en el proceso la incertidumbre de los valores resultantes.

2.5 Conclusiones

Los periodos no-monzónicos en la localidad de La Paz presentaron, en promedio, mayores flujos de polvo que los monzónicos. Sin embargo, estos elevados flujos no se asociaron a un patrón de vientos determinado, ya que se presentaron tanto con vientos provenientes del noroeste como con vientos provenientes del norte. En contraste, el flujo de polvo atmosférico en Guaymas presentó valores altos, tanto en periodos no-monzónicos como monzónicos, sin que se observara tendencias temporales claras en su variabilidad temporal.

La concentración de Fe en polvos atmosféricos en la estación de La Paz muestra una tendencia a presentar concentraciones altas asociadas a vientos de velocidades relativamente altas provenientes del norte. En contraste, y de manera similar al caso de los flujos de polvo, la concentración de Fe en polvos en la estación de Guaymas no muestra tendencia temporal alguna.

De acuerdo a análisis de correlación realizados tanto en La Paz como en Guaymas, la variabilidad temporal del flujo de Fe atmosférico se encuentra más influenciada por la variabilidad en el flujo de polvo que por su concentración de Fe.

Los flujos de polvo atmosférico que se depositan en el GC son relativamente bajos en comparación con otros lugares y, al menos en ciertas épocas del año, las fuentes de polvo hacia el golfo parecen ser los desiertos circundantes, cuyo contenido de Fe se determinó que es también bajo. Esta podría ser la razón del aparente empobrecimiento de Fe en el GC.

En general, la presencia simultánea de flujos atmosféricos de Fe soluble y aportes de Fe por surgencia importantes, impedirán que las condiciones de limitación por Fe en el sur del GC se presenten.

Bajo condiciones de ausencia de surgencias, baja producción primaria; valores relativamente altos de flujo atmosférico de Fe soluble, como algunos que se registraron en este estudio, podrían por sí mismos impedir que la limitación por Fe en el sur del GC se manifestara. Sin embargo, bajo las mismas condiciones de ausencia de surgencias y baja producción primaria; valores relativamente bajos de flujos atmosféricos de Fe soluble, como algunos que también fueron registrados en este estudio, no serían suficientes para impedir que se manifestara la limitación por Fe en el sur del GC.

En la región sur del GC existe un balance muy delicado entre los aportes de Fe atmosféricos y por surgencias, y la limitación por Fe. Todo parece indicar que, bajo ciertas circunstancias y en ciertas épocas, la presencia con valores relativamente altos de uno de los dos aportes antes mencionados sería suficiente para impedir la presencia de limitación por Fe. Sin embargo, la ausencia de alguno de ellos, en combinación con valores medios o bajos del otro o valores bajos en ambos aportes, pudieran generar condiciones de limitación por Fe.

2.6 Referencias

- Alderkamp, A. C. et al. (2012), Iron from melting glaciers fuels phytoplankton blooms in the Amundsen Sea (Southern Ocean): Phytoplankton characteristics and productivity, *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 71–76, 32–48.
- Alvarez-Borrego, S., y J. R. Lara-Lara (1991), The physical environment and primary productivity of the Gulf of California, in *The gulf and peninsular province of the Californias*, vol. 47, pp. 555–567, American Association of Petroleum Geologists, Memoir.
- de Baar, H. J. W., y J. T. M. de Jong (2001), Distributions, Sources and Sinks of Iron in Seawater, in *The biogeochemistry of Iron in Seawater*, editado por D. R. Turner y K. A. Hunter, pp. 123–253, John Wiley & Sons.
- de Baar, H. J. W. et al. (2005), Synthesis of iron fertilization experiments: From the iron age in the age of enlightenment, *J. Geophys. Res.*, 110(C9), 1–24, doi:C09s16\10.1029/2004jc002601.
- Badán-Dangón, A., C. J. Koblinsky, y T. Baumgartner (1985), Spring and summer in the Gulf of California: observations of surface thermal patterns, *Ocean. Acta*, 8(1), 13–22.
- Bonnet, S., y C. Guieu (2004), Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, 31(3), 1–4, doi:10.1029/2003GL018423.
- Boyd, P. W. et al. (2000), A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature*, 407(6805), 695–702.
- Boyd, P. W., A. C. Crossley, G. R. DiTullio, F. B. Griffiths, D. A. Hutchins, B. Queguiner, P. N. Sedwick, y T. W. Trull (2001), Control of phytoplankton growth by iron supply and irradiance in the subantarctic Southern Ocean: Experimental results from the SAZ Project, *J. Geophys. Res.*, 106(C12), 31573–31583, doi:10.1029/2000JC000348.
- Boyd, P. W. et al. (2004), The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom., *Nature*, 428(6982), 549–553.
- Bruland, K. W., E. L. Rue, y G. J. Smith (2001), Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms, *Limnol. Oceanogr.*, 46(7), 1661–1674, doi:10.4319/lo.2001.46.7.1661.
- Bruland, K. W., E. L. Rue, G. J. Smith, y G. R. DiTullio (2005), Iron, macronutrients and diatom blooms in the Peru upwelling regime: Brown and blue waters of Peru, *Mar. Chem.*, 93(2–4), 81–103, doi:10.1016/j.marchem.2004.06.011.
- Buck, C. S., W. M. Landing, J. A. Resing, y G. T. Lebon (2006), Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise, *Geochemistry, Geophys. Geosystems*, 7(4), 1–21, doi:10.1029/2005GC000977.
- Campbell, A. C. (1991), Mineralogy and chemistry of marine particles by synchrotron X-ray spectroscopy, Mossbauer spectroscopy, and plasma-mass spectrometry, in *Marine particles: Analysis and characterization*, vol. 63, editado por D. C. Hurd y D. W. Spencer, pp. 375–390, American Geophysical Union.

- Chavez, F. P., K. R. Buck, K. H. Coale, J. H. Martin, G. R. Ditulliu, N. A. Welschmeyer, A. C. Jacobson, y R. T. Barber (1991), Growth rates, grazing, sinking, and iron limitation of equatorial Pacific phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1816–1833.
- Chester, R., M. Nimmo, K. J. T. Murphy, y E. Nicolas (1990), Atmospheric trace metals transported to the western Mediterranean: data from a station on Cap Ferrat., *Water Pollut. Res. Reports*, 22, 597–612.
- Chester, R., M. Nimmo, M. Alarcon, C. Saydam, K. J. T. Murphy, G. S. Sanders, y P. Corcoran (1993), Defining the Chemical Character of Aerosols From the Atmosphere of the Mediterranean-Sea and Surrounding Regions, *Oceanol. Acta*, 16(3), 231–246.
- Chin, M., P. Ginoux, S. Kinne, O. Torres, B. N. Holben, B. N. Duncan, R. V. Martin, J. a. Logan, A. Higurashi, y T. Nakajima (2002), Tropospheric Aerosol Optical Thickness from the GOCART Model and Comparisons with Satellite and Sun Photometer Measurements, *J. Atmos. Sci.*, 59(3), 461–483, doi:10.1175/1520-0469(2002)059<0461:TAOTFT>2.0.CO;2.
- Coale, K. H. et al. (1996), A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean., *Nature*, 383, 495–501.
- Coale, K. H. et al. (2004), Southern Ocean iron enrichment experiment: carbon cycling in high- and low-Si waters., *Science*, 304(5669), 408–14.
- Von Damm, K. L., J. M. Edmond, B. Grant, C. I. Measures, B. Walden, y R. F. Weiss (1985), Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21° N, East Pacific Rise, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49(11), 2197–2220.
- Delgadillo-Hinojosa, F. (2000), Biogeoquímica del cadmio y manganeso en el Golfo de California, Universidad Autónoma de Baja California.
- Delgadillo-Hinojosa, F., J. A. Segovia-Zavala, M. A. Huerta-Díaz, y H. Atilano-Silva (2006), Influence of geochemical and physical processes on the vertical distribution of manganese in Gulf of California waters, *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 53(8), 1301–1319, doi:10.1016/j.dsr.2006.06.002.
- Draxler, R. R. (1999), *HYSPLIT4 user's guide*. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-230, Silver Spring, MD.
- Draxler, R. R., y G. D. Hess (1997), *Description of the HYSPLIT_4 modeling system*. NOAA Tech. Memo, Silver Spring, MD.
- Draxler, R. R., y G. D. Hess (1998), An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition., *Aust. Meteorol. Mag.*, 47(June 1997), 295–308.
- Draxler, R. R., y G. D. Rolph (2015), HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website, *NOAA Air Resour. Lab. Silver Spring, MD*. Disponible en: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- Drees, L. R., A. Manu, y L. P. Wilding (1993), Characteristics of aeolian dusts in Niger, West Africa, *Geoderma*, 59(1–4), 213–233.

- Duce, R. a, y N. W. Tindale (1991), Atmospheric transport of iron and its dposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1715–1726, doi:10.4319/lo.1991.36.8.1715.
- Duce, R. A. et al. (1991), The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 5(3), 193–259.
- Elderfield, H., y A. Schultz (1996), Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Fluxes and the Chemical Composition of the Ocean, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 24(1), 191–224.
- Elrod, V. A., W. M. Berelson, K. H. Coale, y K. S. Johnson (2004), The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophys. Res. Lett.*, 31(12), 2–5, doi:10.1029/2004GL020216.
- Emery, W. J., y K. Hamilton (1985), Atmospheric forcing of interannual variability in the northeast Pacific Ocean: connections with El Niño, *J. Geophys. Res. Ocean.*, 90(C1), 857–868.
- Engelstaedter, S., y R. Washington (2007), Temporal controls on global dust emissions: The role of surface gustiness, *Geophys. Res. Lett.*, 34(15), 1–5, doi:10.1029/2007GL029971.
- Escalante, F., J. E. Valdez-Holguín, S. Álvarez-Borrego, y J.R. Lara-Lara (2013), Variación temporal y espacial de temperatura superficial del mar, clorofila a y productividad primaria en el golfo de California, *Ciencias Mar.*, 39(2), 203–215, doi:10.7773/cm.v39i2.2233.
- Falkowski, P. G. (1997), Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean, *Nature*, 387(6630), 272–275.
- Fox, L. E. (1988), The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52(3), 771–777.
- Fung, I. Y., S. K. Meyn, I. Tegen, S. C. Doney, J. G. John, y J. K. B. Bishop (2000), Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 14(1), 281–295, doi:10.1029/1999GB900059.
- Gaxiola-Castro, G., y S. Álvarez-Borrego (1986), Productividad primaria del Pacífico mexicano, *Ciencias Mar.*, 12(3), 26–33.
- Gaxiola-Castro, G., J. Garcia-Cordova, J. Eduardo Valdez-Holguin, y M. Botello-Ruvalcaba (1995), Spatial distribution of chlorophyll α and primary productivity in relation to winter physical structure in the Gulf of California, *Cont. Shelf Res.*, 15(9), doi:10.1016/0278-4343(94)00071-T.
- Gaxiola-Castro, G., S. Alvarez-Borrego, S. Najera-Martinez, y A. R. Zirino (2002), Internal waves effect on the Gulf of California phytoplankton, *Ciencias Mar.*, 28(SEPTEMBER), 297–309.
- Gelado-Caballero, M. D., P. López-García, S. Prieto, M. D. Patey, C. Collado, y J. J. Hérnndez-Brito (2012), Long-term aerosol measurements in Gran Canaria, Canary Islands: Particle concentration, sources and elemental composition, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 117(3), 1–15, doi:10.1029/2011JD016646.

- German, C. R., A. C. Campbell, y J. M. Edmond (1991), Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 107(1), 101–114.
- Guieu, C., M. D. Loÿe-Pilot, C. Ridame, y C. Thomas (2002), Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(15), ACH 5-1–ACH 5-11, doi:10.1029/2001JD000582.
- Hidalgo-González, R. M., y S. Alvarez-Borrego (2004), Total and new production in the Gulf of California estimated from ocean color data from the satellite sensor SeaWiFS, *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 51(6–9), 739–752, doi:10.1016/j.dsr2.2004.05.006.
- Hsu, S. C., F. J. Lin, y W. L. Jeng (2005), Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites, *Atmos. Environ.*, 39(22), 3989–4001, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.03.033.
- Hurst, M. P., y K. W. Bruland (2008), The effects of the San Francisco Bay plume on trace metal and nutrient distributions in the Gulf of the Farallones, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(2), 395–411, doi:10.1016/j.gca.2007.11.005.
- Hutchins, D. a., C. E. Hare, R. S. Weaver, Y. Zhang, G. F. Firme, G. R. DiTullio, M. B. Alm, S. F. Riseman, J. M. Maucher, y M. E. Geesey (2002), Phytoplankton iron limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling, *Limnol. Oceanogr.*, 47(4), 997–1011, doi:10.4319/lo.2002.47.4.0997.
- Hutchins, D. A., y K. W. Bruland (1998), Iron-limited diatom growth and Si : N uptake ratios in a coastal upwelling regime, *Nature*, 393(6685), 561–564, doi:10.1038/31203.
- Johnson, K. S., R. Michael Gordon, y K. H. Coale (1997), What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?, *Mar. Chem.*, 57(3–4), 137–161.
- de Jong, J., V. Schoemann, D. Lannuzel, P. Croot, H. de Baar, y J. L. Tison (2012), Natural iron fertilization of the Atlantic sector of the Southern Ocean by continental shelf sources of the Antarctic Peninsula, *J. Geophys. Res.*, 117(1).
- Kahru, M., S. G. Marinone, S. E. Lluch-Cota, A. Parés-Sierra, y B. G. Mitchell (2004), Ocean-color variability in the Gulf of California: Scales from days to ENSO, *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 51(1–3), 139–146, doi:10.1016/j.dsr2.2003.04.001.
- King, A. L., S. A. Sañudo-Wilhelmy, P. W. Boyd, B. S. Twining, S. W. Wilhelm, C. Breene, M. J. Ellwood, y D. A. Hutchins (2012), A comparison of biogenic iron quotas during a diatom spring bloom using multiple approaches, *Biogeosciences*, 9(2), 667–687, doi:10.5194/bg-9-667-2012.
- Lam, P. J., J. K. B. Bishop, C. C. Henning, M. A. Marcus, G. A. Waychunas, y I. Y. Fung (2006), Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron, *Global Biogeochem. Cycles*, 20(1).
- Landing, W. M., y B. L. Lewis (1991), Collection, Processing, and Analysis of Marine Particulate and Colloidal Material for Transition Metals, in *Marine Particles: Analysis and*

Characterization, editado por D. C. Spencer y D. W. Hurd, pp. 263–272, American Geophysical Union.

Lavín, M. F., y S. G. Marinone (2003), An overview of the physical oceanography of the Gulf of California, in *Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics*, editado por O. U. Velasco-Fuentes, J. Sheinbaum, y J. L. Ochoa de la Torre, pp. 173–204, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Lluch-Cota, S. E. (2000), Coastal upwelling in the eastern Gulf of California, *Oceanol. Acta*, 23(6), 731–740, doi:10.1016/S0399-1784(00)00121-3.

Lluch-Cota, S. E., A. Parés-Sierra, V. O. Magaña-Rueda, F. Arreguín-Sánchez, G. Bazzino, H. Herrera-Cervantes, y D. Lluch-Belda (2010), Changing climate in the Gulf of California, *Prog. Oceanogr.*, 87(1–4), 114–126, doi:10.1016/j.pocean.2010.09.007.

López, M., J. Candela, y M. L. Argote (2006), Why does the Ballenas Channel have the coldest SST in the Gulf of California?, *Geophys. Res. Lett.*, 33(L11603), 1–5, doi:http://dx.doi.org/10.1029/2006GL025908.

Loÿe-Pilot, M. D., y J. M. Martin (1996), Saharan dust input to the Western Mediterranean: an eleven years record in Corsica, in *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, editado por S. Guerzoni y R. Chester, pp. 191–199, Kluwer Academic Publishers.

Mahowald, N. M., A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R. A. Duce, T. D. Jickells, N. Kubilay, J. M. Prospero, y I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 19(4), 1–15, doi:10.1029/2004GB002402.

Mahowald, N. M. et al. (2009), Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations., *Ann. Rev. Mar. Sci.*, 1, 245–278, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163727.

Marinone, S. G. (2007), A note on “Why does the Ballenas Channel have the coldest SST in the Gulf of California?,” *Geophys. Res. Lett.*, 34(2).

Martin, J. H. (1990), Glacial-interglacial CO₂ change: the iron hypothesis, *Paleoceanography*, 5(1), 1–13.

Martin, J. H., y S. E. Fitzwater (1988), Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, 331(6154), 341–343.

Martin, J. H., R. M. Gordon, S. Fitzwater, y W. W. Broenkow (1989), Vertex: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska, *Deep. Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.*, 36(5), 649–680.

Martin, J. H., R. M. Gordon, y S. E. Fitzwater (1991), The case for iron, *Limnol. Oceanogr.*, 36(8), 1793–1802.

Martin, J. H. et al. (1994), Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, 371, 123–129.

- Mendez, J., C. Guieu, y J. Adkins (2010), Atmospheric input of manganese and iron to the ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American dusts, *Mar. Chem.*, 120(1–4), 34–43, doi:10.1016/j.marchem.2008.08.006.
- Morel, F. M. M., J. G. Rueter, y N. M. Price (1991), Iron nutrition of phytoplankton and its possible importance in the ecology of ocean regions with high nutrient and low biomass, *Oceanography*, 4(2), 56–61, doi:10.5670/oceanog.1991.03.
- Paris, R., K. V. Desboeufs, P. Formenti, S. Nava, y C. Chou (2010), Chemical characterisation of iron in dust and biomass burning aerosols during AMMA-SOP0/DABEX: Implication for iron solubility, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(9), 4273–4282.
- Pichevin, L. E., R. S. Ganeshram, W. Geibert, R. Thunell, y R. Hinton (2014), Silica burial enhanced by iron limitation in oceanic upwelling margins, *Nat. Geosci.*, 7(June), 8–13, doi:10.1038/ngeo2181.
- Price, N. M., L. F. Andersen, y F. M. M. Morel (1991), Iron and nitrogen nutrition of equatorial Pacific plankton, *Deep. Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.*, 38(11), 1361–1378.
- Prospero, J. M. (1996), The Atmospheric Transport of Particles to the Ocean, in *Particle flux in the Ocean*, editado por V. Ittekkot, S. Schafer, S. Honjo, y P. J. Depetris, pp. 19–53, John Wiley and Sons Ltd.
- Rolph, G. D. (2016), Real-time Environmental Applications and Display System (READY) Website, *NOAA Air Resour. Lab. Silver Spring, MD*. Disponible en: <http://ready.arl.noaa.gov>
- Sancetta, C. (1995), Diatoms in the Gulf of California : Seasonal flux patterns and the sediment record for the last 15,000 years, *Paleoceanography*, 10(1), 67–84.
- Sarthou, G. et al. (2003), Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean, *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 50(10–11), 1339–1352, doi:10.1016/S0967-0637(03)00126-2.
- Segovia-Zavala, J. A., F. Delgadillo-Hinojosa, M. L. Lares-Reyes, M. A. Huerta-Díaz, A. Muñoz-Barbosa, y E. V. Torres-Delgado (2009), Atmospheric input and concentration of dissolved iron in the surface layer of the Gulf of California, *Ciencias Mar.*, 35(1), 75–90.
- Segovia-Zavala, J. A., M. L. Lares, F. Delgadillo-Hinojosa, A. Tovar-Sánchez, y S. A. Sañudo-Wilhelmy (2010), Dissolved iron distributions in the central region of the Gulf of California, México, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res.*, 57(1), 53–64, doi:10.1016/j.dsr.2009.10.007.
- Segovia-Zavala, J. A., F. Delgadillo-Hinojosa, M. L. Lares-Reyes, M. A. Huerta-Díaz, A. Muñoz-Barbosa, E. Santamaría del Ángel, E. V. Torres-Delgado, y S. A. Sañudo-Wilhelmy (2011), Vertical distribution of dissolved iron, copper, and cadmium in Ballenas Channel, Gulf of California Distribuciones verticales de hierro, cobre y cadmio disueltos en el canal de Ballenas, golfo de California, *Ciencias Mar.*, 37(4A), 457–469.
- Seyfried, W. E., y M. J. Mottl (1995), Geological setting and chemistry of deep-sea hydrothermal vents, in *The Microbiology of Deep-Sea Hydrothermal Vents*, editado por D. M. Karl, pp. 1–34, CRC Press.

- Sholkovitz, E. R., E. A. Boyle, y N. B. Price (1978), The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 40(1), 130–136.
- Spokes, L. J., y T. D. Jickells (1996), Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into seawater, *Aquat. Geochemistry*, 1(4), 355–374, doi:10.1007/BF00702739.
- Strub, P. T., y C. James (2002), Altimeter-derived surface circulation in the large-scale Pacific gyres. Part 2: 1997–1998 El Niño anomalies, *Prog. Oceanogr.*, 53, 185–214.
- Strzepek, R. F., y P. J. Harrison (2004), Photosynthetic architecture differs in coastal and oceanic diatoms, *Nature*.
- Sunda, W. G. (1997), Control of dissolved iron concentrations in the world ocean, A comment, *Mar. Chem.*, 57(3–4), 169–172.
- Sunda, W. G., y S. A. Huntsman (1995), Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton, *Mar. Chem.*, 50(1–4), 189–206.
- Sunda, W. G., y S. A. Huntsman (1997), Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth, *Nature*, 390(6658), 389–392.
- Thunell, R. C. (1998), Seasonal and annual variability in particle fluxes in the Gulf of California: A response to climate forcing, *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 45(12), 2059–2083, doi:10.1016/S0967-0637(98)00053-3.
- Torres, R., y P. Ampuero (2009), Strong CO₂ outgassing from high nutrient low chlorophyll coastal waters off central Chile (30°S): The role of dissolved iron, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 83(2), 126–132, doi:10.1016/j.ecss.2009.02.030.
- Trapp, J. M., F. J. Millero, y J. M. Prospero (2010), Temporal variability of the elemental composition of African dust measured in trade wind aerosols at Barbados and Miami, *Mar. Chem.*, 120(1–4), 71–82, doi:10.1016/j.marchem.2008.10.004.
- Tsuda, A. et al. (2003), A mesoscale iron enrichment in the western subarctic Pacific induces a large centric diatom bloom., *Science*, 300(5621), 958–961.
- Wedepohl, K. H. (1995), The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(7), 1217–1232, doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2.
- Wen, L. S., P. Santschi, G. Gill, y C. Paternostro (1999), Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: Importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase, *Mar. Chem.*, 63(3–4), 185–212.
- Zeitzschel, B. (1969), Primary productivity in the Gulf of California, *Mar. Biol.*, 3(3), 201–207.
- Zhuang, G., R. A. Duce, y D. R. Kester (1990), The dissolution of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean, *J. Geophys. Res.*, 95(C9), 16207–16216.

3.0 VARIABILIDAD DE METALES TRAZA EN SEDIMENTO Y MEJILLÓN (*Modiolus capax*) A LO LARGO DE LA ZONA COSTERA PENINSULAR DEL GOLFO DE CALIFORNIA.

Con el objetivo de estudiar la biogeoquímica de metales traza en el Golfo de California (GC), del 14 al 28 de septiembre de 1995 se recolectaron muestras de mejillones y sedimentos en 15 estaciones distribuidas en la costa occidental del GC, desde La Paz, Baja California Sur (BCS) hasta Punta Estrella, Baja California (BC). En general, las concentraciones de metales traza en sedimentos fueron bajas debido posiblemente al alto contenido de arenas (52 a 96%); sin embargo, se encontraron concentraciones relativamente altas de Co, Cu, Pb y Zn en la zona de Santa Rosalía (BCS) atribuidas fundamentalmente a su pasada actividad minera. Cadmio fue el único metal consistentemente enriquecido en sedimentos, lo que podría ser consecuencia de su involucramiento en el ciclo de producción-destrucción de la materia orgánica y a la alta productividad del GC. Sin embargo, debido a que los mejillones solo asimilan la fracción biodisponible de los metales, el enriquecimiento de Cd en sedimentos no se reflejó en estos organismos. Los resultados obtenidos indican que la abundancia natural de los metales traza en el sistema del GC está afectando de manera proporcional a sedimentos y mejillones ya que, con excepción de Cd y Mn, el orden de abundancia en sedimento ($Pb < Ni < Co < Cu < Zn < Fe$) es similar al de los mejillones. Cuando los resultados obtenidos en este trabajo se compararon con clasificaciones elaboradas en base a posibles impactos nocivos a la flora y fauna (para los sedimentos) y a niveles de contaminación (para el caso de los mejillones), se encontró que los organismos son más susceptibles a que sus concentraciones se incrementen a niveles considerados como riesgosos debido a la concentración de metales en el ambiente. Finalmente, debido a la posibilidad de que el enriquecimiento de Cd tenga un origen natural, todo parece indicar que el GC sigue siendo una zona poco afectada antropogénicamente.

Palabras clave

Metales traza, mejillones, sedimentos, Golfo de California.

3.1 Introducción

En contraste con otros mares semicerrados como el Mediterráneo o el Mar Rojo, el Golfo de California (GC) es un ecosistema marino que presenta una elevada productividad ($>1 \text{ g-C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, pero puede exceder $4 \text{ g-C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; *Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991; Santamaría-del-Angel et al., 1994*), la cual soporta una de las regiones pesqueras más importantes de México. El GC tiene un área evaporativa de $25 \times 10^4 \text{ km}^2$ [*Brumsack, 1989*] que está fuertemente influenciada por las zonas áridas circundantes [*Delgadillo-Hinojosa et al., 2001*], una longitud de 1,130 km (y anchuras que van de 80 a 209 km) y es el único mar interior del Pacífico Oriental [*Lluch-Cota et al., 2007*]. La región donde se localiza el GC presenta inviernos secos y fríos y veranos calientes y húmedos, con vientos fuertes del noroeste provenientes del sistema subtropical de alta presión del Pacífico Oriental que comienzan en Noviembre y duran hasta Abril. Son precisamente estos vientos los que producen las surgencias costeras a lo largo del macizo mexicano, especialmente en la parte centro y sur del GC [*Douglas et al., 2007*]. De esta manera, las surgencias costeras, la mezcla por mareas y la circulación termohalina son las responsables del enriquecimiento de nutrientes y de la alta productividad de la zona [*Lavín et al., 1995; Lluch-Cota et al., 2007*].

La parte norte del GC presenta profundidades de aproximadamente 200 m y es aquí en donde grandes cantidades de sedimento fino son resuspendidas por las fuertes corrientes ocasionadas por el amplio rango de mareas (hasta 6.95 m en San Felipe; *Lluch-Cota et al., 2007*). Este sedimento es el remanente fino acarreado por el Río Colorado que no se depositó en la suave pendiente del delta. El aporte, que representaba el 50% de la contribución anual riverina al golfo [*Byrne y Emery, 1960*], comenzó a disminuir al iniciarse el represamiento del río en 1935 con la construcción de la Presa Hoover. De esta manera, la mayor parte de los sedimentos de grano fino provienen de la parte norte del GC, mientras que la mayor parte de los sedimentos de

grano grueso se encuentran en la parte costera. Actualmente, la principal fuente de sedimento es la producción orgánica en la columna de agua [Byrne y Emery, 1960]. Por otro lado, las costas de la Península de Baja California son predominantemente rocosas con playas arenosas escasas y una plataforma angosta que recibe aportes ocasionales de sedimentos provenientes de ríos y arroyos estacionales. Estos escurrimientos tienen lugar principalmente durante el invierno en el extremo norte y durante el verano y parte del otoño en el extremo sur [Byrne y Emery, 1960], que es cuando se presentan tormentas invernales y tormentas tropicales y huracanes, respectivamente [Lluch-Cota et al., 2007].

El Golfo de California presenta una de las comunidades biológicas marinas más diversas del mundo, con 4,852 especies de invertebrados (excluyendo copepodos y ostrácodos), 891 especies de peces y 222 especies de tetrápodos [Lluch-Cota et al., 2007], razón por la cual es importante establecer los niveles actuales de metales traza y la posible presencia de zonas impactadas antropogénicamente en esta región. Afortunadamente, debido a su relativa baja densidad poblacional, la cual, sin embargo, se está incrementando rápidamente, todavía se puede considerar al GC como una zona prístina. No obstante, gran parte de la costa oriental del GC presenta problemas de contaminación por procesos industriales (e.g., Morales-Hernández et al., 2004), agrícolas (e.g., Paez-Osuna et al., 1998; Green-Ruiz y Páez-Osuna, 2001), de desechos humanos (e.g., Morales-Hernández et al., 2004) y acuaculturales (e.g., Páez-Osuna et al., 1998; Páez-Osuna y Ruiz-Fernández, 2005), especialmente en las costas del estado de Sinaloa (e.g., Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; Ruiz-Fernández et al., 2002, 2003, 2009; Frías-Espéricueta et al., 2004) y, en menor grado, en las de Sonora (e.g., Paez Osuna et al., 1999; García-Rico et al., 2004, 2006; Jara-Marini y García-Rico, 2006). En contraste, la costa occidental del Golfo de California, que es la menos poblada y la más prístina, presenta centros de población escasos con

zonas industriales prácticamente inexistentes, pero con una intensa actividad turística. La única excepción es Santa Rosalía, lugar que presenta el impacto antropogénico más intenso debido a la presencia de una mina de cobre abandonada durante mucho tiempo pero que recientemente se puso a funcionar. Es precisamente la actividad turística la que ha ocasionado que se comiencen a presentar problemas de acumulación de metales traza en la Bahía de La Paz [Mendez *et al.*, 1998; Kot *et al.*, 1999; Shumilin *et al.*, 2001; García-Rico *et al.*, 2006; Cantú-Medellín *et al.*, 2009] y posiblemente en Los Cabos.

Este trabajo presenta resultados de análisis de metales totales en sedimentos superficiales y mejillones *Modiolus capax* a lo largo de la Península de Baja California, desde la ciudad de La Paz (Baja California Sur) hasta el puerto de San Felipe (Baja California). El objetivo de este estudio fue evaluar el impacto antropogénico en la costa occidental del GC mediante el análisis de las concentraciones de metales traza totales en sedimentos y mejillones. En el caso particular de los sedimentos se calcularon sus factores de enriquecimiento y se estableció la magnitud de las posibles perturbaciones antropogénicas a través de los índices de geoacumulación (I_{geo} ; Müller, 1979). Los I_{geo} fueron entonces comparados con concentraciones totales determinadas en el músculo de mejillones para tratar de establecer los mecanismos involucrados en su bioacumulación. Finalmente, las concentraciones totales fueron comparadas con las guías de calidad de sedimento y mejillones, de acuerdo a lo propuesto por Long *et al.* [1995] y Kimbrough *et al.* [2008], respectivamente, para estimar las posibles consecuencias para la biota local por los niveles de metales reportados en este estudio.

3.2 Materiales y métodos

Previo a los análisis, todos los materiales de laboratorio fueron lavados con jabón libre de fosfatos, enjuagados tres veces con agua destilada y mantenidos en una solución de HCl al 5% por 24 horas. Posteriormente, el material se enjuagó tres veces con agua desionizada grado Milli-Q y se dejó secar, semicerrado, a temperatura ambiente. Para fines prácticos, de aquí en adelante todos los metales asociados con los sedimentos y mejillones se denominarán metales traza, independientemente de su concentración.

3.2.1 Area de Estudio y recolección de muestras

La recolecta de muestras de organismos y sedimentos se realizó entre el 14 y el 28 de septiembre de 1995 en 15 estaciones distribuidas a lo largo de la costa occidental del Golfo de California (GC), comprendiendo aproximadamente 1000 kilómetros, desde La Paz, Baja California Sur hasta el Punta Estrella, Baja California (Figura 3.1). La ubicación de las zonas de muestreo fue elegida de tal manera que se abarcaran prácticamente toda la costa oriental de la Península de Baja California y que estuvieran cerca de las zonas con asentamientos humanos. En cada una de las 15 estaciones se recolectaron sedimentos superficiales; sin embargo, solo se logró recolectar mejillones en 12 de las 15 estaciones (Tabla 3.1). Tanto los organismos como los sedimentos fueron recolectados por medio de buceo. Para el caso particular de los mejillones, se recolectaron 45 organismos (*Modiolus capax*) procurando que fueran de tamaño similar (8-10 cm) para evitar las variaciones en el contenido de metales debidas a diferencias en la talla [Boyden, 1977; Latouche y Mix, 1982] y del mismo nivel de marea para prevenir las variaciones ocasionadas por el tiempo de exposición [Coleman, 1980]. Una vez recolectados, los mejillones fueron transferidos a bolsas de polietileno de cierre hermético, previamente lavadas

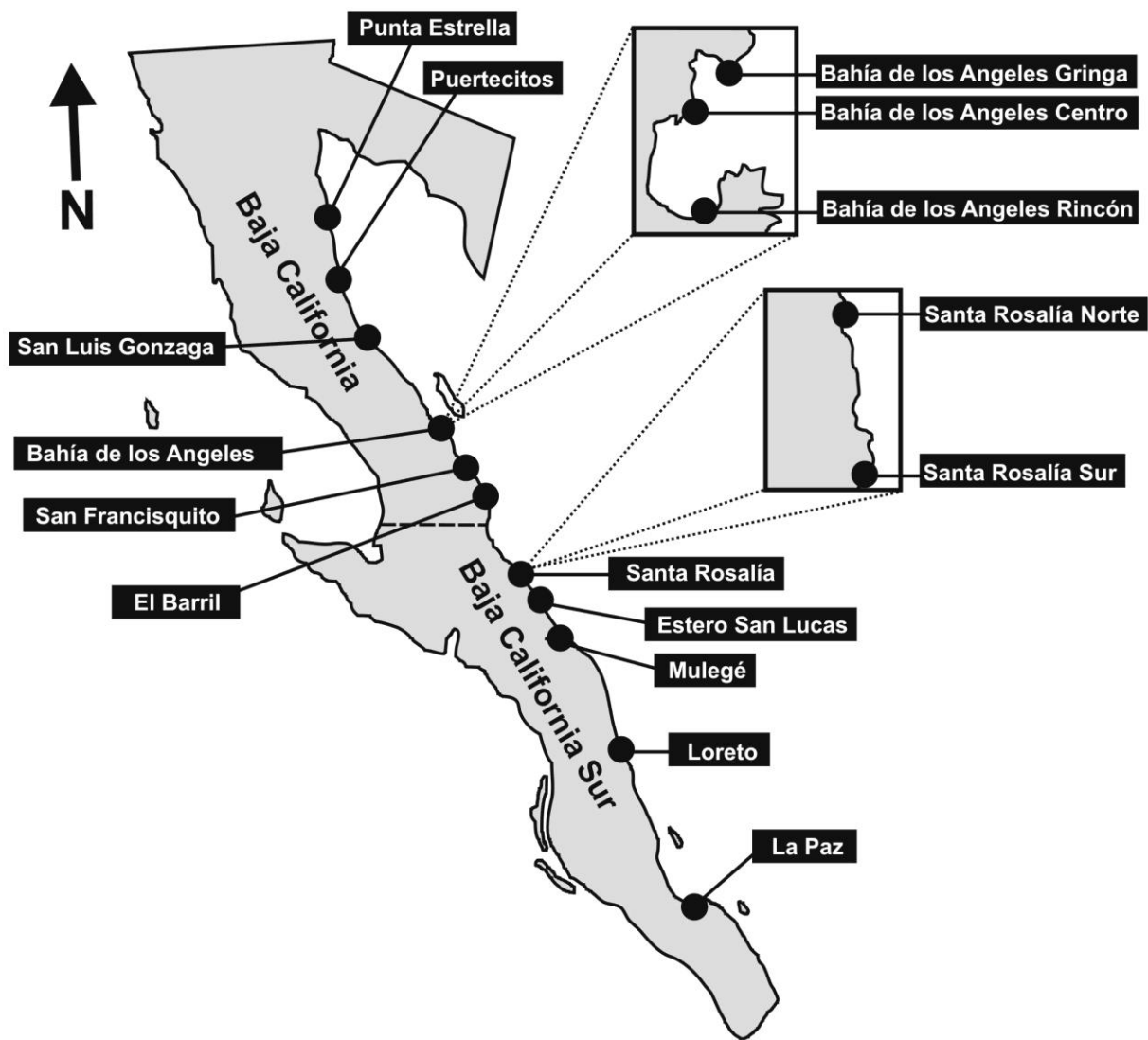


Figura 3.1 Localización geográfica de las estaciones de recolección de las muestras de sedimentos y mejillones.

Tabla 3.1 Localidades en donde se recolectaron las muestras de sedimento y mejillón (*Modiolus capax*) con sus códigos, fechas de recolección correspondientes y distribución de tamaño de grano.

Localidad	Código	Fecha	Sedimento superficial	Mejillón	Porcentaje de arena
La Paz, B.C.S.	LPZ	14-Sep-95	SI	NO	75.7
Loreto, B.C.S.	LTO	15-Sep-95	SI	NO	88.3
Mulegé, B.C.S.	MGE	16-Sep-95	SI	SI	90.5
Estero San Lucas 1, B.C.S.	ESL1	17-Sep-95	SI	NO	52.0
Estero San Lucas 2, B.C.S.	ESL2	17-Sep-95	SI	SI	93.3
Santa Rosalía (N), B.C.S.	SRN	18-Sep-95	SI	SI	90.2
Santa Rosalía (S), B.C.S.	SRS	18-Sep-95	SI	SI	78.6
El Barril, B.C.	EBR	20-Sep-95	SI	SI	96.0
San Francisquito, B.C.	SFC	20-Sep-95	SI	SI	92.7
Bahía de los Angeles (Rincón), B.C.	BAR	23-Sep-95	SI	SI	92.5
Bahía de los Angeles (Centro), B.C.	BAC	23-Sep-95	SI	SI	89.7
Bahía de los Angeles (Gringa), B.C.	BAG	24-Sep-95	SI	SI	89.9
Bahía de San Luis Gonzaga, B.C.	BSL	26-Sep-95	SI	SI	70.4
Puertecitos, B.C.	PRT	27-Sep-95	SI	SI	89.1
Punta Estrella, B.C.	PES	28-Sep-95	SI	SI	91.5

con agua desionizada y almacenados en hielo hasta su arribo al laboratorio en donde se congelaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la recolección de sedimentos, se utilizó un núcleo de policarbonato (7.2 cm de diámetro interior y 60 cm de longitud) mediante el cual se rasparon los primeros 3 a 4 cm de la columna sedimentaria. Las muestras de sedimentos se almacenaron en bolsas de plástico previamente lavadas y se conservaron en hielo a aproximadamente $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su llegada al laboratorio, en donde fueron congeladas. En cada una de las estaciones de muestreo, los lugares de recolección de organismos y sedimentos se ubicaron tan cercanos como fue posible. Debido a las condiciones presentes durante el muestreo no fue posible depurar a los mejillones.

3.2.2. Tratamiento de las muestras de mejillones

Para su disección, los organismos se descongelaron, se lavaron con agua desionizada (para remover la arena y epibiota presente) y se separaron en submuestras de 15 individuos cada una (réplicas). Cada organismo fue medido (largo, ancho y alto) e inmediatamente después abierto y disectado para separar el músculo, el cual fue pesado individualmente y colocado en frascos de plástico de boca ancha previamente lavados. Finalmente, el tejido de cada submuestra fue homogenizado utilizando un homogenizador marca Virtris con aspas de titanio. De las submuestras homogenizadas, se tomaron 5 g de tejido húmedo, se transfirieron a matraces de vidrio de 25 ml, se les adicionó 5 ml de HNO_3 concentrado (grado metal traza), se taparon con vidrios de reloj y se dejaron a temperatura ambiente durante la noche. A la mañana siguiente, las muestras se colocaron en planchas de calentamiento a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas para posteriormente someterlas a reflujo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. Enseguida, las muestras fueron llevadas a sequedad, redisueltas en 20 ml de HNO_3 al 1% (v/v) y transferidas cuantitativamente a frascos de polipropileno de 30 ml. Para evaluar la calidad de los procedimientos analíticos empleados, por

cada 15 muestras se analizó una del estándar certificado (CRM) de tejido de ostión SRM-1566a de la National Institute of Standards and Technology (NIST) y un blanco de procedimiento. Los porcentajes de recuperación obtenidos (Tabla 3.2) estuvieron entre el 89 (Cu) y el 111% (Zn).

3.2.3 Tratamiento de las muestras de sedimentos

La digestión total de sedimentos, realizada de acuerdo al método descrito por *Carignan y Tessier* [1988], se realizó en una campana de extracción resistente a los ácidos perclórico y fluorhídrico. Para tal efecto, se colocaron aproximadamente 0.5 g (peso seco) de muestra y 15 ml de HNO₃ en vasos de precipitado de Teflón, los cuales se cubrieron con vidrios de reloj del mismo material. Las muestras se pusieron a reflujo, a 150 °C, durante 30 minutos al término de los cuales se llevaron a sequedad. Posteriormente, se agregaron 4 ml de HClO₄ a los vasos de precipitado, se cubrieron con sus respectivos vidrios de reloj y se pusieron nuevamente a reflujo a 150 °C durante 30 minutos. Enseguida, se retiraron los vidrios de reloj, se adicionaron 10 ml de HF y se evaporaron a sequedad. Finalmente, las muestras se redisolviéron con ácido clorhídrico al 5 % y fueron aforadas a un volumen final de 50 ml con este mismo reactivo. La solución final obtenida fue siempre transparente y sin residuos visibles. Para evaluar la calidad de los procedimientos analíticos empleados en el análisis de sedimento, se utilizó el CRM de sedimento marino BCSS-1 (National Research Council, Canada). Los porcentajes de recuperación obtenidos a partir de este CRM (Tabla 3.2) estuvieron entre el 92 (Pb) y el 105% (Cd y Cu). El porcentaje de grano fino (<62.5 µm) o limos y arcillas (lodos) en el sedimento se determinó utilizando aproximadamente un gramo de sedimento húmedo al cual se le agregaron 10 ml de una solución de hexametáfosfato de sodio 3.2×10^{-4} M, dejándolo reposar a temperatura ambiente durante 24 h. Una vez hecho lo anterior, la muestra de sedimento se filtró por medio de un tamiz

Tabla 3.2 Límites de detección y porcentajes de recuperación para sedimentos y mejillones obtenidos a partir de los valores de los estándares certificados (CRMs) BCSS-1 (sedimento marino, National Research Council, Canada) y 1566a (tejido de ostión, National Institute of Standards and Technology, USA), respectivamente. Los asteriscos denotan los porcentajes de recuperación que no pudieron ser calculados debido a que las concentraciones de los CRMs se encontraban por debajo del respectivo límite de detección.

Elemento	Valor medido (nmol/g)	Valor certificado (nmol/g)	Porcentaje de recuperación	Límite de detección (nmol/g)	Promedio metales totales ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Promedio metales totales sin SR ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Sedimentos						
Al	2.395×10^6	$(2.320 \pm 0.080) \times 10^6$	103	2.0×10^3	-----	-----
Cd	2.3	2.2 ± 0.9	105	0.29	0.38 ± 0.30	0.41 ± 0.30
Co	190	193 ± 36	99	26	0.034 ± 0.021	0.029 ± 0.021
Cu	305	291 ± 42	105	18	0.34 ± 0.22	0.27 ± 0.22
Fe	5.81×10^5	$(5.89 \pm 0.18) \times 10^5$	99	2.1×10^2	4.2 ± 3.5	4.4 ± 3.5
Mn	4.03×10^3	$(4.17 \pm 0.27) \times 10^3$	97	38	6.9 ± 8.0	6.9 ± 8.0
Ni	966	942 ± 61	102	57	0.079 ± 0.047	0.086 ± 0.047
Pb	101	110 ± 16	92	18	0.013 ± 0.014	0.013 ± 0.014
Zn	1.78×10^3	$(1.82 \pm 0.18) \times 10^3$	98	13	1.98 ± 0.78	1.91 ± 0.78
Mejillones						
Cd	34.3 ± 1.4	36.9 ± 3.4	93	1.0	0.38 ± 0.25	0.41 ± 0.27
Co	2.3 ± 3.4	9.7 ± 1.9	*	5.3	0.033 ± 0.020	0.029 ± 0.019
Cu	924 ± 36	1043 ± 68	89	1.7	0.33 ± 0.19	0.27 ± 0.11
Fe	$(8.68 \pm 0.51) \times 10^3$	$(9.65 \pm 0.27) \times 10^3$	90	8.0	4.2 ± 3.0	4.4 ± 3.3
Mn	204 ± 21	224 ± 27	91	4.4	6.9 ± 7.3	6.9 ± 8.1
Ni	41 ± 13	38.3 ± 7.5	108	11	0.080 ± 0.046	0.086 ± 0.049
Pb	1.7 ± 0.2	1.791 ± 0.068	*	4.4	0.013 ± 0.014	0.013 ± 0.015
Zn	$(1.41 \pm 0.37) \times 10^4$	$(1.27 \pm 0.87) \times 10^4$	111	1.3	1.97 ± 0.72	1.91 ± 0.78

con luz de malla de 1 mm^2 para separar las partículas $>1000\ \mu\text{m}$ (arenas). Una vez tamizado el sedimento, la distribución del tamaño de grano arena y fino se determinó por medio del método de la pipeta de *Folk* [1968].

3.2.4 Cuantificación de metales

La concentración de los metales pesados en los tejidos y sedimentos fue determinada usando un espectrofotómetro de absorción atómica Thermo Jarrel Ash, modelo Smith Hieftje (AA) equipado con horno de grafito (GFAAS) modelo CTF 188. Los límites de detección de los diferentes metales traza para sedimentos y mejillones, calculados como tres veces la desviación estándar del blanco de procedimiento, se muestran en la Tabla 3.2.

3.2.5 Tratamiento de datos

Los resultados de las concentraciones totales de metales (Me) fueron utilizadas para calcular los factores de enriquecimiento (EF_{Me}), los cuales consisten en la normalización geoquímica de las concentraciones de metales con un elemento conservativo, que en este caso fue el Al. Este elemento es uno de los mejores agentes normalizadores ya que se encuentra íntimamente asociado con la matriz de los aluminosilicatos (arcillas). Entre las principales ventajas asociadas al proceso de normalización se encuentra que compensa por la variabilidad natural, tanto mineralógica como la producida por el tamaño de grano. Para el cálculo de los EF_{Me} se recomienda utilizar valores de fondo regionales o pre-industriales. Desafortunadamente dicha información no se encuentra disponible para el área de estudio razón por la cual se decidió utilizar los valores de la composición promedio de arcillas de la corteza terrestre (*pact*)

reportados por *Turekian et al.* [1961] y *Li y Schoonmaker* [2013]. Los EF_{Me} fueron calculados de la siguiente manera:

$$EF_{Me} = \left[\frac{(Me/Al)_{muestra}}{(Me/Al)_{arcilla}} \right] \quad (1)$$

En donde los subíndices "muestra" y "arcilla" denotan los valores normalizados con Al de la muestra y el *pact*, respectivamente. Si $EF_{Me} > 1$, la concentración del metal en la muestra se encuentra enriquecido en relación a los valores promedio de arcillas de la corteza terrestre y, posiblemente, enriquecido antropogénicamente. Si $EF_{Me} < 1$, entonces el metal se encuentra empobrecido en relación al *pact* y, probablemente, sujeto a procesos diagenéticos que redujeron la concentración del metal en la muestra. Finalmente, si $EF_{Me} = 1$, entonces la concentración del metal tiene el mismo valor que el valor de referencia (normalizado con Al).

También se calcularon los índices de geoacumulación (I_{geo}), concepto introducido por Müller (1979) como una medida cuantitativa de la contaminación por metales traza en sedimentos. Este índice se basa en una clasificación de intensidad consistente en siete clases: <0 = no contaminado (UP), 0-1 = no contaminado a moderadamente contaminado (UP-MP), 1-2 = moderadamente contaminado (MP), 2-3 = moderada a fuertemente contaminado (MP-SP), 3-4 = fuertemente contaminado (SP), 4-5 = fuerte a muy fuertemente contaminado (SP-VSP), y >5 = muy fuertemente contaminado (VSP), con el grado máximo reflejando al menos un enriquecimiento 100 veces arriba de la línea base. El I_{geo} puede ser calculado con la ecuación [Müller, 1979]:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{(Me)_{\text{muestra}}}{1.5(Me)_{\text{línea base}}} \right] \quad (2)$$

En donde $(Me)_{\text{línea base}}$ representa el valor promedio del metal en arcillas de la corteza terrestre [Turekian y Wedepohl, 1961; Li y Schoonmaker, 2013], con el factor "1.5" incluido debido a posibles variaciones en el valor de fondo producido por efectos litogénicos [Salomons y Förstner, 1984].

También se evaluaron las posibles consecuencias biológicas de los niveles de metales traza en cada una de las estaciones estudiadas. Esta evaluación se realizó utilizando la clasificación de Long *et al.* [1995], en la cual se establecen guías de calidad de sedimento para identificar la posibilidad de efectos adversos de rango bajo (ERL) y de rango medio (ERM). De esta manera, comparando los resultados encontrados en este trabajo con lo establecido en la clasificación, se puede tener una idea del grado de afectación que las concentraciones de metales traza encontradas en sedimentos pueden tener para con la flora y fauna circundante. Para la elaboración de esta clasificación, Long *et al.* [1995] compararon datos biológicos y químicos de numerosos estudios llevados a cabo en sedimentos marinos y estuarinos y los utilizaron para determinar valores guía para diferentes metales (únicamente Cd, Cu, Ni, Pb, y Zn). Estos valores guía fueron los efectos de rango bajo (ERL: el 10mo percentil de los datos de efecto) y los de rango medio (ERM: la mediana o 50avo percentil de los datos de efecto). Estos dos valores guía establecen tres rangos de concentración (<ERL, ERL a ERM y >ERM) para un metal en particular. De esta manera, las concentraciones "<ERL" representan concentraciones con efectos mínimos (efectos biológicos serán raramente observados). Las concentraciones entre "ERL y ERM" están en el rango de efectos posibles (efectos podrían presentarse ocasionalmente).

Finalmente, las concentraciones ">ERM" representan valores de efecto probable (efectos biológicos se presentarán frecuentemente).

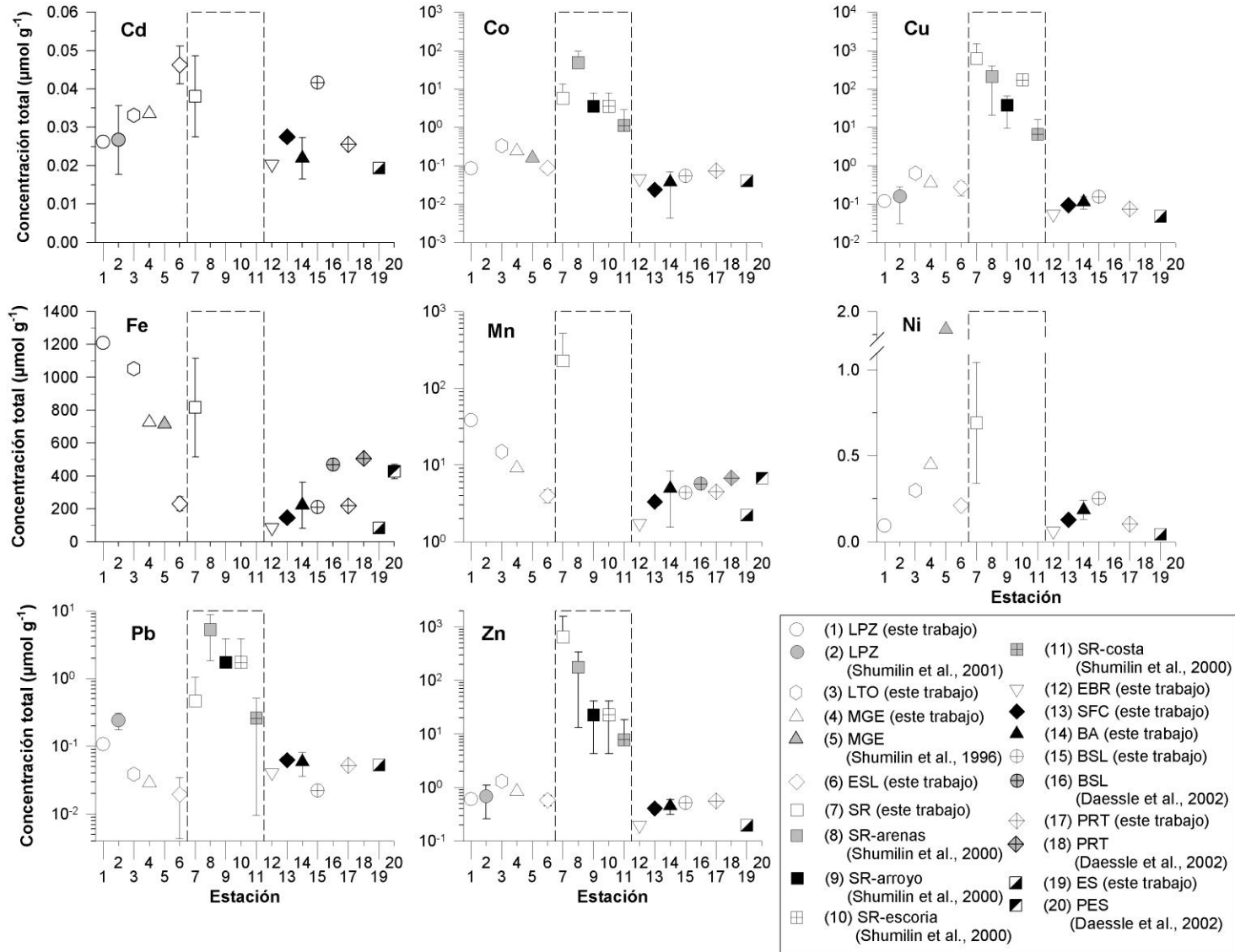
Para el caso de los organismos se utilizaron los rangos de concentración de metales establecidos por la NOAA [Kimbrough *et al.*, 2008]. Estos rangos fueron determinados usando datos de los años 2004 y 2005 obtenidos de mejillones y ostiones recolectados en estaciones distribuidas en todas las zonas costeras estadounidenses. Las concentraciones específicas para delimitar los rangos bajo, medio y alto fueron calculadas utilizando análisis de agrupamiento o clusters (clasificación estadística) y no están de ninguna manera asociadas con niveles o concentraciones que representen algún tipo de peligro para la salud pública. Cada una de las clasificaciones presentadas muestran únicamente diferencias relativas entre las regiones.

3.3 Resultados y discusión

Las concentraciones promedio de metales traza totales (Tabla 3.2) se presentaron en el orden Pb>Co>Ni>Cu>Cd>Zn>Fe>Mn y fueron, en general, relativamente bajas debido a la presencia de elevados porcentajes de arena en las muestras (52 a 96%; Tabla 3.1), característica que tiende a diluir las concentraciones de metales en los sedimentos. La diferencia se puede observar cuando se comparan los valores obtenidos en este estudio con los de sedimentos de grano fino. Por ejemplo, si las concentraciones promedio de los valores obtenidos en este estudio (Me_{GC} ; excluyendo las estaciones de Santa Rosalía, por razones que se explicarán posteriormente) se dividen entre los valores reportados para sedimentos de la costa del Pacífico de Baja California (Me_{PAC} ; Nava-López, 2002) se obtienen las siguientes razones Me_{GC}/Me_{PAC} : 0.0064, 0.051, 0.063, 0.071, 0.40, 0.77, 0.89 y 9.2 para Fe, Pb, Co, Ni, Cu, Mn, Zn y Cd, respectivamente. Estos resultados muestran como las concentraciones en los sedimentos de grano

grueso del Golfo de California son menores a las de sedimentos finos, excepto para el caso del Cd, en donde las concentraciones totales promedio del golfo son nueve veces mayores a las del Pacífico de Baja California. Una característica sobresaliente del Golfo de California, tanto en este como en otros estudios [*Shumilin et al.*, 1996, 2000; *Cadena-Cárdenas et al.*, 2009], son las elevadas concentraciones de los metales Co, Cu, Pb y Zn encontradas en sedimentos del área correspondiente a Santa Rosalía (Figura 3.2). Sin embargo, si los valores correspondientes a esta localidad no son tomados en cuenta (áreas delimitadas por las líneas discontinuas en la figura antes mencionada), las concentraciones totales en sedimentos de Cd, Co, Cu, Zn y, hasta cierto punto, Pb, muestran variabilidades relativamente bajas (Figura 3.2). Como se demostrará

Figura 3.2 Concentraciones totales promedio de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos para las diferentes estaciones consideradas en este estudio (la línea punteada delimita las concentraciones correspondientes a Santa Rosalía). Se incluyen datos tomados de la literatura para las zonas de La Paz [*Shumilin et al.*, 2001], Mulegé [*Shumilin et al.*, 1996], Santa Rosalía [*Shumilin et al.*, 2000], Bahía de San Luis Gonzaga, Puertecitos y Punta Estrella [*Daesslé et al.*, 2002] para propósitos comparativos. Para el caso específico de Santa Rosalía, los valores reportados por *Shumilin et al.* [2000] para sedimentos corresponden a arroyos cercanos a Santa Rosalía (arroyo), escoria de la mina (escoria), arena de playas cercanas a la zona (arenas) y sedimentos costeros (costa). Los códigos de las diferentes estaciones se pueden consultar en la Tabla 3.1.

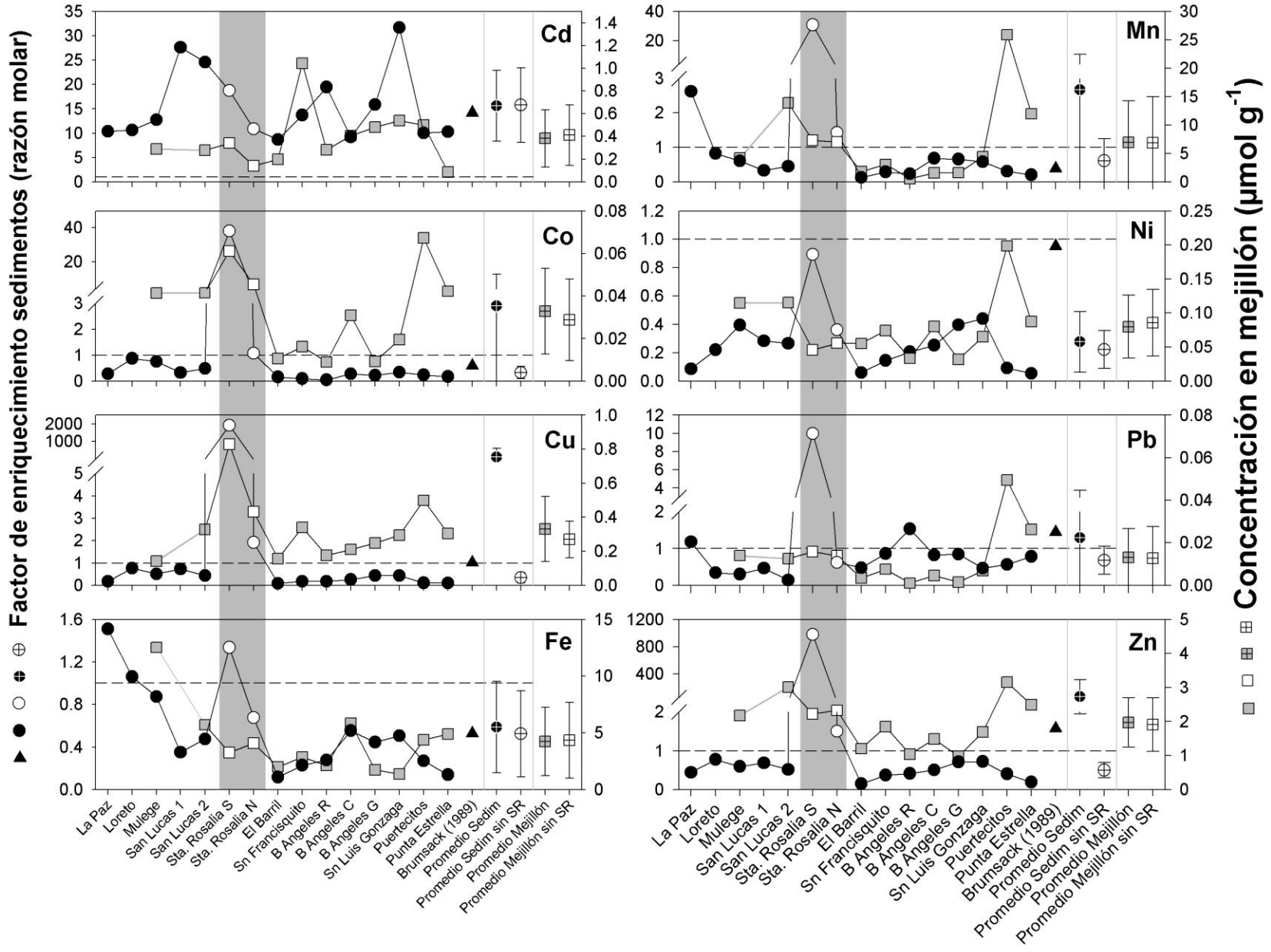


posteriormente, estas altas concentraciones no son consecuencia de procesos biogeoquímicos que ocurren de manera natural, sino que responden a la influencia de la escoria desechada por la vieja mina de Cu localizada en Santa Rosalía. En contraste, los resultados obtenidos para Cd, Fe y Ni, indican que no existe influencia de la mina de Santa Rosalía en las concentraciones de estos elementos. De manera general se puede observar en la Figura 3.2 que existe concordancia entre las concentraciones obtenidas en este estudio y las reportadas en la literatura, con excepción del caso de Ni en Mulegé, en donde se presenta una gran discrepancia entre la concentración reportada por *Shumilin et al.* [1996] y la obtenida en este trabajo (1.8 vs. 0.45 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente). Esta diferencia podría ser ocasionada por la influencia de la actividad hidrotermal de la zona de Bahía Concepción, ya que las muestras tomadas por *Shumilin et al.* [1996] fueron recolectadas entre esta región y Mulegé. Otra característica importante del comportamiento espacial de los metales traza es el representado por el Fe y Mn, elementos que muestran la tendencia general a disminuir de La Paz hacia Santa Rosalía, para posteriormente aumentar de nuevo hacia Punta Estrella. Sin embargo, la influencia de la mina de Santa Rosalía enmascara esta tendencia ya que en esta localidad las concentraciones de estos dos elementos son bastante más elevadas que las esperadas dentro del contexto de la tendencia espacial anteriormente mencionada (Figura 3.2).

Una manera de evaluar si la variabilidad en la concentración total de metales es producto de enriquecimientos producidos por variabilidad natural mineralógica o del tamaño de grano es a través de la estimación de los factores de enriquecimiento. Como se puede ver en las distribuciones espaciales de los factores de enriquecimiento (EF_{Me} , razón molar; Figura 3.3), casi todos los metales traza se encuentran cercanos o por debajo de los valores promedio de arcillas de la corteza terrestre. Sin embargo, con excepción del Cd y el Fe, los factores de

enriquecimiento de los metales estudiados presentan valores significativamente más altos ($p < 0.05$, $n = 15$) en las estaciones Santa Rosalía Norte y Santa Rosalía Sur (Figura 3.3). Los elevados niveles en estas dos estaciones ocasionan que el promedio general de los factores de enriquecimiento de Co, Cu, Mn, Zn y, hasta cierto punto, Pb, sean también significativamente más elevados, aun cuando en la mayoría de las estaciones los sedimentos no se encuentren enriquecidos ($EF_{Me} < 1$) con estos metales. Esta diferencia se puede ver claramente cuando se comparan los factores de enriquecimiento promedio de estos cinco elementos traza (Co, Cu, Mn, Zn, Pb) con y sin las dos estaciones de Santa Rosalía (2.9 vs. 0.33, 128 vs. 0.34, 2.7 vs. 0.61, 66 vs. 0.50 y 1.3 vs. 0.68, respectivamente) (Figura 3.3). Los enriquecimientos observados en Santa Rosalía, especialmente en la estación sur, son una consecuencia de la escoria generada por la antigua mina francesa de El Boleo, fundada en 1885 para explotar el abundante carbonato de cobre [Romero-Gil, 1989] de posible origen hidrotermal. El mineral extraído de esta mina contenía hasta un 20% en peso de Cu y hasta finales del siglo XIX su producción representaba el 50% de la producción nacional de este metal (poco más de 11 millones de toneladas de Cu puro; Romero-Gil, 1989). La mina continuó funcionando bajo administración mexicana hasta 1984,

Figura 3.3 Factores de enriquecimiento (EF_{Me}) y concentraciones en mejillón de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn para las diferentes estaciones consideradas en este estudio. La zona sombreada corresponde a las estaciones de Santa Rosalía (SR). Se incluyen los promedios de los EF_{Me} y de las concentraciones en mejillón con y sin SR y, para propósitos comparativos, también los EF_{Me} calculados a partir de los datos reportados por Brumsack [1989]. Las concentraciones de metales en sedimentos reportadas por Brumsack [1989] representan el promedio de 50 muestras obtenidas de varios núcleos recolectados enfrente de Santa Rosalía, en la costa de Sonora, cerca del Puerto de Guaymas. La línea continua gris entre Mulegé y San Lucas 2 se utilizó para resaltar la ausencia de la estación San Lucas 1, en donde no fue posible recolectar mejillones. La línea horizontal discontinua representa el valor cuando $EF_{Me} = 1$. Los valores por encima o por debajo de esta línea corresponden a enriquecimientos o empobrecimientos de metales en sedimentos, respectivamente.



fecha en que fue cerrada, aunque recientemente fue reabierto por un consorcio de compañías de Canadá (70%) y Corea (30%) para la explotación de Cu y Co metálicos, sulfato de Zn y posiblemente Mn. Análisis llevados a cabo en escoria de la mina (Tabla 3.3) indican que las concentraciones de metales en esta matriz eran sumamente elevadas (entre 0.86 y $1.68 \times 10^3 \mu\text{mol g}^{-1}$ para Ni y Fe, respectivamente, si se excluye al Al), con factores de enriquecimientos que van de 3.4×10^2 a 8.2×10^5 para Ni y Fe, respectivamente (Tabla 3.3). Dado que la escoria de la mina era dispersada con barcazas a lo largo de la costa y además fue utilizada en forma de bloques para la construcción de la rada portuaria de Santa Rosalía [Romero-Gil, 1989], no es sorprendente que los valores de metales traza sean tan elevados en esta zona costera [Shumilin *et al.*, 2000].

En contraste con los demás elementos traza, Cd es el único metal que consistentemente presenta enriquecimientos en todas las estaciones, con valores entre 8.7 y 32, lo que produce un promedio de 16 para toda la zona estudiada (con y sin las estaciones de Santa Rosalía; Figura 3.3). Las consistentemente altas concentraciones de Cd en los sedimentos que producen los elevados valores de EF_{Cd} también se reflejan en su índice de geoacumulación (I_{geo} , Muller, 1981), el cual indica la presencia de sedimentos de moderada a fuertemente contaminados, con valores de su I_{geo} en el rango $2 < I_{geo} < 4$ en todas las localidades estudiadas (Figura 3.4a). Como ya se mencionó anteriormente, la costa occidental del Golfo de California se encuentra, de manera general, en un estado prístino. Con excepción de la mina de cobre en Santa Rosalía, la industria en esta zona es prácticamente inexistente y los asentamientos humanos, además de escasos, son relativamente pequeños. Como consecuencia de esto, es improbable que el enriquecimiento de Cd se deba a una fuente antropogénica. El ciclo biogeoquímico del Cd en los océanos está estrechamente ligado al de la materia orgánica, de tal manera que su distribución

Tabla 3.3 Promedios \pm una desviación estándar (DE) de las concentraciones totales de metales traza (Me) y de los factores de enriquecimiento (EF_{Me}) de desechos (escoria) de la mina de El Boleo, Santa Rosalía, Baja California Sur. Tres muestras fueron tomadas, tanto de los depósitos de escombros (Escombros) dejados en tierra en los alrededores de la fundidora, como de la torre (Torre) localizada en el muelle de la rada portuaria de Santa Rosalía.

Muestra	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	(μmol/g)								
Torre 1	2.17x10 ³	-----	28.0	-----	1.60x10 ³	8.44x10 ²	1.17	-----	80
Torre 2	2.57x10 ³	105	25.9	55	1.58x10 ³	7.58x10 ²	1.14	0.95	70
Torre 3	2.54x10 ³	-----	28.4	51	1.68x10 ³	7.52x10 ²	1.29	0.87	74
Escombros 1	2.36x10 ³	-----	15.6	-----	1.18x10 ³	1.14x10 ²	0.90	-----	101
Escombros 2	2.77x10 ³	60	17.4	161	1.27x10 ³	1.08x10 ²	0.96	4.8	100
Escombros 3	2.84x10 ³	-----	16.5	157	1.23x10 ³	1.07x10 ²	0.86	4.3	96
Promedio	2.54x10 ³	82	22.0	106	1.42x10 ³	9.39x10 ²	1.05	2.7	87
DE	0.25x10 ³	32	6.1	61	0.22x10 ³	1.74x10 ²	0.17	2.1	14

Muestra	EF_{Cd}	EF_{Co}	EF_{Cu}	EF_{Fe}	EF_{Mn}	EF_{Ni}	EF_{Pb}	EF_{Zn}	
	(razón molar)								
Torre 1	-----	-----	1.4x10 ⁴	-----	8.2x10 ⁵	4.31x10 ⁵	6.0x10 ²	-----	4.08x10 ⁴
Torre 2	-----	4.5x10 ⁴	1.1x10 ⁴	2.4x10 ⁴	6.8x10 ⁵	3.27x10 ⁵	4.9x10 ²	0.41x10 ³	3.01x10 ⁴
Torre 3	-----	-----	1.2x10 ⁴	2.2x10 ⁴	7.3x10 ⁵	3.29x10 ⁵	5.7x10 ²	0.38x10 ³	3.25x10 ⁴
Escombros 1	-----	-----	0.74x10 ⁴	-----	5.6x10 ⁵	5.36x10 ⁵	4.2x10 ²	-----	4.77x10 ⁴
Escombros 2	-----	2.4x10 ⁴	0.70x10 ⁴	6.4x10 ⁴	5.1x10 ⁵	4.31x10 ⁵	3.9x10 ²	1.94x10 ³	4.01x10 ⁴
Escombros 3	-----	-----	0.64x10 ⁴	6.2x10 ⁴	4.8x10 ⁵	4.17x10 ⁵	3.4x10 ²	1.69x10 ³	3.74x10 ⁴
Promedio	-----	3.5x10 ⁴	0.98x10 ⁴	4.3x10 ⁴	6.3x10 ⁵	4.12x10 ⁵	4.7x10 ²	1.11x10 ³	3.81x10 ⁴
DE	-----	1.5x10 ⁴	0.33x10 ⁴	2.3x10 ⁴	1.3x10 ⁵	0.78x10 ⁵	1.0x10 ²	0.83x10 ³	0.63x10 ⁴

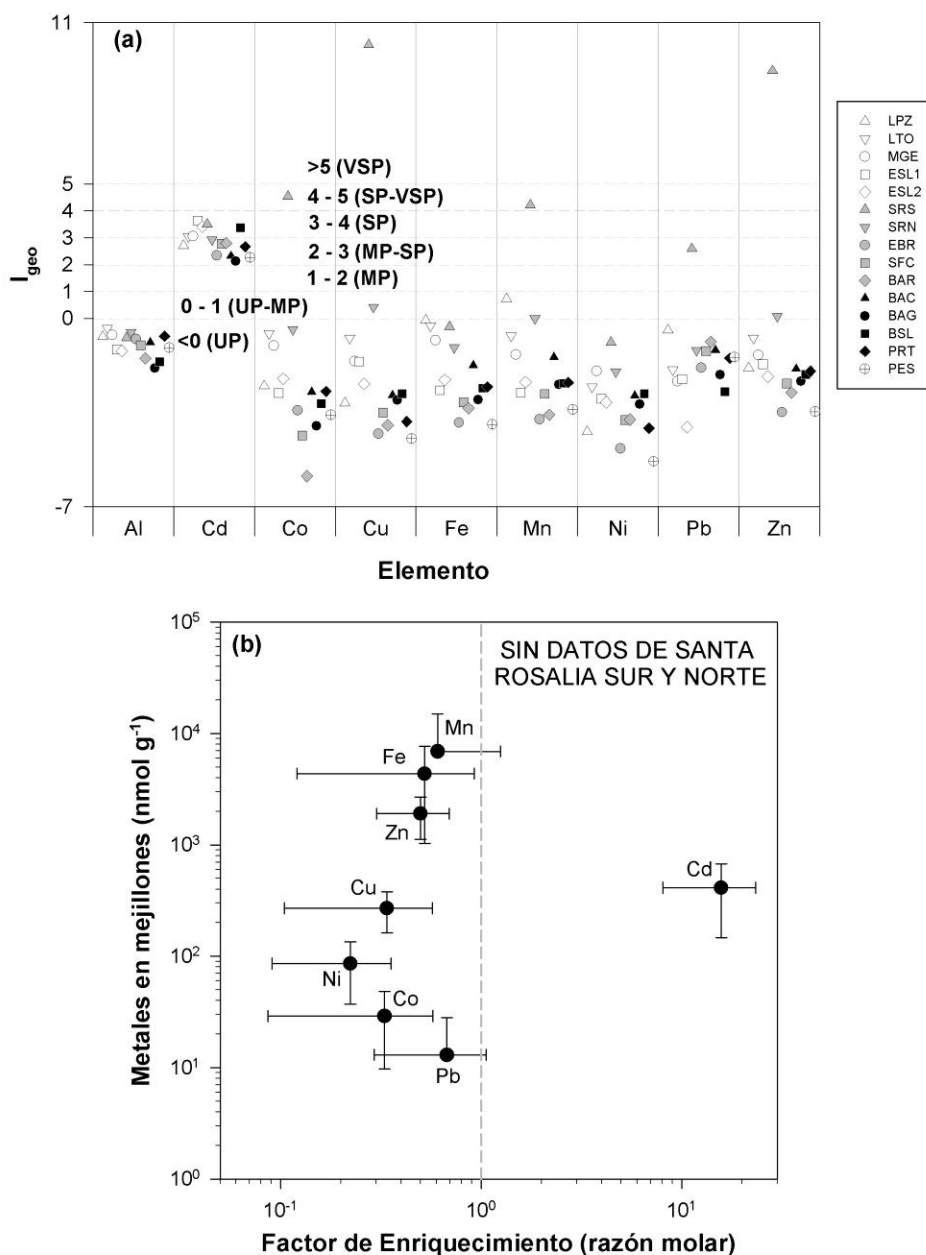


Figura 3.4 (a) Índices de geoacumulación (I_{geo} ; Müller, 1979) de Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn para las diferentes estaciones consideradas en este estudio (ver códigos de las estaciones en la Tabla 3.1). La clasificación de intensidad del I_{geo} consiste en siete clases: no contaminado = <0 (UP), no contaminado a moderadamente contaminado = 0-1 (UP-MP), moderadamente contaminado = 1-2 (MP), moderada a fuertemente contaminado = 2-3 (MP-SP), fuertemente contaminado = 3-4 (SP), fuerte a muy fuertemente contaminado = 4-5 (SP-VSP) y muy fuertemente contaminado = >5 (VSP). (b) Concentraciones promedio (\pm una desviación estándar) de metales traza en músculo de mejillón vs. el promedio (\pm una desviación estándar) de los factores de enriquecimiento (EF_{Me}) de los sedimentos. La línea gris discontinua representa el valor cuando $EF_{Me} = 1$. Nótese la escala logarítmica en ambos ejes.

espacial está dominada por su involucramiento en un ciclo de regeneración similar al de los fosfatos y nitratos [Bruland, 1983]. Debido a lo anterior, los procesos físicos como surgencias y advección que afectan la distribución espacial de los nutrientes, lo hacen también, y de manera similar, con el Cd. Se ha encontrado que las aguas superficiales de algunas zonas del Golfo de California también se encuentran enriquecidas con Cd; sin embargo, los procesos responsables por estos enriquecimientos son diferentes a los que se dan en la costa noroccidental de Baja California, los cuales se deben a advección y surgencias, con contribución antropogénica mínima [Sañudo Wilhelmy y Flegal, 1991; Segovia-Zavala et al., 1998; Muñoz-Barbosa et al., 2000; Muñoz-Barbosa et al., 2004]. Delgadillo-Hinojosa et al. [2001] proponen que Cd y nutrientes son introducidos a la capa superficial del Golfo de California debido a la acentuada mezcla vertical que ocurre en la región de las grandes islas. Posteriormente, mientras el Agua del Golfo de California (AGC) se mueve hacia el sur, el Cd y los nutrientes pasan de la fase soluble a la particulada al ser consumidos por el fitoplancton. Esto se refleja en la disminución del Cd disuelto en las aguas superficiales mientras se mueven hacia el sur. De la misma manera, Delgadillo-Hinojosa et al. [2001] afirman que, dadas las altas concentraciones de Cd en esta región, su asimilación por el fitoplancton, muerte posterior y su subsecuente hundimiento, cantidades considerables de este elemento podrían terminar en los sedimentos, enriqueciéndolos en el proceso con este elemento. Por tanto, debido a que los aportes riverinos en el norte y en la costa occidental del Golfo de California son prácticamente nulos y dado que los flujos atmosféricos de Cd todavía no han sido evaluados, lo más probable es que la asociación del Cd con el ciclo de producción/destrucción de la materia orgánica, en conjunto con la alta productividad [Alvarez-Borrego y Lara-Lara, 1991] generada por el aporte de nutrientes por

mezcla vertical, estén provocando el enriquecimiento de este metal en los sedimentos superficiales de la costa occidental del Golfo de California.

Es importante hacer notar que a pesar de los resultados obtenidos en relación a los EF_{Cd} e I_{geo} , en 13 de las 15 estaciones estudiadas (87%) las concentraciones medidas de Cd en los sedimentos muestran que los efectos biológicos adversos que potencialmente pudieran causar a la flora y fauna adyacente serían raramente observados, al menos de acuerdo a la Guía de Calidad de Sedimento de la NOAA desarrollada por *Long et al.* [1995] (Tabla 3.4). Conforme a esta misma guía, únicamente las concentraciones de Cd en sedimentos de Estero San Lucas y Santa Rosalía Sur se podrían clasificar como posibles causantes de efectos adversos que podrían presentarse ocasionalmente (Tabla 3.4). De acuerdo a esta tabla, entre el 80 y el 93% de las concentraciones de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn son menores a las que producen efectos rango-bajo (<ERL), por lo que pueden ser clasificadas como potencialmente productoras de efectos adversos mínimos a la flora y fauna circundante [*Long et al.*, 1995]. Únicamente las concentraciones de Cu, Ni y Zn de la estación Santa Rosalía Sur fueron clasificadas como potenciales productoras de efectos biológicos adversos que se podrían presentar frecuentemente (Tabla 3.4).

Con excepción de Co y Cu en mejillones, que de manera similar a los sedimentos presentaron concentraciones relativamente altas en las estaciones de Santa Rosalía, las distribuciones espaciales de concentración de los otros metales presentaron formas diferentes, con variaciones dentro de un intervalo relativamente estrecho y sin presentar tendencias espaciales claras (Figura 3.3). Por ejemplo, Mn, Ni y Pb presentaron valores máximos en el norte del área de estudio, con valores de 26, 0.19, y 0.050 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente (1.4×10^3 , 12 y 10 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), mientras que el Fe lo presenta en el sur ($13 \mu\text{mol g}^{-1}$; $7.0 \times 10^2 \mu\text{g g}^{-1}$) y Cd en el centro ($1.0 \mu\text{mol g}^{-1}$; $1.2 \times 10^2 \mu\text{g g}^{-1}$). En general, no se observaron correlaciones

Tabla 3.4 Valores guía de calidad de sedimento de efectos rango-bajo (ERL) y rango-mediana (ERM) para metales traza (tomados de Long et al., 1995) y niveles de contaminación (en $\mu\text{g g}^{-1}$ y en $\mu\text{mol g}^{-1}$) por metales traza en mejillones establecido por NOAA [Kimbrough et al., 2008]. Se incluyen los porcentajes de incidencia de las localidades estudiadas y estaciones involucradas en cada uno de los respectivos niveles: (a) La Paz, (b) Loreto, (c) Mulege, (d) Estero San Lucas I, (e) Estero San Lucas II, (f) Santa Rosalía Sur, (g) Santa Rosalía Norte, (h) El Barril, (i) San Francisquito, (j) Bahía de los Angeles Rincon, (k) Bahía de los Angeles Centro, (l) Bahía de los Angeles Gringa, (m) San Luis Gonzaga, (n) Puertecitos, (o) Punta Estrella. Valores de ERL y ERM fueron calculados únicamente para Cd, Cu, Ni, Pb y Zn por Long et al. (1995) y para Cd, Cu, Ni, Pb y Zn por Kimbrough et al. [2008].

SEDIMENTOS:								
Elemento	Guía ERL ($\mu\text{mol/g}$)	Guía ERM ($\mu\text{mol/g}$)	Porcentaje (razones) de incidencia			Estación involucrada		
			<ERL	ERL-ERM	>ERM	<ERL	ERL-ERM	>ERM
Cd	0.044	0.36	87 (13/15)	13 (2/15)	0 (0/15)	a,b,c,e,g,h,i,j,k,l,m,n,o	d,f	---
Cu	0.54	4.25	80 (12/15)	13 (2/15)	7 (1/15)	a,c,d,e,h,i,j,k,l,m,n,o	b,g	f
Ni	0.356	0.879	80 (12/15)	13 (2/15)	7 (1/15)	a,b,d,e,h,i,j,k,l,m,n,o	c,g	f
Pb	0.225	1.05	93 (14/15)	7 (1/15)	0 (0/15)	a,b,c,d,e,g,h,i,j,k,l,m,n,o	f	---
Zn	2.29	6.27	87 (13/15)	7 (1/15)	7 (1/15)	a,b,c,d,e,h,i,j,k,l,m,n,o	g	f

MEJILLONES:									
Elemento	Nivel Bajo	Nivel Medio	Nivel Alto	Porcentaje (razones) de Incidencia			Estación Involucrada		
				Nivel Bajo	Nivel Medio	Nivel Alto	Nivel Bajo	Nivel Medio	Nivel Alto
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0-3	4-9	10-20						
Cd ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	0-0.03	0.04-0.08	0.09-0.18	0 (0/12)	8 (1/12)	92 (11/12)		o	c, d, f, g, h, i, j, k, l, m, n
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5-16	17-39	40-857						
Cu ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	0.08-0.25	0.27-0.61	0.63-13	42 (5/12)	50 (6/12)	8 (1/12)	c, h, j, k, l	d, g, i, m, n, o	f
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0-5	6-14	15-44						
Ni ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	0-0.09	0.1-0.24	0.26-0.75	75 (9/12)	25 (3/12)	0 (0/12)	f, g, h, i, j, k, l, m, o	c, d, n	
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0-3	4-6	7-13						
Pb ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	0-0.01	0.02-0.03	0.04-0.06	84 (10/12)	8 (1/12)	8 (1/12)	c, d, f, g, h, i, j, k, l, m	o,	n
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	48-139	140-320	321-11500						
Zn ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	0.73-2.1	2.2-4.9	4.9-175	50 (6/12)	34 (4/12)	17 (2/12)	h, i, j, k, l, m	c, d, f, g, n, o	

significativas ($p \leq 0.05$) entre las concentraciones de metales en sedimentos y organismos para ningún metal en particular, resultados que indican ausencia de correspondencia espacial entre lo que se encontró en sedimentos y lo que se encontró en organismos.

A diferencia de los resultados obtenidos en los promedios espaciales de la concentración de algunos metales en sedimentos, los promedios (con y sin los valores de Santa Rosalía) de las concentraciones de metales en mejillones no presentaron grandes diferencias entre ellos (Figura 3.3). Estos resultados sugieren que la contaminación provocada por la mina de cobre en Santa Rosalía afectó en un grado mayor a los sedimentos en comparación con los mejillones, excepto posiblemente para el caso del Co y Cu (Figura 3.3), coincidentemente dos de los principales elementos a explotar por el nuevo consorcio minero Coreano-Canadiense. Los comportamientos observados pueden ser consecuencia de que en los análisis de metales totales en sedimentos se cuantifica tanto la fracción biodisponible como la no biodisponible, mientras que en los mejillones se mide únicamente la fracción biodisponible de los metales.

Kimbrough et al. [2008] desarrollaron una escala para clasificar a los organismos en base a su contenido de metales traza. Este trabajo, desarrollado a lo largo de dos décadas (1986-2005), incluyó organismos de casi 300 lugares en las costas oeste y este de los Estados Unidos, los grandes lagos y 140 contaminantes (incluyendo metales traza). La escala de concentración, basada en los datos más recientes (2004-2005) de *Kimbrough et al.* [2008] fue dividida en baja, media y alta (Tabla 3.4). Estos niveles se determinaron en base a una clasificación estadística (análisis de agrupamiento jerárquico) y no se encuentran asociados con medidas a tomar o recomendaciones relacionadas con la salud pública. Sin embargo, dado que los niveles para cada uno de los metales son producto de un extenso muestreo, en donde se incluyen desde lugares limpios hasta severamente contaminados, es factible utilizar esta escala para inferir niveles de

contaminación. De esta manera, al ubicar los resultados obtenidos en este trabajo dentro de dicha clasificación, es posible tener una idea más adecuada del grado de contaminación de los lugares estudiados. Los resultados que se muestran en la Tabla 3.4 confirman que la concentración de Cd en los organismos analizados en este trabajo puede ser considerada como elevada. Con excepción de Punta Estrella, cuyos organismos se clasificaron en el nivel de contaminación medio con respecto a Cd, todas las demás estaciones (92%) se clasificaron dentro del nivel de contaminación alto. Estos resultados podrían ser consecuencia del enriquecimiento de Cd en el Golfo de California, acerca de lo cual se ampliará la discusión más adelante. Para el caso del Cu, únicamente los organismos recolectados en la estación de Santa Rosalía se clasificaron en el nivel de contaminación alto, seis lugares (50%) se clasificaron en el nivel medio y cinco (42%) con un nivel bajo (Tabla 3.4). Como ya se mencionó anteriormente, en Santa Rosalía se desarrolló la minería del cobre desde finales del siglo antepasado hasta el tercer tercio del siglo pasado, de ahí que, debido a las actividades de la industria realizadas durante tantos años y a los remanentes de la misma, las estaciones en o cercanas a Santa Rosalía (Tabla 3.4) presentan concentraciones de Cu tales que las ubican en los niveles medio y alto de contaminación en la clasificación de *Kimbrough et al.* [2008]. Níquel es el único metal cuyas concentraciones en organismos no son lo suficientemente elevadas como para que éstos sean clasificados con un nivel alto de contaminación (Tabla 3.4). La mayoría de los lugares (75%) se clasificaron con un nivel medio de contaminación y solo tres (25%) resultaron con un nivel bajo. La mayor parte de las estaciones (84%) resultaron con un nivel bajo de contaminación por Pb y solo una se clasificó con un nivel medio (Punta Estrella) y otra con un nivel alto (Puertecitos). La mayoría de las estaciones de muestreo se clasifican en los niveles de contaminación bajo (5) y medio (4) para el Zn. Solo las dos estaciones más norteñas (Puertecitos y Punta Estrella) se clasificaron con un nivel de contaminación alto (Tabla 3.4).

Resumiendo, tanto la clasificación de sedimentos de *Long et al.* [1995] como la de organismos de *Kimbrough et al.* [2008] proponen tres diferentes niveles definidos en base a la probabilidad que tienen los sedimentos de provocar efectos adversos a flora y fauna y a una clasificación estadística de niveles de concentración de metales en mejillones, respectivamente. Como ya se mencionó anteriormente, en la mayoría de las estaciones (80-93%) los sedimentos se ubican en el nivel más bajo de probabilidad de provocar efectos adversos por Cd, Cu, Ni, Pb y Zn a flora y fauna. Únicamente del 7 al 13% de las estaciones muestreadas presentan probabilidad de baja a media y del 0 al 7% están por encima de la probabilidad media. En contraste, en la clasificación de *Kimbrough et al.*, [2008], los porcentajes de estaciones con concentraciones de metales traza en mejillones asociados a niveles medio y alto de contaminación son más elevados. Ya se mencionó el caso extremo del Cd, en el cual el 92% de las estaciones se ubican en el nivel alto de la clasificación lo cual, curiosamente, no sucede con ningún metal en la clasificación de sedimentos. Sin embargo, los porcentajes de estaciones en el nivel medio de contaminación por Cu, Ni y Zn (50, 25 y 34%, respectivamente) también son relativamente mayores al nivel medio de la clasificación de los sedimentos. Aunque las clasificaciones de sedimentos *Long et al.* [1995] y organismos *Kimbrough et al.* [2008] se elaboraron en base a criterios diferentes, la forma en que los resultados encontrados en este trabajo se ubican en dichas clasificaciones sugiere que, en general, los organismos parecen ser más susceptibles a ser perturbados por las concentraciones de metales traza en el ambiente.

En condiciones ideales se esperaría que mientras mayor sea la relación Me/Al de un elemento dado en sedimentos, mayor será su concentración en los tejidos (músculo en este caso) de los organismos adyacentes a estos sedimentos, y viceversa. La Figura 3.5a muestra el resultado de graficar los promedios espaciales de las concentraciones de metales en sedimentos normalizadas con aluminio (razón molar Me/Al) contra las concentraciones de metales en el

músculo de mejillón. La regresión (log-log) obtenida en esta figura podría considerarse como la “relación natural” entre las variables arriba mencionadas; es decir, los metales que se encuentren en la línea de regresión (línea continua en la Figura 3.5a) o cerca de ella (campo definido por las líneas discontinuas correspondientes al 95% del nivel de confianza en la Figura 3.5a), estarán cercanos a la relación ideal entre la razón molar (Me/Al) y la concentración del metal en el músculo. Por otro lado, debido a que al normalizar las concentraciones de metales con Al se compensa por el tamaño de grano y la influencia de la abundancia de arcillas, cualquier valor que se encuentre por encima de la línea de regresión puede estar enriquecido en el músculo o empobrecido en los sedimentos y cualquier valor que se encuentre por debajo de la línea de regresión puede estar empobrecido en el músculo o enriquecido en los sedimentos.

Debido a la alta dispersión que con respecto a la línea de regresión de la Figura 3.5a presentan Cd y Mn, estos podrían considerarse como anómalos dentro del contexto de la relación entre la razón Me/Al y la concentración de metales en el músculo del mejillón (Figura 3.5a). Estas anomalías debidas al enriquecimiento o empobrecimiento, ya sea en sedimentos u organismos, podrían deberse a la influencia de factores naturales y/o antropogénicos que afectan selectivamente o de manera no proporcional a una u otra matriz. Considerando que tanto el Cd como el Mn podrían estar sujetos a este tipo de factores, se realizó el ejercicio de retirar estos dos metales del cálculo de la regresión, lo cual mejoró el coeficiente de correlación de $r = 0.74$ ($n = 8$, $p \leq 0.05$) cuando Cd y Mn estaban incluidos, a $r = 0.94$ ($n = 6$, $p \leq 0.01$) cuando Cd y Mn no se consideraron (Figura 3.5b).

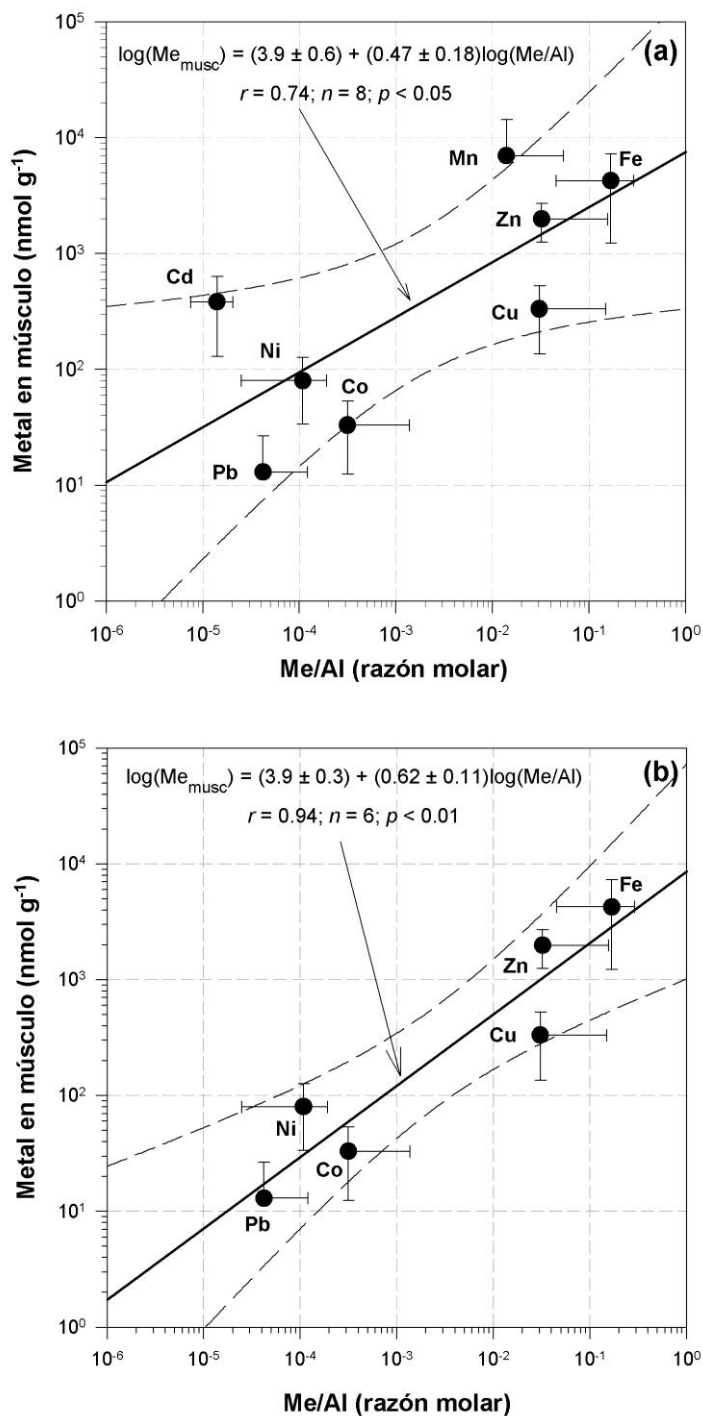


Figura 3.5 Concentraciones promedio (\pm una desviación estándar) de metales traza en músculo de mejillón vs. la razón molar promedio (\pm una desviación estándar) metal:aluminio (Me/Al) para (a) todos los metales analizados, y (b) todos los metales analizados, pero sin considerar las concentraciones promedio de Cd y Mn. Las líneas continuas y discontinuas representan la linearización de los datos considerados en cada caso y el 95% de nivel de confianza, respectivamente. Nótese la escala logarítmica en todos ejes.

La Figura 3.4 muestra que a pesar de que el Cd es el único metal que se encuentra enriquecido en los sedimentos, este enriquecimiento no se ve reflejado en las concentraciones medidas en el músculo de los mejillones. Por otro lado, también se puede observar en esta figura que existen elementos que, aunque empobrecidos en los sedimentos (e.g., Mn, Fe y Zn), se encuentran en mayor concentración que el Cd en el músculo de los mejillones. Altas concentraciones de Mn, Al y Zn en músculo de mejillones ya han sido reportadas en el norte del Golfo de California y han sido atribuidas a mecanismos de incorporación y acumulación de material particulado sedimentario en el tracto digestivo de los organismos [Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1999]. Esto significa que aun cuando los metales traza han sido incorporados al tracto digestivo, éstos no necesariamente han sido asimilados, y las concentraciones de algunos de estos metales podrían disminuir si los organismos son depurados [Ouellette, 1981].

Las altas concentraciones y/o enriquecimientos de Cd son de particular interés pues es un elemento conocido por su alta toxicidad para el ser humano. Entre otras cosas, las exposiciones crónicas a este metal pueden provocar daño renal, el cual se manifiesta por el incremento en la excreción de proteínas de bajo peso molecular [Widmeyer *et al.*, 2004]. La asimilación de este elemento también puede acelerar los procesos de osteoporosis, provocando el debilitamiento de los huesos, lo cual es una característica de la enfermedad itai-itai [Han *et al.*, 2000]. Para prevenir los riesgos para la salud ocasionados por la exposición a concentraciones elevadas de Cd, instituciones nacionales e internacionales han establecido niveles máximos permitidos de Cd en organismos marinos para consumo humano. Las especificaciones establecidas por instancias nacionales e internacionales coinciden en algunos casos y difieren en otros. Mientras que la *Norma Oficial Mexicana [NOM-031-SSA1-1993, 1995]* y la *Comisión de Regulación Unión Europea [2006]*, establecen que el límite máximo permitido es 1 mg kg^{-1} ($9 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) de Cd peso húmedo, la Administración de Alimentos y Medicinas de los Estados Unidos [*Foods and*

Drugs Administration, 2003] indica que el valor es de 4 mg kg^{-1} ($36 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) peso húmedo. Los valores encontrados en este estudio ($2.6\text{-}15 \text{ mg kg}^{-1}$ peso húmedo, equivalente a $23\text{-}133 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$), exceden de 2 a 15 veces los límites establecidos por México y la Unión Europea. Además, a pesar de que el límite establecido por la FDA es más alto, solo una de las 12 estaciones estudiadas en este trabajo (Santa Rosalía Norte) se encuentra por debajo de los 4 mg kg^{-1} ($36 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$). Todas las demás estaciones van desde estar ligeramente por encima (El Barril y Estero San Lucas) hasta exceder por casi 4 veces este límite (San Francisquito y San Luis Gonzaga).

La Ingesta Semanal Tolerable Provisional de Cd (en $7 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal por semana), término usado por el Comité Conjunto de Expertos en Aditivos Alimenticios para determinar la cantidad de un determinado contaminante que un adulto de 60 kg puede consumir por semana sin que esto represente un riesgo para su salud durante toda su vida, fue estimado en 0.42 [FAO/WHO, 2004]. Por ejemplo, si ciertos mejillones tienen una concentración de Cd de 0.21 mg kg^{-1} , un adulto de 60 kg de peso corporal puede comer 2 kg de este organismo por semana sin que esto signifique un riesgo para su salud. En consecuencia, si incorporamos a este contexto las concentraciones de Cd encontradas en este trabajo, un adulto de 60 kg de peso solo podría comer 160 g/semana de los mejillones con la más baja concentración de Cd encontrada en este trabajo (Punta Estrella) y solo 28 g/semana de los mejillones con la concentración más alta (San Francisquito). Si consideramos que el peso promedio del músculo de todos los mejillones estudiados en este trabajo fue de 21 g, una persona de 60 kg de peso podría consumir solo 3 y 1 organismos por semana de los que menor y mayor concentración de Cd tienen, respectivamente.

Aun cuando todo sugiere que las concentraciones de Cd en mejillones encontradas en este estudio no son de origen antropogénico, sino más bien producto de procesos naturales, la concentración máxima encontrada en este trabajo en San Francisquito ($117 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco =

1.04 $\mu\text{mol g}^{-1}$) excede por un factor de 9 a la más alta concentración reportada para la costa oeste de los Estados Unidos (13 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco = 0.12 $\mu\text{mol g}^{-1}$) reportada por Kimbrough et al. (2008). Por otro lado, cuando se compara lo encontrado en este trabajo con lo reportado por *Muñoz-Barbosa et al.* [2000] para la costa del Océano Pacífico de Baja California, se observa que solo Punta Estrella (10 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco = 0.089 $\mu\text{mol g}^{-1}$) es similar al máximo encontrado en el Pacífico, mientras que todas las demás localidades lo exceden por un factor promedio de 4.

3.4 Conclusiones

Con excepción de las elevadas concentraciones de Co, Cu, Pb y Zn encontradas en el área de Santa Rosalía, atribuibles a la actividad minera, las concentraciones de metales traza en sedimentos fueron bajas en la mayoría de las estaciones, como se puede inferir en base a los factores de enriquecimiento obtenidos para todos los metales (generalmente <1), excepto Cd. Lo anterior es posiblemente una consecuencia de la dilución ocasionada por la elevada concentración de arenas (52 a 96%) en las estaciones muestreadas.

Cadmio es el único metal que consistentemente se encuentra enriquecido en sedimentos en toda el área de estudio. Este elemento presenta, también de manera general, índices de geoacumulación (I_{geo} ; *Müller*, 1979) que sugieren contaminación de moderada a severa. Todo indica que los factores que provocan este enriquecimiento natural en sedimentos son su involucramiento en un proceso de regeneración similar al de los nutrientes y la alta productividad orgánica primaria del GC (provocada por su fuerte mezcla vertical). Es probable que, a diferencia de los sedimentos, los mejillones acumulen solo la fracción biodisponible de los metales, lo que ocasiona que el enriquecimiento preferencial de Cd en el sedimento no se refleje en el músculo de mejillón.

En contraste, aun cuando se encontró que Mn, Fe y Zn estaban empobrecidos en los sedimentos, las concentraciones de estos metales en músculo de mejillón fueron de las más altas. Nuestros resultados sugieren que la incorporación y acumulación de material particulado sedimentario (especialmente oxihidróxidos de Fe y Mn) en el tracto digestivo de los organismos podrían explicar el comportamiento observado. Los dos mecanismos antes mencionados pueden provocar sobre estimaciones en caso de que los organismos no sean depurados antes de su procesamiento y análisis.

La relación significativa ($p \leq 0.05$ y 0.01 , con y sin Mn y Cd, respectivamente; Figura 3.5) encontrada entre el logaritmo de la concentración promedio normalizada de metales en sedimentos (todas las estaciones) y el logaritmo de la concentración promedio de metales en mejillones (todas las estaciones) sugiere que, aun cuando existan órdenes de magnitud de diferencia entre las concentraciones en sedimentos y organismos, la abundancia natural de los metales traza en el sistema está afectando de manera proporcional a estos dos compartimentos biogeoquímicos.

La ubicación de los diferentes metales medidos en sedimentos y mejillones en las clasificaciones propuestas por *Long et al.* [1995] y *Kimbrough et al.* [2008] indica que los organismos son más susceptibles que los sedimentos a ser afectados por la concentración de metales traza en el ambiente del GC. Asimismo, los resultados obtenidos con estas dos clasificaciones indican que el Golfo de California continua siendo una zona prístina, excepto para el caso del Cd.

3.5 Referencias

- Alvarez-Borrego, S., y J. R. Lara-Lara (1991), The physical environment and primary productivity of the Gulf of California, in *The gulf and peninsular province of the Californias*, vol. 47, pp. 555–567, American Association of Petroleum Geologists, Memoir.
- EURC (2006), Comisión de Regulación Unión Europea (2006), *Off. J. Eur. Union*, 188.
- Boyden, C. R. (1977), Effect of size upon metal content of shellfish, *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom*, 57, 675.
- Bruland, K. W. (1983), Trace elements in sea-water, *Chem. Oceanogr.*, 8, 157–220.
- Brumsack, H. J. (1989), Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea, *Geol. Rundschau*, 78(3), 851–882.
- Byrne, J. V., y K. O. Emery (1960), Sediments of the Gulf of California, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 71, 983–1010.
- Cadena-Cárdenas, L., L. Méndez-Rodríguez, T. Zenteno-Savín, J. García-Hernández, y B. Acosta-Vargas (2009), Heavy metal levels in Marine Mollusks from areas with, or without, mining activities along the Gulf of California, Mexico, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 57(1), 96–102.
- Cantú-Medellín, N., N. O. Olguín-Monroy, L. C. Méndez-Rodríguez, y T. Zenteno-Savín (2009), Antioxidant enzymes and heavy metal levels in tissues of the black chocolate clam *Megapitaria squalida* in Bahía de la Paz, Mexico, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 56(1), 60–66.
- Carignan, R., y A. Tessier (1988), The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52(5), 1179–1188.
- Coleman, N. (1980), The effect of emersion on cadmium accumulation by *Mytilus edulis*, *Mar. Pollut. Bull.*, 11(12), 359–362.
- Daesslé, L. W., S. E. Ramos, J. D. Carriquiry, y V. F. Camacho-Ibar (2002), Clay dispersal and the geochemistry of manganese in the Northern Gulf of California, *Cont. Shelf Res.*, 22(9), 1311–1323, doi:10.1016/S0278-4343(02)00007-9.
- Delgadillo-Hinojosa, F., J. V. Macías-Zamora, J. A. Segovia-Zavala, y S. Torres-Valdés (2001), Cadmium enrichment in the Gulf of California, *Mar. Chem.*, 75(1–2), 109–122.
- Douglas, R., O. Gonzalez-Yajimovich, J. Ledesma-Vazquez, y F. Staines-Urias (2007), Climate forcing, primary production and the distribution of Holocene biogenic sediments in the Gulf of California, *Quat. Sci. Rev.*, 26(1–2), 115–129.
- FAO/WHO (2004), Internet edition, *ILSI Press. Washington, DC*. Disponible en: <http://jecfa.ilsa.org>
- Folk, R. L. (1968), *Petrology of Sedimentary Rocks*, Hemphill Publishing Company, Austin,

Texas.

- Foods and Drugs Administration (2003), National Shellfish Sanitation Program. Guide for the control of molluscan shellfish, in *U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Interstate Shellfish Sanitation Conference USA*, p. 427.
- Frías-Espericueta, M. G., J. I. Osuna-López, P. J. López-Saenz, G. López-López, y G. Izaguirre-Fierro (2004), Heavy metals in surface sediments from Huizache-Caimanero Lagoon, Northwest Coast of Mexico, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 73(4), 749–755.
- García-Rico, L., M. S. Soto-Cruz, M. E. Jara-Marini, y A. Gómez-Álvarez (2004), Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del estado de Sonora, México, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 20(4), 159–167.
- García-Rico, L., M. V. Rodríguez, y M. E. Jara-Marini (2006), Geochemistry of mercury in sediment of oyster areas in Sonora, Mexico, *Mar. Pollut. Bull.*, 52(4), 453–458.
- Green-Ruiz, C., y F. Páez-Osuna (2001), Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Altata-Ensenada del Pabellón coastal system (SE Gulf of California), *Environ. Int.*, 26(4), 265–273.
- Gutiérrez-Galindo, E., J. Villaescusa-Celaya, y A. Arreola-Chimal (1999), Bioacumulación de metales en mejillones de cuatro sitios selectos de la región costera de Baja California, *Ciencias Mar.*, 25(4), 557–578.
- Han, B. C., W. L. Jeng, T. C. Hung, Y. C. Ling, M. J. Shieh, y L. C. Chien (2000), Estimation of metal and organochlorine pesticide exposures and potential health threat by consumption of oysters in Taiwan, *Environ. Pollut.*, 109(1), 147–156.
- Jara-Marini, M. E., y L. García-Rico (2006), Distribution of arsenic in three geochemical fractions of surface sediments from coastal sites of Sonora, Gulf of California, Mexico, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 76(4), 677–683.
- Kimbrough, K. L., W. E. Johnson, G. G. Lauenstein, J. D. Christensen, y D. A. Apeti. (2008), An assessment of two decades of contaminant monitoring in the Nation's coastal zone, *Assessment*, 105, doi:10.1007/s10661-009-1190-4.
- Kot, F. S., C. Green-Ruiz, F. Páez-Osuna, E. N. Shumilin, y D. Rodríguez-Meza (1999), Distribution of mercury in sediments from La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 63(1), 45–51.
- Latouche, D. Y., y M. C. Mix (1982), The Effects of Deputation , Size and Sex on Trace Metal Levels in Bay Mussels, *Mar. Pollut. Bull.*, 13(1), 27–29.
- Lavín, M. F., G. Gaxiola-Castro, y J. M. Robles (1995), Winter water masses and nutrients in the northern Gulf of California, *J. Geophys. Res. Geophys. Res.*, 100(1), 8587–8605.
- Li, Y. H., y J. E. Schoonmaker (2013), Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments, in *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, vol. 9, pp. 1–32, Elsevier Inc.

- Lluch-Cota, S. E. et al. (2007), The Gulf of California: Review of ecosystem status y sustainability challenges, *Prog. Oceanogr.*, 73(1), 1–26, doi:10.1016/j.pocean.2007.01.013.
- Long, E. R., D. D. Macdonald, S. L. Smith, y F. D. Calder (1995), Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments, *Environ. Manage.*, 19(1), 81–97.
- Mendez, L., B. Acosta, S. T. Alvarez-Castaneda, y C. H. Lechuga-Deveze (1998), Trace metal distribution along the southern coast of Bahía de La Paz (Gulf of California), Mexico, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 61(5), 616–622.
- Morales-Hernández, F., M. F. Soto-Jiménez, y F. Páez-Osuna (2004), Heavy metals in sediments and lobster (*Panulirus gracilis*) from the discharge area of the submarine sewage outfall in Mazatlán Bay (SE Gulf of California), *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 46(4), 485–491.
- Muller, G. (1981), Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme, *Chem. Zeitung*, 105, 157–164.
- Müller, G. (1979), Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971, *Umsch. Wiss. Tech.*, 79(28), 778–783.
- Munoz-Barbosa, A., E. A. Gutierrez-Galindo, J. A. Segovia-Zavala, F. Delgadillo-Hinojosa, y G. Sandoval-Salazar (2004), Trace metal enrichment in surficial sediments of the northwest coast of Baja California, Mexico, *Mar. Pollut. Bull.*, 48(5–6), 596–603, doi:DOI 10.1016/j.marpolbul.2003.11.019.
- Muñoz-Barbosa, A., E. A. Gutiérrez-Galindo, y G. Flores-Muñoz (2000), *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, Mexico, *Mar. Environ. Res.*, 49(2), 123–144.
- Nava-López, C. (2002), Biogeoquímica de metales traza en sedimentos frente a la costa noroccidental de Baja California, México, Universidad Autónoma de Baja California.
- Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993 (1995), *Bienes y servicios. Productos de la pesca. Molusco bivalvos frescos-refrigerados y congelados. Especificaciones sanitarias. Diario Oficial de la Federación, México.*
- Ouellette, T. R. (1981), Seasonal variation of trace-metals in the mussel *Mytilus californianus*, *Environ. Conserv.*, 8(1), 53–58.
- Paez-Osuna, F., H. Bojórquez-Leyva, y C. Green-Ruiz (1998), Total carbohydrates: organic carbon in lagoon sediments as an indicator of organic effluents from agriculture and sugarcane industry, *Environ. Pollut.*, 102(2–3), 321–326.
- Páez-Osuna, F., y A. C. Ruiz-Fernández (2005), Environmental load of nitrogen and phosphorus from extensive, semiintensive, and intensive shrimp farms in the Gulf of California ecoregion, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 74(4), 681–688.
- Páez-Osuna, F., S. R. Guerrero-Galván, y A. C. Ruiz-Fernández (1998), The environmental impact of shrimp aquaculture and the coastal pollution in Mexico, *Mar. Pollut. Bull.*, 36(1),

65–75.

- Paez Osuna, F., R. Guerrero Galvan Saul, y C. Ruiz Fernandez Ana (1999), Discharge of nutrients from shrimp farming to coastal waters of the Gulf of California, *Mar. Pollut. Bull.*, July, 1999;, 38(7), 585–592.
- Romero-Gil, J. M. (1989), *El Boleo: Santa Rosalía, Baja California Sur, 1885-1954. Un pueblo que se negó a morir.*, editado por E. de F. en M. Universidad de Sonora, Consejo Editorial del Gobierno del Estado de Baja California Sur y Centro de Estudios Mexicanos y Centroamericanos.
- Ruiz-Fernández, A. C., C. Hillaire-Marcel, B. Ghaleb, M. Soto-Jiménez, y F. Páez-Osuna (2002), Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: Geochemical evidence from organic matter and nutrients, *Environ. Pollut.*, 118(3), 365–377.
- Ruiz-Fernández, A. C., F. Páez-Osuna, M. Soto-Jiménez, C. Hillaire-Marcel, y B. Ghaleb (2003), The loading history of trace metals and nutrients in Altata-Ensenada del Pabellón, lagoon complex, northwestern Mexico, in *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 69, pp. 129–143.
- Ruiz-Fernández, A. C., M. Frignani, C. Hillaire-Marcel, B. Ghaleb, M. D. Arvizu, J. R. Raygoza-Viera, y F. Páez-Osuna (2009), Trace metals (Cd, Cu, Hg, and Pb) accumulation recorded in the intertidal mudflat sediments of three coastal lagoons in the gulf of California, Mexico, *Estuaries and Coasts*, 32(3), 551–564.
- Salomons, W., y U. Förstner (1984), *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag.
- Santamaría-del-Angel, E., S. Alvarez-Borrego, y F. E. Müller-Karger (1994), Gulf of California biogeographic regions based on coastal zone color scanner imagery, *J. Geophys. Res.*, 99(C4), 7411, doi:10.1029/93JC02154.
- Sañudo Wilhelmy, S. A., y A. R. Flegal (1991), Trace element distributions in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contributions of natural processes vs. anthropogenic inputs, *Mar. Chem.*, 33(4), 371–392.
- Segovia-Zavala, J. a, F. Delgadillo-Hinojosa, y S. Alvarez-Borrego (1998), Cadmium in the Coastal Upwelling Area Adjacent to the California – Mexico Border, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 46(4), 475–481, doi:10.1006/ecss.1997.0296.
- Shumilin, E., L. Godinez-Orta, C. O. R., D. Sapozhnikov, S. Kalmykov, S. . Solis-Nuñez, y Y. Sapozhnikov (1996), *Características litológico-geoquímicas de los sedimentos superficiales de Bahía Concepción*, B.C.S.
- Shumilin, E., F. Páez-Osuna, C. Green-Ruiz, D. Sapozhnikov, G. D. Rodríguez-Meza, y L. Godínez-Orta (2001), Arsenic, Antimony, Selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico, *Mar. Pollut. Bull.*, 42(3), 174–178.
- Shumilin, E. N., G. Rodríguez-Figueroa, O. M. Bermea, E. L. Baturina, E. Hernández, y G. D. R.

- Meza (2000), Anomalous Trace Element Composition of Coastal Sediments near the Copper Mining District of Santa Rosalía, Peninsula of Baja California, Mexico, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 65(2), 261–268.
- Soto-Jiménez, M., y F. Páez-Osuna (2001), Cd, Cu, Pb, and Zn in lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 66, 350–356.
- Turekian, K. K., y K. H. Wedepohl (1961), Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72(2), 175–192.
- Turekian, K. K., N. Haven, K. Hans, y W. M. Der Universitat (1961), KARL K. TUREKIAN Dept. Geology, Yale University, New Haven, Conn. KARL HANS WEDEPOHL Mineralogische-Institut der Universitat, Gottingen, Germany Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust, , (February), 175–192.
- Widmeyer, J. R., E. D. Crozier, M. M. Moore, A. Jurgensen, y L. I. Bendell-Young (2004), Role of *Leptothrix discophora* in Mediating Metal Uptake in the Filter-Feeding Bivalve *Mytilus trossulus* (*edulis*), *Environ. Sci. Technol.*, 38(3), 769–774.