

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE CALIFORNIA  
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



TESIS

**NITRÓGENO ORGÁNICO DISUELTO EN AGUAS OLIGOTRÓFICAS DEL GOLFO  
DE MÉXICO.**

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

**MAESTRO EN CIENCIAS EN OCENOGRAFÍA COSTERA**

PRESENTA:

JESÚS RENÉ QUINTERO MATA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO. OCTUBRE 2020

## Resumen

Los estudios sobre el nitrógeno orgánico disuelto (NOD) en aguas oligotróficas como las de la región profunda del Golfo de México (GM) han aumentado en la última década, ya que algunos de sus componentes como la urea y los aminoácidos libres disueltos pueden ser usados como fuente de N para la producción primaria. A pesar de su importancia ecosistémica en aguas oligotróficas, aun no se han reportado mediciones de NOD en la región profunda del GM, por lo que el objetivo del presente estudio es establecer una línea base con las concentraciones de NOD en esta región, con las muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-5. Esta campaña se realizó del 10 al 24 de junio del 2016 en el marco del proyecto 201441 “Implementación de redes de observación oceanográficas para la generación de escenarios ante posibles contingencias relacionadas a la exploración y producción de hidrocarburos en aguas profundas del Golfo de México” financiado por el fondo de hidrocarburos SENER-CONACYT. En 301 muestras se realizaron mediciones de nitrógeno total disuelto (NTD) y  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ , para obtener la concentración de NOD. Además, se hicieron mediciones de carbono orgánico disuelto (COD) para examinar la estequiometría de la materia orgánica disuelta. La concentración promedio del NOD en la zona eufótica (10 – 105 m) del GM fue de  $4.35 \pm 0.95 \mu\text{M}$  y su contribución al NTD fue de  $\sim 90\%$ . El NOD disminuye considerablemente en la capa superior de la zona mesopelágica (150 – 300 m) donde la concentración promedio fue de  $2.33 \pm 1.08 \mu\text{M}$  y su contribución al NTD fue de  $\sim 18\%$ . Estos resultados son consistentes con observaciones globales y con concentraciones reportadas en otras regiones oligotróficas como los giros subtropicales del Océano Atlántico. Las concentraciones más altas  $> 5 \mu\text{M}$  se observaron en superficie, en las estaciones cercanas a la plataforma continental de Yucatán. El acarreo de aguas de plataforma más productivas hacia la zona profunda, facilitado por remolinos de mesoescala, podría explicar estas concentraciones de NOD por encima del promedio. Las estaciones que estuvieron bajo influencia de remolinos de mesoescala fueron contrastantes en la concentración de NOD y su contribución al NTD, principalmente en la base de la zona eufótica (60 – 105 m) y en la zona mesopelágica superior. La concentración de NOD y contribución al NTD fue menor en estaciones bajo influencia de

remolinos ciclónicos mientras que la concentración y contribución más alta se observó en remolinos anticiclónicos. La razón C/N en la MOD aumentó de la zona eufótica ( $17.70 \pm 4.18$ ) a la zona mesopelágica superior ( $24.97 \pm 11.39$ ); los valores en la razón C/N por encima de la estequiometría de Redfield (6.62) reflejan una remineralización preferencial hacia los compuestos nitrogenados de la MOD. Con base en lo observado en otras cuencas oceánicas de característica oligotrófica se propone un modelo conceptual de los principales mecanismos de producción y remoción de NOD en la región profunda del GM. En este modelo se sugiere que los remolinos ciclónicos aportan agua relativamente pobre en NOD, pero rica en  $\text{NO}_3^-$ , beneficiando a la comunidad autotrófica, mientras que en los remolinos anticiclónicos se hunde agua rica en NOD beneficiando a las bacterias heterotróficas de la zona mesopelágica con capacidad para degradar MOD de carácter semi-lábil.

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

T E S I S

**NITRÓGENO ORGÁNICO DISUELTO EN AGUAS OLIGOTRÓFICAS DEL GOLFO  
DE MÉXICO.**

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

**MAESTRO EN CIENCIAS EN OCENOGRAFÍA COSTERA**

PRESENTA:

JESÚS RENÉ QUINTERO MATA

APROBADA POR:



Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar

Director



Dr. Guillermo Alberto Samperio Ramos

Sinodal



Dra. María del Carmen Ávila López

Sinodal

Dedicatoria:

A mi madre, a mi padre y a mi querida hermana. Así como a todas las personas que comparten el amor por la ciencia.

## Agradecimientos

Estoy muy agradecido con todas las personas e instituciones que me han brindado su apoyo durante mi paso por la maestría.

Agradezco:

Al CONACYT por brindarme el apoyo económico durante dos años que me permitió aprender mucho sobre oceanología y desarrollar mi proyecto de investigación.

A la Facultad de Ciencias Marinas, al Instituto de Investigaciones Oceanológicas y al posgrado de Oceanografía Costera por brindarme todo lo necesario para mi formación como maestro en ciencias.

Al Consorcio de Investigación del Golfo de México (CIGoM) que me brindó los datos y 3 meses de beca. Esta investigación ha sido financiada por el Fondo Sectorial CONACYT-SENER-Hidrocarburos, proyecto 201441. Esta es una contribución del Consorcio de Investigación del Golfo de México (CIGoM). Reconocemos a PEMEX por promover ante el Fondo la demanda específica sobre los derrames de hidrocarburos y el medio ambiente.

A mi director de tesis, el Dr. Víctor Camacho, por brindarme la oportunidad de hacer el posgrado bajo su tutela, por todo el conocimiento que compartió conmigo, por los buenos momentos, por las charlas amenas y por apoyarme constantemente durante el desarrollo de mi investigación.

A mis sinodales: El Dr. Guillermo Samperio por brindarme apoyo constante en cada duda que se me presentaba, por sus observaciones durante la escritura de mi tesis y por ser siempre amigable conmigo. A la Dra. María del Carmen Ávila por apoyarme durante todo el proceso de obtención de datos, por enseñarme las diferentes metodologías que necesitaba y por tener siempre las palabras correctas para motivarme y hacerme sentir más tranquilo.

Al grupo de investigación de nutrientes en el GM: Al Dr. Mauricio Muñoz por todo el apoyo y enseñanzas que me brindo durante el análisis de muestras. A Augusto por enseñarme a utilizar ODV, por apoyarme con diversas dudas y brindarme consejos útiles en mis presentaciones. A Cristian por sus comentarios siempre positivos y por ser siempre amigable conmigo. A Jorge por siempre estar dispuesto brindarme una mano cuando la necesitaba, por ayudarme con la clasificación de remolinos, por los viajes y los buenos momentos entre colegas. A Ericka por brindarme apoyo con pequeñas grandes dudas, por todas esas tazas de café durante las reuniones y las buenas charlas. A Oscar por invitarme a jugar fútbol en sus equipos y por todos los buenos momentos dentro y fuera de la cancha.

A todos mis compañeros del posgrado, por las batallas libradas y por las victorias festejadas. A Paulina por ser tan buena amiga, por los buenos y malos consejos. A Roxana por ser la chola de barrio más chida que conozco y ser una excelente amiga. A David por todas las aventuras, por los festejos y las pláticas profundas y no tan profundas con unas buenas birras. A Jair por ser el mejor romie y por todos los viajes juntos. A Osmar por ser el hermano mayor del grupo, compartir conmigo su sabiduría y por estar en los buenos y malos momentos. Al Sebas por brindarme una diferente visión de la vida y compartirme las cosas que te apasionan. Al Cano por todas las aventuras y por siempre estar dispuesto a ir por una chela para liberar el estrés. A Mariana Cupul, a Lalito, al Richi y a Mariana Larios por las risas y las buenas charlas.

A mi romie Stephanie por ser una de mis mejores amigas y por ser una incondicional compañera de series.

A Jennifer Smith por ser la persona más genial que conozco en Ensenada, por todo el cariño, apoyo y consejos que me brindaste.

Todos ustedes dejaron huella en mi e hicieron que mi aventura en el posgrado fuera más amena, ¡estoy profundamente agradecido!

# INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>8</b>
1.1 JUSTIFICACIÓN .....	18
1.2 PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN .....	19
1.3 HIPÓTESIS .....	19
1.4 OBJETIVOS .....	19
1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>2. METODOLOGIA</b> .....	<b>21</b>
2.1 Sitio de estudio .....	21
2.1.1 Campaña oceanográfica XIXIMI-5 .....	22
2.2 Análisis de laboratorio .....	24
2.3 Hidrografía .....	26
2.4 Análisis de datos .....	26
<b>3. RESULTADOS</b> .....	<b>28</b>
3.1 Perfil vertical de NOD, contribución al NTD y estequiometría C:N .....	28
3.2 Distribución horizontal del NOD en el GM .....	33
3.3 Relación del NOD con remolinos de mesoescala del GM .....	38
3.4 Hidrografía general y NOD en masas de agua del GM .....	42
<b>4. DISCUSIONES</b> .....	<b>48</b>
4.1 línea base .....	48
4.2 Comparación del NOD en el GM con otras cuencas oligotróficas .....	54
4.3 Importancia del NOD en el GM .....	57
4.4 Mecanismos de remoción del NOD en la capa superior del GM .....	63
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>69</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>71</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

Los estudios sobre nitrógeno orgánico disuelto (NOD) en agua de mar han aumentado en la última década debido a su importancia en el ciclo general del nitrógeno (N) y su impacto en diferentes sistemas marinos. Debido a que ~75% de la producción primaria en la mayoría de los mares del mundo está limitada por la disponibilidad de N inorgánico disuelto [NID, en forma de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), y/o amonio ( $\text{NH}_4^+$ )] (Bristow et al., 2017), el NOD puede ser una potencial fuente de N y energía para diferentes organismos de la columna de agua (Sipler y Bronk, 2015). La degradación del NOD por remineralización bacteriana puede proporcionar una fuente significativa de nutrientes para los productores primarios durante la fotosíntesis (Berman & Chava, 1999) principalmente por encima de la termoclina (Williams & Follows, 2003). De igual manera, el NOD puede ser tomado directamente por organismos autótrofos para cubrir sus requerimientos de N (Anderson et al., 2002; Antia et al., 1991; Berthelot et al., 2015; Berman & Chava, 1999; Fan et al., 2018; Mulholland et al., 2006) por lo que no es un recurso exclusivo de microorganismos heterótrofos como se pensaba anteriormente.

Basado en mediciones en toda la columna de agua cada ~ 60 millas náuticas a lo largo de distintos transectos realizados durante el programa “Global Ocean Carbon Repeat Hydrography de EE. UU.” (Fig. 1.1), Letscher et al. (2013a) reportaron una concentración media global en aguas superficiales de NOD de  $4.4 \pm 0.5 \mu\text{mol N kg}^{-1}$  y un intervalo de 2 a  $7 \mu\text{mol N kg}^{-1}$ .

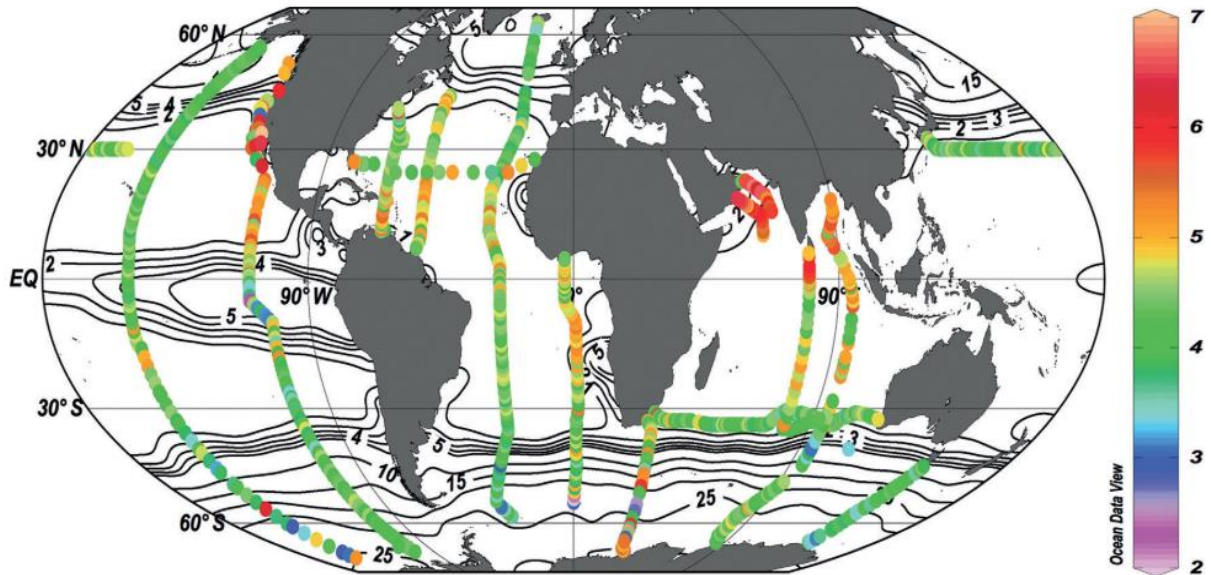


Figura 1.1 Los puntos de colores representan las concentraciones de nitrógeno orgánico disuelto ( $\mu\text{mol N kg}^{-1}$ ) y las isolíneas representan las concentraciones de nitrato ( $\mu\text{mol N kg}^{-1}$ ) en la superficie del océano (10m). Tomada de Letscher et al. (2013a).

En zonas oligotróficas, como los giros subtropicales del Océano Atlántico, la producción primaria se favorece directa e indirectamente por la presencia de NOD. Con concentraciones que varían en un intervalo de 2 a 6  $\mu\text{mol N kg}^{-1}$ , el NOD representa el 90% del nitrógeno total disuelto (NTD) y domina el NTD en la zona eufótica. Esto contrasta con el nitrógeno inorgánico disuelto (NID), cuyas concentraciones son  $<0.4 \mu\text{mol N kg}^{-1}$  o se encuentran por debajo del límite de detección de las técnicas empleadas para su medición (Torres-Valdés et al., 2009). Abell et al. (2000) indicaron que el NOD en aguas oligotróficas puede representar del 96 al 99% de los reservorios de nitrógeno y disminuir hasta en un 50% su concentración por debajo de la capa de mezcla. Por su parte, Knapp et al. (2018) observaron concentraciones que van desde los 4.0 a 6.3  $\mu\text{M}$  en aguas superficiales (hasta 100 m) tropicales del Pacífico Sur de naturaleza oligotrófica y que son consistentes con estudios previos en la zona (Hansell & Waterhouse, 1997). Esta serie de estudios señalan la importancia de las concentraciones de NOD en aguas pelágicas oligotróficas, superando al componente inorgánico como posible promotor de la producción primaria en estas regiones.

El Golfo de México (GM) es una cuenca marginal con un fuerte gradiente en términos de producción primaria, como resultado de la diferente condición trófica de las aguas costeras y de la cuenca profunda (Heileman & Rabalais, 2008). La producción primaria más alta observada en el Golfo de México se estimó en el delta y pluma del Río Mississippi ( $0.28 - 3.8 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Lohrenz et al., 1997), la plataforma de Luisiana ( $1.15 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Lehrter et al., 2009), la plataforma del oeste de Florida ( $1.30 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Lohrenz et al., 2014) y la plataforma continental de Yucatán ( $1.48 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Barreiro-Guemes et al., 2003), mientras que la menor producción primaria se ha reportado en la región central del Golfo de México ( $0.28 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Lohrenz et al., 2014) y en remolinos anticiclónicos ( $0.12 - 0.30 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Sanchez 1992; Biggs 1992).

La región profunda del Golfo de México es definida a partir de una profundidad mayor a los 1000 metros, abarca  $\sim 70\%$  del área total y es considerada la zona más oligotrófica en el GM (Heileman y Rabalais, 2008; Lohrenz et al., 2014). Por la variabilidad en la concentración de clorofila  $\alpha$  superficial y total en la columna de agua (como proxy de producción primaria), la región profunda del GM se puede dividir en tres regiones principales. La primera región se encuentra al norte del GM y es influenciada principalmente por el delta y pluma del Río Mississippi (Salmeron-Garcia et al. 2011; Nababan et al., 2011). La segunda región se encuentra en el centro del GM y es principalmente influenciada por la dinámica de la Corriente de Lazo y los remolinos anticiclónicos que de ella se desprenden (Lipphardt et al., 2008). La Bahía de Campeche, es la tercera región al sur del GM que es influenciada principalmente por un persistente remolino ciclónico de mesoescala (DiMarco et al. 2005; Vazquez de la Cerda et al., 2005) y por distintos ríos que pasan por humedales, pantanos, estuarios y lagunas que desembocan al mar con una considerable carga de materia orgánica (Osburn et al., 2019).

La región central presenta una intensa variabilidad interanual con respecto a la clorofila  $\alpha$  superficial, que podría estar asociada o no al incremento de biomasa fitoplanctónica en la zona eufótica (Damien et al., 2018). Su dinámica se caracteriza principalmente por la influencia de la Corriente de Lazo y de los remolinos anticiclónicos que se desprenden por su inestabilidad (Loop Current Eddies: LCE's) (Müller-Karger et al., 2015). La

Corriente de Lazo y los LCE's son el motor principal dentro del GM ya que se encargan de movilizar, distribuir y dispersar distintas masas de agua a lo largo de la región profunda (Elliott, 1982). Los LCE's viajan hacia occidente hasta interactuar con la plataforma continental de Tamaulipas. Durante su viaje hacia occidente son responsables de transportar aguas de origen caribeño que se distinguen por ser más cálidas y salinas en comparación con el resto del GM y su influencia se puede observar hasta los 1000 metros de profundidad (Herring, 2010). Una vez que interactúan contra la plataforma continental, el remanente de los LCE's puede viajar hacia el sur, influyendo en la dinámica de Bahía de Campeche (Vazquez de la Cerda et al., 2005; Vukovich 2007). Linacre et al. (2019) destacaron la relación entre la distribución de la biomasa del grupo autótrofo dominante en este sistema oligotrófico *Prochlorococcus* con los remolinos de mesoescala, particularmente la alta concentración de ecotipos adaptados a baja luz subsuperficiales en presencia de los LCE's.

Por su parte, la Bahía de Campeche es considerada una cuenca semicerrada y se caracteriza por la presencia de un remolino de núcleo frío persistente, resultado de la curvatura que ejerce la tensión del viento y la topografía de la cuenca. Este remolino ciclónico puede presentar variabilidad no estacional a lo largo del año en cuanto a tamaño, forma, posición e intensidad que puede estar vinculada a la presencia de LCE's que viajan hacia el sur mientras se disipan (Pérez-Brunius et al., 2013). En comparación con la región central, la Bahía de Campeche es una zona con una alta producción primaria y secundaria permanente, que durante los veranos es influenciada por aportes fluviales que resultan de las intensas lluvias que se presentan en esta temporada. Estos aportes fluviales, al interactuar con estructuras de meso-escala pueden esparcir agua rica en nutrientes desde zonas costeras o de plataforma hacia aguas más profundas (Färber et al., 2019; Linacre et al., 2015).

Mientras que en las aguas del GM que pertenecen a Estados Unidos existen diversos estudios sobre la importancia del NOD como fuente de N para diferentes organismos (López-Veneroni & Cifuentes, 1994; Mulholland et al., 2006; Shen et al., 2016; Wawrik et al., 2009), en la región profunda mexicana no se conoce su distribución en la columna de agua. Considerando que las concentraciones de nutrientes inorgánicos son muy bajas

o indetectables en los primeros metros de la columna de agua y analizando la literatura existente sobre la importante relación entre el NOD y la producción primaria de mares oligotróficos tropicales y subsubtropicales, se puede inferir que el NOD sería una fuente relevante para los organismos encargados de la producción primaria en la región profunda del GM. Linacre et al. (2015) indicaron que la MOD en el GM es generada principalmente por organismos del picoplancton (0.2 a 2.0  $\mu\text{m}$ ). Estos organismos pueden fijar hasta dos tercios del  $\text{CO}_2$  en el océano como resultado de la producción primaria y podrían subsistir con compuestos del NOD como la urea (Painter et al., 2008) y algunos aminoácidos disueltos libres (Wawrik et al., 2009).

Uno de los mecanismos que puede sustentar la producción primaria nueva en áreas oligotróficas es la fijación de  $\text{N}_2$  por organismos diazotófos. Estos organismos pueden liberar el N fijado como NOD (Berthelot et al., 2015). Capone et al. (2005) demostraron que la fijación de  $\text{N}_2$  puede superar al flujo vertical de  $\text{NO}_3^-$  en cuanto a entradas de N nuevo en aguas pelágicas del Océano Atlántico Norte. Además, Glibert & Bronk (1994) observaron que en promedio el 50% del N fijado por la cianobacteria *Trichodesmium* es liberado como NOD. Goebel et al. (2010) detectaron que *Trichodesmium* puede representar hasta en un 93% la comunidad de fijadores de N en aguas cálidas del Océano Atlántico Occidental. Por lo tanto, este mecanismo puede considerarse una fuente significativa de N nuevo en aguas pelágicas tropicales y subtropicales.

Dentro del GM, Lenos & Heil. (2010) realizaron un análisis histórico sobre el potencial de la fijación de  $\text{N}_2$  por parte de *Trichodesmium* en el suministro de nutrientes en la plataforma continental del Este de Florida. Estos autores vincularon la presencia de fuertes florecimientos de *Trichodesmium* en verano con la llegada de aerosoles enriquecidos en Fe transportados desde el Sahara por los vientos alisios. Además de la liberación de compuestos orgánicos vía exudación, las poblaciones de *Trichodesmium* pueden perder biomasa por acción viral (6.5%) y por lisis celular programada (50%) mecanismos que pueden suministrar suficiente N y P para sustentar grandes poblaciones del alga nociva *K. brevis* (Lenos & Heil., 2010).

El NOD, al igual que el carbono orgánico disuelto (COD), es considerado un subconjunto de la materia orgánica disuelta (MOD), pero que contiene moléculas de N en sus

compuestos (Sipler & Bronk, 2015). La razón C:N de la MOD suele aumentar a lo largo de un gradiente de salinidad decreciente desde un valor de ~14 en la superficie oceánica, hasta un valor promedio de 32 en sistemas fluviales (Sipler & Bronk, 2015). La producción neta de MOD es resultado del desacoplamiento temporal y espacial entre la producción biológica y los procesos de eliminación bióticos o abióticos (Carlson & Hansell, 2014). Una parte de la producción primaria es fijada en forma de MOD y, por lo tanto, el NOD estará estrechamente relacionado con organismos autótrofos, su mortalidad y función trófica. Asimismo, Knapp et al. (2018) reportaron que la relación entre las concentraciones de clorofila  $\alpha$  superficial y los valores del NOD integrado a 50 metros es altamente significativa, confirmando que el reservorio superficial de NOD está estrechamente ligado a la producción primaria.

Los reservorios de NOD en sistemas marinos pueden ser modificados por componentes dentro (autóctonos) y fuera (alóctonos) del sistema. Las modificaciones autóctonas están relacionadas con diferentes organismos como el fitoplancton, diazótrofos, bacterias, virus y zooplancton (Fig. 1.2).

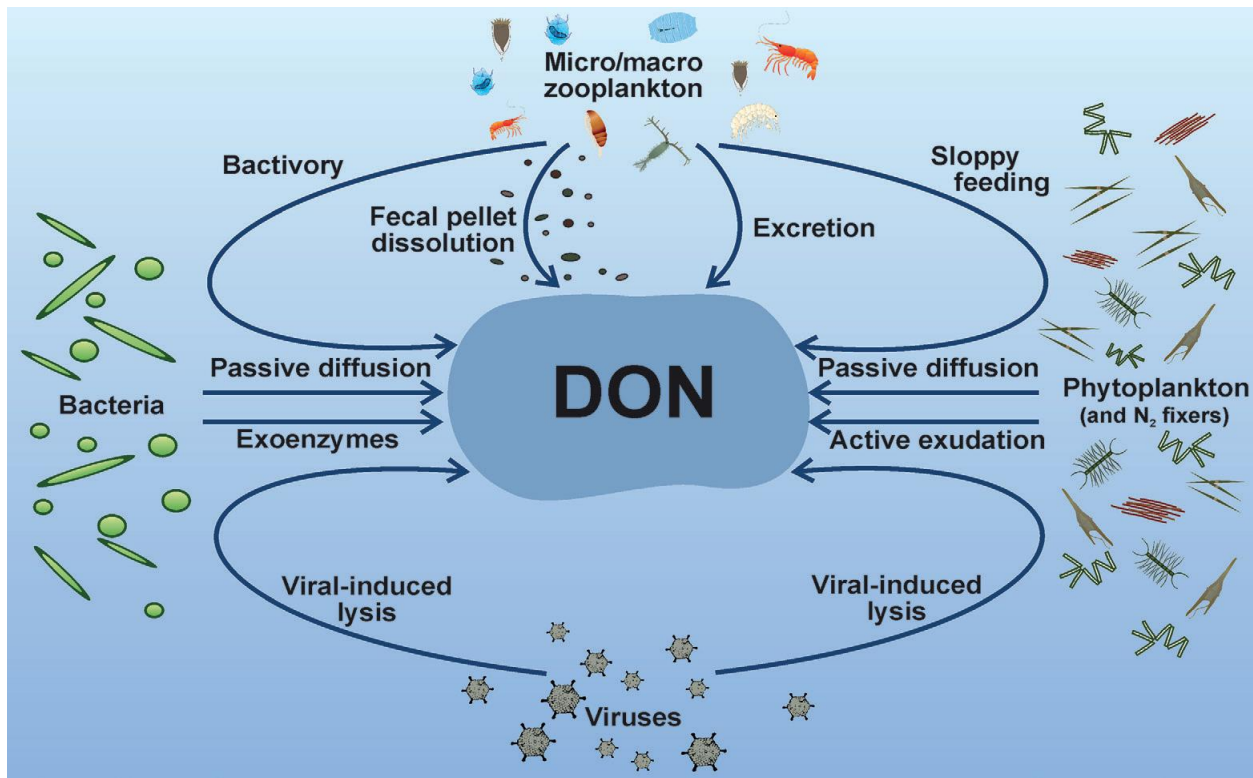


Figura 1.2 Diagrama conceptual de los procesos involucrados en la liberación *in situ* de nitrógeno orgánico disuelto en sistemas marinos. Tomada de Sipler & Bronk. (2015).

Por el desacoplamiento entre la fotosíntesis y el anabolismo, el fitoplancton puede exudar el excedente de los compuestos orgánicos fijados por fotosíntesis (fotosintato). Esta liberación de compuestos orgánicos también puede ocurrir por difusión pasiva, debido a la diferencia de concentraciones entre el contenido celular y el medio marino. Las bacterias al igual que el fitoplancton pueden incrementar las concentraciones de NOD en el medio marino mediante difusión pasiva, pero también por liberación metabólica activa (Arnosti et al., 2005). Kaiser & Benner (2009) mediante una serie de ensayos con biomarcadores sugirieron que la materia orgánica bacteriana puede representar alrededor del 50% del NOD en el océano.

En cuanto a los virus, para que estos modifiquen los reservorios de NOD es necesario que infecten una célula para inducir la lisis y liberar compuestos intracelulares como aminoácidos al medio marino. Brum (2005) respaldó la hipótesis sobre como los virus mantienen un control considerable sobre las comunidades microbianas en sistemas oligotróficos, señalando como la mortalidad inducida por virus y su posterior liberación

de compuestos orgánicos pueden modificar considerablemente los reservorios de MOD. La mortalidad inducida por virus en bacterias marinas es similar en magnitud al pastoreo por parte de los protozoarios (Fuhrman & Noble, 1995).

Por su parte, el micro o macro zooplancton pueden modificar directa e indirectamente las concentraciones de NOD en la columna de agua. De manera directa por medio de procesos de excreción y disolución de pellets fecales, e indirectamente durante el pastoreo, por mecanismos como la “alimentación descuidada” (“sloopy feeding” en inglés), que rompe la membrana celular del fitoplancton o bacterioplancton y libera compuestos orgánicos al medio marino (Møller, 2007). El zooplancton puede migrar durante el día desde la zona eufótica hacia profundidades de la zona mesopelágica para escapar de la depredación (Andersen et al., 2001; Steinberg et al., 2008b). En consecuencia, puede modificar considerablemente los reservorios de MOD mesopelágicos mediante los mecanismos descritos (Al-Mutairi & Landry, 2001). En periodos de alta producción el transporte activo del zooplancton es comparable con el hundimiento de partículas (Zhang & Dam, 1997; Le Borgne y Rodier, 1997; Steinberg et al., 2000; Hannides et al., 2009).

Las principales contribuciones alóctonas a los reservorios de NOD pueden ser por escorrentía de ríos, agua subterránea y depositación atmosférica, entre otras (Sipler & Bronk, 2015). En mares profundos, la advección lateral de nutrientes orgánicos disueltos en masas de agua puede ser un factor clave que modifique las concentraciones de NOD (Letscher et al., 2016; Torres-Valdes et al., 2009). Además, estudios como el de Carlson (2002) y Hansell & Carlson (2001) indicaron que la mezcla física podría traer consigo de 3 a 4  $\mu\text{M}$  de NOD desde aguas superficiales hacia toda la zona eufótica aumentando significativamente las concentraciones de NOD en el centro del giro subtropical del Océano Atlántico Norte. La mezcla vertical ha sido reconocida en los últimos años como uno de los controles más significativos en las distribuciones de NOD debido a que las comunidades microbianas que se encuentran más profundas pueden remineralizar de manera eficaz el NOD refractario, resistente a la degradación en superficie (Sipler & Bronk, 2015).

Dependiendo del compuesto orgánico dominante o de su resistencia a la degradación biológica, el NOD puede tener distintos destinos (Berman & Bronk, 2003). Los reservorios de NOD en la columna de agua pueden disminuir por cuatro sumideros principales: el consumo fitoplanctónico y/o bacteriano, la descomposición fotoquímica y la adsorción abiótica (Fig. 1.3).

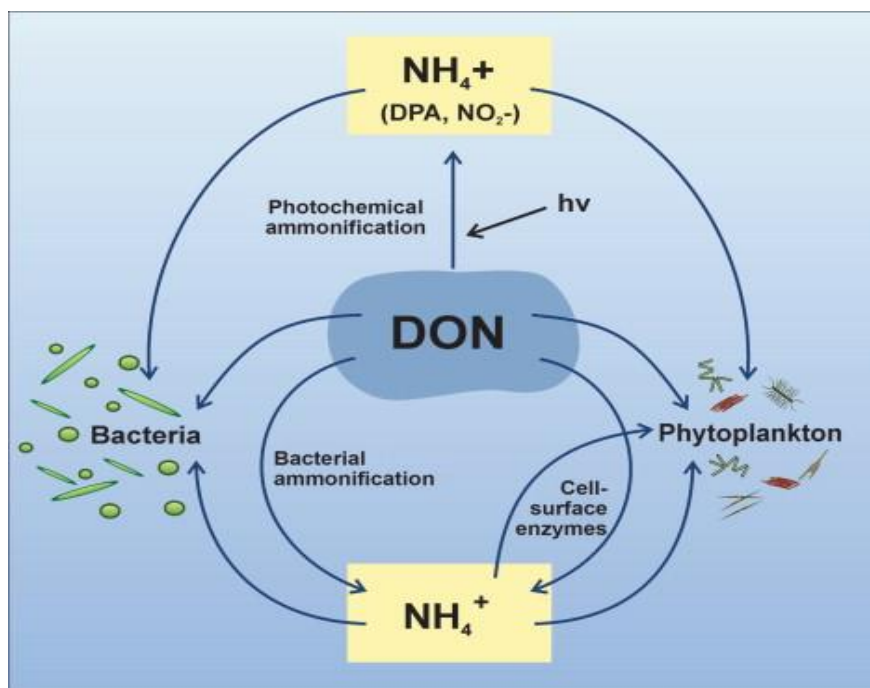


Figura 1.3 Diagrama conceptual de los principales sumideros de NOD en sistemas marinos. Tomado de Sipler & Bronk. (2015).

Sin embargo, gran parte del NOD que se encuentra en la superficie del océano no está disponible para los organismos marinos autótrofos, puesto que un porcentaje de sus compuestos son considerados como refractarios o semi-lábiles. Estos compuestos pueden ser remineralizados por organismos heterótrofos con una capacidad metabólica eficiente y que generalmente se encuentran en zonas más profundas de la columna de agua (Letscher et al., 2013a). La variación en el porcentaje de biodisponibilidad del NOD depende de su composición y estructura molecular (Seitzinger et al., 2002; Wiegner et al. 2006). Por la falta de información sobre los componentes del NOD, diversos autores lo han catalogado como “caja negra” (Bronk et al., 2007). Sin embargo, por la información actual se sabe que sus principales componentes son la urea, amidas, aminoácidos, cianatos (Kamennaya & Post, 2011), proteínas, péptidos y familias con una estructura

operacional definida como sustancias húmicas y fúlvicas, entre otros (Chen et al., 2019). De dichos componentes, la urea, los aminoácidos libres disueltos y el cianato son considerados como componentes relativamente lábiles a la degradación bacteriana (Benner & Kaiser, 2011) y también como componentes de fácil acceso para organismos autótrofos (Mulholland et al., 2006; Painter et al., 2008; Pisani et al., 2017; Widner & Mulholland, 2017). En aguas oligotróficas, *Synechococcus* y otras cianobacterias pueden subsistir principalmente de urea, mientras exista disponibilidad de níquel (Berman & Bronk, 2003; Sakamoto & Bryant, 2001). La urea es un componente del NOD ligado a la excreción de los organismos y a la degradación de materia orgánica en el medio ambiente. Las concentraciones de urea en el océano abierto son comúnmente  $<1.0 \mu\text{mol N L}^{-1}$  representado del 6 al 19% del NOD (Sipler y Bronk, 2015). Algunos compuestos como las purinas, la guanina y la hipoxantina son rápidamente degradados a urea (Tom Berman & Bronk, 2003). El cianato ( $\text{OCN}^-$ ) es un compuesto de nitrógeno reducido que puede ser una fuente de nitrógeno y carbono para el fitoplancton marino (Widner & Mulholland, 2017). Kitzinger et al. (2019) reportaron que el cianato puede ser utilizado directa e indirectamente por organismos en el GM como fuente de energía y N. Además, se ha reportado que el consumo de cianato puede representar el 10% del consumo del NT en una estación oligotrófica en el Océano Atlántico.

Dentro de la química marina, los aminoácidos son relevantes para inferir procesos de producción y origen de la materia orgánica (Sipler & Bronk, 2015). En el océano abierto, la concentración de aminoácidos libres disueltos va desde  $0.001$  al  $1.4 \mu\text{mol N L}^{-1}$  representando del 1.2-12.5% del NOD total y son afectados principalmente por la exudación y difusión extracelular (Jørgensen, 2006), lisis viral o autoinducida, y excreciones de organismos como el zooplancton (Steinberg y Saba, 2008), medusas y ctenóforos (Pitt et al., 2009).

Las sustancias denominadas operacionalmente como húmicas y fúlvicas conforman importantes reservorios del NOD marino (Sipler & Bronk, 2015), representando hasta un 20% y un 50% de este, respectivamente, en ambientes costeros (Hessen & Tranvik, 1998). Las sustancias húmicas surgen de la degradación microbiana de organismos vegetales por mecanismos de humificación que no son del todo comprendidos (Sipler &

Bronk, 2015). La presencia de sustancias húmicas y fúlvicas puede modificar considerablemente la razón C/N de la MOD. En el caso de las sustancias húmicas esta razón C/N puede ser muy variable con un intervalo que va desde 18 a 30:1, mientras que para los ácidos fúlvicos esta razón puede tener un intervalo de 45 a 55:1 (Bronk & Ward, 2005; Thurman, 1985).

Existen diferentes metodologías para determinar las concentraciones de NOD en agua de mar, sin embargo, ninguna se ha considerado mejor que otra, por la incertidumbre que pueden llegar a generar sus estimaciones. Las concentraciones de NOD se determinan como la diferencia entre el NTD y la suma de los componentes del NID. Para medir el NTD se conocen actualmente tres métodos para soluciones acuosas: i) oxidación con persulfato (Menzel y Vaccaro, 1964), ii) oxidación ultravioleta (Armstrong et al., 1966) y iii) oxidación a alta temperatura (Walsh 1989). La incertidumbre en la determinación de la concentración de NOD radica en la estimación por diferencia y el error analítico conjunto que podrían generar los distintos análisis. Lo anterior pasa comúnmente en muestras con altas concentraciones de NID como pueden ser las extraídas de zonas oceánicas profundas y en áreas con bajo contenido de clorofila y alto contenido de nutrientes (Sipler & Bronk, 2015).

### 1.1. JUSTIFICACIÓN

El NOD es una fuente de N potencial para cubrir los requerimientos de organismos autótrofos y heterótrofos que habitan aguas pelágicas oligotróficas como las del Golfo de México, donde la disponibilidad superficial de nutrientes inorgánicos como el nitrato o el amonio limita la producción primaria (Letscher et al., 2013<sup>a</sup>; Berthelot et al., 2015; Torres-Valdés et al., 2009).

En las aguas del GM que pertenecen a Estados Unidos, existen estudios donde afirman que el NOD es importante para la comunidad autótrofa pelágica (Mulholland et al., 2006; Wawrik et al., 2009). Sin embargo, en aguas profundas mexicanas no se conoce su concentración ni su distribución espacial.

El presente trabajo pretende dar a conocer el estado del reservorio de NOD de la cuenca profunda del GM estableciendo una línea base para futuras investigaciones. Además, encontrar patrones espaciales donde la concentración de NOD y su contribución al NTD difieran del patrón promedio. Por último, con base en lo observado en otras cuencas oceánicas de característica oligotrófica se propone un modelo conceptual de los principales mecanismos de producción y remoción de NOD en la región profunda del GM.

## 1.2. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Cómo es la distribución espacial de las concentraciones del NOD en el Golfo de México durante la campaña oceanográfica XIXIMI 5?

## 1.3. HIPÓTESIS

Las concentraciones de NOD presentarán una alta variabilidad espacial en el GM como resultado del desacoplamiento entre los procesos de producción y de remoción bióticos y abióticos. Su distribución espacial se verá afectada según la zona, presencia de diferentes masas de agua y la interacción con remolinos de mesoescala. Así como en otras cuencas oligotróficas, las mayores concentraciones de NOD se presentarán en la zona eufótica disminuyendo en la columna de agua con el incremento de las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  hasta profundidades mesopelágicas, donde la concentración de NOD será aproximadamente la mitad de la concentración observada en la capa superior.

## 1.4. OBJETIVOS

Establecer una línea base de la concentración del NOD en aguas de la región profunda del GM con las muestras obtenidas en la campaña oceanográfica XIXIMI 5.

#### 1.4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar la concentración de NOD de las muestras obtenidas en la campaña oceanográfica XIXIMI 5 para el GM.
- Describir el perfil vertical de NOD, su fracción porcentual con respecto al NTD y su relación con el COD (razón C:N) en el GM.
- Identificar los principales mecanismos que afectan su distribución vertical y variabilidad horizontal dentro del GM.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Sitio de estudio

El GM es una cuenca semicerrada que representa uno de los ecosistemas con mayor diversidad del planeta, al brindar una amplia variedad de recursos marinos vivos que sustentan una estructura trófica única. En una corta distancia se observa una amplia diversidad de hábitats como ríos, deltas, playas arenosas, bahías, estuarios, lagunas costeras, isla de barrera, manglares, humedales, arrecifes de coral y aguas oceánicas (Zaldívar-Jiménez et al., 2017). Además, los procesos físicos, químicos y biológicos que suceden en su interior hacen que el GM sea catalogado como un gigantesco almacén de energía océano-atmósfera (Elliot, 1982; Etter, 1983; Lewis y Hsu, 1992; Fernández et al., 1993), y puede desencadenar fenómenos naturales como huracanes, tormentas tropicales, nortes, surgencias, corrientes oceánicas y remolinos de mesoescala (ciclónicos y anticiclónicos).

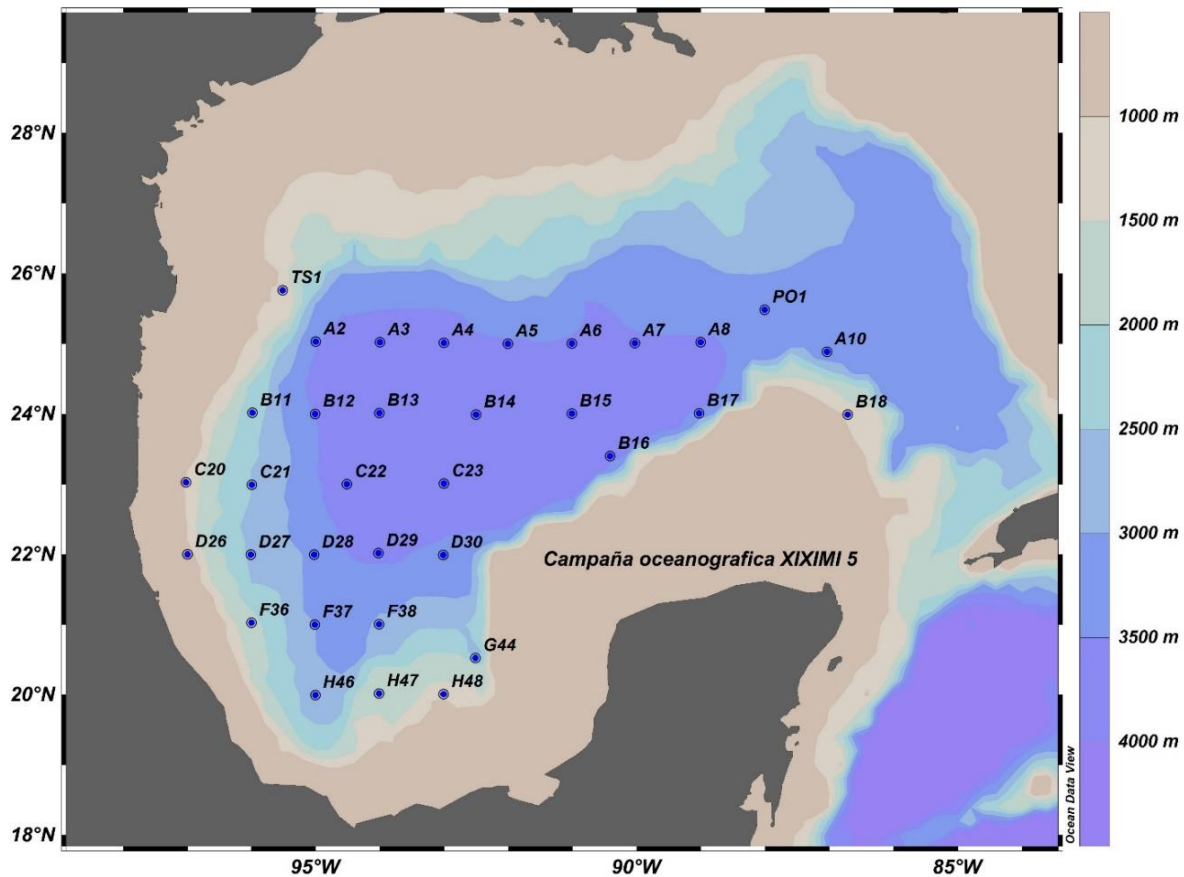


Figura 2.1 batimetría del Golfo de México y red de estaciones en la campaña oceanográfica XIXIMI-5.

La batimetría del GM es importante para comprender la ecología de diferentes hábitats y los patrones de circulación (Fig. 2.1). El agua que llena el GM entra por el canal de Yucatán, cuya profundidad máxima alcanza los 2040 m y tiene una extensión de 220 km de ancho (Rivas et al., 2005), a través de la Corriente de Lazo que fluye hasta el estrecho de Florida, con una profundidad de hasta 850 m y una extensión de 160 km (Elliot, 1982). La plataforma continental es extensa y representa alrededor del 22% del GM (Henderson y Varner, 2011). Hacia el este, la plataforma continental es más ancha en comparación con el oeste, sin embargo, en el oeste el talud continental tiene una pendiente menos inclinada que en la parte oriental. El talud continental conecta la plataforma continental con la llanura abisal y puede extenderse hasta los 3000 m de profundidad, representando hasta el 20% del área total del GM. En la zona abisal del GM (profundidad > 3000 m) se encuentra la zona más profunda llamada “llanura abisal “Sigsbee” (Sigsbee Deep en inglés)”. Esta fosa localizada en la parte centro oeste, cuya forma es triangular similar a un cañón y alcanza profundidades mayores de 4,000 metros por debajo del nivel del mar.

La malla de muestreo para la campaña oceanográfica XIXIMI-5 se ubica en la región profunda del GM, a partir de 1000 metros, dentro de las aguas nacionales y zona económica exclusiva mexicana, desde los 20°N hasta 26°N y de los 86°O a los 98°O (Fig. 2.1). También se utilizaron los datos de la sección A22 obtenidos de la base de datos de la NOAA para hacer algunas comparaciones con las masas de agua del Mar Caribe.

#### 2.1.1. Campaña oceanográfica XIXIMI-5

La campaña oceanográfica XIXIMI-5 se realizó del 10 al 24 de junio del 2016 para muestrear la parte profunda del GM. Esta campaña fue parte del proyecto “Implementación de redes de observación oceanográficas (físicas, geoquímicas, ecológicas) para la generación de escenarios ante posibles contingencias relacionadas a la exploración y producción de hidrocarburos en aguas profundas del Golfo de México” y financiada por el fondo sectorial “SENER-CONACyT Hidrocarburos”, como respuesta

a la contingencia ambiental que se generó a partir del derrame de la plataforma petrolera Deepwater Horizon (British Petroleum) ocurrida el 20 de abril del 2010.

La explosión y el derrame de 3.9 millones de barriles de petróleo se esparció principalmente entre 1100 y 1300 m de profundidad. Además, el derrame cubrió más de 112.000 km<sup>2</sup> de la superficie del GM. Los ecosistemas más afectados por concentraciones de hidrocarburos que excedían el umbral de toxicidad fueron las aguas superficiales cercanas a la costa, sistemas bentónicos y humedales alterando de manera significativa la producción primaria y redes tróficas de la región. Los organismos en contacto con el derrame sufrieron consecuencias como crecimiento reducido, enfermedades, reproducción alterada, salud fisiológica deteriorada y aumento en la mortalidad (Beyer et al., 2016).

El derrame se logró contener el 4 de agosto del 2010 al ser removido, incendiado o capturado, dispersado de forma natural o mediante químicos, y evaporado. Sin embargo, una vez que el petróleo es vertido al medio marino se somete a una serie de transformaciones físicas, químicas y biológicas cuya influencia persiste en el medio ambiente. Las sustancias derivadas de la transformación del petróleo según su estructura molecular pueden volverse biodisponibles para los organismos marinos e invadir la red trófica. Los indicios de contaminación por derrame de petróleo pueden ser: (1) concentraciones hasta 6 veces mayores de COD que su origen no se explica por entrada fluvial (Zhou et al., 2013), (2) compuestos derivados de los dispersantes con alto grado de persistencia en el medio, (3) compuestos inorgánicos con potencial tóxico como algunos metales y (4) diferentes compuestos orgánicos derivados de la transformación del petróleo debido a que este es una mezcla compleja de miles de compuestos.

El año 2010 fue un punto de inflexión para la exploración profunda del GM. La información al momento del derrame fue evidencia suficiente para revelar la necesidad de tener una línea base con respecto a diferentes parámetros físicos, químicos y biológicos del ecosistema, abriendo una inmensa ventana de retos para la investigación en instituciones mexicanas. Esta carencia de información dio origen a las campañas oceanográficas XIXIMI para la investigación oceanográfica en la región profunda del GM en aguas mexicanas, contando hasta la fecha con siete de estas campañas.

La red de estaciones propuestas en XIXIMI-5 se pueden observar en la figura 2.1 y abarca gran parte de la región profunda en aguas mexicanas. En esta campaña se incluyó la estimación de las concentraciones del NOD reportadas hasta los 1000 m de profundidad. Aunque es una variable que no ha sido estudiada o relacionada con los derrames de petróleo, es una variable que puede estar fuertemente relacionada con la producción primaria y de manera significativa con el COD.

Las muestras de agua de mar fueron recolectadas a bordo del B/O Justo Sierra con botellas Niskin/GoFlo ensambladas en una roseta. En el caso de las muestras entre 0 y 200 m el agua se filtró con filtros GF/F (Whatman) pre-calcinados, mientras que las muestras más profundas que 200 m no se filtraron. Cada muestra fue recolectada en botellas nuevas de HDPE de 60 mL previamente lavadas con ácido. Una vez recolectada la muestra se agregaron 50 µl de HCl grado metal traza (37%) y se mantuvieron congeladas hasta su análisis.

## 2.2. Análisis de laboratorio

Las concentraciones de NOD en las muestras de agua se estiman por diferencia entre el NTD y NID. La estimación por diferencia puede ser particularmente problemática debido al incremento del error analítico y la incertidumbre que pueden sumar análisis independientes. Por esta razón, es necesario recurrir a buenas prácticas de laboratorio que van desde lavado exhaustivo de material, condiciones adecuadas del laboratorio y los equipos, hasta el uso de materiales de referencia certificados con un valor consensuado para las variables de interés.

En aguas oceánicas oligotróficas como en el Mar de los Sargazos las concentraciones de amonio suelen ser cercanas a cero o se encuentran por debajo del límite de detección (Tirendi et al., 2002), se puede ignorar su contribución al NID para estimar el NOD en muestras con estas características sin afectar la interpretación de los resultados. Las concentraciones de  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  (que representan el NID) fueron medidas con un analizador automático de flujo continuo segmentado con burbujas, utilizando la

metodología descrita por “El Programa Global de Investigaciones Hidrográficas basadas en buques oceánicos” (GO-SHIP).

El manual de GO-SHIP propone una guía de procedimiento estándar para la determinación de nutrientes disueltos como amonio, nitrato, nitrito, fosfato y silicato en agua de mar, utilizando analizadores de flujo continuo segmentado y recomienda ampliamente la utilización de materiales de referencia para tener un control interno de las mediciones y que los resultados puedan ser comparables entre laboratorios (Hydes et al., 2010). El laboratorio de biogeoquímica del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) donde se analizaron las muestras de  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  para el presente estudio, participó en un ejercicio de intercalibración internacional junto a otros 70 laboratorios para el análisis de materiales de referencia de nutrientes en agua de mar, propuesto por las organizaciones “International Ocean Carbon Coordination Project” y “Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology” (IOCCP y JAMSTEC, respectivamente) en el 2018. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios y comparables con laboratorios de prestigio entre la comunidad científica (IOCCP-JAMSTEC, 2018). Durante los análisis de las muestras de la campaña XIXIMI-5 se midieron rutinariamente los lotes de materiales de referencia CC y CD con concentraciones certificadas de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  de  $33.88 \pm 0.050 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ,  $0.018 \pm 0.044 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ,  $5.49 \pm 0.050 \mu\text{mol kg}^{-1}$  y  $0.018 \pm 0.0044 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , respectivamente.

Las concentraciones del NTD y COD se obtuvieron por separado mediante el método de combustión a alta temperatura (HTC, por sus siglas en inglés) utilizando un TOC-L Shimadzu con detector de N por quimioluminiscencia. Las muestras de agua de mar deben ser previamente acidificadas para eliminar el carbono inorgánico. Posteriormente, la muestra es inyectada en una columna de combustión a una temperatura de  $720^\circ\text{C}$ , empacada con esferas de alúmina cubiertas con platino. En su paso por la columna, los compuestos no-volátiles del nitrógeno disuelto son calcinados y transformados a  $\text{NO}_x$  que al mezclarse con ozono provoca quimioluminiscencia y puede ser detectado por un fotomultiplicador (Dickson, Sabine, & Christian, 2007). Para el análisis de COD, los compuestos no-volátiles se calcinan a  $680^\circ\text{C}$  y son convertidos a  $\text{CO}_2$ , el cual pasa por un detector infrarrojo no dispersivo. En este análisis se utilizó material de referencia con

un valor certificado del laboratorio Hansell en la Universidad de Miami. El material de referencia para este análisis es agua baja en carbono (LCW) y agua profunda del Mar de los Sargazos (DSW) con concentraciones certificadas para el COD y NT de 1 - 2  $\mu\text{M}$ , 0 - 1  $\mu\text{M}$ , 41 - 44  $\mu\text{M}$  y  $\sim 32 \mu\text{M}$ , respectivamente.

### 2.3. Hidrografía

Para el análisis de la hidrografía durante la campaña oceanográfica XIXIMI-5 se utilizó un CTD Seabird 9 Plus equipado con sensores para medir conductividad, temperatura, profundidad y oxígeno disuelto (OD; SBE43). Mediante un sensor de conductividad se obtuvo la salinidad práctica y esta fue convertida a salinidad absoluta  $S_A$ , en tanto que la temperatura *in situ* se convirtió a temperatura conservativa ( $\Theta$ ), utilizando la ecuación termodinámica del agua de mar (TEOS-10; Pawlowicz, 2013).

Para obtener la densidad ( $\rho$ ) del agua del mar es necesario conocer su temperatura, salinidad y presión. El agua de mar, a diferencia del agua dulce, es más densa por el contenido de sales y típicamente oscila entre  $\sim 1020\text{-}1029 \text{ kg m}^{-3}$  (Olsen et al., 2016). En oceanografía, comúnmente la  $\rho$  se expresa como la diferencia entre el agua pura con el agua del mar ( $\rho_{\text{observada}} - 1000$ ), denominada anomalía de densidad potencial. En el presente estudio se utilizó la anomalía de densidad potencial ( $\sigma_\theta$ ), y que tiene en consideración el efecto de la presión sobre la temperatura ya mencionado. La  $\sigma_\theta$  es una variable importante en el estudio de los océanos ya que permite describir las distintas capas en la columna de agua.

Para calcular oxígeno disuelto en la columna de agua se utilizaron los datos de OD medidos con el sensor y fueron corregidos mediante una calibración externa basada en mediciones de OD mediante el método micro-Winkler. La medición exacta de esta variable es importante debido a que es una variable clave para identificar algunas masas de agua en el GM (Portela et al., 2018).

### 2.4. Análisis de datos

Se realizaron perfiles promedio de la concentración de NOD según la profundidad nominal donde fue tomada la muestra para estimar patrones verticales. Las profundidades nominales fueron 10m, 20m, 50m, la profundidad del máximo de fluorescencia (Max\_fl), 100m, 150m, 250m, 300m, la profundidad del mínimo de oxígeno (min\_O<sub>2</sub>), 600m, 800m y 1000m. Además, se tomó el promedio y la desviación estándar de las concentraciones de NOD, su contribución al NTD y razón C/N para la zona eufótica superior (10 – 50m), zona eufótica inferior (max\_fl – 100m), zona mesopelágica superior (150 – 300 m) y zona mesopelágica inferior (350 -1000 m), para estimar implicaciones biogeoquímicas entre zonas de la columna de agua. Para estimar patrones horizontales, las estaciones se clasificaron según su ubicación geográfica (Norte, Centro y Sur) y en su interacción con remolinos de mesoescala (anticiclónico, ciclónicos y sin influencia).

Para el análisis estadístico se utilizó un análisis de varianza (ANOVA) de una vía para estimar diferencias significativas entre grupos de tres. Para los datos que no cumplieron con los criterios de la ANOVA de una vía (normalidad, valores extremos y homocedasticidad) se utilizó una ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis. Con los resultados de la ANOVA, en donde se encontraron diferencias significativas, se realizó un análisis de contrastes múltiples utilizando el estadístico t-sudent, con un intervalo de confianza del 95%. Para la visualización de las variables oceanográficas y su conversión a la escala TEOS-10, se utilizó el programa gratuito Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2019) para graficar y describir datos oceanográficos.

### 3. Resultados

#### 3.1. Perfil Vertical de NOD, contribución al NTD y razón C:N.

La concentración de NOD en XIXIMI-5 disminuyó con la profundidad desde un valor promedio superficial de  $4.63 \pm 1.03 \mu\text{M}$  hasta una concentración promedio de  $2.19 \pm 1.28 \mu\text{M}$  a 1000 m (Fig. 3.1 y 3.2a).

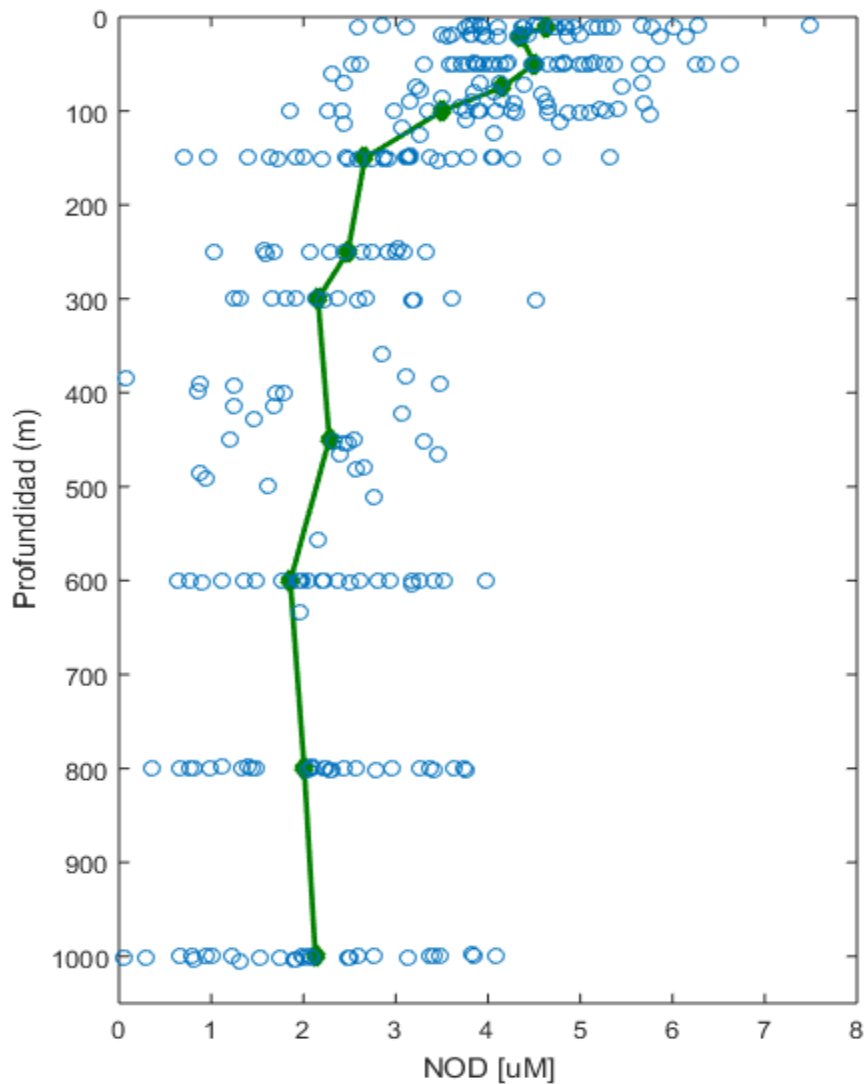


Figura 3.1 Perfil vertical de NOD. Los círculos azules representan la concentración de NOD en  $\mu\text{M}$  según la estación y la profundidad donde fue tomada la muestra, mientras que la línea y cuadros verdes representan los valores promedio por profundidad nominal.

En la zona eufótica superior (10 – 50 m) se observaron las concentraciones de NOD más altas con un valor promedio de  $4.55 \pm 0.95 \mu\text{M}$  ( $n = 81$ ) y disminuyeron ligeramente hasta la base de la zona eufótica (max fl - 100 m; Fig. 3.1), donde la concentración promedio fue de  $4.00 \pm 0.98 \mu\text{M}$ . Las diferencias entre la concentración de NOD de la zona eufótica superior e inferior fueron significativas (t-student,  $t = 3.02$ ,  $p = 0.030$ ,  $n = 79$ ). Debajo de

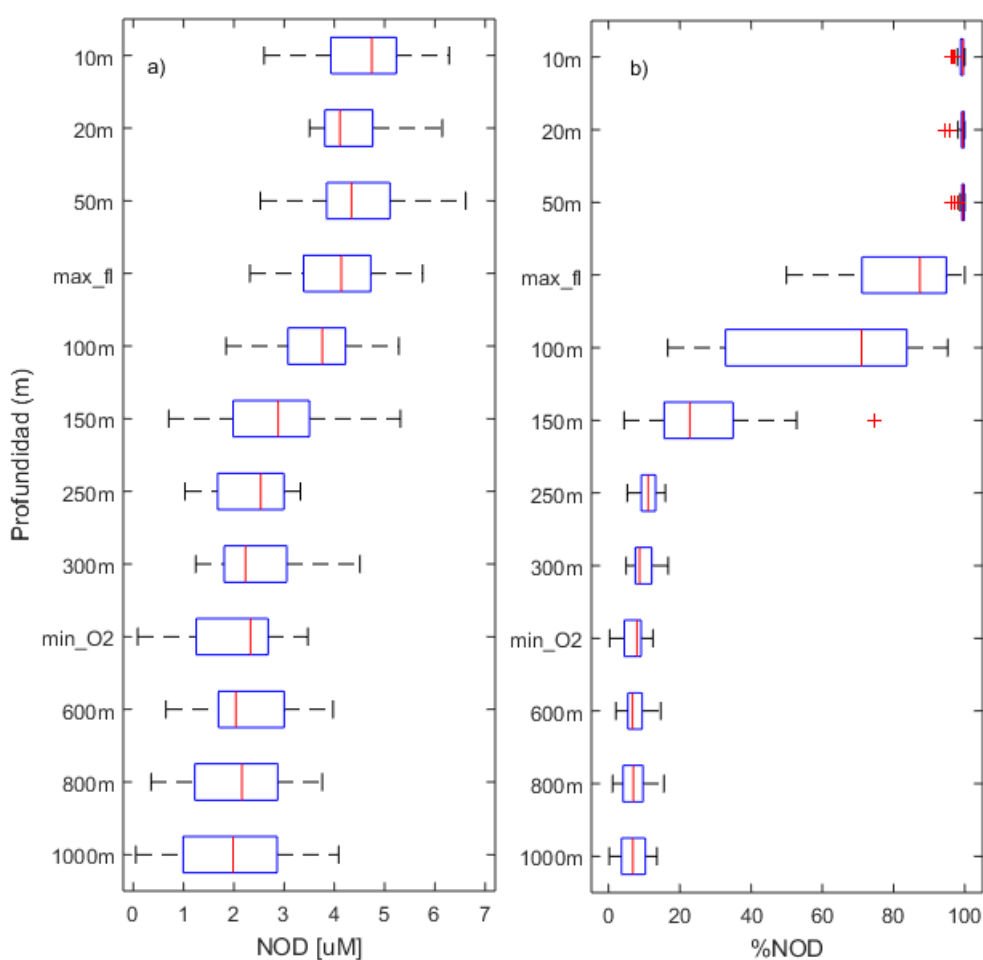


Figura 3.2 Diagrama de cajas y bigotes de la (a) concentración de NOD en  $\mu\text{M}$  y (b) % de NOD con respecto al NTD, asociados a la profundidad nominal donde fueron tomadas las muestras. La línea roja dentro del rectángulo representa la media, el rectángulo de contorno azul representan los límites del cuartil 1 y 3, la línea discontinua en forma de “bigote” representa el valor mínimo y máximo aceptable, y, por último, las cruces rojas representan valores extremos.

la zona eufótica, la concentración promedio de NOD para la parte superior de la zona mesopelágica (150 – 300 m) fue de  $2.62 \pm 0.96 \mu\text{M}$  (n = 58). Las menores concentraciones se observaron de 350 a 1000 m, en la zona mesopelágica inferior, con un valor promedio de  $2.18 \pm 1.10 \mu\text{M}$ .

El NID mostró una distribución opuesta a la del NOD, aumentando con la profundidad (Fig. 3.3a), desde una concentración superficial promedio de  $0.04 \pm 0.04 \mu\text{M}$  hasta una concentración profunda de  $27.21 \pm 0.95 \mu\text{M}$  a 1000 m. Para hacer una comparación entre el componente orgánico disuelto y su contraparte inorgánica disuelta, se realizó un perfil vertical del %NOD con respecto al NTD (Fig. 3.2b y 3.3b).

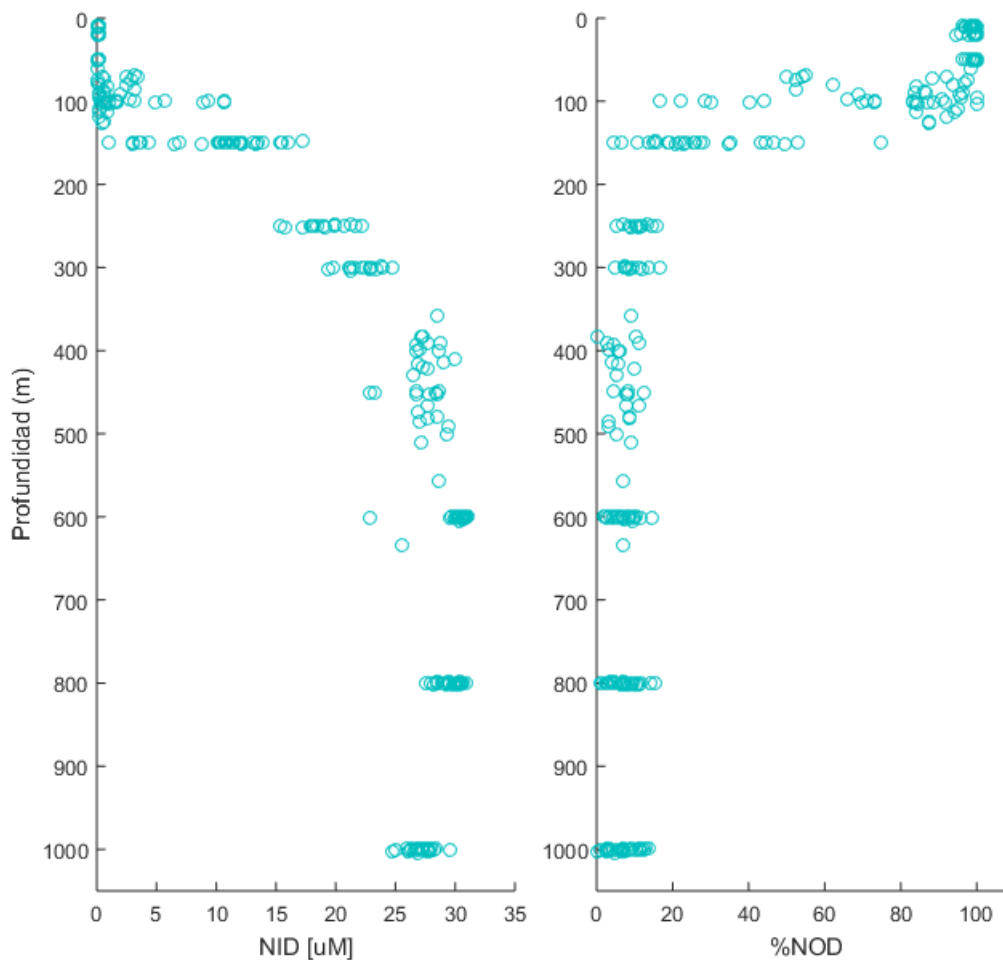


Figura 3.3 (a) Perfil vertical de NID, los círculos aqua representan la concentración de NID en  $\mu\text{M}$  según la estación y profundidad donde fue tomada la muestra. (b) Los puntos azules representan el % de NOD con respecto al NTD.

De manera general, se observa que en la zona eufótica superior el NOD contribuye con más del 98% del NTD. El porcentaje de NOD disminuye en la base de la zona eufótica en donde se observan contribuciones del 16 al 100%, aunque la contribución promedio de la zona eufótica fue del 90%. Por debajo de la zona eufótica, en la zona mesopelágica superior se observan contribuciones del 4 al 74% mientras que en la zona mesopelágica inferior la contribución del NOD al NTD es <16%. Aunque en el diagrama de cajas y bigotes se presentan algunos valores extremos mínimos en los primeros 50 m (Fig. 3.2b), estos valores no fueron < 94%. También se observó un valor extremo a 150 m correspondiente a la estación PO1 que está en el centro del remolino anticiclónico Poseidón.

El COD disminuyó con la profundidad presentando una alta variabilidad, desde una concentración superficial promedio de  $78.76 \pm 6.80 \mu\text{M}$  hasta una concentración promedio de  $45 \pm 4.96 \mu\text{M}$  observada a 1000 m (Fig. 3.4a y 3.5a).

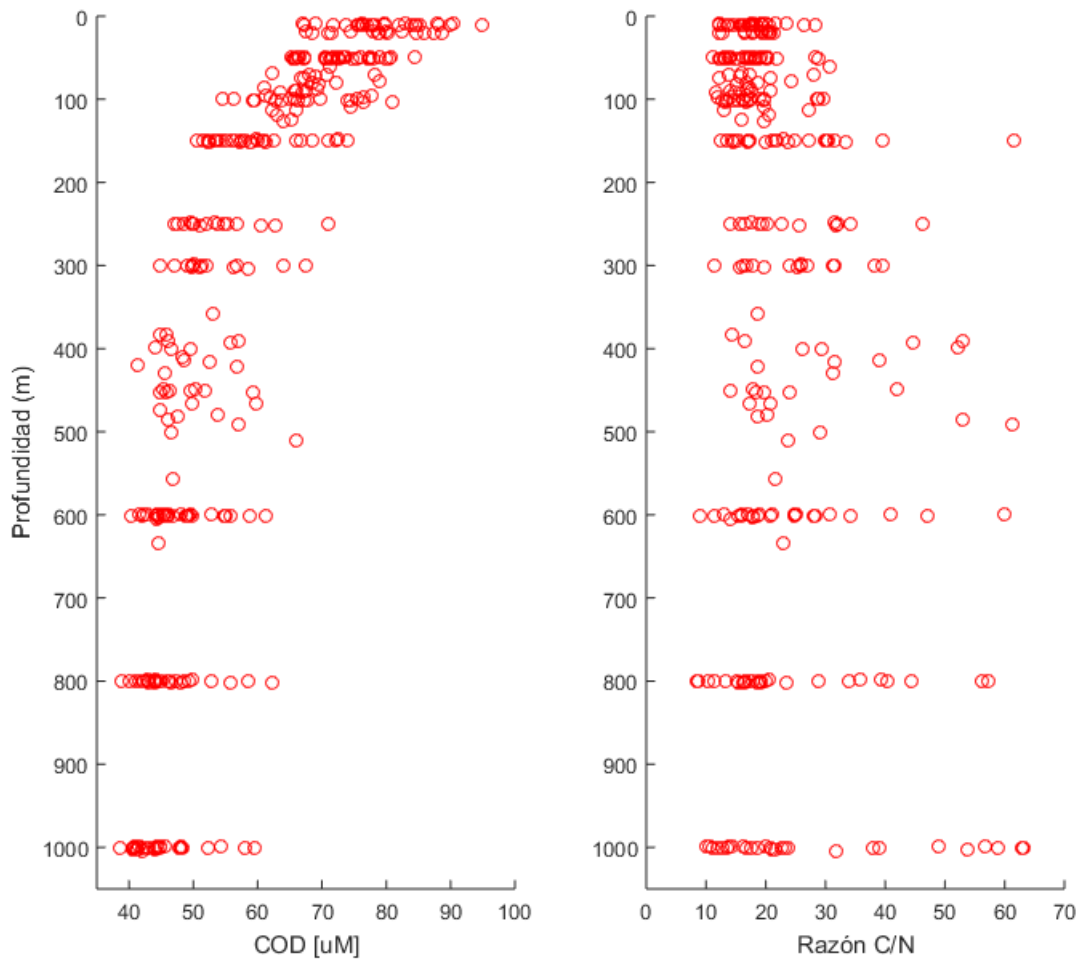


Figura 3.4 (a) Perfil vertical de COD, los círculos rojos representan la concentración de COD en  $\mu\text{M}$  según la estación y profundidad donde fue tomada la muestra. (b) Los círculos rojos representan el resultado de la razón C/N que se obtiene al dividir la concentración de COD con la concentración de NOD de la misma estación y profundidad determinada.

La estequiometría entre los componentes orgánicos disueltos del carbono y del nitrógeno se determina con la razón C/N (Fig. 3.4b y 3.5b). En este estudio, la razón C/N presentó valores relativamente constantes en la zona eufótica, desde una razón promedio en la zona eufótica superior de  $17.98 \pm 3.99$  hasta un valor promedio de  $17.47 \pm 4.56$  observada en la base de la zona eufótica. Por debajo de la zona eufótica, la razón C/N y su variabilidad incrementan con la profundidad hasta un valor promedio de  $26.23 \pm 14.31$ , observado en toda la zona mesopelágica. En los primeros 100 metros de la columna de

agua sería estadísticamente improbable observar una razón C/N >25, mientras que en la región mesopelágica es improbable que esta razón rebase un valor de 60 (Fig. 3.5b).

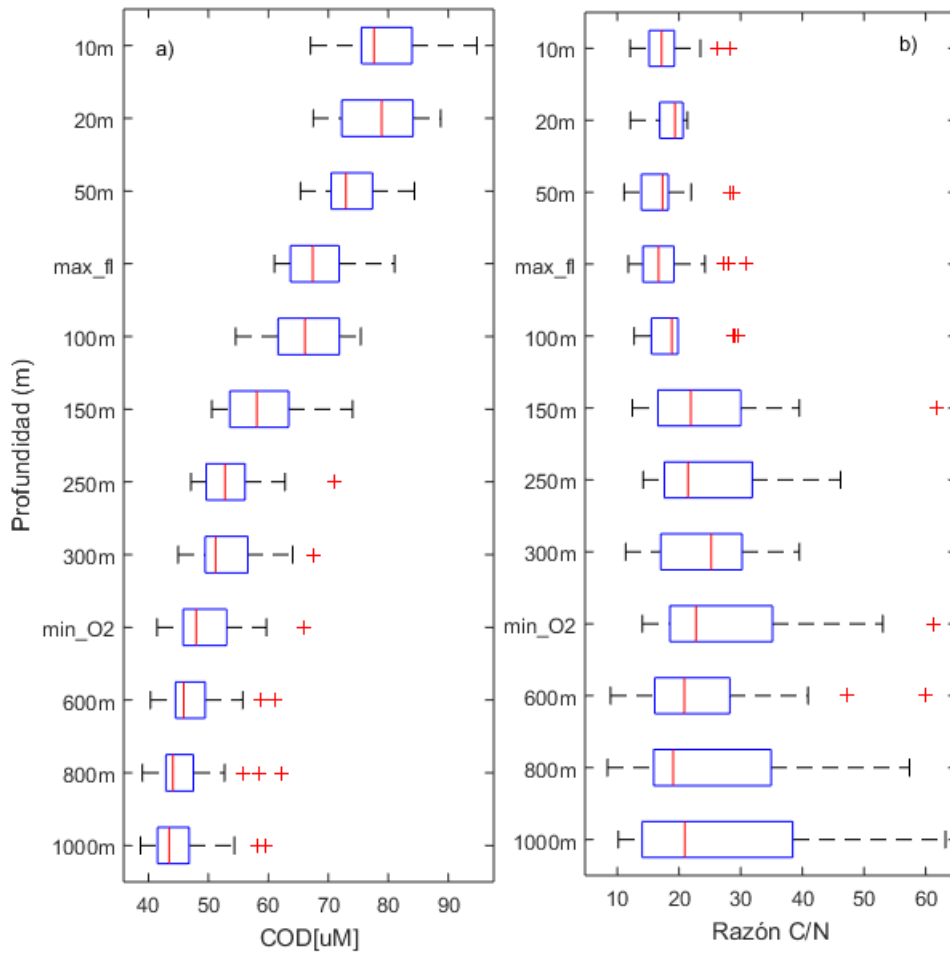


Figura 3.5 Diagrama de cajas de (a) la concentración de COD en  $\mu\text{M}$  y (b) razón C/N, asociados a la profundidad nominal donde fueron tomadas las muestras. La línea roja dentro del rectángulo representa la media, el rectángulo de contorno azul representa los límites del cuartil 1 y 3, la línea discontinua en forma de “bigote” representa el valor mínimo - máximo aceptable y, por último, las cruces rojas representan valores extremos.

### 3.2. Distribución horizontal de NOD

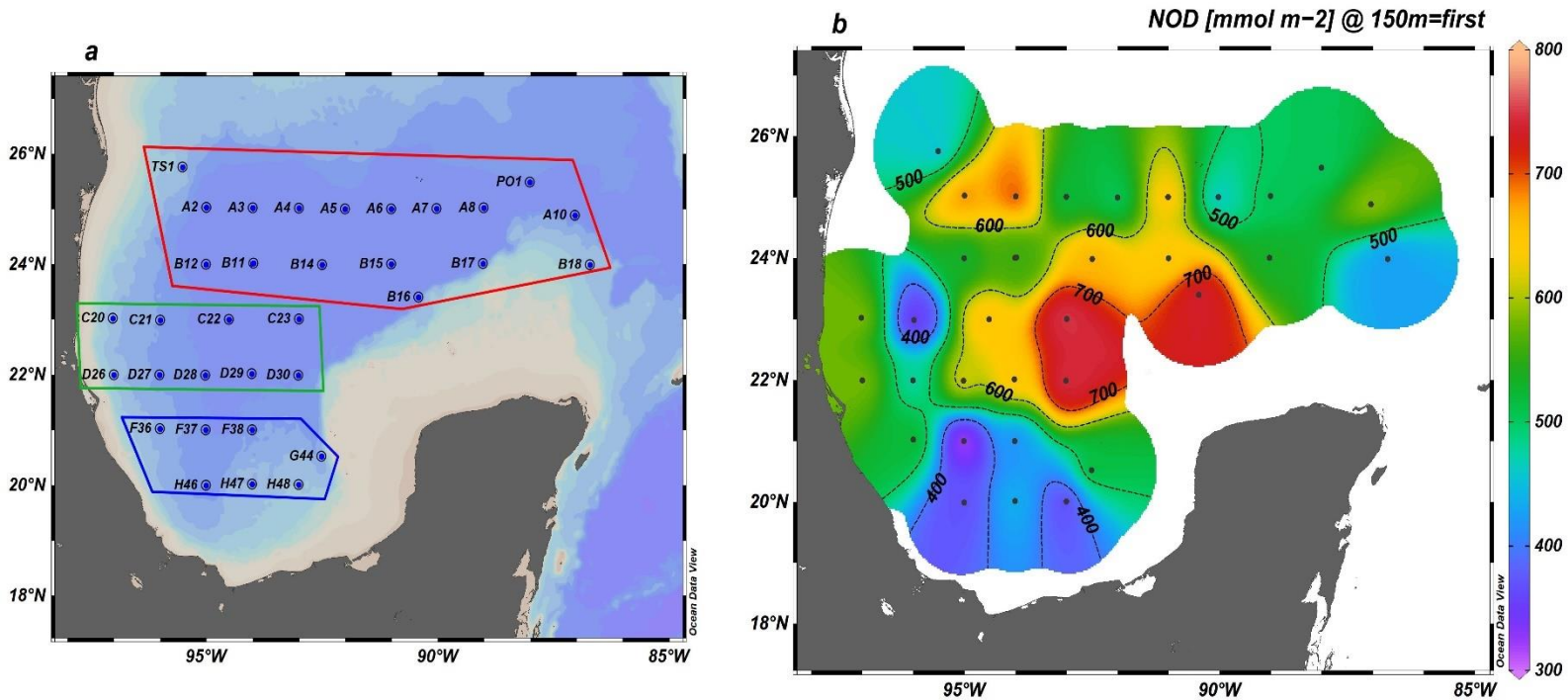


Figura 3.6 (a) Mapa del Golfo de México dividido por regiones, el polígono rojo representa la región norte por donde pasan los LCE's antes de romper en la plataforma oeste, el polígono verde representa la región centro, una región de transición entre la región LCE's y Bahía de Campeche, mientras que el polígono azul representa a Bahía de Campeche. (b) Concentraciones integradas metro a metro de NOD en  $\mu\text{mol m}^{-2}$  hasta 150 m de todas las estaciones durante XIXIMI 5.

La figura 3.6 muestra un mapa de la distribución horizontal de las concentraciones integradas de NOD desde superficie hasta 150 m. Para fines descriptivos, la región profunda del GM se clasificó en tres regiones geográficas. La región norte incluye los transectos A y B que representan el corredor por donde suelen pasar los LCE's, se observó una concentración integrada promedio de  $568 \pm 90 \text{ mmol m}^{-2}$ . La región sur incluye los transectos F, H y la estación G44 que se encuentran en la Bahía de Campeche, se observó la menor concentración integrada promedio ( $421 \pm 75 \text{ mmol m}^{-2}$ ). La región centro incluye los transectos C y D y es considerada como una zona de transición, presentaron la mayor concentración integrada promedio de  $600 \pm 120 \text{ mmol m}^{-2}$ . Las tres regiones presentaron diferencias significativas en el valor integrado de NOD a 150 m (ANOVA,  $p = 0.003$ ,  $n = 34$ ). Se identificaron diferencias significativas entre la región sur con la región norte (t-student,  $t = -3.87$ ,  $p = 0.002$ ,  $n = 25$ ) y centro (t-student,  $t = 3.40$ ,  $p = 0.005$ ,  $n = 16$ ). Por su parte, la región norte y centro no presentaron diferencias significativas entre su concentración integrada de NOD a 150 m (t-student,  $t = 0.68$ ,  $p = 0.512$ ,  $n = 27$ ).

La figura 3.7 muestra los perfiles promedio de NOD según la región donde se ubican.

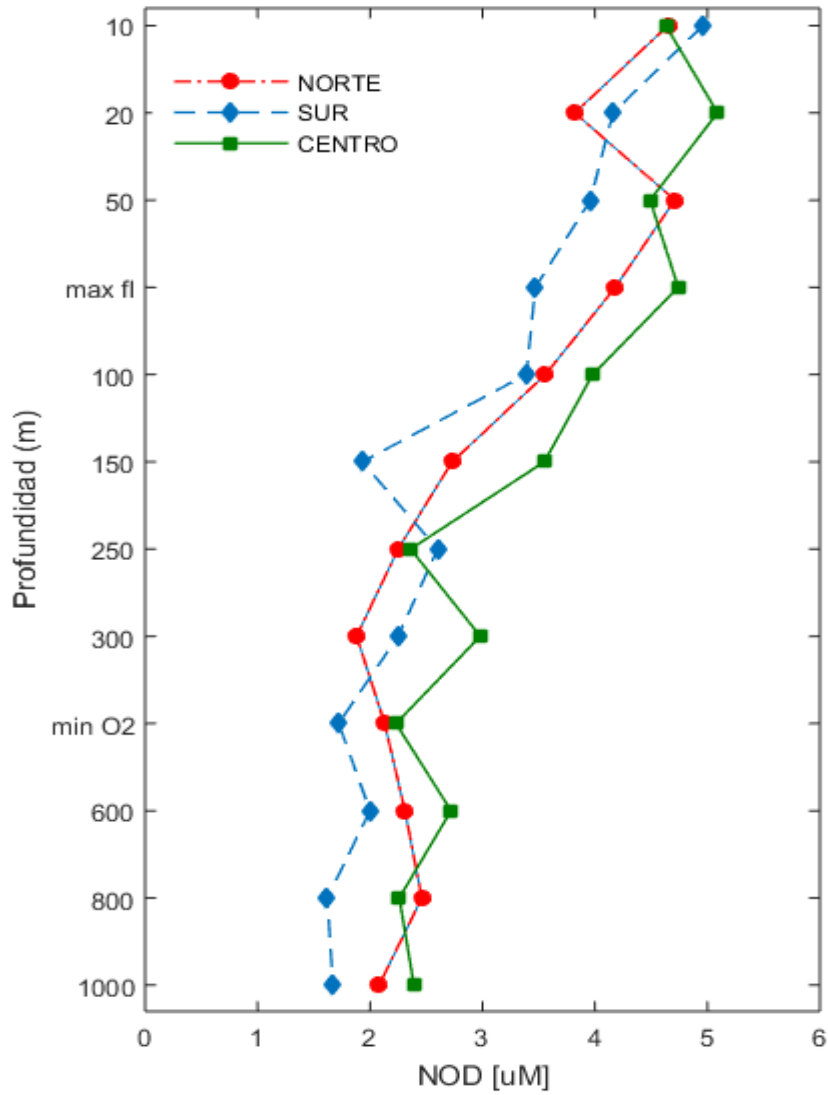


Figura 3.7 Perfil vertical promedio de NOD en  $\mu\text{M}$  de cada región dentro de la zona profunda del GM. La línea discontinua punteada roja representa las concentraciones promedio de NOD de las estaciones que se encuentran en la zona norte. La línea discontinua azul representa las concentraciones promedio de NOD en la zona sur y la línea continua verde representa las concentraciones promedio de NOD de la zona centro.

Entre regiones no se observan diferencias por encima de 1  $\mu\text{M}$  en ninguna profundidad nominal, con excepción de 150 m, donde se observa una diferencia considerable entre la región sur y centro. La figura 3.8 muestra los perfiles promedio con su desviación estándar de las regiones antes mencionadas y se puede ver como las concentraciones promedio son considerablemente equidistantes a 150 m, principalmente entre la región sur y centro.

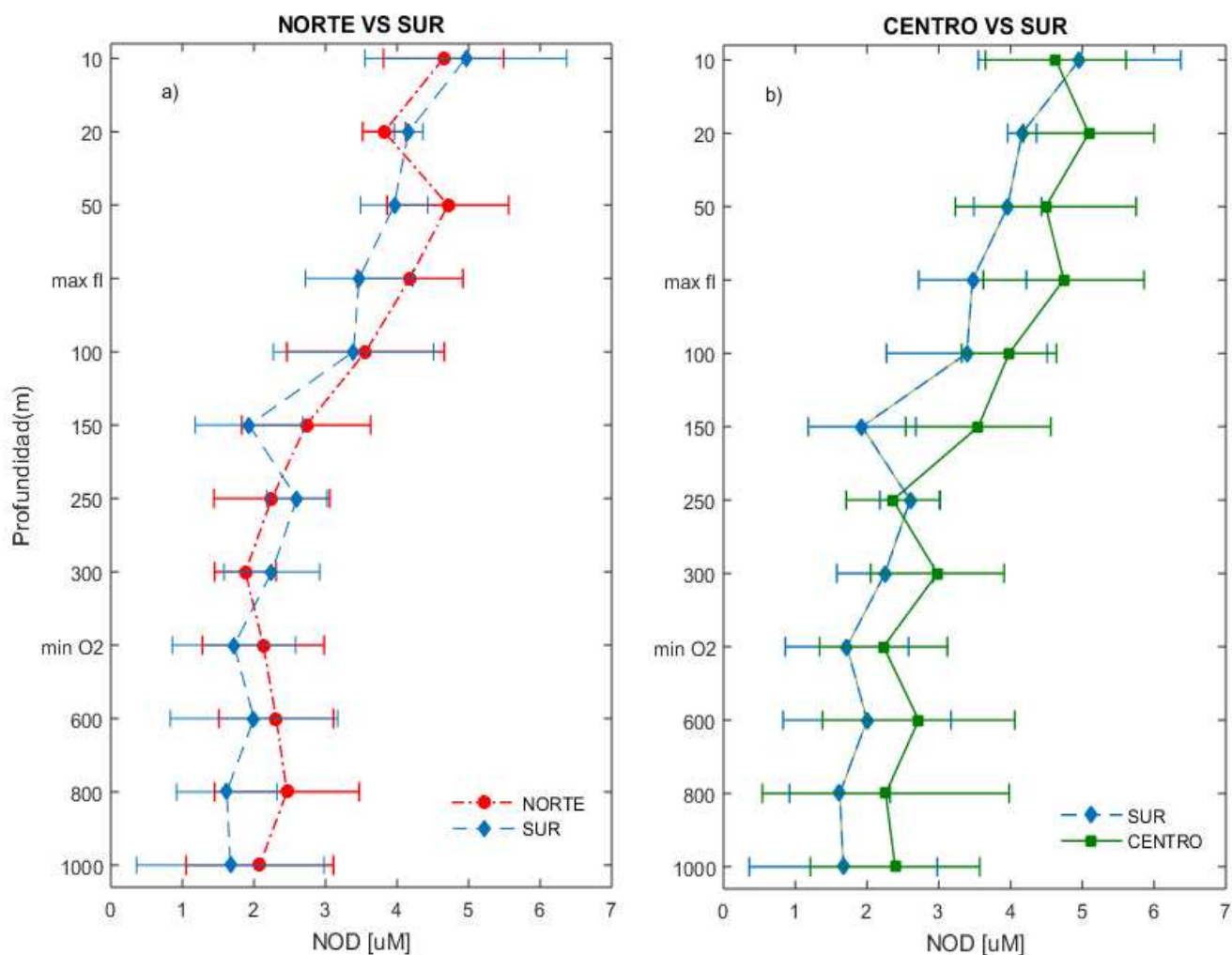


Figura 3.8 Contraste de la concentración promedio de NOD entre regiones. El gráfico (a) compara el perfil promedio de NOD entre la zona norte y sur, mientras que en (b) se comparan la zona centro y sur.

Los perfiles verticales promedio del %NOD con respecto al NTD, según la región donde se ubican (Fig. 3.9), también muestran un patrón a 150 m, mostrando una contribución del NOD del 12% en la zona sur, mientras que en las otras regiones fue >28%. Un patrón similar se repite con la razón C/N a 150 m, donde, según el perfil promedio de las distintas regiones (Fig. 3.9), la zona sur es al menos 10.75 unidades mayor que la zona norte y centro. Además, el desacoplamiento en la estequiometría C:N de la materia orgánica disuelta aparentemente se intensifica en la profundidad del mínimo de oxígeno y hasta 800 m de profundidad dentro de la zona sur (Fig. 3.10).

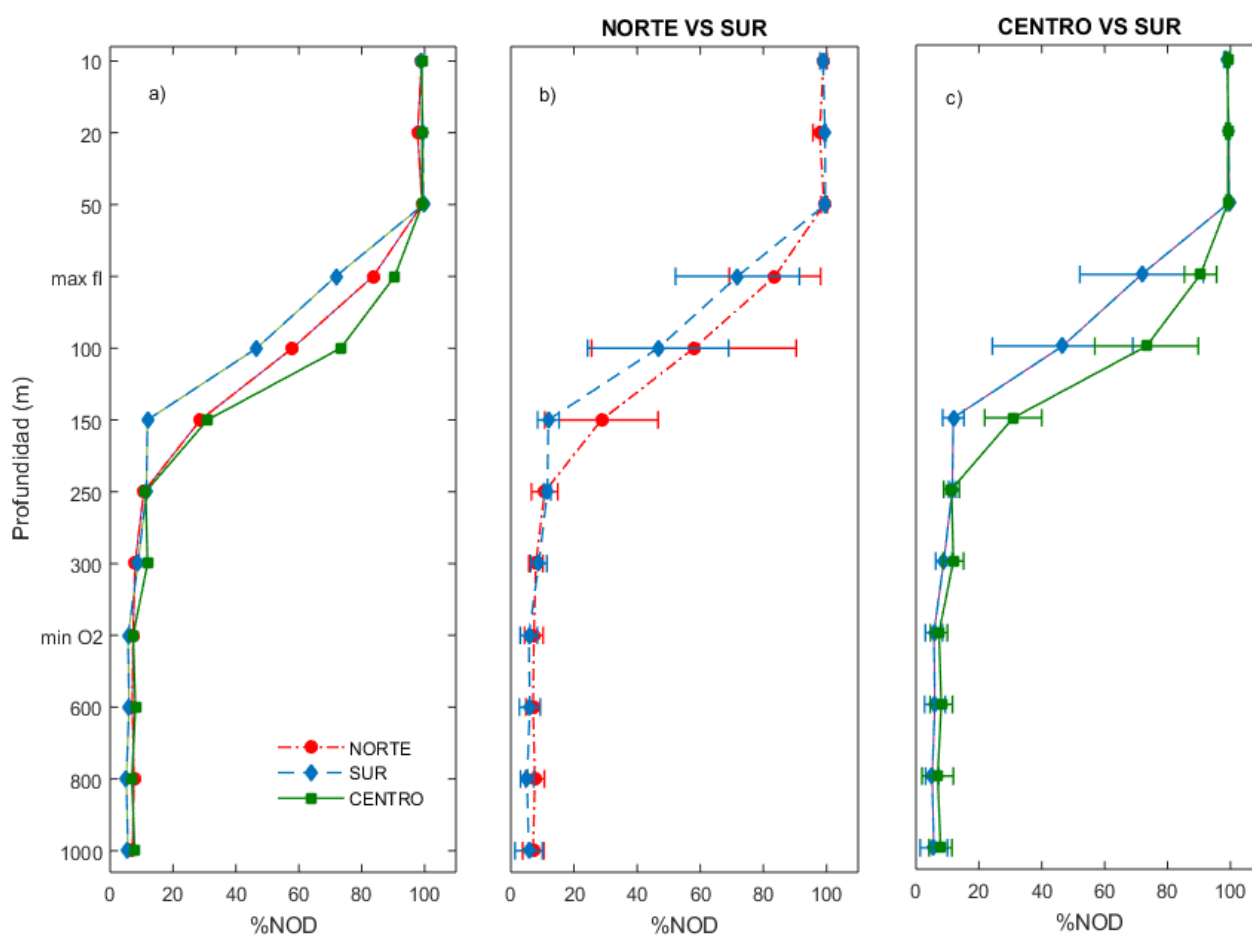


Figura 3.9 a) Contraste entre regiones del %NOD promedio según la profundidad nominal donde fue tomada la muestra. La línea discontinua punteada roja representa las estaciones dentro de la zona norte, la línea discontinua azul representa las estaciones dentro de la zona sur y la línea verde representa la estación dentro de la zona centro. El gráfico (b) compara el perfil promedio y la desviación estándar del %NOD de las estaciones entre la zona sur y norte, mientras que el gráfico (c) compara la zona sur y centro.

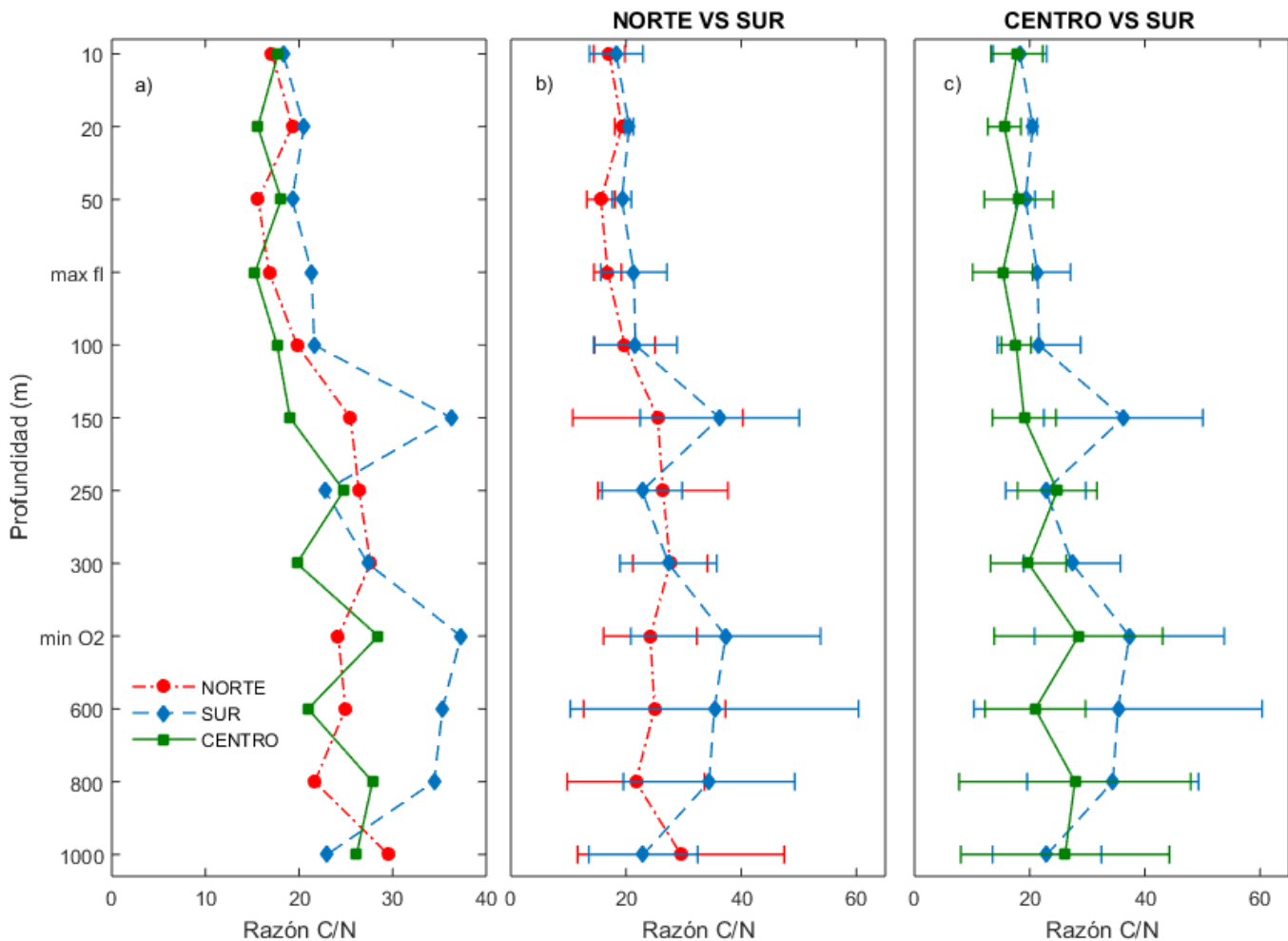


Figura 3.10 a) Contraste entre regiones de la razón C/N promedio según la profundidad nominal donde fue tomada. La línea discontinua punteada roja representa las estaciones dentro de la zona norte, la línea discontinua azul representa las estaciones dentro de la zona sur y la línea verde representa la estación dentro de la zona centro. b) El gráfico (b) hace una comparación del promedio y la desviación estándar de la razón C/N de la zona norte y sur, mientras que el gráfico (c) hace una comparación entre la zona sur y centro.

### 3.3. Relación del NOD con remolinos de mesoescala dentro del GM.

Las distribuciones de NOD pueden verse modificadas ante la presencia de remolinos de mesoescala, ya que estos pueden elevar o profundizar isopícnas según el sentido de rotación del remolino. La figura 3.11 muestra la topografía dinámica absoluta que es la altura ( $h$ ) de la superficie del mar con respecto al geoide, un parámetro que se utiliza para identificar remolinos de mesoescala. Mientras que los remolinos anticiclónicos elevan la  $h$ , los remolinos ciclónicos la profundizan. Además, las estaciones fueron

marcadas según su interacción con los remolinos de mesoescala en base a una clasificación nitracéntrica (Velásquez Aristizábal, comunicación personal).

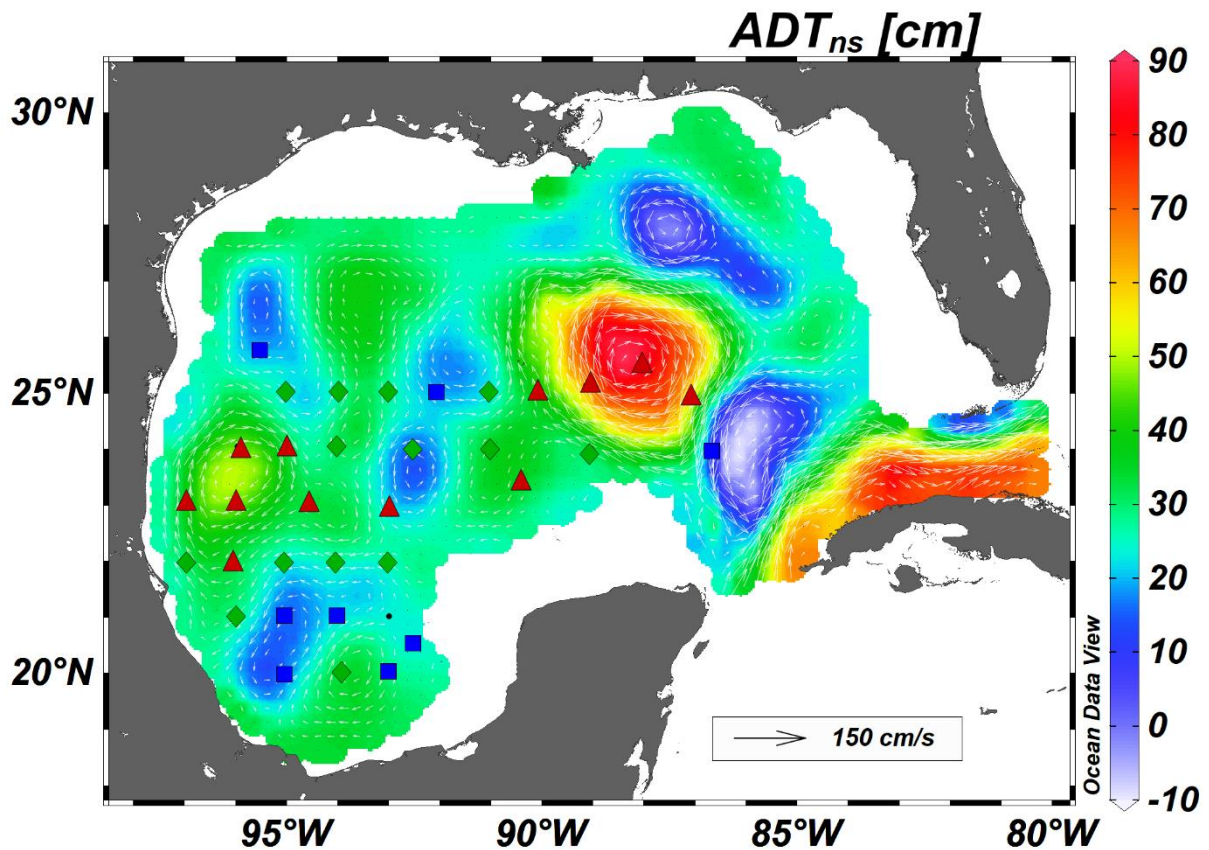


Tabla 3.11 Clasificación de las estaciones durante la campaña oceanográfica XIXIMI 5 según su influencia por remolinos de mesoescala. Los triángulos rojos son las estaciones en remolinos anticiclónicos, los cuadros azules son las estaciones en remolinos ciclónicos y los rombos verdes son las estaciones sin influencia de remolinos.

Durante la campaña XIXIMI-5, de las 34 estaciones muestreadas, 8 se encontraron bajo influencia ciclónica, 12 se localizaron dentro de remolinos anticiclónicos y los 14 restantes no estaban bajo la influencia de remolinos.

Los perfiles verticales promedio de NOD, según la interacción de la estación con la actividad de mesoescala se muestran en la figura 3.11. Las mayores diferencias se observaron entre 60 y 150 m con una diferencia hasta de  $\sim 1.4 \mu\text{M}$  en 100 m. En este intervalo de profundidad, las concentraciones de NOD presentaron diferencias

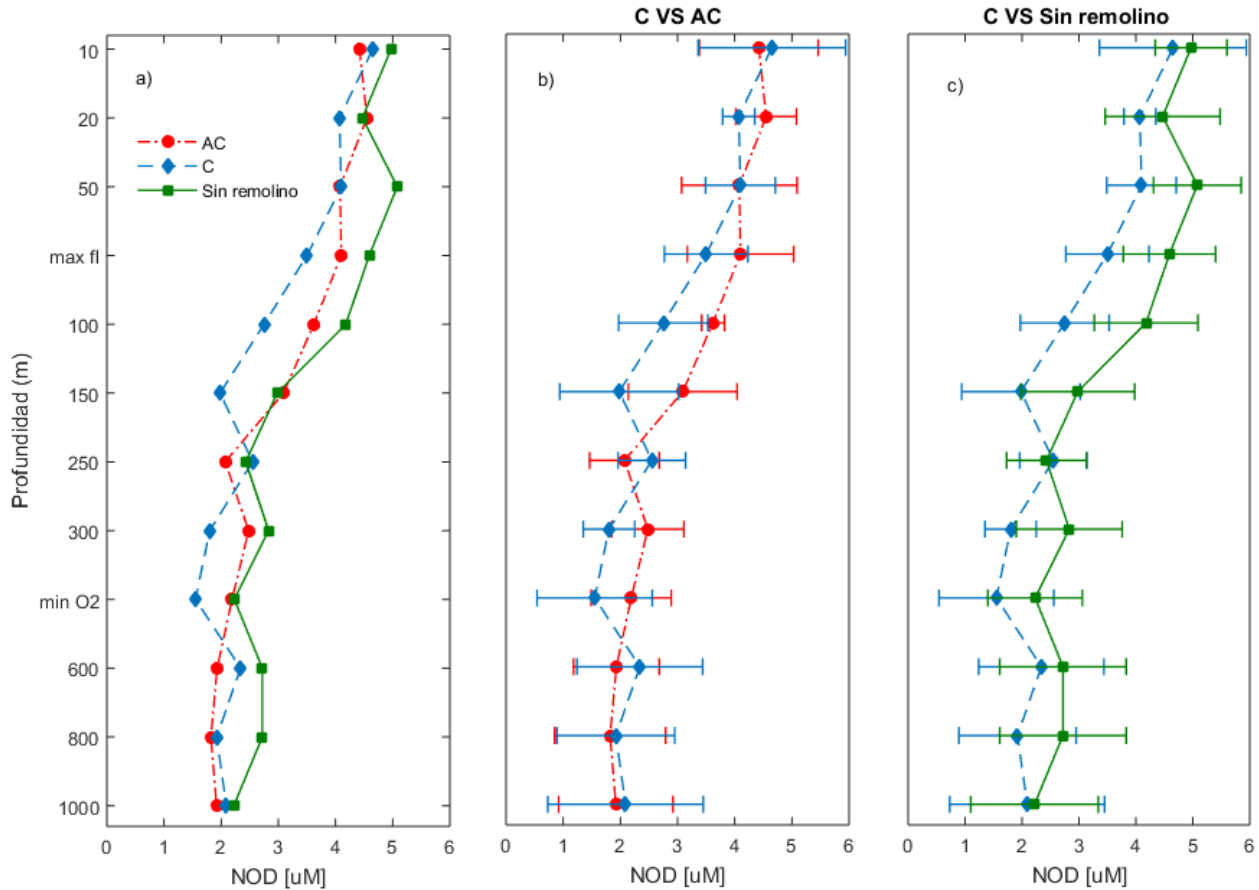


Figura 3.12 a) Perfiles promedio de NOD en  $\mu\text{M}$  según su clasificación por estructura de mesoescala en la profundidad nominal donde fue tomada la muestra. La línea roja punteada representa el perfil promedio de NOD dentro de remolinos anticiclónicos ( $n=97$ ), la línea azul discontinua representa el perfil promedio de NOD dentro de remolinos ciclónicos ( $n=73$ ) y la línea continua verde representa el perfil promedio de NOD sin influencia de remolinos ( $n=131$ ). b) comparación de promedios y desviaciones estándar de las estaciones dentro de remolinos ciclónicos vs anticiclónicos. c) comparación de promedios y desviación estándar de las estaciones dentro de remolinos ciclónicos vs no remolino.

significativas según su clasificación con mesoescala (ANOVA,  $p = 0.015$ ,  $n = 76$ ). Además, se observó que en este mismo intervalo de profundidad el NOD en los remolinos ciclónicos tiende a ser menor y presenta diferencias significativas con el NOD en estaciones sin influencia de remolino (t-student,  $t = -3.30$ ,  $p = 0.002$ ,  $n = 74$ ) pero no con el NOD en remolinos anticiclónicos (t-student,  $t = 1.79$ ,  $p = 0.080$ ,  $n = 61$ ).

Esta misma tendencia se observó en los perfiles verticales de la contribución del NOD al NTD ya que la distribución vertical del  $\text{NO}_3^-$  fue fuertemente influenciada por los remolinos de mesoescala (Fig. 3.13) (Linacre et al., 2019).

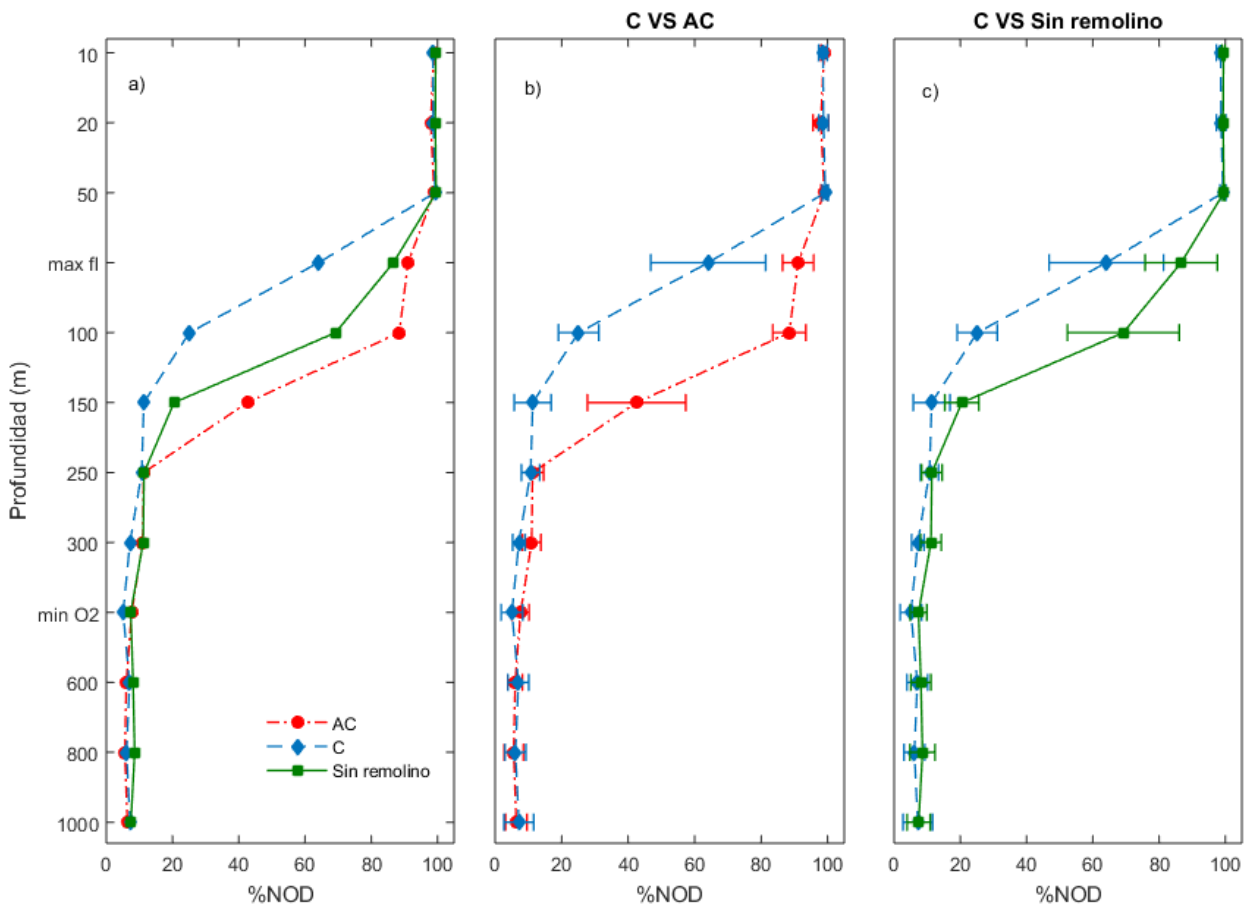


Figura 3.13 a) Perfiles promedio de %NOD en  $\mu\text{M}$  según su clasificación por estructura de mesoescala en la profundidad nominal donde fue tomada la muestra. La línea roja punteada representa el perfil promedio de %NOD dentro de remolinos anticiclónicos ( $n=97$ ), la línea azul discontinua representa el perfil promedio de %NOD dentro de remolinos ciclónicos ( $n=73$ ) y la línea continua verde representa el perfil promedio de %NOD sin influencia de remolinos ( $n=131$ ). b) comparación de promedios y desviaciones estándar de las estaciones dentro de remolinos ciclónicos vs anticiclónicos. c) comparación de promedios y desviación estándar de las estaciones dentro de remolinos ciclónicos vs no remolino.

Con respecto a la razón C/N, las mayores diferencias se observaron en 150 m, 300 m y en la profundidad del mínimo de oxígeno. En estas profundidades, los valores promedio de la razón C/N fueron 10 unidades mayores en las estaciones bajo influencia de remolinos ciclónicos. En este mismo intervalo, la razón C/N presentó diferencias significativas en su clasificación por remolinos de mesoescala (ANOVA no paramétrica,  $p = 0.009$   $n = 72$ ). Los remolinos ciclónicos presentaron diferencias significativas con la razón C/N en remolinos anticiclónicos (t-student,  $t = -2.54$ ,  $p = 0.019$ ,  $n = 39$ ) y sin

influencia de remolinos (t-student,  $t = 2.74$ ,  $p = 0.013$ ,  $n = 48$ ), desde la base de la zona eufótica hasta la profundidad del mínimo de oxígeno.

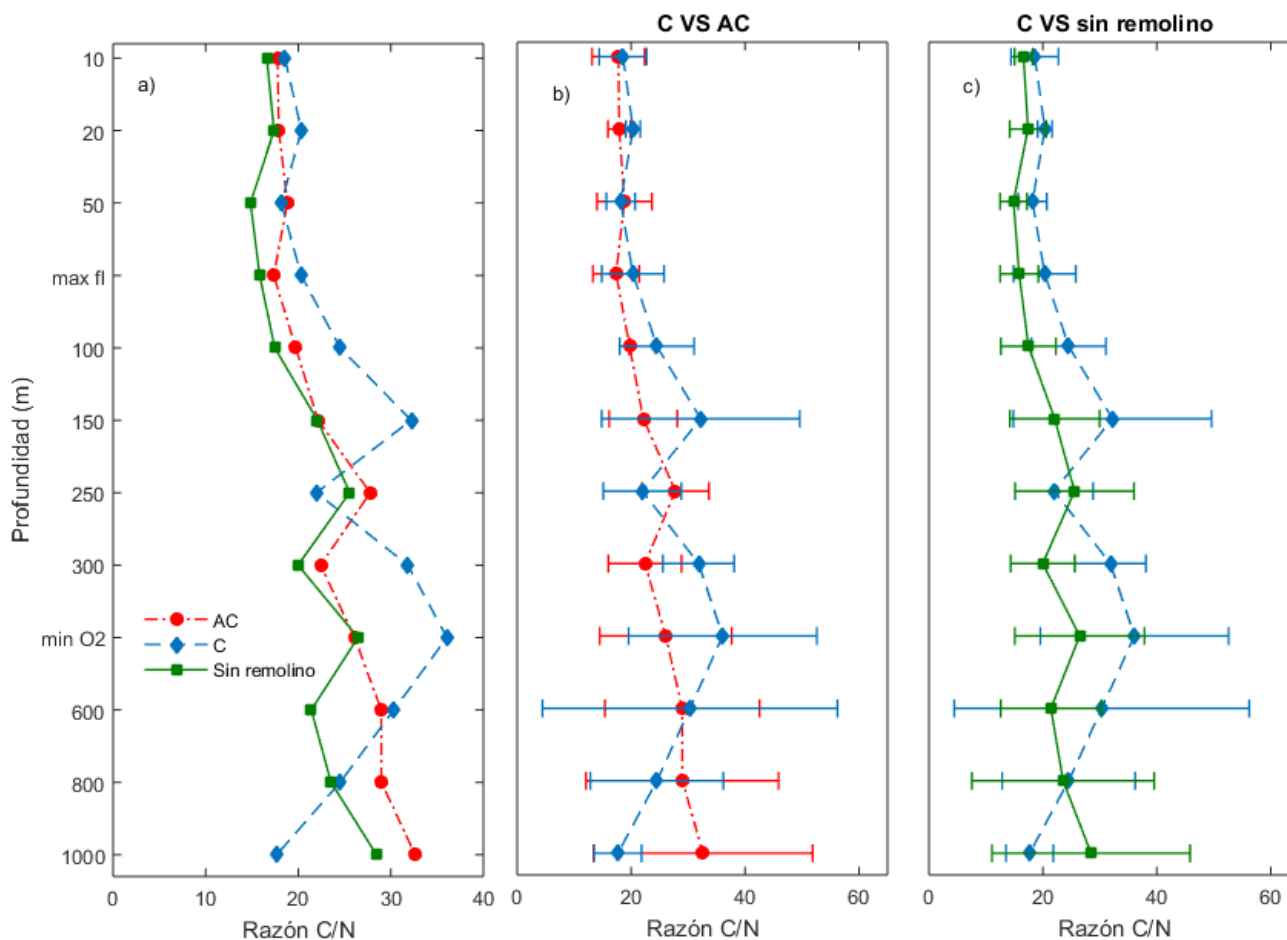


Figura 3.14 a) Perfiles promedio la razón C/N según su clasificación por estructura de mesoescala en la profundidad nominal donde fue tomada la muestra. La línea roja punteada representa el perfil promedio de la razón C/N dentro de remolinos anticiclónicos ( $n= 97$ ), la línea azul discontinua representa el perfil promedio de la razón C/N dentro de remolinos ciclónicos ( $n= 73$ ) y la línea continua verde representa el perfil promedio de la razón C/N sin influencia de remolinos ( $n=131$ ). b) comparación de promedios y desviaciones estándar de las estaciones dentro de remolinos ciclónicos vs anticiclónicos. c) comparación de promedios y desviación estándar de las estaciones dentro de remolinos ciclónicos vs no remolino.

### 3.4. Hidrografía general y NOD en masas de agua del GM.

Las características hidrográficas generales en el Golfo de México durante la campaña XIXIMI-5 se presentan en el diagrama  $\theta$ - $S_A$  (Fig. 3.15).

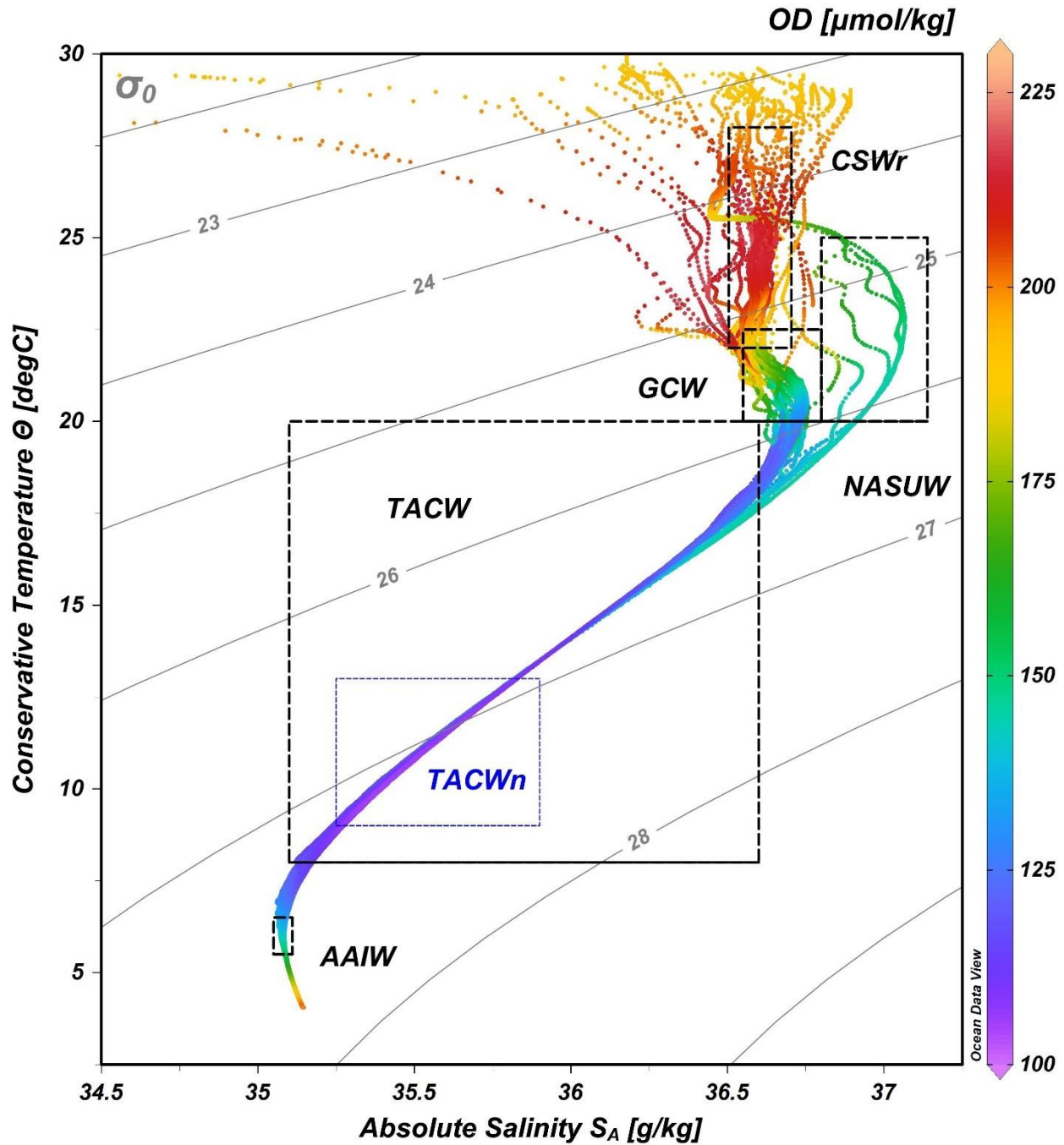


Figura 3.15 Diagrama  $\Theta - S_A$  de todas las estaciones de la campaña oceanográfica XIXIMI-5 desde superficie a fondo. La barra de colores muestra la concentración de oxígeno disuelto en  $\mu\text{mol/kg}$ , mientras que los contornos muestran la anomalía de densidad potencial en  $\text{kg/m}^3$ . Los rectángulos señalan los límites de  $\Theta$  y  $S_A$  de cada masa de agua descrita por Portela et al. (2018).

La temperatura conservativa ( $\theta$ ) promedio fue de  $28.97 \pm 0.44$  °C en superficie, disminuyendo ligeramente hasta los 29 m donde termina la capa de mezcla. Por debajo

de la capa de mezcla, la  $\theta$  empieza a disminuir considerablemente hasta estabilizarse cerca de los 1000 m donde el promedio fue de  $5.09 \pm 0.24$  °C. Sin embargo, en las estaciones que están bajo influencia del remolino Poseidón, se observaron  $\theta$  más altas que en el resto del GM. Esto se debe a la intrusión de aguas cálidas de origen caribeño mediante la Corriente de Lazo (Schroeder et al., 1974; Morrison & Nowlin, 1982; Portela et al., 2018). La estación PO1 fue tomada en el núcleo de Poseidón, su perfil vertical muestra cómo se conservan temperaturas más cálidas de  $\sim 25^\circ\text{C}$  hasta 200 m, en comparación con el resto del GM cuya  $\theta$  se encuentra en un intervalo de  $13.5 - 20^\circ\text{C}$  en la misma profundidad. En la zona batipelágica, la  $\theta$  disminuye ligeramente desde 1000 m hasta 1400 m donde la  $\theta$  es de  $\sim 4^\circ\text{C}$  y se mantiene estable hasta el fondo del perfil.

Por su parte la salinidad absoluta superficial promedio fue de  $36.403 \pm 0.475$  g/kg. Las estaciones TS1 y A3 mostraron salinidades por debajo de los 35.5 g/kg en los primeros 20 m, atribuida a inyecciones de agua dulce proveniente de ríos. Desde 50 m hasta 300 m, la salinidad puede oscilar en un intervalo de 35.07 - 36.90 g/kg dependiendo de la ubicación de la estación, su interacción con las estructuras de mesoescala o del origen de la masa de agua. La tendencia por debajo de 300 m hasta 1000 m es disminuir a un valor promedio casi constante de  $35.14 \pm 0.26$  g/kg mismo que no cambia significativamente hasta el fondo del perfil.

Excluyendo las estaciones con influencia de agua dulce, la anomalía de densidad potencial promedio superficial fue de  $23.04 \pm 0.23$  kg/m<sup>3</sup> aumentando a los 1000 m hasta  $27.52 \pm 0.51$  kg/m<sup>3</sup>. Posteriormente, hasta el fondo del perfil, la densidad puede llegar a valores cercanos a  $27.7$  kg/m<sup>3</sup>. El oxígeno disuelto (OD) es elevado en superficie con una concentración promedio de  $192.18 \pm 2.30$   $\mu\text{mol/kg}$ , asociado al intercambio gaseoso con la atmósfera y a la producción primaria en la región. Posteriormente, el OD empieza a disminuir hasta un valor mínimo promedio de  $107.87 \pm 3.32$   $\mu\text{mol/kg}$  localizado entre los 350 y 600 m aproximadamente, donde comúnmente se encuentra el Agua Central del Atlántico Tropical, una masa de agua cuya característica principal es una concentración baja de OD. Después de alcanzar un valor mínimo, el OD comienza a subir en presencia del Agua Antártica Intermedia que subduce con un remanente de OD alto, huella del lugar de formación de esta masa de agua (Talley, 1996), alcanzando una

concentración promedio de  $165.40 \pm 7.47 \mu\text{mol/kg}$  a los 1000 m. Esta tendencia de aumentar con la profundidad continua hasta el fondo del perfil, donde se podrían observar concentraciones  $\sim 200 \mu\text{mol/kg}$  (Fig. 3.15). Las aguas más profundas suelen formarse en regiones polares y subpolares, y subducen por efectos termohalinos conservando altas concentraciones de OD (Colling, 2001).

Dentro de la región profunda del GM se encuentran distintas masas de agua que se distinguen entre ellas por sus propiedades termohalinas y su concentración de oxígeno disuelto (Fig 3.14). Desde la superficie hasta 1000 m de profundidad se distinguen 6 masas de agua: (1) El remanente del Agua superficial del Caribe (CSWr), (2) Agua común del Golfo de México (GCW), (3) Agua subsuperficial subtropical del Atlántico Norte (NASUW), (4) Agua de los 18°C del Mar de los Sargazos (18SSW), (5) Agua Central del Atlántico Tropical (TACW) y (6) Agua Antártica Intermedia (AAIW), aunque a 1000 m se observa una mezcla de AAIW y Agua del Mar de Labrador (LSW). Las concentraciones de NOD de estas masas de agua se pueden observar en la figura 3.16.

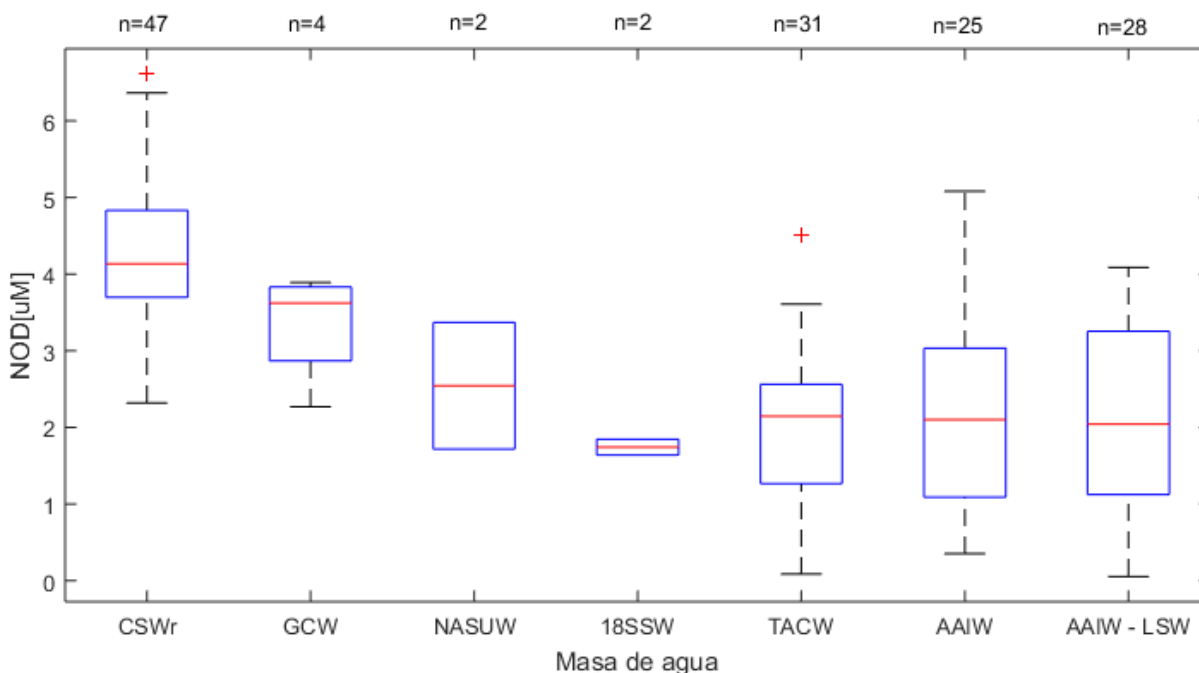


Figura 3.16 Diagrama de cajas y bigotes de la concentración promedio de NOD ( $\mu\text{M}$ ) de cada masa de agua dentro del GM. La línea roja dentro del rectángulo representa la media, el rectángulo de contorno azul representa los límites del cuartil 1 y 3, la línea discontinua en forma de “bigote” representa el valor mínimo y máximo aceptable y, por último, las cruces rojas representan valores extremos.

Desde la superficie hasta 20 m se observaron dos estaciones con salinidades menores de 35.5 g/kg que corresponden a aguas provenientes de ríos que descargan en el GM. En estas aguas la concentración promedio de NOD fue de  $4.30 \pm 0.45 \mu\text{M}$ , esta concentración representó el 99% del NTD y se observó una razón C/N de  $19.68 \pm 1.83$ .

La influencia de CSWr durante XIXIMI-5 está presente en todas las estaciones, en un intervalo de profundidad de 50 a 150m. La presencia a mayor profundidad de esta masa de agua (150 m) estuvo ligada a las estaciones dentro del remolino anticiclónico Poseidón. Su concentración promedio de NOD fue de  $4.28 \pm 0.98 \mu\text{M}$  representando el  $97 \pm 5 \%$  del NTD y presentando una razón C/N de  $17.68 \pm 4.19$ .

El GCW se forma durante el transporte de los LCE's hacia el oeste durante el invierno o durante la disipación de los LCE's por mezcla con el agua circundante en la región oeste del GM. En dos estaciones de la zona centro influenciadas por un remolino anticiclónico en disipación a los 150 m, se observó esta masa de agua, así como en dos estaciones de la zona sur bajo influencia ciclónica a 100 m. La concentración promedio de NOD en esta masa de agua fue de  $3.35 \pm 0.64 \mu\text{M}$  y, representó el  $19 \pm 6 \%$  del NTD con un valor promedio de la razón C/N de  $18.97 \pm 5.67$ . Esta masa de agua se observó en un intervalo de profundidad de 70-150 m similar a CSWr.

La NASUW suele ubicarse en un mismo intervalo de profundidad que la GCW, pero se distingue por un máximo de salinidad subsuperficial. Esta masa de agua solo se presentó a 150 m en la estación A7 y A10 durante XIXIMI-5, bajo influencia anticiclónica y su concentración de NOD promedio fue de  $2.54 \pm 0.82 \mu\text{M}$ , que representa el  $37 \pm 16 \%$  del NTD y una razón C/N de  $27.67 \pm 5.69$ .

El agua proveniente del Mar de los Sargazos (18SSW) dentro del GM se caracteriza por un máximo relativo de OD ( $3 - 3.3 \text{ mL L}^{-1}$ ) asociado a la isoterma de  $18^\circ\text{C}$  y su señal es observada comúnmente sobre la Corriente de lazo y en los LCE's. En esta masa de agua se observó la menor variabilidad en NOD, %NOD y razón C/N. La concentración de NOD promedio fue de  $1.74 \pm 0.10 \mu\text{M}$ , representando el  $15 \pm 1 \%$  del NTD y una razón C/N de  $30.55 \pm 0.98$ .

La masa de agua que contiene menor concentración de oxígeno (<2.5 mL/L; Portela et al. 2018) en el GM es la TACW. Durante XIXIMI-5 esta masa de agua estuvo presente en 23 estaciones en un intervalo de profundidad de 300 a 600 m. La concentración de NOD promedio fue de  $2.00 \pm 0.95 \mu\text{M}$ , representando el  $7 \pm 3 \%$  y su razón C/N presento un valor de  $30.14 \pm 13.81$ .

La AAIW estuvo presente en 25 estaciones en un intervalo de profundidad de 600 a 1000 m. Esta masa de agua se caracteriza por un mínimo de salinidad profundo que está alrededor de las isopicnas  $27.4 - 27.5 \text{ kg m}^{-3}$ . La concentración promedio de NOD fue de  $2.21 \pm 1.28 \mu\text{M}$  y representó el  $7 \pm 4 \%$  con una su razón C/N de  $28.51 \pm 17.68$ .

Por debajo de la AAIW, se puede observar una capa de transición entre la AAIW y LSW que se caracteriza por fuertes gradientes de temperatura ( $\sim 5 - \sim 4.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y oxígeno disuelto ( $\sim 3.8 - >5 \text{ ml L}^{-1}$ ) en un cambio pequeño de salinidad. Durante XIXIMI-5 se observaron 28 estaciones en 1000 m con esta característica. La concentración promedio de NOD en esta capa de transición, denominada en este estudio como AAIW- LSW, fue de  $2.14 \pm 1.16 \mu\text{M}$ . Esta concentración representó el  $7 \pm 4 \%$  del NTD y su razón C/N fue de  $26.51 \pm 16.34$ .

## 4. Discusiones

### 4.1. Línea base

La concentración de NOD en la columna de agua es producto del desacoplamiento temporal y espacial entre los procesos de adición por producción biológica y remoción por mecanismos bióticos o abióticos. Las concentraciones más altas se observaron en superficie y disminuyeron ligeramente hasta la base de la zona eufótica como se ha reportado en otros estudios (Karl et al., 2001; Torres-Valdés et al., 2009). En superficie, las concentraciones más elevadas de NOD se observaron en varias estaciones al noroeste de la plataforma continental de Yucatán y en una estación (H46) al suroeste de la Bahía de Campeche (Fig. 4.1). Este patrón geográfico del NOD superficial puede

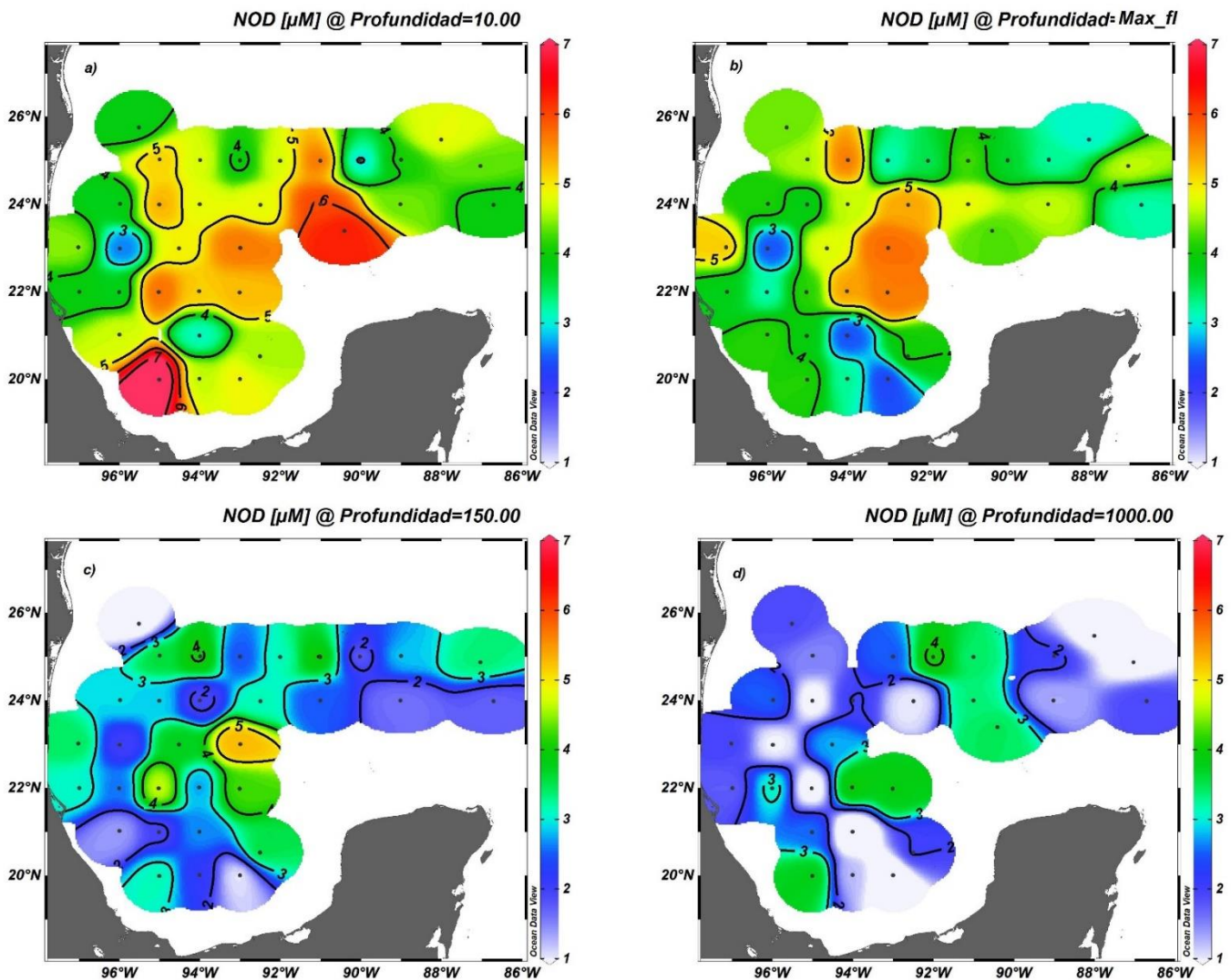


Figura 4.1 Distribución horizontal del NOD en distintas profundidades de interés: a) Superficie, b) profundidad de máxima fluorescencia, c) zona mesopelágica superior, d) límite inferior de la zona mesopelágica.

deberse a la influencia de aguas de la plataforma continental de Yucatán, que suelen presentar una mayor producción primaria ( $1.48 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Barreiro-Guemes et al., 2003) en comparación con la región profunda ( $0.28 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Lohrenz et al., 2014).

En la profundidad del máximo de fluorescencia, se observa el mismo patrón al noroeste de la plataforma continental de Yucatán (Fig. 4.2b). Por otra parte, en algunas estaciones de la Bahía de Campeche y en la estación C21 se observan concentraciones relativamente bajas de NOD más comúnmente observadas en la zona mesopelágica. Las estaciones con este patrón en la Bahía de Campeche estuvieron bajo influencia ciclónica, lo que sugiere que el asomeramiento de las isopícnas por el remolino ciclónico acarrió aguas con concentraciones de NOD más bajas, características de la zona mesopelágica. Por otra parte, el perfil vertical de NOD en la estación C21 presentó concentraciones más bajas en comparación con las demás estaciones, pero la contribución al NTD no fue afectada drásticamente. Similar que en otros estudios como los de Karl et al. (2001) y Torres-Valdés et al. (2009) el NOD disminuye con la profundidad a la par que hay un aumento de  $\text{NO}_3^-$ , observándose concentraciones que oscilan entre 2 y 3  $\mu\text{mol N L}^{-1}$  por debajo de la zona eufótica (Abell et al., 2000; Hansell y Carlson, 2001; Torres-Valdés et al., 2009).

La zona mesopelágica es definida operacionalmente entre 100 - 200 y 1000 m (Robinson et al., 2010). En esta zona el C y N orgánico presentan modificaciones biogeoquímicas asociadas con los organismos que residen o visitan ocasionalmente esta zona de la columna de agua. Por lo tanto, es una importante zona de transición entre la zona eufótica donde se produce la materia orgánica y la zona batipelágica donde se continúa hundiendo el material particulado hasta fondo marino. El ecosistema mesopelágico se caracteriza por una elevada presión hidrostática, baja luz, suministros esporádicos de alimentos y altas concentraciones de nutrientes (Robinson et al., 2010). En este estudio, en la parte superior de la zona mesopelágica, a los 150 m de profundidad (Figura 4.1c), se observaron concentraciones de NOD propias de la zona eufótica al noroeste de la plataforma de Yucatán mientras que en algunas estaciones como TS1 y H46 se observaron concentraciones cercanas a 1  $\mu\text{M}$  (Fig. 4.1c). Aunque en la zona mesopelágica superior las concentraciones disminuyen drásticamente en comparación

con la zona eufótica, la diferencia entre las concentraciones promedio de la parte superior e inferior de la zona mesopelágica podría indicar que hasta 300 m aún hay algunos componentes del NOD de naturaleza semi-lábil.

Es importante mencionar que, aunque en este intervalo de profundidad las concentraciones en el perfil promedio parecieran relativamente constantes, las concentraciones observadas en los perfiles individuales de algunas estaciones fueron variables, con forma de “zigzag” como lo refleja la distribución horizontal de NOD en cada una de estas profundidades. Por ejemplo, en la distribución horizontal a 1000 m (Fig. 4.1d), en algunas estaciones al suroeste del GM, al norte y al oeste de la plataforma de Yucatán, aún se observan concentraciones altas de NOD, aunque la mayoría de las estaciones tenían una concentración de NOD cercana o por debajo del promedio para la zona mesopelágica inferior. Los principales mecanismos que pueden modificar los reservorios de NOD en esta zona son la advección descendente de la materia orgánica disuelta, el flujo de partículas por hundimiento y el transporte activo de materia orgánica y biominerales a través de la migración diaria vertical por parte del zooplancton y del micronecton (Robinson et al., 2010). La variabilidad del NOD en la zona mesopelágica puede atribuirse a sus características físicas y biogeoquímicas como la presencia de diferentes masas de agua, zonas de cizalla, remolinos, corrientes y microhábitats microbianos creados por las partículas en suspensión donde se potencia la remineralización de la MOD (Sameoto, 1986; Turley y Stutt, 2000; Azam & Malfatti, 2007; Wishner et al., 2008).

Letscher & Moore (2015) indicaron con base en observaciones globales que a partir de 1000 m el NOD es poco variable y establecieron una concentración promedio batipelágica de  $1.8 \pm 0.4 \mu\text{M}$ . Ellos vincularon el NOD en la zona batipelágica con la fracción más refractaria del mismo en toda la columna de agua. Si se resta la fracción refractaria de NOD observada por estos autores con base en observaciones globales, al NOD promedio del GM se puede sugerir que el NOD de naturaleza lábil y semi-lábil en la zona eufótica tiene una concentración de  $\sim 2.55 \mu\text{M}$  y en profundidades mesopelágicas de  $\sim 0.43 \mu\text{M}$ . En otras palabras, la zona eufótica tiene alrededor de  $\sim 2.55 \mu\text{M}$  que pueden ser utilizados principalmente por el picoplancton. Este valor es muy cercano a la

suma de los valores máximos de urea ( $1.0 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ) y aminoácidos libres disueltos ( $1.4 \mu\text{mol N L}^{-1}$ ) registrados en superficie de aguas oceánicas (Sipler & Bronk., 2015). La concentración de NOD lábil y semi-lábil de  $\sim 0.43 \mu\text{M}$  en la zona mesopelágica es baja y esto sugiere que la remoción de NOD sucede en una magnitud similar que su producción.

Por su parte, las concentraciones de NOD en las masas de agua parecen responder a las concentraciones promedio de la zona eufótica y mesopelágica. Por ejemplo, la CSWr que se encontró en la zona eufótica en un intervalo de profundidad de 50 – 100 m, presentó una concentración promedio de NOD de  $4.28 \pm 0.98$ . En la estación A8 que está bajo influencia de Poseidón, la CSWr se encontró a 150 m con una concentración de NOD de  $2.88 \mu\text{M}$ . Esta concentración de NOD en esta profundidad podría indicar que la profundización de la CSWr hacia la zona mesopelágica está provocando una fuerte remineralización por parte de los organismos heterótrofos con mayor eficiencia metabólica que residen ahí. Por su parte, la GCW se encontró en la interfaz de la zona eufótica y mesopelágica con una concentración de NOD promedio de  $3.35 \pm 0.64 \mu\text{M}$ . La posición de GCW y su concentración de NOD podría indicar que se encuentra en el gradiente donde la remineralización es mayor que la zona eufótica, pero no es tan efectiva como en la zona mesopelágica. Por otro lado, la NASUW está posicionada en la parte superior de la zona mesopelágica y su concentración promedio es de  $2.54 \pm 0.82 \mu\text{M}$  muy similar a la concentración promedio observada en esta región oceánica. La TACW y la AIWW fueron las masas de agua más profundas encontradas durante XIXIMI-5 en los primeros 1000 m. Sus concentraciones promedio de  $2.00 \pm 0.95 \mu\text{M}$  y  $2.21 \pm 1.28 \mu\text{M}$  respectivamente fueron las más bajas y, a su vez, similares a la concentración promedio de la zona mesopelágica inferior, como era de esperarse.

La figura 4.2 indica la concentración promedio de NOD que se obtuvo a partir de las muestras que cumplían con la definición de las diferentes masas de agua durante XIXIMI5 y en el transecto A22. Todas las masas de agua que se encontraron dentro del GM tenían una menor concentración promedio de NOD que su contraparte en el Mar Caribe, aunque el número de observaciones es considerablemente diferente. Algunas masas de agua como NASUW, 18SSW y TACW presentaron diferencias  $> 1 \mu\text{M}$ , mientras

que CSW y AAIW presentaron diferencias  $< 0.8 \mu\text{M}$ . Estas diferencias sobre todo en las masas de agua más profundas podrían indicar que hay mayor remoción de NOD dentro del GM o que hay un sesgo en los resultados de este estudio. Sin embargo, todos los datos que se utilizaron en este estudio cumplieron con los criterios de calidad. Además, las concentraciones promedio de NOD por debajo de la zona eufótica son congruentes con el intervalo de  $2 - 3 \mu\text{mol N L}^{-1}$  propuesto por otros estudios (Abell et al., 2000; Hansell y Carlson, 2001; Torres-Valdés et al., 2009)

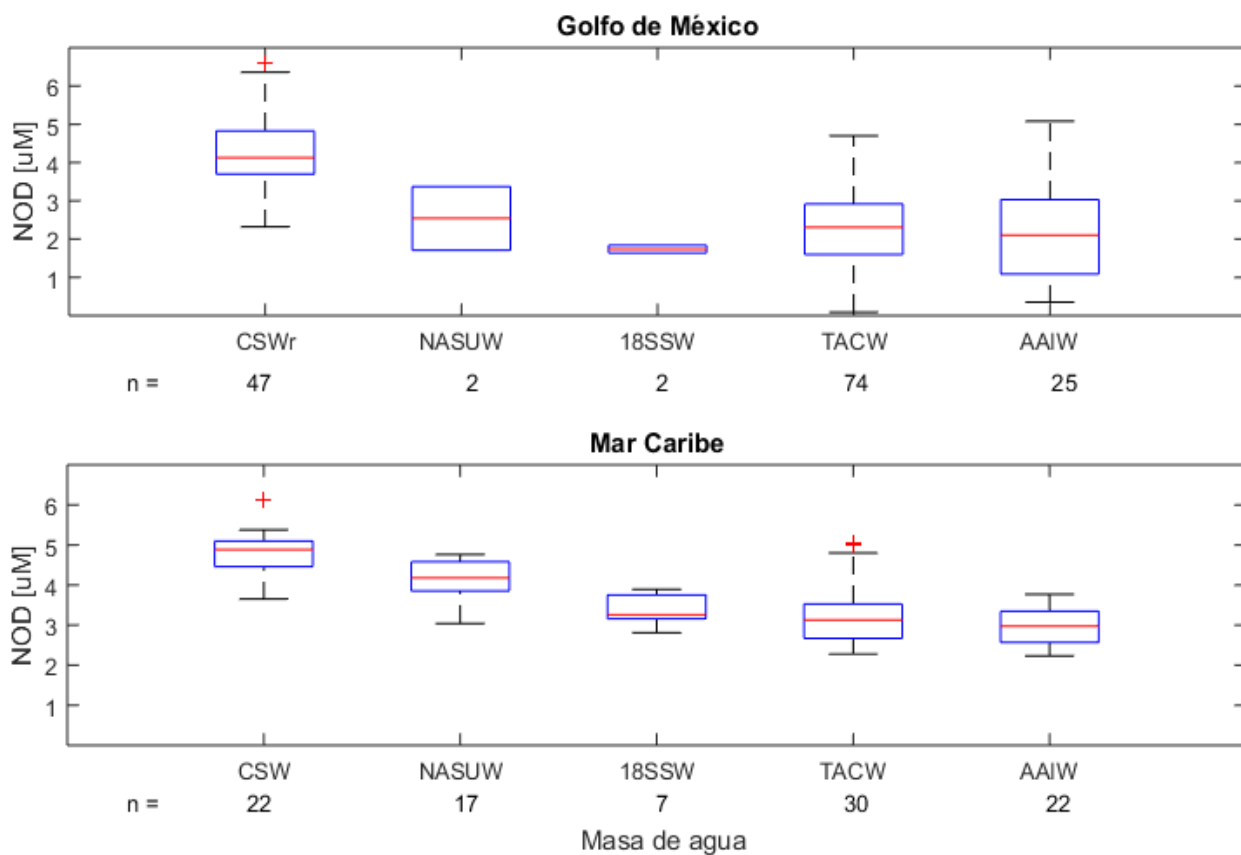


Figura 4.2 Diagrama de cajas y bigotes de la concentración de NOD en las masas de agua dentro y fuera del GM. La línea roja dentro del rectángulo representa la media, el rectángulo de contorno azul representa los límites del cuartil 1 y 3, la línea discontinua en forma de "bigote" representa el valor mínimo y máximo aceptable y, por último, las cruces rojas representan valores extremos.

El dominio del NOD sobre su contraparte inorgánica en aguas superficiales del GM fue evidente, conservándose dicho dominio hasta 50 m de profundidad. De hecho, la contribución del NOD en toda la zona eufótica fue del 90% al NTD. Sin embargo, en la

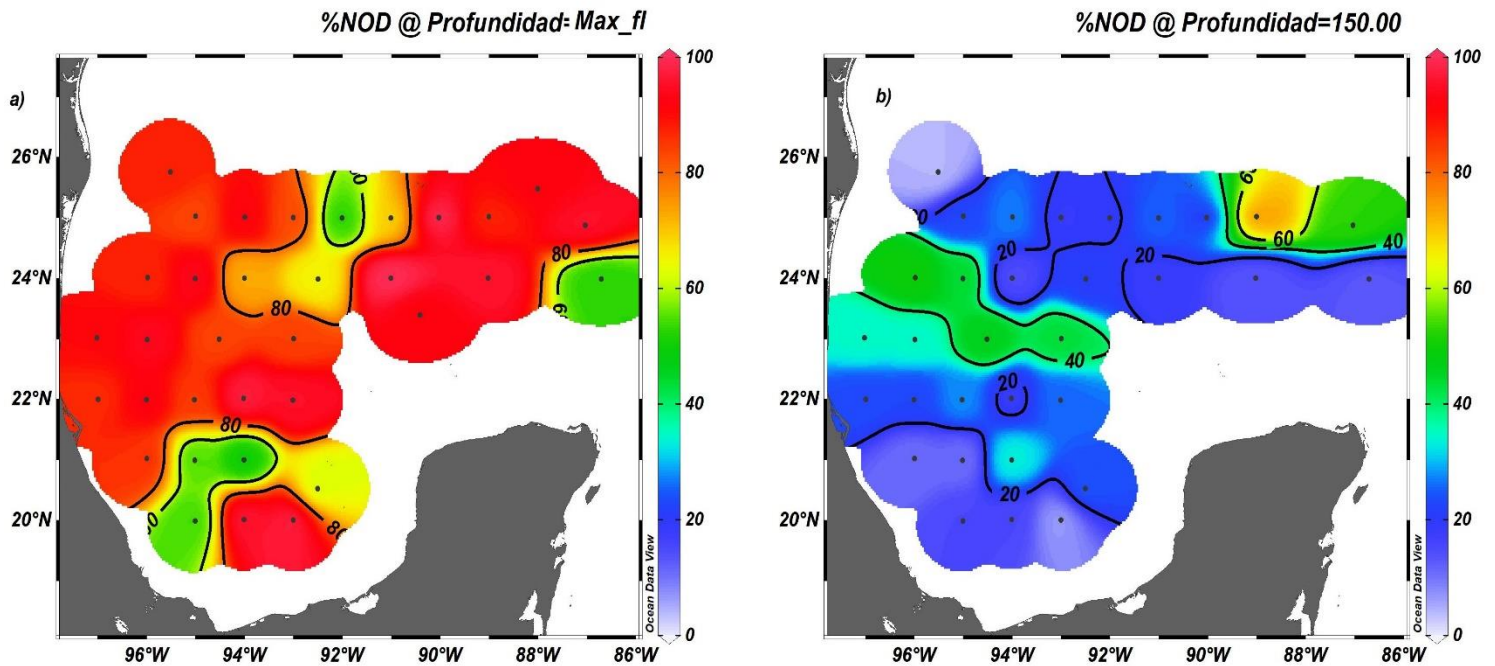


Figura 4.3 Distribución horizontal del %NOD en distintas profundidades de interés: a) zona mesopelágica superior b) profundidad de máxima fluorescencia.

profundidad del máximo de fluorescencia de algunas estaciones al norte del GM, en la Bahía de Campeche y en la estación B18 que se encontró bajo influencia de un el remolino ciclónico, la contribución del NOD al NTD fue mucho menor que en el resto de las estaciones (Fig. 4.3a). Esto podría deberse al asomeramiento de las isopícnas que ocasionan los remolinos ciclónicos, lo que produce un aumento en la contribución del NID al NTD.

En la parte superior de la zona mesopelágica (Fig. 4.3b), la contribución del NOD se reduce de manera considerable a un  $18 \pm 13 \%$ , lo que indica que la contribución mayoritaria al NTD fue por parte del NID. Esto podría sugerir que el NOD que no fue remineralizado en la zona eufótica se encuentra con organismos cuyo metabolismo es más eficiente al remineralizar el NOD. Sin embargo, en algunas estaciones cercanas al remolino anticiclónico “Olympus” al oeste del GM y en los márgenes del remolino anticiclónico “Poseidón”, se observó una contribución balanceada entre los reservorios de N orgánicos e inorgánicos en los primeros metros de la zona mesopelágica superior. Esto podría atribuirse a que en los remolinos anticiclónicos, al profundizarse las

isopícnas, se acarrean aguas superficiales con mayor concentración de NOD. La contribución del NOD al NTD en la zona mesopelágica inferior fue solamente del  $6.99 \pm 3\%$  ya que en esta zona las concentraciones de NID son claramente superiores (23 - 31  $\mu\text{M}$ ).

En la zona eufótica, el valor promedio de la razón C/N fue de  $17.70 \pm 4.18$  superando la estequiometría de 6.6:1 propuesta por Redfield. Esto podría indicar que la MOD producida es rica en C por deficiencia de N, resultado de un ecosistema dominado por el enlace microbiano, o que la remineralización microbiana del NOD es preferencial con relación al COD (Abell et al., 2000; Aminot & K erouel, 2004; Clark et al., 1998; Hopkinson & Vallino, 2005). En la zona mesopelágica superior se acelera el incremento de la razón C/N hasta un valor promedio de  $24.97 \pm 11.39$  el cual se puede atribuir a la remineralización preferencial del NOD sobre el COD. Por otra parte, hacia la zona mesopelágica inferior, este valor no aumenta de manera considerable y se mantiene en un  $26.90 \pm 15.60$  desde la profundidad del mínimo de oxígeno hasta 1000 m. La variabilidad en la razón C/N está vinculada a la complejidad de la estructura molecular, la edad de la MOD y su paso a través de la columna de agua, ya que se vuelve menos vulnerable a la degradación microbiana con el tiempo y la profundidad (Aminot & K erouel, 2004). Además, la presencia de compuestos más refractarios como sustancias húmicas y fúlvicas pueden modificar considerablemente la razón C/N. Las sustancias húmicas suelen tener una razón C/N de 18 a 30 mientras que para los ácidos fúlvicos es de 45 a 55, valores similares al intervalo obtenido en este estudio, pero muy por encima del comportamiento promedio. La bomba microbiana de C se ha propuesto como un mecanismo común en ambientes oligotróficos que transforma la MOD lábil en un estado refractario rico en C, resultado de la eliminación selectiva de N y P, lo que provoca que la razón C/N aumente (Azam & Malfatti, 2007; Jiao et al., 2010).

#### 4.2. Comparación del NOD en el GM con otras cuencas oceánicas oligotróficas

Letscher et al. (2013a) reportaron distribuciones superficiales (10 m) globales de las concentraciones de NOD que varían desde 2 hasta 7  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . Sin embargo, el 75% de los datos cayeron en un intervalo de 3.8 a 4.8  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , siendo la media de todas las

Tabla 4.1 NOD, su contribución al NTD y razón C/N en otros sistemas marinos.

Región	Profundidad	NOD ( $\mu\text{M}$ )	%NOD	C/N	Autor
Global	Superficie	$5.6 \pm 2.5$	$70 \pm 25$	$14.0 \pm 2.9$	Bronk (2002)
		$5.1 \pm 1.7$	$77 \pm 22$	$14.0 \pm 2.9$	Sipler & Bronk (2015)
	200 - 800 m	$3.6 \pm 2.2$	$33 \pm 28\%$	$14 \pm 4.5$	Sipler & Bronk (2015)
		2.0 - 7.0			Letscher et al. (2013a)
Océano Atlántico Norte	0 - 110 m	4.0 - 5.0	>90		Torres-Valdés et al. (2009)
Océano Atlántico Sur	0 - 110 m	3.0 - 5.0	>90		Torres-Valdés et al. (2009)
Islas de Hawái	0 - 110 m	3.9 - 4.0	82 - 95		Mahaffey et al. (2008)
Mar del Norte	Superficie	$5.6 \pm 1.4$	$67 \pm 5$	$13.6 \pm 1.3$	Van Engeland et al. (2010)
Mar de los Sargazos	0 - 100 m	3.8 - 4.7			Knapp et al. (2005)
Mar de los Sargazos	200 - 800 m	0.4 - 1.1	5.3 - 7.3	3.4 - 10.1	Baer (Datos no publicados)
Mar de Japón	0 - 100 m	$4.4 \pm 1.3$	48	$17.0 \pm 3.0$	Kim and Kim (2013)

observaciones  $4.4 \pm 0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ . Estos autores indicaron que concentraciones por encima de  $5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  están ligadas a regiones de surgencia donde es potenciada la producción por la alta disponibilidad de nutrientes. Para el Océano Atlántico, Torres-Valdés et al. (2009) indicaron que las concentraciones más altas de NOD se observan en los primeros 50 m y pueden extenderse hasta 100 m dentro de los giros subtropicales. Las aguas superficiales del Océano Atlántico Norte presentaron una concentración de NOD de 4 a 5  $\mu\text{mol N L}^{-1}$ , mientras que en el Océano Atlántico Sur oscilaron entre 3 y 5  $\mu\text{mol N L}^{-1}$ , aportando más del 90% al NTD. Los autores sugieren que el NOD llega por advección de aguas de surgencia facilitada por remolinos de mesoescala hacia el interior del giro.

Por otra parte, Sipler & Bronk (2015) recopilaron de la literatura concentraciones de NOD, %NOD relativo al NTD y razón C/N de la MOD en diferentes cuencas oceánicas. En esta revisión literaria se reportó una concentración promedio de NOD de  $5.1 \pm 1.7 \mu\text{mol N L}^{-1}$ , una contribución del  $77 \pm 22\%$  del NOD al NTD y una razón C/N de  $14 \pm 2.9$  para aguas superficiales, mientras que para aguas profundas (200 – 800m) se reportó una concentración promedio de  $3.6 \pm 2.2 \text{ N L}^{-1}$ , una contribución del  $33 \pm 28\%$  y una razón C/N de  $14 \pm 4.5$ . En el caso del GM, para nuestro estudio, el valor promedio del NOD

superficial fue cercano al valor promedio global reportado por Letscher et al. (2013a) y cae en el intervalo propuesto para el Océano Atlántico Norte, reportado por Torres-Valdés et al. (2009).

En el caso del contenido de NOD en remolinos de mesoescala en zonas oligotróficas, Mahaffey et al. (2008) observaron diferencias de  $0.1 \mu\text{M}$  en los primeros 100 m de la columna de agua, entre la concentración de NOD dentro de un remolino ciclónico, con el NOD fuera del remolino, en las aguas circundantes oligotróficas de las islas de Hawái. Dentro de este remolino ciclónico denominado "OPAL" el NOD era de  $4.0 \mu\text{M}$  representando el 82% del NTD, mientras que la concentración de NOD en el agua circundante fue de  $3.9 \mu\text{mol N L}^{-1}$ , lo que representaba el 95% del NTD. La inyección de nutrientes por parte de OPAL, desencadenó un incremento considerable de la biomasa fitoplanctónica y en consecuencia una ligera acumulación de NOD. La concentración de NOD promedio de las estaciones con influencia ciclónica dentro del GM en el mismo intervalo de profundidad fue de  $3.89 \pm 1.01 \mu\text{M}$  y su contribución al NTD fue de 81%. Por otra parte, las estaciones sin influencia de remolino dentro del GM presentaron una concentración promedio de NOD de  $4.72 \pm 0.86 \mu\text{M}$  y su contribución al NTD fue del 92%. La concentración de NOD dentro de OPAL fue similar a las aguas con influencia ciclónica dentro del GM, mientras que las aguas circundantes de las islas de Hawái presentaron una concentración menor que las aguas sin influencia de remolinos en el GM. Sin embargo, las diferencias entre la contribución del NOD al NTD entre las aguas dentro de remolinos ciclónicos y sin influencia de remolinos fueron del 13% para las islas de Hawai y del 11% en el GM. Esto indicaría que la inyección de nutrientes subsuperficiales por parte de remolinos ciclónicos modifica considerablemente la contribución del NOD al NTD. Entre las características de los remolinos ciclónicos que influyen en la intensidad de inyección de nutrientes hacia aguas superficiales está la edad del remolino y la vorticidad del remolino. Durante el muestro, los autores indicaron que OPAL estaba saliendo de la etapa de intensificación (mayor suministro de nutrientes) para entrar a su etapa de maduración (formación de florecimientos) lo que explicaría su alta contribución del NOD al NTD en comparación con las aguas circundantes de las islas de Hawái. Es probable que los remolinos ciclónicos que disminuyen la contribución

de NOD al NTD mediante la inyección de nutrientes superficiales en el GM, también estén dentro de la etapa de intensificación.

En cuanto a las concentraciones superficiales de NOD mayores a  $5 \mu\text{M}$  que se observaron al noroeste de la plataforma continental de Yucatán, probablemente puedan estar relacionadas con advección de agua rica en NOD desde dicha plataforma. En el GM, si bien las aguas de la región profunda son oligotróficas, las aguas de la plataforma suelen presentar alta producción (Zavala-Hidalgo et al., 2014). Van Engeland et al. (2010) realizaron un estudio sobre la dinámica temporal de 1995 a 2005 del NOD en la plataforma continental del Mar del Norte (sistema no oligotrófico) y en aguas costeras. Los autores observaron concentraciones superficiales promedio de  $5.6 \pm 1.4 \mu\text{M}$  sobre la plataforma, que representan el  $67.2 \pm 4.7\%$  del NTD con una razón C/N de  $13.6 \pm 1.3$  más cercana a la razón de Redfield que la razón observada en el GM. La concentración superficial promedio de NOD reportada para la plataforma del Mar del Norte es parecida al valor observado en agua superficial de algunas estaciones cerca de la plataforma de Yucatán (Ej. B16  $6.28 \mu\text{M}$ , D29  $5.18 \mu\text{M}$  y D30  $5.28 \mu\text{M}$ ). Los flujos que promueven el transporte de aguas costeras desde la plataforma continental hacia el mar abierto en la región sur del GM estimulan la producción primaria y probablemente la secundaria (Färber et al., 2019). Sin embargo, es necesario realizar mediciones de NOD sobre aguas de plataforma dentro del GM para validar esta hipótesis. Otro aporte en el estudio de Van Engeland et al. (2010) fue con relación a los cambios estacionales del NOD ligados con los cambios en la composición de la comunidad fitoplanctónica resultado de una posible limitación de  $\text{NO}_3^-$  principalmente en la zona costera. Como se ha reportado en diversos estudios, el fitoplancton y el bacterioplancton utilizan NOD para satisfacer al menos una parte de sus necesidades de N (Bronk y Glibert, 1993; Veuger et al., 2004). En otras palabras, la estacionalidad del NOD puede estar ligada a la limitación de NID y a los cambios de régimen hacia organismos que puedan utilizar el NOD como fuente de N.

#### 4.3. Importancia del NOD en el GM

Algunos de los componentes del NOD pueden complementar el N requerido por el fitoplancton durante la fotosíntesis en la zona eufótica de aguas oceánicas pobres en

nutrientes inorgánicos como son los grandes giros subtropicales (Voss & Hietanen, 2013; Sipler & Bronk, 2015). En aguas oligotróficas del océano global el dominio del picoplancton es evidente y estos organismos representan hasta el 90% de la biomasa fotosintética y producción de C en distintas cuencas oligotróficas (Campbell et al., 1994). El picoplancton está compuesto por organismos autótrofos y heterótrofos, su estructura y funcionalidad juegan un rol clave en la red trófica de mares oligotróficos (DuRand et al., 2001) y en los ciclos biogeoquímicos globales (Azam & Malfatti, 2007). El caso de la región profunda del GM, que es catalogada como oligotrófica, no es la excepción, y la biomasa fitoplanctónica también es dominada por el picoplancton (Linacre et al., 2015; Linacre et al., 2019). Para la campaña XIXIMI-5, Linacre et al. (2019) reportaron que cerca del 86% de la biomasa del picoplancton estuvo conformada por bacterias heterotróficas y por la cianobacteria *Prochlorococcus*, y que esta contribución casi equilibrada sugiere en la capa superior del GM es un ecosistema dominado por el enlace microbiano, con alto reciclamiento y bajo hundimiento de la materia orgánica.

En específico, el subgrupo de *Prochlorococcus* que está adaptado a altas intensidades de luz (HL) predomina en aguas superficiales estratificadas, donde el NID está en concentraciones muy bajas y depende principalmente de entradas de N reciclado como  $\text{NH}_4^+$  y urea (Moore et al., 2002). La predominancia superficial de HL *Prochlorococcus* coincide con las mayores concentraciones y contribuciones del NOD al NTD observadas en este estudio. Linacre et al. (2019) detectaron la mayor biomasa superficial del ecotipo HL de *Prochlorococcus* en la Bahía de Campeche y coincidió con una dinámica de mesoescala indefinida o de baja intensidad. Este patrón geográfico fue provocado por un mayor aporte de nutrientes que llegaron por advección desde zonas más productivas y que potenciaron la producción primaria. En nuestro estudio, las concentraciones más bajas de NOD se observaron en la Bahía de Campeche, lo que podría sugerir que la fracción más biodisponible del NOD fue consumida para complementar la dieta de N del ecotipo HL de *Prochlorococcus*. Por otra parte, el subgrupo de *Prochlorococcus* que está adaptado a bajas intensidades de luz (LL) usualmente habita en la parte más profunda de la zona eufótica y cerca de la nitraclina (Moore et al., 2002; Linacre et al., 2019), donde el  $\text{NO}_3^-$  no es limitante y pueden abastecerse del mismo. Estos organismos podrán beneficiarse indirectamente del NOD por su influencia en los gradientes de  $\text{NO}_3^-$  en

diferentes profundidades como sucede en el giro oligotrófico del Océano Atlántico Norte. Charria et al. (2008) reportaron que en esta zona la producción primaria se sustenta del aporte biológico de  $\text{NO}_3^-$  que se genera principalmente por la remineralización del NOD (85%).

Las poblaciones numerosas de *Prochlorococcus* suelen estar acompañadas con poblaciones de *Synechococcus* en aguas subtropicales estratificadas como las del GM. Durante XIXIMI-5 un porcentaje mucho menor (~4%) de la biomasa total de C del picoplancton correspondió a *Synechococcus*. Las especies de *Synechococcus* en aguas oceánicas han sido documentadas bajo diferentes regímenes lumínicos (Kana & Glibert 1987) y son capaces de utilizar una amplia variedad de compuestos nitrogenados como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , urea, aminoácidos disueltos y cianatos, empleando mecanismos específicos para cada uno (Glibert et al. 1986; Paerl 1991; Lindell et al. 1998; Collier et al. 1999, Kamennaya & Post, 2011). Sin embargo, se ha considerado que *Synechococcus* prefiere las aguas superficiales donde la luz no es limitante y proporciona la suficiente energía que requiere su metabolismo para utilizar diferentes fuentes de N (Carr & Mann, 1994). Lo anterior podría indicar que *Synechococcus* dentro del GM prefiere habitar aguas superficiales en donde el NOD es suficiente y algunos de sus componentes como la urea, no requieren un alto costo energético para ser utilizados como fuente de N.

Una posible fuente de NOD para aguas superficiales en la región profunda del GM es su producción por *Trichodesmium*, lo que implicaría que esta cianobacteria fijadora de  $\text{N}_2$  puede ser importante para la producción primaria realizada por el picoplancton que habita en la capa de mezcla. La presencia de florecimientos del dinoflagelado *K. brevis* en la plataforma continental de Florida junto con florecimientos de *Trichodesmium* ha sido documentada (Lenes & Heil, 2010) y existe la hipótesis de que *Trichodesmium* abastece de N nuevo suficiente para mantener el crecimiento de *K. brevis* (Walsh & Steidinger, 2001). Mientras no exista limitación de P o metales traza (Sohm, Webb & Capone, 2011; Tang et al., 2019), *Trichodesmium* puede fijar  $\text{N}_2$  en altas tasas y liberar alrededor del 50% del N fijado en forma de NOD (Glibert & Bronk 1994) y  $\text{NH}_4$  (Mulholland and Capone 2001; Mulholland et al. 2004). Durante florecimientos de *Trichodesmium* se ha observado acumulación de NOD de 15 a 20  $\mu\text{M}$  en aguas superficiales como consecuencia de la

biomasa en descomposición durante y al final del florecimiento (Lenes et al. 2010). Mulholland et al. (2006) observaron que durante el punto máximo de un florecimiento de *K. brevis* en julio del 2001, la mayor parte del N consumido fue en forma de urea en una proporción de hasta el 84%. Aunque no detectaron una conexión trófica entre *Trichodesmium* y *K. brevis*, es evidente que la fijación de N<sub>2</sub> por parte de *Trichodesmium* y su posterior liberación como NOD, es un mecanismo de N nuevo cuantitativamente significativo en el GM que puede ser utilizado por grandes poblaciones de organismos como *K. brevis*.

Las concentraciones del NOD en el agua de mar reflejan el balance entre los procesos de adición y consumo, pero no permiten inferir los mecanismos asociados con su producción o remoción en la columna de agua. Los organismos autótrofos en el GM pueden modificar el contenido de NOD mediante diferentes mecanismos como la liberación activa o por difusión pasiva al exudar metabolitos por la membrana celular. Se puede especular que el modelo de desbordamiento que describe la liberación activa por parte de organismos autótrofos (Carlson & Hansell, 2015) es el que mejor se ajusta a la condición oligotrófica del GM. Este modelo propone que la liberación activa del NOD se produce por un exceso de fotosintato que se acumula al interior de la célula, debido a la falta de nutrientes disponibles en el medio para utilizar durante el crecimiento del organismo, en otras palabras, es causado por el desacoplamiento entre la fotosíntesis y el anabolismo. Sin embargo, se estima que solo ~19% de la absorción bruta de N es liberada directamente como NOD por parte del fitoplancton (Bronk & Flynn, 2006). Por su parte, se ha registrado que las bacterias tienen una mayor tasa de liberación de NOD en aguas oligotróficas como las del GM (Varela et al., 2005). Se sugiere que la materia orgánica bacteriana representa ~50% del NOD en el océano global (Kaiser & Benner, 2009), lo que equivaldría a ~2.3 μM de la zona eufótica del GM.

Otro organismo importante que puede modificar los reservorios de NOD directa e indirectamente es el zooplancton. De hecho, el rol del zooplancton en los reservorios de NOD es muy interesante, estos organismos pueden ejercer control sobre la producción primaria al mismo tiempo que ayudan al crecimiento del fitoplancton y bacterias heterótrofas, liberando NOD a través de diferentes mecanismos (ej. excreción y

alimentación descuidada) y potenciando la producción primaria (Steinberg & Saba, 2008). Las tasas de pastoreo por parte del microzooplancton indican que pueden pastar hasta el 75% de la producción primaria en diferentes ecosistemas acuáticos, desde ecosistemas costeros hasta mar abierto (Calbet & Landry, 2004; Landry & Calbet, 2004). El contenido de N dentro de una célula de *Prochlorococcus* está en un intervalo de 2.2 y 9.4 fg N célula<sup>-1</sup> mientras que *Synechococcus* tiene un contenido celular mayor de N que va en un intervalo de 17 - 50 fg N célula<sup>-1</sup>. Estas picocianobacterias autótrofas que predominan en ambientes oligotróficos como el del GM junto con las bacterias heterotróficas, son consumidas directamente por el microzooplancton como microflagelados y ciliados (Azam et al., 1983; Strom, 2000). Además, al estar colonizando gránulos fecales y nieve marina, se vuelven un blanco inevitable para detritívoros (Steinberg, 1995).

Aparte de ser una posible fuente significativa de NOD, la migración vertical del zooplancton puede contribuir considerablemente con los flujos de NOD en profundidades mesopelágicas. Se ha observado en diferentes cuencas del mundo, algunas oligotróficas, que una proporción considerable del NTD que es excretado por migradores verticales es en forma de NOD dentro de la zona mesopelágica. En estudios realizados en el Pacífico Ecuatorial, donde evaluaron un ecosistema oligotrófico y uno alto en nutrientes bajo en clorofila, coincidieron que del 46 - 60% del NTD era excretado en forma de NOD (Le Borgne & Rodier, 1997). Otro estudio, en el Mar de los Sargazos, indicaron que solamente el 32% del NTD excretado por los migradores verticales fue en forma de NOD (Steinberg et al., 2002). Färber Lorda et al. (2019) observaron una mayor ocurrencia de biovolúmenes del zooplancton en isopicanas poco profundas, ligadas a concentraciones de nutrientes más altas de lo normal y con valores más altos de fluorescencia en la Bahía de Campeche y en específico, dentro de su giro ciclónico cuasi permanente. Los autores atribuyeron que la presencia de remolinos de mesoescala ayuda al movimiento de aguas ricas en nutrientes de las zonas costeras hacia mar abierto, incrementando en primer lugar la producción primaria y posteriormente la producción secundaria. Además, encontraron un patrón estacional en los biovolúmenes del zooplancton relacionado con fuertes lluvias durante el verano y el gran aumento en la población de salpas (Färber Lorda et al., 2019). Las salpas son organismos filtradores

que tienen la capacidad de bombear a través de su cuerpo grandes volúmenes de agua para retener partículas u organismos de cuatro o cinco ordenes de magnitud menores como *Prochlorococcus* (Sutherland et al., 2010). Estos organismos están bien adaptados para vivir en ambientes oligotróficos, tienen la capacidad de filtrar partículas en altas tasas contribuyendo en la transferencia de C y energía hacia niveles tróficos superiores. Además, la eficiencia en el rempaquetado de partículas hace que la exportación de C aumente considerablemente sobre todo en abundancia de floración (Sutherland et al., 2010; Henschke et al., 2016).

La importancia de los ríos como fuente de NOD alóctono en ecosistemas marinos ha sido bien estudiada. En una revisión bibliográfica se reportó que la concentración de NOD en ríos era de  $23.8 \pm 18.1 \mu\text{mol N L}^{-1}$ , con una contribución al NTD de  $58 \pm 24\%$  y una razón C/N de  $32.5 \pm 16.3$  (Sipler & Bronk, 2015). Se estima que los 25 ríos más grandes del mundo vierten  $5.02 \text{ Tg N año}^{-1}$  a las costas (Seitzinger & Harrison, 2008) en forma de NOD. En el sistema fluvial Mississippi-Atchafalaya, se estima que el 24% del flujo total anual de N que se vierte al norte del GM, es en forma de NOD (Goolsby et al., 2001). La consecuencia de los aportes de nutrientes orgánicos e inorgánicos que llegan por ríos se puede ver reflejada en el aumento de la producción en zonas costeras y de plataforma continental. Sin embargo, este aumento en la producción como consecuencia de la descarga de nutrientes nitrogenados que fueron utilizados como fertilizantes durante la agricultura y que llegan a aguas costeras vía escorrentía de ríos pueden ocasionar algunas problemáticas ambientales severas como lo es la eutrofización y la generación de ambientes hipóxicos (Mitsch et al., 2001). De hecho, se ha observado como los flujos de fertilizantes nitrogenados aumentaron considerablemente desde 1950 en el delta del Rio Mississippi generando la “zona muerta del Golfo de México” una de las regiones hipóxicas más grandes del mundo (Mitsch et al., 2001).

La clorofila  $\alpha$  superficial derivada de satélites ha sido utilizada comúnmente como una estimación de la biomasa del fitoplancton, pero también es un buen trazador para seguir patrones de exportación de agua costera y de plataforma (Muller-Karger et al., 1991; Hu et al., 2003; Hu et al., 2004). Además, la clorofila  $\alpha$  superficial y el NOD en los primeros 50 m de la columna de agua ha tenido una relación lineal significativa en otros estudios

(Knapp et al., 2018). Recientemente, Otis et al. (2019) utilizaron imágenes de clorofila  $\alpha$  superficial para indicar a donde se exportan las aguas del delta del Río Mississippi y la Bahía de Campeche. Ellos indicaron que el transporte de aguas de Bahía de Campeche y de la plataforma continental de Yucatán, comúnmente viajan hacia la zona profunda del GM sin ningún patrón estacional, pero con ayuda de la actividad de mesoescala. Además, indicaron que la exportación de aguas del delta del río Mississippi hacia la zona profunda de GM ocurre cuando la Corriente de Lazo esta retraída o cuando hay un LCE desprendido y viajando hacia el oeste. Durante XIXIMI-5, solamente dos estaciones (TS1 y A3) estuvieron bajo influencia directa de agua dulce ( $<35.5$ ). Sin embargo, es muy probable que las estaciones con concentraciones de NOD  $> 5 \mu\text{M}$  en superficie se deba a la exportación de aguas de plataforma hacia la zona profunda del GM.

En conclusión, en el GM se encuentran muchos de los organismos y mecanismos propuestos en la literatura que pueden modificar los reservorios de NOD ya sea como fuente o sumidero. Además, con base en las concentraciones de NOD comparadas con las concentraciones de NID, es evidente que en los primeros 100 m de la columna de agua, los diferentes organismos mencionados en este apartado pueden complementar sus necesidades de N con compuestos fáciles de asimilar del NOD como es urea, principalmente.

#### 4.4. Remoción del NOD de la capa superior del GM

Letscher et al. (2013a) propusieron tres mecanismos distintos de remoción del NOD de la capa superficial del océano con base en las concentraciones observadas en el Océano Atlántico y con modelos en donde utilizan sus tasas de degradación de NOD y observaciones globales.

El primer mecanismo (a) consiste en la producción de NOD en superficie y en su consumo directo o indirecto después de ser remineralizado a NID por los organismos autótrofos que residen en aguas superficiales. El nitrógeno orgánico particulado (NOP) que es producido en superficie, es exportado hacia fuera de la zona eufótica, siendo remineralizado a  $\text{NO}_3^-$  en la capa superior de la región mesopelágica (Letscher et al.,

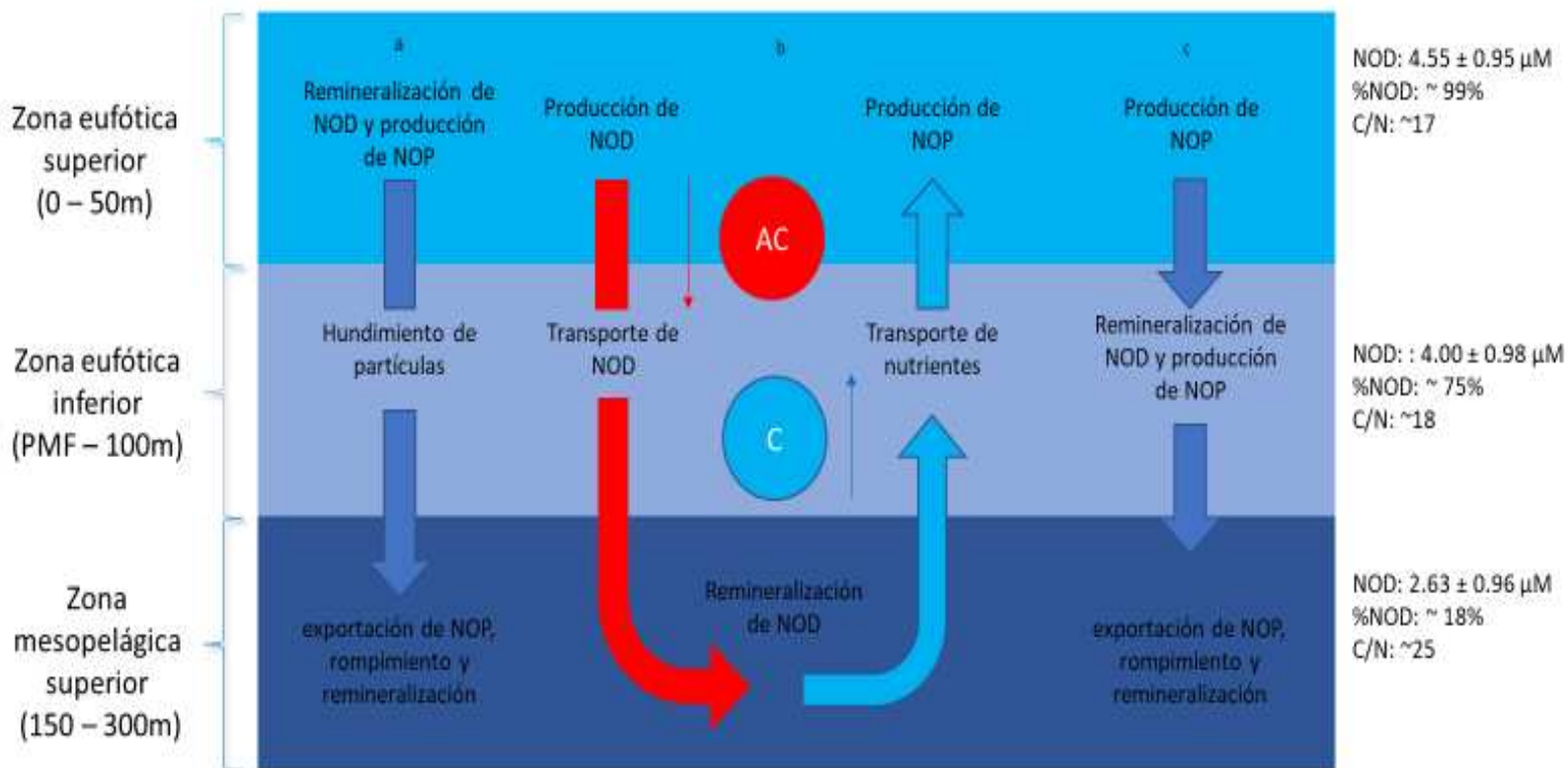


Figura 4.4 Modelo conceptual de los mecanismos de remoción de NOD propuestos por Letscher et al. (2013a) adaptados para el GM. El modelo conceptual incluye las tres zonas de la columna de agua de mayor importancia descritas en este estudio y su concentración de NOD, contribución al NTD y razón C/N promedio. Todas las flechas señalan la dirección del flujo. En el caso del mecanismo B, las figuras de color rojo representa el efecto de remolinos anticiclónicos mientras que las figuras de color azul claro representan el efecto de remolinos ciclónicos.

2013a). Este mecanismo ha sido descrito anteriormente por Torres-Valdés et al. (2009) y Roussenov et al. (2006) para describir el destino del NOD que es producido en superficie. Sin embargo, por la estructura molecular compleja (semi refractaria y refractaria) del NOD que se produce en superficie (Aluwihare et al., 2005) y que lo hace resistente a la remineralización por la comunidad microbiana, este mecanismo parece ser improbable en aguas oligotróficas.

La concentración promedio de NOD obtenida durante XIXIMI-5 para la superficie y en la base de la zona eufótica fue de  $4.63 \pm 1.03 \mu\text{M}$  y  $4.00 \pm 0.98 \mu\text{M}$  respectivamente. Aunque parece pequeña, la diferencia significativa de  $0.63 \mu\text{M}$  (t-student,  $t = 3.02$ ,  $p = 0.030$ ,  $n = 79$ ) equivale a un 13% menos del NOD total en superficie y a un 22% menos de la fracción lábil y semi-lábil superficial. Este mecanismo es más evidente en algunas estaciones en donde las concentraciones de NOD son  $< 3 \mu\text{M}$ , muy por debajo del valor

promedio de NOD en la zona eufótica (Fig. 3.1, 3.2a, 4.1). Esto podría indicar que, en superficie: i) el NOD fue altamente consumido por los productores primarios; ii) altamente remineralizado por bacterias heterotróficas; iii) o fue fotodegradado por la intensidad de luz ultravioleta en superficie. En cualquier caso, una concentración tan baja en los primeros metros de la columna de agua es señal de que el NOD es potencialmente disponible y poco resistente a la degradación. El mecanismo de consumo/degradación superficial podría aplicar en estaciones donde la concentración de NOD está muy por debajo del promedio de la zona eufótica, pero sería necesario realizar estudios para evaluar las tasas de consumo directo y de remineralización por los organismos que residen en superficie y, a su vez, hacer una caracterización de la labilidad de los componentes del NOD.

El segundo mecanismo (b) consiste en que la mezcla vertical inducida por volcamiento (overturning) acarrea consigo el NOD de superficie hasta la zona mesopelágica superior. En este escenario, el NOD acarreado es relativamente refractario para su uso por la comunidad microbiana de la capa superficial y será preferencialmente remineralizado por los organismos que habitan en la zona mesopelágica. Bajo este contexto, el transporte subsecuente en dirección opuesta de los nutrientes inorgánicos hacia superficie sustentaría la producción de exportación. Un mecanismo de exportación análogo fue reportado por Carlson et al. (2004) para el COD que se acumula estacionalmente en la superficie de BATS durante la primavera y se exporta verticalmente por el volcamiento invernal. Sin embargo, uniendo datos de boyas con modelos estadísticos los autores llegaron a la conclusión de que la diferencia de densidades impedía que el agua superficial alcanzara profundidades del mesopelágico.

En el caso del GM, la dinámica de los remolinos de mesoescala puede desestabilizar la columna de agua y afectar directamente al transporte vertical del plancton y de nutrientes (Damien et al., 2018; Pasqueron de Fommervault et al., 2017). Linacre et al. (2019) reportaron que la biomasa de *Prochlorococcus* se extendió considerablemente hasta la base de la zona eufótica cuando se encontraba en el interior de remolinos anticiclónicos debido a la profundización de las isopícnas. Adicionalmente, estos autores observaron que el ecotipo LL de *Prochlorococcus* podría beneficiarse por la disponibilidad de  $\text{NO}_3^-$  nuevo

acarreado desde la zona mesopelágica en el interior de remolinos ciclónicos debido al asomeramiento de las isopícnas. Durante la campaña XIXIMI-5 se observó en los remolinos ciclónicos intensos una elevación de la nitraclina hasta 56 m, mientras que en los remolinos anticiclónicos fuertes la nitraclina se profundizó hasta los 120 m de profundidad.

La relación entre las concentraciones observadas de NOD con la actividad de mesoescala podría apoyar este mecanismo de diferentes maneras: (1) Los remolinos anticiclónicos podrían profundizar concentraciones de NOD que son propias de la parte superior de la zona eufótica hasta su base. Un indicio de esto sería que las concentraciones de NOD promedio de las estaciones en remolinos anticiclónicos desde superficie hasta la profundidad del máximo de fluorescencia no cambian significativamente (Fig. 3.11). Además, la figura 3.12 muestra que hasta los 100 m la contribución del NOD es >80% mientras que en 150 m esta contribución se reduce a un 40%. Lo anterior sugiere que la comunidad microbiana en la base de la zona eufótica no es muy eficaz en degradar el NOD en comparación con los organismos que viven en la zona mesopelágica superior. Por otro lado, (2) las estaciones que estuvieron bajo influencia de remolinos ciclónicos presentaron concentraciones de NOD más bajas y una contribución menor del NTD entre 50 y 100 m de profundidad que los remolinos anticiclónicos. En los remolinos ciclónicos el asomeramiento de las isopícnas pudo confinar las concentraciones más altas de NOD en los primeros metros de la columna de agua. Al mismo tiempo, el asomeramiento de las aguas mesopelágicas pudo acarrear consigo concentraciones relativamente bajas de NOD, así como organismos con la eficacia metabólica necesaria para degradar el NOD a partir de la profundidad de máxima fluorescencia (Fig. 3.11 y 3.12). En el Océano Atlántico norte, los remolinos de mesoescala proporcionan un tercio del nitrato que se necesita para explicar la producción observada (Oschlies & Garçon, 1998) y se ha propuesto que las concentraciones de NOD encajan como pieza para explicar la producción primaria (Letscher et al., 2013<sup>a</sup>). Otro mecanismo que podría transportar NOD por debajo de la zona eufótica es la migración vertical diaria de organismos como el zooplancton y el micronecton. Las capacidades natatorias de estos organismos les permiten pasar la barrera impuesta por

la densidad y transportar activamente COD, NOD y POD hasta la región mesopelágica (p. ej., Longhurst et al., 1990; Steinberg et al., 2002; Hannides et al., 2009).

El tercer mecanismo (c) propuesto por Letscher et al. (2013a) es un proceso de dos pasos. En el primer paso el NOD que es producido en superficie se transporta hasta el límite entre la zona eufótica y la zona mesopelágica, en donde la luz que penetra es suficiente para que algunos productores primarios realicen fotosíntesis y donde se localiza una comunidad microbiana que es eficaz en la degradación del NOD. En un segundo paso, el NOD producido por la remineralización del NOD alimenta la comunidad autotrófica en esta interfaz, permitiendo la producción y acumulación de materia orgánica particulada por debajo de la barrera de densidad que se hundieron hacia la zona mesopelágica donde su degradación se vuelve más eficaz. La ocurrencia de este tercer mecanismo depende en gran medida de la capacidad de la comunidad microbiana que vive en la base de la zona eufótica para degradar el NOD.

Knapp et al. (2011) observaron que el NOD disminuía  $\sim 0.5 \mu\text{M}$  después de la capa de mezcla y dentro del intervalo de profundidad donde se ubicaba su profundidad de máxima clorofila (PMC) en el Mar de los Sargazos. Subsecuentemente, estos autores observaron una disminución de  $\sim 0.5 \mu\text{M}$  en la zona mesopelágica superior. Un escenario similar, pero más intenso sucede en el GM. La diferencia entre la concentración de NOD promedio superficial y la base de la zona eufótica es de  $0.49 \mu\text{M}$ , subsecuentemente, el NOD promedio disminuye  $1.81 \mu\text{M}$  en la zona mesopelágica superior. Esta diferencia en las concentraciones indica que desde la superficie hasta la base de la zona eufótica el NOD se conserva en un 90% pero hacia la zona mesopelágica superior el NOD disminuye en un 43%. La capacidad de la comunidad microbiana que habita en la base de la zona eufótica para degradar el NOD apoyaría en gran medida la veracidad de este escenario. Por ello, es necesario realizar investigación centralizada hacia el potencial de la comunidad microbiana en la base de la zona eufótica para validar este escenario.

Hasta este punto, las observaciones de NOD, la hidrografía y los organismos del GM que pueden modificar los reservorios de NOD, indican que más de un mecanismo de remoción podrían producirse en la región profunda del GM. El primer mecanismo de remoción podría ocurrir principalmente en estaciones donde la concentración superficial

de NOD está muy por debajo del promedio. En el segundo mecanismo, el acarreo de NOD subsuperficial hacia la zona mesopelágica podría ser facilitado por los remolinos anticiclónicos para su posterior remineralización, mientras que el asomeramiento de nutrientes de la zona mesopelágica superior hacia la zona eufótica puede ser facilitado por los remolinos ciclónicos. Por último, el tercer escenario pareciera ser el que más se reproduce en el GM, ya que la diferencia entre el NOD en superficie y en la base de la zona eufótica es poca pero significativa. Además, considerando los valores promedio, en la base aún se observan organismos autótrofos capaces de hacer fotosíntesis con bajas intensidades de luz y organismos heterótrofos que pueden remineralizar el NOD a tal punto que la concentración de NOD empieza a aumentar considerablemente. Sin embargo, para saber con certeza cuál o cuáles son los mecanismos de remoción de NOD que se producen en el GM es necesario investigar más sobre la variabilidad estructural del NOD, su biodisponibilidad y resistencia a la degradación microbiana.

## 5. Conclusiones

En este estudio se presenta la línea base de la concentración del componente orgánico del nitrógeno disuelto que ayudará a dar una perspectiva más amplia en futuras investigaciones relacionadas con el ciclo general del N y elementos relacionados (C, P, Si, etc.) y con la producción primaria en el GM.

Los resultados en este estudio indicaron que:

- El mayor reservorio de NOD se observa en la zona eufótica superior con un promedio de  $4.55 \pm 0.95 \mu\text{M}$  y su contribución al NTD fue de ~99%. El 50% se presentaron en un intervalo de concentración de NOD entre  $3.8 \mu\text{M}$  y  $5.2 \mu\text{M}$  similar al intervalo de NOD reportado para aguas superficiales globales y en específico para los giros subtropicales (oligotróficos) del Océano Atlántico.
- Las concentraciones superficiales de NOD más altas ( $>5 \mu\text{M}$ ) se observaron alrededor de la plataforma continental de Yucatán y, estas concentraciones por encima del promedio pueden ser explicadas por el acarreo de aguas de plataforma más productivas con ayuda de la dinámica de remolinos de mesoescala.
- El NOD en el GM disminuye en la base de la zona eufótica en donde la concentración promedio es de  $4.00 \pm 0.98 \mu\text{M}$ . Aunque en esta zona aún se presentan organismos fotosintéticos adaptados a baja luz (Ej. *Prochlorococcus*), la producción de NOD es menor que en la superficie y su contribución al NTD disminuye con el incremento de  $\text{NO}_3^-$ .
- En la zona mesopelágica superior la remoción de NOD (vía remineralización) es más intensa, observándose una concentración promedio de NOD de  $2.63 \pm 0.96 \mu\text{M}$  y contribuciones al NTD  $<20\%$ .
- La estequiometría C:N de la materia orgánica estuvo por encima de la estequiometría de Redfield en el GM. En la zona eufótica la razón C/N tiene un valor promedio de  $17.70 \pm 4.18$  mientras que en la zona mesopelágica la razón

C/N aumenta considerablemente hasta un valor promedio de  $24.97 \pm 11.39$ . Estos valores indicarían que el GM es un ecosistema dominado por el enlace microbiano, donde se presenta una remineralización preferencial de los componentes nitrogenados de la MOD.

- El patrón regional de los perfiles verticales promedio indica que las concentraciones más bajas de NOD se presentan en la Bahía de Campeche, región que sobresale por su alta producción primaria y secundaria. Las concentraciones promedio más bajas observadas en los primeros 150 m de la columna de agua en esta región podrían indicar que el NOD es consumido o remineralizado con mayor intensidad que en la región central y norte.
- La menor (mayor) concentración de NOD se observó en remolinos ciclónicos (anticiclónicos) en los primeros 150 m de la columna de agua. El asomeramiento (hundimiento) de aguas mesopelágicas (epipelágicas) hacia la zona eufótica (mesopelágica) con una concentración menor (mayor) de NOD y mayor (menor) de NID podría explicar este patrón promedio. El asomeramiento de aguas mesopelágicas traería consigo nutrientes biodisponibles para la comunidad autótrofa, mientras que el hundimiento de aguas epipelágicas acarrearía MOD que no puede ser degradada en la zona eufótica, beneficiando a las bacterias heterótrofas con la capacidad metabólica para remineralizar esta MOD de naturaleza semi-lábil.

## 6. Bibliografía

Abell, J., Emerson, S., & Renaud, P. (2000). Distributions of TOP, TON and TOC in the North Pacific. *Journal of Marine Research*, 58, 203–222.

Aluwihare, L. I., D. J. Repeta, S. Pantoja, and C. G. Johnson (2005), Two chemically distinct pools of organic nitrogen accumulate in the ocean, *Science*, 308(5724), 1007–1010, doi:10.1126/science.1108925.

Al-Mutairi, H., & Landry, M. R. (2001). Active export of carbon and nitrogen at station ALOHA by diel migrant zooplankton. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(8–9), 2083–2103. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00174-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00174-0)

- Aminot, A. and K erouel, R., 2004. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the N-E Atlantic and the N-W Mediterranean with particular reference to non-refractory fractions and degradation. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(12), pp.1975-1999.
- Andersen, V., Gubanova, A. Nival, P., Ruellet, T., 2001. Zooplankton community during the transition from spring bloom to oligotrophy in the open NW Mediterranean and effects of wind events. Vertical distributions and migrations. *Journal of Plankton Research* 23(3), 243–261.
- Anderson, D. M. 1989. Toxic algal blooms and red tides: A global perspective, p. 11–16. In T. Okaichi, D. M. Anderson, and T. Nemoto (eds.), *Red Tides: Biology, Environmental Science and Toxicology*. Elsevier, New York.
- Antia, N. J., P. J. Harrison, and L. Oliveira (1991), The role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition, cell biology and ecology, *Phycologia*, 30(1), 1– 89.
- Arnosti, C., 2011. Microbial extracellular enzymes and the marine carbon cycle. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 3, 401–425.
- Armstrong, F.A.J., Williams, P.M., Strickland, J.D.H., 1966. Photo-oxidation of organic matter in sea water by ultra-violet radiation, analytical and other applications. *Nature* 211, 481–483.
- Azam, F., Fenchel, T., Gray, J. G., Meyer-Reil, L. A., and Thingstad, T. (1983). The ecological role of water-column microbes in the sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 10, 257–263.
- Azam, F., Malfatti, F., 2007. Microbial structuring of marine ecosystems. *Nature Reviews Microbiology* 5, 782–791.
- Barreiro-Guemes, M. T., M. Signoret-Poillon and C. Bulit-G amez. 2003. Phytoplankton biomass and production distribution patterns in the Gulf of Mexico. pp. 125-142. En: M. T. Barreiro-Guemes, M. V. Meave-Del Castillo, M. Signoret-Poillon and M. G. Figueroa-Torres (eds.). *Mexican studies of plankton*. Sociedad Mexicana de Planctolog a, La Paz.
- Benner R, Kaiser K (2011) Biological and photochemical transformations of amino acids and lignin phenols in riverine dissolved organic matter. *Biogeochem* 102:209–222.
- Berman, T. (1999). Algal growth on organic compounds as nitrogen sources. *Journal of Plankton Research*, 21(8), 1423–1437. <https://doi.org/10.1093/plankt/21.8.1423>.
- Berman, Tom, & Bronk, D. A. (2003). *Aquatic Microbial Ecology*, 31(1981), 279–305. <https://doi.org/10.3354/ame031279>.
- Berthelot, H., Moutin, T., L’Helguen, S., Leblanc, K., H elias, S., Grosso, O., bonnet, S. (2015). Dinitrogen fixation and dissolved organic nitrogen fueled primary production and particulate export during the VAHINE mesocosm experiment (New Caledonia lagoon). *Biogeosciences*, 12(13), 4099–4112. <https://doi.org/10.5194/bg-12-4099-2015>
- Beyer, J., Trannum, H. C., Bakke, T., Hodson, P. V., & Collier, T. K. (2016). Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 110(1), 28–51. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.027>
- Biggs, D. C. 1992. Nutrients, plankton and productivity in a warmcore ring in the western Gulf of Mexico. *Journal Geophysical Research* 97:2143-2154

- Bristow, L. A., Mohr, W., Ahmerkamp, S., & Kuypers, M. M. M. (2017). Nutrients that limit growth in the ocean. *Current Biology*, 27(11), R474–R478. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.03.030>
- Bronk, D. A., and P. M. Glibert. 1993. Contrasting patterns of dissolved organic nitrogen release by two size fractions of estuarine plankton during a period of rapid  $\text{NH}_4^+$  consumption and  $\text{NO}_2$  production. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 96:291-299.
- Bronk, D. A., & Ward, B. B. (2005). Inorganic and organic nitrogen cycling in the Southern California Bight. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(12), 2285–2300 <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2005.08.002>.
- Bronk, D. A., and K. J. Flynn. 2006. Algal cultures as a tool to study the cycling of dissolved organic nitrogen, p. 301–341. In S. R. V. Durvasula (ed.), *Algal cultures, analogues of blooms and applications*. Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd., New Delhi, India.
- Bronk, D.A., See, J.H., Bradley, P., Killberg, L., 2007. DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton. *Biogeosciences* 4, 283–296.
- Brum, J. R. (2005). Concentration, production and turnover of viruses and dissolved DNA pools at Stn ALOHA, North Pacific Subtropical Gyre. *Aquatic Microbial Ecology*, 41(2), 103–113. <https://doi.org/10.3354/ame041103>
- Calbet, A., Landry, M.R., 2004. Phytoplankton growth, microzooplankton grazing, and carbon cycling in marine systems. *Limnol. Oceanogr.* 49, 51–57.
- Campbell, L., Nolla, H.A., & Vaulot, D. (1994). The importance of *Prochlorococcus* to community structure in the central North Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, 39, 954–961.
- Capone, D. G., Burns, J. A., Montoya, J. P., Subramaniam, A., Mahaffey, C., Gunderson, T., et al. (2005). Nitrogen fixation by *Trichodesmium* spp.: An important source of new nitrogen to the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB2024. <https://doi.org/10.1029/2004GB002331>
- Carr, N. G., and N. H. Mann. 1994. The oceanic cyanobacterial picoplankton, p. 27–48. In D. A. Bryant [ed.]. *The molecular biology of cyanobacteria*. Kluwer.
- Carlson, C. A., S. J. Giovannoni, D. A. Hansell, S. J. Goldberg, R. Parsons, and K. Vergin (2004), Interactions among dissolved organic carbon, microbial processes, and community structure in the mesopelagic zone of the northwestern Sargasso Sea, *Limnol. Oceanogr.*, 49(4 I), 1073–1083, doi:10.4319/lo.2004.49.4.1073.
- Carlson, C. A., & Hansell, D. A. (2015). DOM Sources, Sinks, Reactivity, and Budgets. In *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405940-5.00003-0>
- Charria, G., Dadou, I., Llido, J., Drévilion, M. and Garçon, V., 2008. Importance of dissolved organic nitrogen in the north Atlantic Ocean in sustaining primary production: a 3-D modelling approach. *Biogeosciences*, 5(5), pp.1437-1455.
- Chen, Y., Wang, J., Chen, B., & Wang, L. (2019). A green and robust method to measure nanomolar dissolved organic nitrogen (DON) by vacuum ultraviolet. *Chemical Engineering Journal*, 363 (October 2018), 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.124>

- Collier, J. L., B. Brahamsha, and B. Palenik. 1999. The marine cyanobacterium *Synechococcus* sp. WH7805 requires urease (urea amidohydrolase, EC 3.5.1.5) to utilize urea as a nitrogen source: Molecular-genetic and biochemical analysis of the enzyme. *Microbiology-UK* 145: 447–459.
- C. A. Carlson (2002). Production and removal processes. In D. A. Hansell & C. A. Carlson (Eds.), *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter* (pp. 91–151). New York: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012323841-2/50006-3>.
- Damien, P., Pasqueron de Fommervault, O., Sheinbaum, J., Jouanno, J., Camacho-Ibar, V. F., & Duteil, O. (2018). Partitioning of the Open Waters of the Gulf of Mexico Based on the Seasonal and Interannual Variability of Chlorophyll Concentration. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(4), 2592–2614. <https://doi.org/10.1002/2017JC013456>
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R. (2007). Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> measurements. PICES Special Publication. In *Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> measurements*. PICES Special Publication (Vol. 3).
- DiMarco, S. R, W. D. Nowlin, Jr., and R. O. Reid (2005), A statistical description of the near-surface velocity field from drifters in the Gulf of Mexico, this volume.
- Dubranna, J., Pérez-Brunius, P., López, M., & Candela, J. (2011). Circulation over the continental shelf of the western and southwestern Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(8). <https://doi.org/10.1029/2011JC007007>.
- DuRand, M.M.D., Olson, R.R.J., Chisholm, S.S.W.S., 2001. Phytoplankton population dynamics at the Bermuda Atlantic time-series station in the Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48, 1983–2003. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00166-1).
- Elliott, B. A. (1982). Anticyclonic Rings in the Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, Vol. 12, pp. 1292–1309. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1982\)012](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1982)012).
- Etter, P.C., 1983. Heat and freshwater budgets of the Gulf of México. *Journal of Physical Oceanography*, 13: 2058–2068.
- Fan, L., Brett, M., Li, B. and Song, M., 2018. The bioavailability of different dissolved organic nitrogen compounds for the freshwater algae *Raphidocelis subcapitata*. *Science of The Total Environment*, 618, pp.479–486.
- Färber Lorda, J., Athié, G., Camacho Ibar, V., Daessle, L. W., & Molina, O. (2019). The relationship between zooplankton distribution and hydrography in oceanic waters of the Southern Gulf of Mexico. *Journal of Marine Systems*, 192(December 2018), 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2018.12.009>
- Fernández E. A. A. Gallegos, y J. Zavala, 1993. *Oceanografía física de México. Zona Económica Exclusiva. Ciencia y Desarrollo*, 18(108): 24-35.
- Fuhrman, J.A., Noble, R.T., 1995. Viruses and protist cause similar bacterial mortality in coastal seawater. *Limnol. Oceanogr.* 40, 1236–1242.
- Glibert, P. M., T. M. Kana, R. J. Olson, D. L. Kirchman, and R. S. Alberte. 1986. Clonal comparison of growth and photosynthetic responses to nitrogen availability in marine *Synechococcus* spp. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 101: 199–208.

Glibert, P. and Bronk, D., 1994. Release of Dissolved Organic Nitrogen by Marine Diazotrophic Cyanobacteria, *Trichodesmium* spp. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(11), pp.3996-4000.

Goebel, N. L., Turk, K. A., Achilles, K. M., Paerl, R., Hewson, I., Morrison, A. E., ... Zehr, J. P. (2010). Abundance and distribution of major groups of diazotrophic cyanobacteria and their potential contribution to N<sub>2</sub> fixation in the tropical Atlantic Ocean. *Environmental Microbiology*, 12(12), 3272–3289. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2010.02303>.

Goolsby, D.A., Battaglin, W.A., Aulenbach, B.T., Hooper, R.P., 2001. Nitrogen input to the Gulf of Mexico. *J. Environ. Qual.* 30, 329–336.

Hannides, C.C.S., Landry, M.R., Benitez-Nelson, C.R., Styles, R.M., Montoya, J.P., Karl, D.M., 2009. Export stoichiometry and migrant-mediated flux of phosphorus in the North Pacific Subtropical Gyre. *Deep-Sea Research I* 56, 73–88.

Hansell, D. and Waterhouse, T., 1997. Controls on the distributions of organic carbon and nitrogen in the eastern Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 44(5), pp.843-857

Hansell, D. A., & Carlson, C. A. (2001). Biogeochemistry of total organic carbon and nitrogen in the Sargasso Sea: Control by convective overturn. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(8–9), 1649–1667. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00153-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00153-3)

Heileman, S., and N. Rabalais. 2008. Gulf of Mexico LME, XV-50. The UNEP Large Marine Ecosystem Report: A perspective on changing conditions in LME's of the World Regional Seas. *UNEP Regional Seas Report and Studies*: 673–698.

Henderson, J., & Varner, J. (2011). Gulf of Mexico Data Atlas: bathymetry. Retrieved January 15, 2011, from NOAA National Coastal Data Development Center's Gulf of Mexico Data Atlas database: <http://gulfatlas.noaa.gov/>

Henschke, N., Everett, J., Richardson, A. and Suthers, I., 2020. Rethinking the Role of salps In The Ocean.

Herring, J. H. (2010). Gulf of Mexico hydrographic climatology and method of synthesizing subsurface profiles from the satellite sea surface height anomaly.

Hessen, D.O., Tranvik, L.J., 1998. Aquatic humic substance. *Ecology and Biogeochemistry*. Springer, Berlin

Hopkinson, C. S., and J. J. Vallino (2005), Efficient export of carbon to the deep ocean through dissolved organic matter, *Nature*, 433(7022), 142–145, doi:10.1038/nature03191.

Hu, C.; Hackett, K.E.; Callahan, M.K.; Andréfouët, S.; Wheaton, J.L.; Porter, J.W.; Muller-Karger, F.E. The 2002 ocean color anomaly in the Florida Bight: A cause of local coral reef decline? *Geophys. Res. Lett.* 2003, 30.

Hu, C.; Nelson, J.R.; Johns, E.; Chen, Z.; Weisberg, R.H.; Muller-Karger, F.E. Mississippi River water in the Florida Straits and in the Gulf Stream off Georgia in summer 2004. *Geophys. Res. Lett.* 2005, 32.

Hydes, D., Aoyama, M., Aminot, A., Bakker, K., Becker, S., Coverly, S., ... Zhang, J. Z. (2010). Determination of dissolved nutrients (N, P, Si) in seawater with high precision and inter-comparability using gas-segmented continuous flow analysers. The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual IOCCP Report, 134(14), 1–87. Retrieved from <http://archimer.ifremer.fr/doc/00020/13141/>.

- Jiao, N., Herndl, G.J., Hansell, D.A., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S.W., et al., 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long term carbon storage in the global ocean. *Nat. Rev. Microbiol.* 8, 593–599.
- Kaiser, K., and R. Benner. 2009. Biochemical composition and size distribution of organic matter at the Pacific and Atlantic time-series stations. *Mar. Chem.* 113: 63–77. doi: 10.1016/j.marchem.2008.12.004.
- Kana, T. M., and P. M. Glibert. 1987. Effect of irradiances up to 2000 mE m<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup> on marine *Synechococcus* WH7803. I. Growth, pigmentation, and cell composition. *Deep-Sea Res.* 34: 479–495.
- Kitzinger, K., Padilla, C., Marchant, H., Hach, P., Herbold, C., Kidane, A., Könneke, M., Littmann, S., Mooshammer, M., Niggemann, J., Petrov, S., Richter, A., Stewart, F., Wagner, M., Kuypers, M. and Bristow, L., 2018. Cyanate and urea are substrates for nitrification by *Thaumarchaeota* in the marine environment. *Nature Microbiology*, 4(2), pp.234-243.
- Knapp, A. N., Sigman, D. M., Lipschultz, F., Kustka, A. B., & Capone, D. G. (2011). Interbasin isotopic correspondence between upper-ocean bulk DON and subsurface nitrate and its implications for marine nitrogen cycling. *Global Biogeochemical Cycles*, 25, GB4004. <https://doi.org/10.1029/2010GB003878>.
- Knapp, A. N., Casciotti, K. L., & Prokopenko, M. G. (2018). Dissolved organic nitrogen production and consumption in eastern tropical South Pacific surface waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 32, 769–783 <https://doi.org/10.1029/2017GB005875>.
- Le Borgne, R., Rodier, M., 1997. Net zooplankton and the biological pump: a comparison between the oligotrophic and mesotrophic equatorial Pacific. *Deep-Sea Research II* 44, 2003–2023.
- Lehrter, J. C., Murrell, M. C. and J. C. Kurtz. 2009. Interactions between freshwater input, light, and phytoplankton dynamics on the Louisiana continental shelf. *Continental Shelf Research* 29:1861-1872.
- Lenes, J. M., and others. 2001. Iron fertilization and the *Trichodesmium* response on the West Florida shelf. *Limnol. Oceanogr.* 46: 1261–1277.
- Lenes, J. M., & Heil, C. A. (2010). A historical analysis of the potential nutrient supply from the N<sub>2</sub> fixing marine cyanobacterium *Trichodesmium* spp. to *Karenia brevis* blooms in the eastern Gulf of Mexico. *Journal of Plankton Research*, 32(10), 1421–1431. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbq061>.
- Letscher, R. T., Hansell, D. A., Carlson, C. A., Lumpkin, R., & Knapp, A. N. (2013). Dissolved organic nitrogen in the global surface ocean: Distribution and fate. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(1), 141–153. <https://doi.org/10.1029/2012GB004449>
- Letscher, R., Knapp, A., James, A., Carlson, C., Santoro, A. and Hansell, D., 2015. Microbial community composition and nitrogen availability influence DOC remineralization in the South Pacific Gyre. *Marine Chemistry*, 177, pp.325-334.
- Letscher, R. T., and J. K. Moore (2015), Preferential remineralization of dissolved organic phosphorus and non-Redfield DOM dynamics in the global ocean: Impacts on marine productivity, nitrogen fixation, and carbon export, *Global Biogeochem. Cycles*, 29, 325–340, doi:10.1002/2014GB004904.
- Lewis, J.K. y S.A. Hsu., 1992. Mesoscale air-sea interactions related to tropical and extratropical storms in the Gulf of México. *Journal Geophysical Research*, 97(2): 2201-2228.

- Linacre, L., Lara-Lara, R., Camacho-Ibar, V., Herguera, J. C., Bazán-Guzmán, C., & Ferreira-Bartrina, V. (2015). Distribution pattern of picoplankton carbon biomass linked to mesoscale dynamics in the southern Gulf of Mexico during winter conditions. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 106, 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.09.009>.
- Linacre, L., Durazo, R., Camacho-Ibar, V., Selph, K., Lara-Lara, J., Mirabal-Gómez, U., Bazán-Guzmán, C., Lago-Lestón, A., Fernández-Martín, E. and Sidón-Ceseña, K., 2019. Picoplankton Carbon Biomass Assessments and Distribution of *Prochlorococcus* Ecotypes Linked to Loop Current Eddies During Summer in the Southern Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(11), pp.8342-8359.
- Lipphardt, B. L., Poje, A. C., Kirwan, J. D., Kantha, L., & Zweng, M. (2008). Death of three loop current rings. *Journal of Marine Research*, 66(1), 25–60. <https://doi.org/10.1357/002224008784815748>.
- Lohrenz, S. E., G. L. Fahnenstiel, D. G. Redalje, G. A. Lang, X. Chen and M. J. Dagg. 1997. Variations in primary production of Northern Gulf of Mexico continental shelf waters linked to nutrient inputs from Mississippi River. *Marine Ecology Progress Series* 155:45-54
- Lohrenz, S. E., S. Chakraborty, M. Huettel, J. Herrera-Silveira, K. Gundersen, D. Redalje, J. Wiggert, B. E. Denton and J. Lehrter. 2014. Primary Production. pp. 28-38. In: H. M. Benway and P. G. Coble (eds.). Report of the U.S. Gulf of Mexico Carbon Cycle Synthesis Workshop, March 27-28, 2013. Ocean Carbon and Biogeochemistry Program and North American Carbon Program.
- Longhurst, A. R., Bedo, A. W., Harrison, W. G., Head, E. J. H., & Sameoto, D. D. (1990). Vertical flux of respiratory carbon by oceanic diel migrant biota. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, 37(4), 685–694. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(90\)90098-G](https://doi.org/10.1016/0198-0149(90)90098-G).
- López-Veneroni D, Cifuentes LA (1994) Transport of dissolved organic nitrogen in Mississippi River plume and Texas-Louisiana continental shelf near-shore waters.
- Mahaffey, C., Benitez-Nelson, C., Bidigare, R., Rii, Y. and Karl, D., 2008. Nitrogen dynamics within a wind-driven eddy. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(10-13), pp.1398-1411.
- Menzel, D.W., Vaccaro, R.F., 1964. The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 9, 138–142.
- Middelboe, M., Jorgensen, N.O.G., 2006. Viral lysis of bacteria: an important source of dissolved amino acids and cell wall compounds. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 86, 605–612.
- Møller, E. F. (2007). Production of dissolved organic carbon by sloppy feeding in the copepods *Acartia tonsa*, *Centropages typicus*, and *Temora longicornis*. *Limnology and Oceanography*, 52(1), 79–84. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.1.0079>.
- Moore, L. R., Post, A. F., Rocap, G., & Chisholm, S. W. (2002). Utilization of different nitrogen sources by the marine cyanobacteria *Prochlorococcus* and *Synechococcus*. *Limnology and Oceanography*, 47(4), 989–996. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.4.0989>.

- Mulholland, M. R. and D. G. Capone. 2001. The stoichiometry of N and C utilization in cultured populations of *Trichodesmium* IMS101. *Limnol. Oceanogr.* 46: 436–443.
- Mulholland, M. R., Heil, C. A., Bronk, D. A. et al. (2004) Does nitrogen regeneration from the N<sub>2</sub> fixing cyanobacteria *Trichodesmium* spp. fuel *Karenia* blooms in the Gulf of Mexico. Steidinger, K. A., Landsberg, J. H., Tomas, C. R., Vargo, G. A. et al. (eds) *Harmful Algae 2002. Proceedings of the Xth International Conference on Harmful Algae*. Florida Fish and Wildlife Conservation Commission, Florida Institute of Oceanography and Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO, St Petersburg, FL, pp. 47–49.
- Mulholland, M. R., R. E. Morse, G. E. Boneillo, P. W. Bernhardt, K. C. Filippino, L. A. Procise, J. L. Blanco-Garcia, H. G. Marshall, T. A. Egerton, W. A. Hunley, K. A. Moore, D. L. Berry, and C. J. Gobler. 2009. Understanding causes and impacts of the dinoflagellate, *Cochlodinium polykrikoides*, blooms in the Chesapeake Bay. *Estuaries and Coasts*.
- Mulholland, M. R., Bernhardt, P. W., Heil, C. A., Bronk, D. A., & O’Neil, J. M. (2006). Nitrogen fixation and release of fixed nitrogen by *Trichodesmium* spp. in the Gulf of Mexico. *Limnology and Oceanography*, 51(4), 1762–1776. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.4.1762>
- Muller-Karger, F.E.; Walsh, J.J.; Evans, R.H.; Meyers, M.B. On the Seasonal Phytoplankton Concentration and Sea Surface Temperature Cycles of the Gulf of Mexico as Determined by Satellites. *J. Geophys. Res.* 1991, 96, 12645–12665.
- Muller-Karger, F.E.; Smith, J.P.; Werner, S.; Chen, R.; Roffer, M.; Liu, Y.; Muhling, B.; Lindo-Atichati, D.; Lamkin, J.; Cerdeira-Estrada, S.; et al. Natural Variability of Surface Oceanographic Conditions in the Offshore Gulf of Mexico. *Prog. Ocean.* 2015.
- Nababan, B., Muller-Karger, F. E., Hu, C., & Biggs, D. C. (2011). Chlorophyll variability in the northeastern Gulf of Mexico. *International Journal of Remote Sensing*, 32(23), 8373–8391. <https://doi.org/10.1080/01431161.2010.542192>.
- Olsen, A., Key, R. M., Van Heuven, S., Lauvset, S. K., Velo, A., Lin, X., ... Suzuki, T. (2016). The global ocean data analysis project version 2 (GLODAPv2) - An internally consistent data product for the world ocean. *Earth System Science Data*, 8(2), 297–323. <https://doi.org/10.5194/essd-8-297-2016>.
- Osburn, C. L., Margolin, A. R., Guo, L., Bianchi, T. S., & Dennis, A. (2019). Dissolved, colloidal and particulate organic matter in the Gulf of Mexico. In Bianchi, T., Morrison, E., Robinson, D., Rosenheim, B., He, R., Warrillow, J., Hitchcock, G., Chakraborty, S., Daly, K. and Margolin, A., 2019. *Gulf of Mexico Origin, Waters, And Biota*. College Station: Texas A & M University Press.
- Oschlies, A. and Garçon, V., 1998. Eddy-induced enhancement of primary production in a model of the North Atlantic Ocean. *Nature*, 394(6690), pp.266-269.
- Otis, D., Le Hénaff, M., Kourafalou, V., McEachron, L. and Muller-Karger, F., 2019. Mississippi River and Campeche Bank (Gulf of Mexico) Episodes of Cross-Shelf Export of Coastal Waters Observed with Satellites. *Remote Sensing*, 11(6), p.723.
- PAERL, H. W. 1991. Ecophysiological and trophic implications of light-stimulated amino acid utilization in marine picoplankton. *Appl. Env. Microbiol.* 57: 473–479.

- Painter, S. C., Sanders, R., Waldron, H. N., Lucas, M. I., & Torres-Valdes, S. (2008). Urea distribution and uptake in the Atlantic Ocean between 50° N and 50° S. *Marine Ecology Progress Series*, 368(2), 53–63. <https://doi.org/10.3354/meps07586>.
- Pasqueron de Fommervault, O., Perez-Brunius, P., Damien, P., & Sheinbaum-Pardo, J. (2017). Temporal variability of chlorophyll distribution in the Gulf of Mexico: Bio-optical data from profiling floats. *Biogeosciences Discussions*, 14(24), 5647–5662. <https://doi.org/10.5194/bg-14-5647-2017>
- Pérez-Brunius, P., García-Carrillo, P., Dubranna, J., Sheinbaum, J., Candela, J., 2013. Direct observations of the upper layer circulation in the Gulf of Mexico. *Deep-Sea Res. II* 85, 182–194.
- Pisani, O., Boyer, J., Podgorski, D., Thomas, C., Coley, T. and Jaffé, R., 2017. Molecular composition and bioavailability of dissolved organic nitrogen in a lake flow-influenced river in south Florida, USA. *Aquatic Sciences*, 79(4), pp.891-908.
- Pitt, K.A., Welsh, D.T., Condon, R.H., 2009. Influence of jellyfish blooms on carbon, nitrogen and phosphorus cycling and plankton production. *Hydrobiologia* 616, 133–149.
- Portela, E., Tenreiro, M., Pallàs-Sanz, E., Meunier, T., Ruiz-Angulo, A., Sosa-Gutiérrez, R., & Cusí, S. (2018). Hydrography of the Central and Western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(8), 5134–5149. <https://doi.org/10.1029/2018JC013813>.
- Rivas, D., Badan, A., Ochoa, J. 2005. The ventilation of the deep Gulf of Mexico. *Journal of physical oceanography*, 35: 1763--1781.
- Robinson, C., Steinberg, D. K., Anderson, T. R., Arístegui, J., Carlson, C. A., Frost, J. R., ... Zhang, J. (2010). Mesopelagic zone ecology and biogeochemistry - A synthesis. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 57(16), 1504–1518. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.02.018>.
- Roussenov, V., R. G. Williams, C. Mahaffey, and G. A. Wolff (2006), Does the transport of dissolved organic nutrients affect export production in the Atlantic Ocean? *Global. Biogeochemical. Cy.*, 20(3), doi:10.1029/2005GB002510.
- Sakamoto, T., & Bryant, D. A. (2001). Requirement of Nickel as an Essential Micronutrient for the Utilization of Urea in the Marine Cyanobacterium *Synechococcus* sp. PCC 7002. *Microbes and Environments*, 16(3), 177–184. <https://doi.org/10.1264/jsme2.2001.177>.
- Salmerón-García, O., Zavala-Hidalgo, J., Mateos-Jasso, A. and Romero-Centeno, R., 2010. Regionalization of the Gulf of Mexico from space-time chlorophyll-a concentration variability. *Ocean Dynamics*, 61(4), pp.439-448.
- Sameoto, D.D., 1986. Influence of the biological and physical environment on the vertical distribution of mesozooplankton and micronekton in the eastern tropical Pacific. *Marine Biology* 93, 263–269.
- Sanchez, L. 1992. Primary productivity of the northwest Gulf of Mexico: shipboard measurement in July 1990, October 1990, and March 1991. M.S. thesis, Texas A&M University, College Station, TX, 120 p.
- Schlitzer, R., 2019. Ocean Data View.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W., Styles, R., 2002. Bioavailability of DON from natural and anthropogenic sources to estuarine plankton. *Limnology and Oceanography* 47, 353–366.

- Seitzinger, S.P., Harrison, J.A., 2008. Land-based nitrogen sources and their delivery to coastal systems. In: Nitrogen in the Marine Environment, second ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 469–510.
- Shen, Y., Fichot, C., Liang, S. and Benner, R., 2016. Biological hot spots and the accumulation of marine dissolved organic matter in a highly productive ocean margin. *Limnology and Oceanography*, 61(4), pp.1287-1300.
- Sipler, R. E., & Bronk, D. A. (2014). Dynamics of Dissolved Organic Nitrogen. In *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter: Second Edition (Second Edi)*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405940-5.00004-2>
- Steinberg, D. K. (1995). Diet of Copepods (*Scopalatum vorax*) associated with mesopelagic detritus in Monterey Bay, CA. *Mar. Biol.* 122(4), 571–585.
- Steinberg, D.K., Carlson, C.A., Bates, N.R., Goldthwait, S.A., Madin, L.P., Michaels, A.F., 2000. Zooplankton vertical migration and the active transport of dissolved organic and inorganic carbon in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research I* 47, 137–158.
- Steinberg, D. K., Goldthwait, S. A., and Hansell, D. A. (2002). Zooplankton vertical migration and the active transport of dissolved organic and inorganic nitrogen in the Sargasso Sea. *Deep Sea Res. I.* 49, 1445–1461.
- Steinberg DK, Saba GK (2008) Nitrogen consumption and metabolism in marine zooplankton. In: Capone D, Bronk D,c Mulholland M, Carpena E (eds), Nitrogen in the Marine Environment, pp. 1135–1196. Academic Press, San Diego, CA.
- Steinberg, D.K., Cope, J.S., Wilson, S.E., Kobari, T., 2008b. A comparison of mesopelagic mesozooplankton community structure in the subtropical and subarctic North Pacific Ocean. *Deep-Sea Research II* 55(14–15), 1615–1635.
- Strom, S. L. (2000). Bacterivory: Interactions between bacteria and their grazers. In “Microbial Ecology of the Oceans” (Kirchman, D. L., ed.). Wiley-Liss, New York, NY, pp. 351–386.
- Sutherland, K., Madin, L. and Stocker, R., 2010. Filtration of submicrometer particles by pelagic tunicates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(34), pp.15129-15134.
- Talley, L. D. (1996). Antarctic Intermediate Water in the South Atlantic. In the South Atlantic (pp. 219–238). Berlin, New York: Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-80353-6\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-642-80353-6_11).
- Tirendi, F., McGlathery, K. J., Raimbault, P., Kattner, G., Burdige, D. J., Yves Benaim, J., ... Sharp, J. H. (2002). A preliminary methods comparison for measurement of dissolved organic nitrogen in seawater. *Marine Chemistry*, 78(4), 171–184. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00020-8).
- Torres-Valdés, S., Roussenov, V. M., Sanders, R., Reynolds, S., Pan, X., Mather, R., ... Williams, R. G. (2009). Distribution of dissolved organic nutrients and their effect on export production over the Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(4). <https://doi.org/10.1029/2008GB003389>.
- Turley, C.M., Stütt, E.D., 2000. Depth-related cell-specific bacterial leucine incorporation rates on particles and its biogeochemical significance in the Northwest Mediterranean. *Limnology and Oceanography* 45, 419–425.
- Van Engeland, T., Soetaert, K., Knuijt, A., Laane, R. and Middelburg, J., 2010. Dissolved organic nitrogen dynamics in the North Sea: A time series analysis (1995–2005). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 89(1), pp.31-42.

Varela M M, Bode A, Fernandez E, Gonzalez N, Kitidis V, Varela M, Woodward EMS (2005) Nitrogen uptake and dissolved organic nitrogen release in planktonic communities characterized by phytoplankton size-structure in the Central Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res I* 52:1637–1661.

Vazquez de la Cerda, A. M., Reid, R. O., F Dimarco, S., & Jochens, A. E. (2005). Bay of Campeche circulation: An update. *Geophysical Monograph Series*, 161, 279–293. <https://doi.org/10.1029/161GM20>.

Veuger, B., Middelburg, J. J., Boschker, H. T. S., Nieuwenhuize, J., van Rijswijk, P., Rocchelle-Newall, E. J., and Navarro, N.: Microbial uptake of dissolved organic and inorganic nitrogen in Randers Fjord, Est. Coast. Shelf Sci., 61, 507–515, 2004.

Voss, M. and Hietanen, S., 2013. The depths of nitrogen cycling. *Nature*, 493(7434), pp.616-618.

Vukovich, F. M. (2007). Climatology of Ocean Features in the Gulf of Mexico Using Satellite RemoteSensing Data. *Journal of Physical Oceanography*, 37: 689.

Walsh, T.W., 1989. Total dissolved nitrogen in seawater: a new high temperature combustion method and a comparison with photo-oxidation. *Mar. Chem.* 29, 295–311.

J. J., and K. A. Steidinger, Saharan dust and Florida red tides: The cyanophyte connection, *J. Geophys. Res.*, 106, 11,597– 11,612, 2001.

Wawrik, B., Callaghan, A. V., & Bronk, D. A. (2009). Use of inorganic and organic nitrogen by *Synechococcus* spp. and diatoms on the west Florida shelf as measured using stable isotope probing. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(21), 6662–6670. <https://doi.org/10.1128/AEM.01002-09>.

Wiegner, T.N., S.P. Seitzinger, P.M. Glibert, and D.A. Bronk. 2006. Bioavailability of dissolved organic nitrogen and carbon from nine rivers in the eastern United States. *Aquatic Microbial Ecology* 43(3): 277–287.

Widner, B., Mulholland, M. and Mopper, K., 2016. Distribution, Sources, and Sinks of Cyanate in the Coastal North Atlantic Ocean. *Environmental Science & Technology Letters*, 3(8), pp.297-302.

Widner, B. and Mulholland, M., 2017. Cyanate distribution and uptake in North Atlantic coastal waters. *Limnology and Oceanography*, 62(6), pp.2538-2549.

Williams, R. G., & Follows, M. J. (2003). Chapter 2 and the Maintenance of Biological Production. *Oceans*.

Wishner, K.F., Gelfman, C., Gowing, M.M., Outram, D.M., Rapien, M., Williams, R.L., 2008. Vertical zonation and distributions of calanoid copepods through the lower oxycline of the Arabian Sea oxygen minimum zone. *Progress in Oceanography* 78, 163–191, doi:10.1016/j.poccean.2008.03.001.

Zaldívar-Jiménez, A., Ladrón-de-Guevara-Porras, P., Pérez-Ceballos, R., Díaz-Mondragón, S. and Rosado-Solórzano, R., 2020. US-Mexico Joint Gulf of Mexico Large Marine Ecosystem Based Assessment and Management: Experience in community involvement and Mangrove wetland restoration In Términos Lagoon, Mexico.

Zavala-Hidalgo, J., Romero-Centeno, R., Mateos-Jasso, A., Morey, S. and Martínez-López, B., 2014. The response of the Gulf of Mexico to wind and heat flux forcing: What has been learned in recent years? *Atmosphere*, 27(3), pp.317-334.

Zhang,X.,Dam,H.G.,1997.Downward export of carbon by diel migrant mesozooplankton in the central equatorial Pacific. *Deep-Sea Research II* 44,2191–2202.

Zhou, K, Dai, M, Kao, SJ, Wang, L, Xiu, P, et al. 2013. Apparent enhancement of <sup>234</sup>Th-based particle export associated with anticyclonic eddies. *Earth Planet Sci Lett* 381: 198–209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.07.039>.