

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



**MATERIAL INORGÁNICO PARTICULADO EN LA ZONA DEL
MÍNIMO DE OXÍGENO EN EL PACÍFICO MEXICANO
EN NOVIEMBRE DEL 2009.**

T E S I S

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA

PRESENTA

CESAR OCTAVIO ALMEDA JAUREGUI.

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. JULIO DEL 2012

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

MATERIAL INORGÁNICO PARTICULADO EN LA ZONA
DEL MÍNIMO DE OXÍGENO EN EL PACÍFICO MEXICANO
EN NOVIEMBRE DEL 2009.

T E S I S

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

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

CESAR OCTAVIO ALMEDA JAUREGUI

Aprobada por:



Dr. Ramón Cajal Medrano
Director de tesis

Dr. Helmut Maske Rubach
Sinodal



Dr. José Martín Hernández Ayón
Sinodal

*Para Rosalva, quién siempre está a mi lado apoyándome para
seguir adelante con todas mis metas.*

*A mis hijos, Cesar Alejandro y Sara Gabriela, quienes son los
motores para alcanzar mi superación.*

*A mis padres, quienes siempre han estado a mi lado y me han
demostrado toda su confianza.*

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente a los miembros del comité de tesis por tener la paciencia para poder ayudarme e instruirme en la obtención del grado académico para poder crecer profesional y académicamente. Mis más sinceros agradecimientos a mi director de Tesis Dr. Ramón Cajal Medrano por estar siempre disponible para ayudarme con los avances de la tesis, a mis sinodales Dr. Helmut Maske R. con quien tengo el privilegio de trabajar y siempre me ha estimulado a seguir superándome y al Dr. José Martín Hernández Ayón, por su apoyo incondicional en la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

Al Posgrado en Oceanografía Costera coordinado por la Facultad de Ciencias Marinas y el Instituto de Investigaciones Oceanológicas, por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

A los miembros del Laboratorio de Ecología de Microbios Marinos (MICMAR) de CICESE, Mary Carmen Ruiz de la Torre, Ricardo Cruz López, Catalina Gutiérrez Rosas Paz y a Josué Villegas por su gran amistad y la siempre disponibilidad para proporcionarme ayuda en el trabajo de laboratorio y sobre todo porque somos un gran equipo de trabajo.

Al Dr. Jaime Färber Lorda por habernos invitado a participar en la campaña oceanográfica *Procomex XI* como parte del proyecto *“Presupuesto de carbono, distribución y adaptaciones fisiológicas del zooplancton en la zona del mínimo de oxígeno del Pacífico Tropical Mexicano”* de la cual se generó esta tesis.

Al Dr. Thomas Kretzchmar del departamento de Geología de Ciencias de la Tierra de CICESE por habernos permitido utilizar el Espectrómetro de Emisión Atómica (ICP-AES) para las mediciones de carbonato de calcio.

Al MC Mario Esteban Vega Aguilar del laboratorio de hidrogeoquímica de Ciencias de la Tierra de CICESE por su desinteresada ayuda para realizar las mediciones de carbonato calcio.

Al Dr. Oscar Efraín González Yajimovich del departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Marinas de la UABC por habernos facilitado el uso del Coulómetro bajo su responsabilidad para llevar a cabo las mediciones de POC.

Al Oceanólogo Alejandro Aldama Cervantes por estar siempre disponible en la ayuda desinteresada del análisis de las muestras de carbono orgánico particulado

A mis compañeros de clase con los que siempre tuve comentarios acertados para poder enriquecer los conocimientos obtenidos a lo largo de los cursos del posgrado.

A Angélica Arce Bastidas por todo el apoyo administrativo brindado de manera muy amable y desinteresada durante mi estancia en el posgrado.

Resumen

En noviembre 18 al 30 del 2009 se realizó una campaña oceanográfica en la región del mínimo de oxígeno al sur de la boca del Golfo de California del Pacífico Tropical Mexicano entre los 17° y 22° de latitud Norte y 105° a 110° de longitud Oeste, realizando 25 estaciones para la determinación del material particulado en la columna de agua: Chl *a* medida por fluorescencia *in situ*, carbono inorgánico particulado (PIC), sílice biogénico (BSi) y carbono orgánico particulado (POC) así como las variables hidrológicas, con el propósito de caracterizar la distribución vertical y regional del material inorgánico particulado que actúa como lastre de materia orgánica particulada. La picnoclina estuvo definida por la franja de σ_t de 24 a una profundidad entre los 60-75 m, coincidiendo la termoclina y la oxiclina para toda la región de estudio. La capa del mínimo de oxígeno, delimitado por la isolínea de oxígeno disuelto de 5 $\mu\text{moles O}_2/\text{kg}$ se encontró entre las profundidades de 80 m hasta los 800 m. El intervalo de concentración del material inorgánico particulado (PIC, BSi) y el carbono orgánico particulado concuerda con lo reportado por la literatura para regiones oligotróficas y eutróficas de los océanos. En general, se observa que existe una mayor concentración del material particulado por encima de la picnoclina, donde ocurre la mayor producción de biomasa por los productores primarios, disminuyendo claramente por debajo de la profundidad de la misma. El PIC presentó una mayor variabilidad con respecto a la profundidad, distribuyéndose en parches, pudiéndose ver afectado por el levantamiento de la lisoclina hasta los 100 m de profundidad. El sílice biogénico presentó mucha variabilidad con respecto a la profundidad, en parte debido a problemas metodológicos, pero se observan las mayores concentraciones por encima de la picnoclina y disminuye ligeramente en la zona del mínimo de oxígeno lo que indica que en esta zona, una porción significativa de BSi no está siendo remineralizada. El carbono orgánico particulado presenta una relación muy marcada con la Chl *a* cerca de la superficie, sin embargo, una porción significativa del POC alcanza los 1000 m de profundidad. El cambio pequeño de la concentración de POC en la columna de agua permite diferentes interpretaciones: 1) suponiendo que el flujo de partículas se comporta de acuerdo a la curva de Martin (1987), este cambio mínimo implica que la tasa de hundimiento es dos órdenes de magnitud menor con respecto a la profundidad, y 2) en caso de una tasa de hundimiento constante en esta región, el flujo de partículas no se comporta acorde a la curva de Martin (1987) y la remineralización de la materia orgánica se encuentra reducida en esta zona del mínimo de oxígeno. En el último caso, 3) el material de lastre, que determina en gran parte la tasa de hundimiento ayuda a minimizar la remineralización sustancial de POC.

Palabras clave: *carbono inorgánico particulado, sílice biogénico, carbono orgánico particulado, mínimo de oxígeno, material inorgánico particulado.*

Índice

1.	Introducción	1
1.1	Zona de estudio	8
1.2	Hipótesis	11
1.3	Objetivos.....	12
2.	Materiales y métodos.....	13
2.1	Clorofila a.....	14
2.2	Carbono orgánico particulado	14
2.2.1	Descripción de la operación del Coulómetro para CO ₂	15
2.2.2	Operación del horno de combustión.	17
2.3	Carbono inorgánico particulado (CaCO ₃).....	18
2.3.1	Descripción del método.....	18
2.3.2	Trabajo de campo y de laboratorio.....	19
2.4	Sílice biogénico (BSi).....	20
2.4.1	Descripción del método.....	20
2.4.2	Trabajo de campo y de laboratorio.....	22
2.4.3	Digestión.	22
2.4.4	Medición colorimétrica (medición de sílice disuelto)	23
3.	Resultados.....	25
3.1	Variables hidrológicas.....	25
3.2	Material particulado.....	31
3.2.1	Clorofila a medida por Fluorescencia <i>in situ</i>	31
3.2.2	Carbono inorgánico particulado (PIC)	32
3.2.3	Sílice biogénico (BSi)	35
3.2.4	Carbono orgánico particulado (POC).....	39
4.	Discusión.....	43
4.1	Hidrología.....	43
4.2	Material particulado (carbono inorgánico particulado, sílice biogénico y carbono orgánico particulado).	46
4.3	Discusión de dificultades metodológicas para BSi.....	63
5.	Conclusiones	66
5.1	Recomendaciones (metodológicas).....	67

6. Literatura citada	69
Apéndice 1. Protocolo para medición de sílice biogénico particulado concentrado en muestras de agua de mar.	80

Lista de figuras.

- Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del material biogénico particulado. A. Diatomeas y B. cocolitofóridos. Las barras blancas representan la escala de 2 μm . Tomado de Holligan *et al.*, 2010.4
- Figura 2. Figura esquemática del flujo de material particulado en el océano, y mediciones mediante trampas de sedimentación y concentración de partículas en volumen filtrado.8
- Figura 3. Localización del área de estudio y las estaciones de muestreo al sur de la entrada al Golfo de California del Pacífico Tropical Mexicano. Los círculos negros muestran las estaciones hidrológicas, los rombos muestran además de muestreos hidrológicos, muestreos biológicos.9
- Figura 4. Sección de cero a 160 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para σ_t . a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.26
- Figura 5. Sección de cero a 160 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para Temperatura (color, $^{\circ}\text{C}$) y σ_t (líneas de contorno). a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.27
- Figura 6. Sección de cero a 1050 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para oxígeno disuelto (color, $\mu\text{mol/kg}$) y σ_t (líneas de contorno). a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.29
- Figura 7. Sección de cero a 160 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para oxígeno disuelto (color, $\mu\text{mol/kg}$) y σ_t (líneas de contorno). a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.30
- Figura 8. Sección de cero a 160 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para clorofila *a* medida por fluorescencia *in situ* (color, $\mu\text{g/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.32
- Figura 9. Secciones de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para carbono inorgánico particulado (color, $\mu\text{g/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de

contorno). a) Transecto B, 1050 m; b) Transecto B, 160 m; c) transecto D, 1050 m y d) transecto D, 160 m.	34
Figura 10. Secciones de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para sílice biogénico 15 mins de digestión (color, $\mu\text{mol/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B, 1050 m; b) Transecto B, 160 m; c) transecto D, 1050 m y d) transecto D, 160 m.....	37
Figura 11. Secciones de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para sílice biogénico 75 mins de digestión (color, $\mu\text{mol/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B, 1050 m; b) Transecto B, 160 m; c) transecto D, 1050 m y d) transecto D, 160 m.....	38
Figura 12. Secciones de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para carbono orgánico particulado (color, $\mu\text{mol/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B, 1050 m; b) Transecto B, 160 m; c) transecto D, 1050 m y d) transecto D, 160 m.	41
Figura 13. Perfiles subida y bajada de la concentración de oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ para las estaciones B04 (líneas en negro) y B06 (líneas en gris) del área de estudio.....	45
Figura 14. Perfil de carbono inorgánico particulado (μM) y clorofila <i>a</i> ($\mu\text{g/l}$) para la zona de estudio. Círculo representa la mediana y las barras de error representan los los percentiles de 25 y 75.	49
Figura 15. Perfiles de sílice biogénico tiempo de digestión de: a) 15 mins (μM) y b) 75 mins (μM) y clorofila <i>a</i> ($\mu\text{g/l}$) para la zona de estudio. Círculo representa la mediana y las barras de error representan los percentiles de 25 y 75.	51
Figura 16. Perfil carbono orgánico particulado ($\mu\text{mol/l}$) y clorofila <i>a</i> ($\mu\text{g/l}$) para la zona de estudio. Círculo representa la mediana y las barras de error representan los percentiles de 25 y 75.....	53
Figura 17. Flujo normalizado de POC relativo a 150 m de profundidad para: a) relación de curva de Martin (1987) para una zona oligotrófica (est. Aloha) y zona eutrófica (est. K2) (tomado de Buesseler <i>et al.</i> , 2011) y b) datos de este trabajo; en escala logarítmica, las barras representan los percentiles de 25 y 75. Para comparación se incluye la curva de Martin (1987), línea punteada.	60

Lista de Tablas

Tabla I. Metodologías utilizadas para la determinación de sílice biogénico (BSi) en muestras de agua de mar filtradas.....	21
Tabla II. Coeficiente de correlación no paramétrico de Spearman de la zona de estudio, para clorofila medida por fluorescencia <i>in situ</i> (FChl) en µg/l, Chl a (µg/l), carbono inorgánico particulado (PIC) en µM, carbono orgánico particulado (POC) en µM, sílice biogénico 15 mins (BSi 15 m) en µM, sílice biogénico 45 mins (BSi 45 min) en µM y sílice biogénico 75 mins (BSi 75 min) en µM. Nivel de significancia 0.05, valores significativos en itálica y negrita.....	35
Tabla III. Estudios realizados en diferentes regiones oceánicas sobre el material pariculado (PIC, BSi y POC)	47

1. Introducción

El hundimiento del material orgánico particulado (POM por sus siglas en inglés) es el principal medio de exportación de carbono de la superficie del mar hacia el océano profundo (Tamburini *et al.*, 2009). La cuantificación de los flujos de la materia orgánica, así como el entendimiento de los mecanismos de transporte son necesarios para predecir con mayor certeza el rol del océano en el secuestro del CO₂ atmosférico (Engel *et al.*, 2009 (a)). Se sabe que en la era industrial el océano ha absorbido alrededor de un cuarto de las emisiones de carbono antropogénico, esta absorción ha beneficiado significativamente a la humanidad acortando el crecimiento de los niveles de CO₂ en la atmósfera, ayudando a reducir el calentamiento global (Feely *et al.*, 2009).

Existen tres mecanismos principales del secuestro de carbono en el océano; la bomba biológica, la bomba de solubilidad y la bomba microbiana. La bomba biológica es la suma de todos los procesos biológicos que transportan el carbono de la superficie hacia la profundidad del océano por el hundimiento del material particulado, como organismos muertos y heces fecales, entre otros. Este carbono particulado puede ser orgánico o inorgánico particulado, el carbono inorgánico particulado se encuentra principalmente en la forma de carbonato de calcio (CaCO₃). La bomba de solubilidad de CO₂ es un proceso físico-químico que transporta carbono en forma de carbono inorgánico disuelto desde la superficie del océano hacia las profundidades por transporte vertical.

Este proceso se lleva a cabo por dos vías que actúan juntas; una de ellas es mediante la solubilidad del CO₂ atmosférico que ha aumentado en las últimas décadas y también por la circulación termohalina que es ocasionada por la formación de aguas profundas a altas latitudes donde el agua es usualmente más fría y densa (Raven y Falkowski, 1999). La bomba microbiana, conceptualizada recientemente, es el secuestro de carbono que se encuentra en forma de materia orgánica disuelta lábil (L-DOM) y que es convertida a materia orgánica disuelta recalcitrante (R-DOM) por los microorganismos heterotróficos. Este carbono orgánico disuelto recalcitrante que no está disponible para la utilización microbiana, puede permanecer en la columna de agua por miles de años (Jiao *et al.*, 2010)

La bomba biológica (BB) probablemente es la vía de transporte más importante en el secuestro de carbono y su eficiencia depende en que tanto carbono orgánico particulado (POC por sus siglas en inglés) que se hunde está siendo remineralizado y consumido por la biota local y el papel potencial de los minerales de lastre (partículas mas densas que el agua de mar y favorecen el hundimiento de la materia orgánica) asociados al POC remineralizante (Wong y Crawford, 2002; Buessler *et al.*, 2011; Lam *et al.*, 2011). La tasa de hundimiento de POC controla en gran parte la eficiencia del transporte del carbono orgánico formado en la superficie hacia el fondo del mar. Esta tasa de hundimiento está controlada en gran parte por la adsorción y disolución de partículas minerales biogénicas, la formación/desintegración de agregados, la remineralización de la

matriz orgánica y la disolución de la matriz mineral (Hedges *et al.*, 2001). Las partículas biogénicas, son estructuras duras formadas por el fitoplancton siendo los dos grupos principales asociados a la producción de estos minerales biogénicos (Poulton *et al.*, 2006), los cocolitofóridos los cuales forman cocolitos calcáreos (carbono inorgánico particulado, PIC) y las diatomeas que forman frústulas de sílice (sílice biogénico, BSi) (Fig. 1). El sílice biogénico (BSi) y el carbonato de calcio (CaCO_3) son los principales componentes minerales en el plancton marino y promueven el hundimiento de la materia orgánica, la cual tiene una menor densidad específica. Los minerales también pueden proteger la degradación de la materia orgánica (Hedges *et al.*, 2001), o proveen de una matriz que mantiene a las partículas unidas formando grandes agregados (Lee, 2004), lo que aumenta la tasa de hundimiento hidrodinámicamente. La degradación y disolución del material inorgánico particulado puede ser mediada por actividades microbianas, por ejemplo, Milliman *et al.*, (1999), propusieron que la disolución de carbonato de calcio puede llevarse a cabo biológicamente, mientras que otros estudios han demostrado que las bacterias aceleran la disolución del ópalo biogénico por medio de la colonización y degradación enzimática de la matriz orgánica de las frústulas de diatomeas (Bidle y Azam, 1999; 2001).

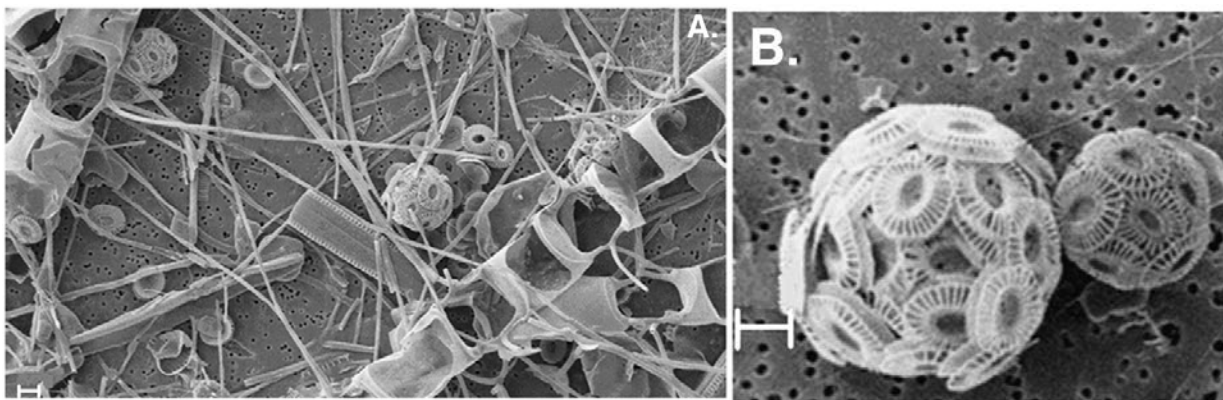


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del material biogénico particulado. A. Diatomeas y B. cocolitofóridos. Las barras blancas representan la escala de 2 μm . Tomado de Holligan *et al.*, 2010.

Se ha sabido por mucho tiempo que los minerales biogénicos (ópalo, calcita y aragonita) y los litogénicos (polvo, aporte de ríos), pueden incrementar la densidad de las partículas que se hunden, lo cual conlleva al incremento de la velocidad de hundimiento del carbono orgánico particulado (Armstrong *et al.*, 2009) sin embargo, recientemente Armstrong *et al.* (2002), propusieron que existe una fuerte relación cuantitativa entre los flujos de POC y los flujos de estos minerales que actúan como “lastres” y que esta relación puede llevar a predicciones más certeras de los flujos de POC en modelos oceánicos de carbono. Esto se basa en datos de campo donde se muestra que la razón minerales:carbono orgánico en material particulado es generalmente constante a profundidades mayores de 1800 m. (Engel *et al.*, 2009 (b)).

Existen varios mecanismos que pueden ocasionar que la relación POC:lastre sea constante (Armstrong *et al.*, 2002); uno es que los compuestos orgánicos pueden estar protegidos físicamente contra la degradación microbiana

por su asociación con los minerales, otro, es que la materia orgánica puede aglutinar partículas, formando agregados. Si el contenido de carbono orgánico particulado es muy bajo, las partículas se pueden desintegrar, removiendo ya sea el POC y los minerales de los flujos de carbono hacia el océano profundo. O bien, la velocidad de asentamiento de las partículas se puede incrementar cuando están asociadas a minerales más densos, ocasionando una exportación más rápida de la materia orgánica que es transportada por el lastre de minerales (McCave, 1975). El último proceso puede influenciar la razón mineral/POC por remoción selectiva de la columna de agua de las partículas más pesadas.

El sílice biogénico (BSi) también conocido como ópalo biogénico o simplemente ópalo es producido en las aguas superficiales de los océanos del mundo principalmente por las diatomeas, y también por los radiolarios y silicoflagelados (Conley, 1998; Ragueneau *et al.*, 2005). Debido al papel que juegan las diatomeas en la exportación de carbono, ya sea a otros niveles tróficos o al mar profundo, se ha incrementado el número de estudios referente al ciclo del sílice (Ragueneau *et al.*, 2000 citado en Ragueneau *et al.*, 2005).

La medición de los flujos de producción y disolución de sílice ha tenido un progreso significativo sin embargo, la medición de ópalo biogénico ha sido muy difícil en los sedimentos y en la materia suspendida de las aguas superficiales, especialmente aquellas que están enriquecidas con minerales de silicatos terrígenos, ejem., aguas estuarinas y costeras.

El carbono inorgánico particulado (PIC por sus siglas en inglés) es otro de los minerales que puede actuar como lastre para partículas en hundimiento, y el grupo fitoplanctónico asociado son los cocolitofóridos los cuales forman cocolitos calcáreos a través de la calcificación (Poulton *et al.*, 2006).

La calcita es considerada el material de lastre más efectivo, debido a que es más abundante y de mayor densidad que el ópalo o partículas de limos (KlasyArcher, 2002) y su menor susceptibilidad a la disolución comparada al ópalo biogénico en la superficie del mar.

El efecto de lastre puede ser un resultado de la transferencia directa de una proporción del POC asociado con los minerales y del reempaquetamiento del POC, el cual puede o no estar asociado directamente con material mineral (ejem., heces fecales o nieve marina) durante la exportación (Armstrong *et al.*, 2002). El impacto de estos procesos en la exportación del carbono orgánico es posible que varíe regionalmente debido a las propiedades de los ecosistemas y al tipo de material disponible como lastre (Poulton *et al.*, 2006; Boyd y Trull, 2007).

El modelo propuesto por Armstrong *et al.*, 2002 en el cual la razón POC:lastre en la superficie del océano está en exceso de una relación asintótica entre 0 y 1000 m de profundidad, y que este exceso de POC es remineralizado durante su descenso hacia zonas profundas. Los mecanismos propuestos suponen que los reservorios de POC consisten de dos fracciones: una fracción “asociada cuantitativamente al lastre” que es directamente proporcional a la

masa del lastre, y una fracción “en exceso” que es remineralizada durante su tránsito hacia el fondo marino lo que está relacionado a la escala de la profundidad.

Existen muchos estudios sobre estos minerales biogénicos asociados a carbono orgánico particulado, principalmente en sedimentos o utilizando trampas de sedimentación, sin embargo son pocos los trabajos que se han realizado en la columna de agua (Boyd y Trull, 2007). Las trampas de sedimentación solo nos dan información sobre el flujo del material particulado en cierto tiempo transcurrido y no se guarda el estado original de estos materiales (Fig. 2) mientras que la concentración del material particulado de la columna de agua, nos puede indicar los mecanismos de los flujos, las propiedades de las partículas y aunado con la composición del material particulado, nos puede dar una idea de los cambios relativos de la velocidad de hundimiento, y con ello, nos ayuda a tener un mejor panorama de los procesos que afectan a la exportación de estos materiales (Fig. 2).

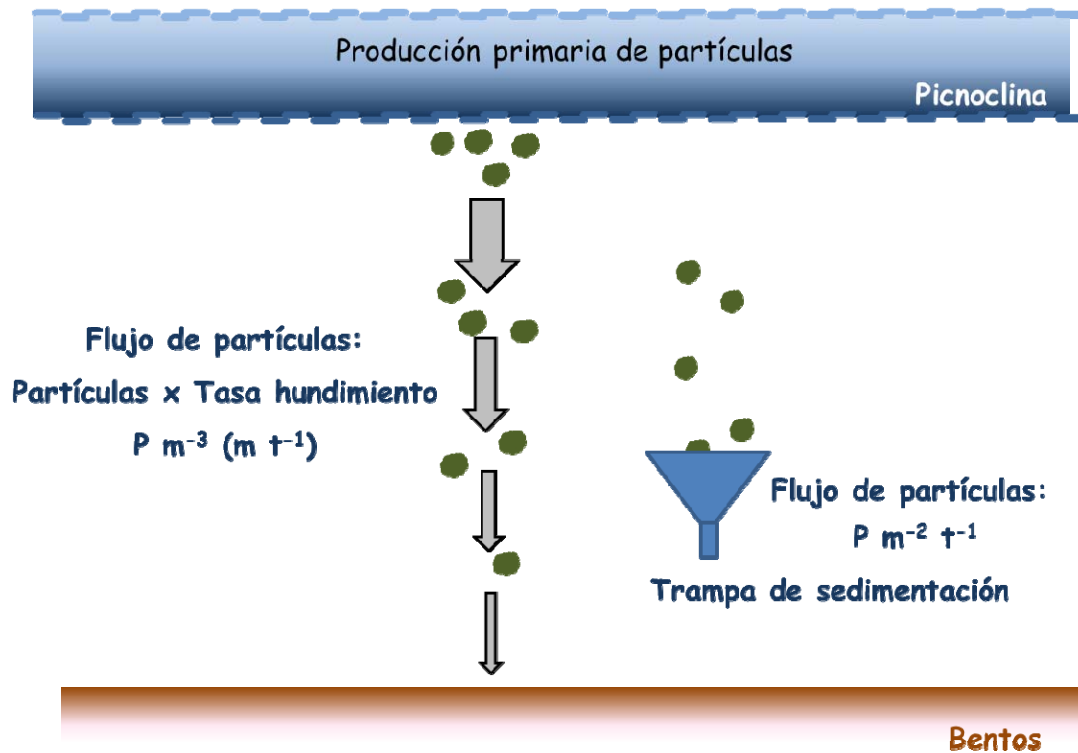


Figura 2. Figura esquemática del flujo de material particulado en el océano, y mediciones mediante trampas de sedimentación y concentración de partículas en volumen filtrado.

1.1 Zona de estudio

La entrada al Golfo de California (GC) se encuentra ubicada en el límite norte del Pacífico Oriental Tropical Mexicano (POTM) en las inmediaciones de Cabo Corrientes, abarca aproximadamente de $\sim 16^{\circ}\text{N}$ a $\sim 23^{\circ}\text{N}$ (Fig. 3).

En esta región, la circulación superficial muestra un brazo de la corriente de California curvándose hacia la entrada del Golfo de California en donde se divide en dos sub-ramas; las cuales están separadas por una circulación

ciclónica hacia la costa al sur de Cabo Corrientes (Godínez-Sandoval, 2010), cuenta con una profundidad promedio de 2,500 m alcanzando hasta los 4,000 m.

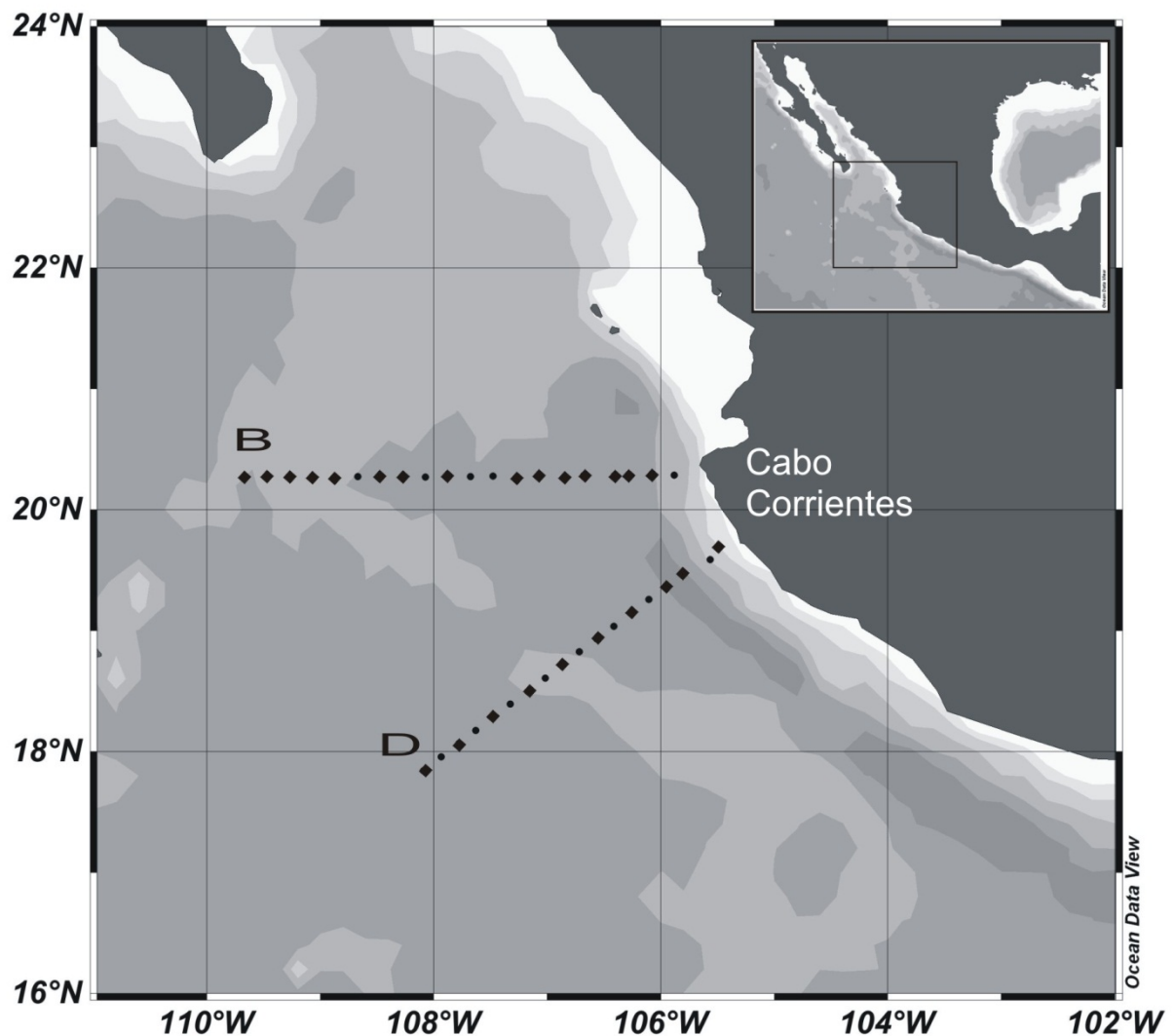


Figura 3. Localización del área de estudio y las estaciones de muestreo al sur de la entrada al Golfo de California del Pacífico Tropical Mexicano. Los círculos negros muestran las estaciones hidrológicas, los rombos muestran además de muestreos hidrológicos, muestreos biológicos.

Debido a esto, las masas de agua pueden intercambiarse libremente entre el Golfo de California y el Océano Pacífico conducidos localmente por el rotacional

del esfuerzo del viento. Esta es una región de transición donde la hidrografía está influenciada por diferentes masas de agua como son la Corriente de California (CC), aguas del Golfo de California (GC), y aguas que fluyen hacia el polo de la Corriente Costera Mexicana (CCM) (Jaimes-Hernández, 2006; Maske *et al.*, 2010).

En la región tropical y subtropical del Pacífico oriental se presentan la zonas del mínimo de oxígeno en la columna de agua, estas regiones y las zonas muertas cercanas a los sedimentos han aumentado el interés por estudiarlas debido en parte por la tendencia a incrementarse en frecuencia o en extensión geográfica posiblemente forzadas por factores antropógenicos y en parte por su influencia en la biología. La zona del mínimo del oxígeno en el Pacífico mexicano subtropical es la mas grande del mundo con grosor de capa desoxigenada de alrededor de 600m y extensión de Chile hasta México. Fiedler y Talley (2006) mostraron que la zona del mínimo de oxígeno más somera, con las concentraciones más bajas y con el mayor grosor, se pueden encontrar en la región cubierta por este crucero al sur del Golfo de California. Esta zona del mínimo de oxígeno es considerada como una de las más intensas de los océanos del mundo (Karstensen *et al.*, 2008) y cuyo límite superior puede ser tan somero como 40 m de profundidad.

En general, las zonas del mínimo de oxígeno se supone que se forman por la combinación de una pobre ventilación de aguas profundas, y una importación de aguas por transporte horizontal y por la oxidación local del

material orgánico particulado que se hunde proveniente de la capa superficial productiva (Maske *et al.*, 2010; Paulmier y Ruiz-Pino, 2008).

Paulmier *et al.* (2006) estudiaron los procesos que regulan la persistencia de la zona del mínimo de oxígeno fuera de las costas de Chile y determinaron que existen dos fases intermitentes con respecto al consumo biogeoquímico de oxígeno, donde el consumo más alto de oxígeno es paradójicamente favorecidos en la oxiclina cuando la zona del mínimo de oxígeno es menos intensa, sugiriendo que el control de la remineralización de la materia orgánica es la disponibilidad de oxígeno en esa zona.

Maske *et al.*, (2010) estudiaron la oceanografía biológica y la concentración del carbono inorgánico disuelto sobre la capa somera del mínimo de oxígeno, en la entrada al Golfo de California y sugieren que la capa somera del mínimo de oxígeno soporta un incremento en la producción primaria y secundaria por el aumento en el transporte de los nutrientes inorgánicos hacia la zona eufótica. Este resultado en incremento de biomasa puede hundirse parcialmente hacia la capa del mínimo de oxígeno donde puede ser parcialmente remineralizada y ayudar a mantener la presencia del mínimo de oxígeno.

1.2 Hipótesis

En base en lo anterior, este trabajo plantea la hipótesis de que en la zona de estudio, el material de lastre: carbono inorgánico particulado (PIC, CaCO_3) y

sílice biogénico (BSi), promueven el hundimiento de la materia orgánica hacia zonas profundas de los océanos. En esta región, el PIC presenta una menor capacidad de lastre de la materia orgánica particulada, ya que se disuelve rápidamente por debajo del límite superior de la capa del mínimo de oxígeno, mientras que siendo el sílice biogénico (BSi) mas refractario, se esperaría una mayor concentración de BSi por debajo del límite superior de la capa de mínimo de oxígeno.

1.3 Objetivos.

Determinar la distribución vertical y regional del material inorgánico particulado (CaCO_3 y BSi) en la zona del mínimo de oxígeno en el Pacífico Tropical Mexicano al sur de la boca del Golfo de California entre los 17° y 22° de latitud Norte y 105° a 110° de longitud Oeste.

Comparación de la distribución del material inorgánico particulado con las características del agua.

Interpretación de la relación del material inorgánico particulado, y las características hidrológicas de la zona con respecto a la posible dinámica temporal (disolución, agregación, tasa de hundimiento) del material inorgánico particulado.

2. Materiales y métodos

En noviembre 18 al 30 del 2009 se realizó la campaña oceanográfica *Procomex XI*, a bordo del buque oceanográfico “*El Puma*” en la región al sur de la boca del Golfo de California del Pacífico Tropical Mexicano entre los 17° y 22° de latitud Norte y 105° a 110° de longitud Oeste (Fig. 3), como parte del proyecto “*Presupuesto de carbono, distribución y adaptaciones fisiológicas del zooplancton en la zona del mínimo de oxígeno del Pacífico Tropical Mexicano*”. En esta campaña se realizaron un total de 59 estaciones hidrográficas utilizando un perfilador de conductividad-temperatura-presión (CTD Seabird modelo *SBE-911*) y se tomaron datos de perfiles verticales de temperatura, salinidad, anomalía de densidad, oxígeno disuelto y fluorescencia. Los perfiles verticales de estas variables fueron graficados, utilizando los datos de subida de los lances debido a que existe una diferencia en la lectura de la profundidad de la oxiclina por el retardo en la lectura del sensor de oxígeno (ver detalles en discusión).

La calibración de los sensores se pueden consultar en Godínez *et al.*, 2010. A 25 estaciones, además de los perfiles hidrológicos, se tomaron muestras de agua de la superficie y a través de la capa del mínimo de oxígeno en las profundidades de 10, 30, 50, 150, 300, 600, 1000m) para determinar las siguientes variables (Fig. 3):

2.1 Clorofila a

La determinación de Clorofila *a in vitro* se obtuvo por filtración por presión de aproximadamente 1.8 litros de agua en filtros de fibra de vidrio (GFF, Whatman), extraído en acetona al 90% y la muestra se agitó con vortex, el tiempo de extracción fue de 24 horas almacenado a temperatura de -20°C. El fluorómetro Turner Design fue calibrado con los datos obtenidos de la medición de Clorofila *a*. Se asume que Chl *a* es la suma de monovinil y divinil clorofila *a*. La medición se realizó de acuerdo a Welschmeyer (1994).

2.2 Carbono orgánico particulado

La medición de carbono orgánico particulado se realizó a partir de muestras de agua filtradas por presión (~2.2 litros) en filtros de fibra de vidrio calcinados (GFF, Whatman) para evitar contaminación por carbono orgánico que pudieran contener los filtros. Hubo la necesidad de utilizar filtros de fibra de vidrio sin calcinar debido a que los filtros calcinados no fueron suficientes para llevar a cabo todas las filtraciones de las muestras.

Los filtros fueron almacenados en congelador a -40°C para su posterior análisis en laboratorio. Una vez en laboratorio los filtros fueron secados en un horno a 60°C por un periodo de 12 horas, se guardaron en un recipiente libre de humedad para ser analizados en el laboratorio de Geología de la facultad de Ciencias Marinas de la Universidad Autónoma de Baja California.

El análisis se hizo mediante la técnica de coulometría de CO_2 utilizando un coulómetro para CO_2 modelo CM 5015 acoplado con un horno de combustión modelo 5120, ambos de la compañía UIC, Inc. Debido a que este método no se ha utilizado comúnmente para muestras oceanográficas, a continuación se explica brevemente el principio de operación del coulómetro acoplado con el horno de combustión (tomado de Kirkes, 2011).

2.2.1 Descripción de la operación del Coulómetro para CO_2 .

El coulómetro CM5015 provee una determinación absoluta y altamente precisa de carbono en cualquier corriente gaseosa que contiene dióxido de carbono (CO_2). Cuando se encuentra acoplado al horno de combustión, este coulómetro puede detectar masas de carbono en un rango de 0.01 μg a 100 mg con una precisión de 0.1%. El horno de combustión aplica calor extremo (500°C – 1000°C) para convertir el carbono particulado (orgánico e inorgánico) en CO_2 , después este CO_2 es purgado hacia una celda en el coulómetro donde es medido cuantitativamente. El cuerpo de la celda del coulómetro se llena con una solución catódica de carbono que contiene un indicador colorimétrico de pH y monoetanolamina. El cuerpo de la celda soporta un electrodo de platino, un tubo para la entrada del gas y un tubo de salida del gas. El brazo más pequeño de la celda se llena con la solución anódica de carbono y aproximadamente 5 g de yoduro de potasio (KI) y requiere de un electrodo de plata. Un filtro de vidrio entre el cuerpo de la celda del cátodo y el brazo pequeño con el ánodo permite la comunicación entre ambos compartimientos y para la generación de una

corriente electroquímica dentro de la celda. El ensamble de la celda se encuentra en el compartimiento del coulómetro entre la fuente de luz y el fotodetector.

Durante el análisis de la muestra, el CO_2 es enviado del horno de combustión hacia el coulómetro utilizando ya sea una bomba interna de aire o una fuente de gas externa. Cuando el CO_2 se mueve hacia la celda, es absorbido por la solución catódica y reacciona con la monoetanolamina para formar un ácido que se puede titular. Este ácido reacciona con el indicador colorimétrico de pH, causando que la solución se aclare. Mientras más CO_2 entra a la celda, el sensor fotodetector monitorea el cambio de color de la solución catódica como un porcentaje de transmitancia (%T). A 100% T, la solución es clara; a 29.5% T, la solución es azul. Cuando el %T se incrementa, es un indicador del incremento en el flujo de CO_2 , se activa sistemáticamente una corriente de titulación para generar electroquímicamente una solución básica a una tasa proporcional al cambio en %T. Cuando el flujo de CO_2 se detiene, la solución catódica regresa a su color azul original (29.5 %T), y la corriente de la titulación se detiene. Debido a que la corriente es el titulante, no hay necesidad para el analista de calibrar el coulómetro. Durante el análisis de las muestras, el coulómetro mide continuamente e integra la corriente de titulación a las unidades seleccionadas por el operador (peso, volumen u otras unidades) y despliega la concentración de la muestra en la pantalla del instrumento. El operador tiene la

disponibilidad para analizar carbono total (C), dióxido de carbono (CO_2), carbonatos (CO_3) y carbono superficial.

2.2.2 Operación del horno de combustión.

Las muestras son quemadas con oxígeno para convertir las formas de carbono orgánico e inorgánico a dióxido de carbono (CO_2). La temperatura de combustión es seleccionada por el operador (hasta 1100°C , usualmente la temperatura de combustión del horno se fija entre 500 - 900°C) para oxidar completamente ya sea todas las formas de carbono o selectivamente oxidar carbono orgánico, en nuestro caso la temperatura se fijó en 650°C para oxidar solo la materia orgánica particulada retenida en el filtro. Las muestras (filtros) son introducidos al sistema en una navetilla de vidrio. Los gases que se generan por el calor intenso son transportados hacia un catalizador de combustión de cromato de bario y después hacia el tubo de combustión para asegurarse que exista una oxidación completa del carbono a CO_2 . Los productos de combustión que no provienen del carbono y que pueden interferir con la medición de CO_2 (ejem. SO_2 , SO_3 , HCl , HBr , HI , NO_x) son removidos del flujo del gas utilizando una serie de depuradores químicos. El CO_2 subsecuentemente entra a la celda del coulómetro y es medido cuantitativamente por el instrumento.

Aunque no es necesario utilizar un estándar para las mediciones, se corrió el estándar de acetanilide para CHN ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$; $\text{PM}=135.6$) que contiene 71.09% de C en peso, obteniéndose una regresión para el rango de peso de las

muestras de $y=0.7031x+1.7896$ con una $R^2=0.9996$, el fabricante del coulómetro establece una precisión de 0.3%.

La reproducibilidad del análisis se hizo utilizando la comparación de filtros partidos a la mitad y la variabilidad fue del 10.5%.

2.3 Carbono inorgánico particulado (CaCO_3).

La determinación de carbono inorgánico particulado se basa en la medición de Calcio asumiendo que todo el carbono inorgánico particulado se encuentra en la forma de CaCO_3 .

2.3.1 Descripción del método

Equipo: Espectrómetro de Emisión Atómica (ICP-AES) Liberty 110 Varian.

Mediante la espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado

fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

2.3.2 Trabajo de campo y de laboratorio

Filtración:

Se utilizó la filtración por presión por 20 minutos con filtros de polycarbonato de 25mm de diámetro y 0.45 μ m de tamaño de poro, filtrando típicamente más de un litro. Los filtros se enjuagaron con un buffer de borato (solución de tetraborato de potasio 0.02 mol, pH=8) para eliminar el calcio del agua de mar. El filtro se secó por 24 horas a 60°C y después se almacenó en congelador.

Extracción del calcio a partir del CaCO₃.

Se extrae el carbón inorgánico particulado en una solución de 2% de ácido nítrico por un periodo de 24 horas, utilizando viales de centelleo libres de metales traza (Batch *et al.*, 2000; Poulton *et al.*, 2006)

Medición

La determinación de la concentración de calcio se realizó siguiendo la metodología de Poulton *et al.* (2006) utilizando un Espectrómetro de Emisión Atómica (ICP-AES) modelo Liberty 110 Varian.

La determinación de la reproducibilidad del método se hizo mediante réplicas de la estación D03 a 30 m de profundidad obteniéndose un coeficiente de variabilidad del 15%.

2.4 Sílice biogénico (BSi).

En la actualidad, existen varios métodos para determinar la medición de la concentración de sílice biogénico enfocado principalmente en el material particulado en muestras de agua de mar filtradas, utilizando primordialmente métodos de digestión por oxidación química (Tabla I).

En este trabajo se sigue el método de Brzezinski y Nelson (1989) para la disolución del sílice biogénico y su posterior medición utilizando el método espectrofotométrico azul-molibdato descrito por Grasshoff *et al.*, (1999).

2.4.1 Descripción del método

La disolución del sílice biogénico es un proceso superficial que requiere la presencia de un catalizador. En el caso de una digestión alcalina, el catalizador es un ion hidroxilo que puede ser absorbido químicamente, por lo que incrementa el número de coordinación de un átomo de sílice en la superficie de sílice biogénico a más de cuatro y debilita los enlaces de oxígeno. A la adsorción de OH^- , el sílice es liberado en la solución como ion de silicato, $\text{Si}(\text{OH})_4$, el cual se hidroliza a sílice soluble una vez que el pH cae por debajo de 11. En el procedimiento de digestión alcalina, ya sea que se utilice Na_2CO_3 o

NaOH para proporcionar el ion hidroxilo que se requiere como catalizador (Koning *et al.*, 2002).

Tabla I. Metodologías utilizadas para la determinación de sílice biogénico (BSi) en muestras de agua de mar filtradas.

Autor	Región	Metodología
DeMaster (1981)	Sedimentos de Márgenes continentales y mar profundo	Digestión con 1% de Na ₂ CO ₃ medición por espectrofotometría
Brzezinski y Nelson, (1989)	Corriente del Golfo (aguas oceánicas)	Digestión con NaOH 0.2M medición por espectrofotometría
Ragueneau <i>et al.</i> , (2005)	Aguas costeras y estuarinas	Digestión con NaOH 0.2M medición por espectrofotometría
Brown <i>et al.</i> , (2003)	Aguas oceánicas, Atlántico noreste	Digestión con NaOH 0.2M medición por espectrofotometría
Moriceau <i>et al.</i> , (2009)	Cultivo de diatomeas	Digestión con NaOH 0.2M medición por espectrofotometría

Una vez disuelto el sílice, su determinación en medio líquido se basa en la formación de un ácido de silicomolibdato amarillo cuando una muestra ácida es tratada con una solución de molibdato. El ácido de sílice amarillo en el agua de mar cambia rápidamente su estado coloidal y puede ser medido espectrofotométricamente.

Dependiendo del pH, el complejo de silicomolibdato amarillo existe en dos formas isoméricas las cuales difieren solamente en su grado de hidratación. El isómero α que se forma a pH de 3.5-4.5 y es muy estable una vez que se ha

formado; el ácido β -silicomolibdato se forma rápidamente en el rango de pH de 0.8-2.5 pero es mucho menos estable.

Debido a que ambos isómeros tienen baja intensidad de color, se han desarrollado varios métodos en los cuales estos isómeros son reducidos para cambiar a complejos de color azul intenso. Los agentes reductores más comunes son el metol, sulfito y ácido ascórbico. Este método utiliza el ácido ascórbico como agente reductor (Grasshoff *et al.*, 1999).

2.4.2 Trabajo de campo y de laboratorio

Filtración

Se tomaron muestras de agua de 25 perfiles de la superficie a través de la capa del mínimo de oxígeno hasta un máximo de 1000 m de profundidad. Las muestras de agua fueron filtradas por presión por 20 minutos con filtros de polycarbonato de 47mm de diámetro y 0.45 μ m de tamaño de poro, filtrando un promedio de 2.5 litros. El filtro se secó por 60°C en un horno por 24h y después se almacenó en congelación a -20°C.

2.4.3 Digestión.

La digestión del sílice biogénico se lleva a cabo poniendo el filtro con el sílice particulado en una solución de 6 ml de NaOH 0.2M en baño maría a 85°C; a los 15, 45 y 75mins de digestión se toman 1.4 ml de muestra. Para detener la digestión, se debe enfriar rápidamente y neutralizar las muestras con 0.3 ml de HCl 1 N. El propósito de tomar una muestra después de tres periodos diferentes

de digestión es tener una idea sobre la contribución del sílice litogénico (lSi) a la muestra ya que el sílice biogénico (bSi) es más lábil y se espera que la mayoría del bSi se disuelva después de 15min de digestión. (Brzezinski y Nelson, 1989; Brown *et al.*, 2003)

Es muy importante mantener el pH después de la digestión por encima de 1.2 para asegurar que se forme el cromóforo (molibdato) en la determinación de sílice, pero también es importante que la muestra antes del ensayo colorimétrico no sea demasiado básica porque los reactivos ácidos en este caso no pueden bajar suficientemente el pH.

2.4.4 Medición colorimétrica (medición de sílice disuelto)

Las concentraciones se determinaron en un espectrofotómetro después de 30-60 min de reposo en una celda de longitud adecuada a 810 nm. Se utilizó una celda de referencia de la misma longitud llenada con agua (Grasshoff *et al.*, 1999). En el apéndice 1 se puede consultar a detalle el protocolo de la digestión y medición del sílice biogénico empleado en este trabajo. La sensibilidad del método es de 0.0078 OD/ μ mol/l.

Se hicieron pruebas de reproducibilidad para el método utilizando cultivos de diatomeas proporcionados por la Dra. Pilar Sánchez Saavedra del departamento de Acuicultura de CICESE. Se utilizaron muestras por duplicado para dos concentraciones de los cultivos (2.5 y 5 ml filtrados) y dos tiempos

diferentes de digestión. La reproducibilidad fue del 9.38% por lo que se decidió a utilizar este método para realizar las mediciones de sílice.

Sin embargo al realizar las mediciones de las muestras, la reproducibilidad del método no fue la adecuada, oscilando entre el 50-65% para los diferentes tiempos de digestión, estos resultados son el producto de las dificultades metodológicas que se tuvieron en el análisis de BSi.

3. Resultados

En la figura 3 se muestran los dos transectos (B y D) correspondientes a la zona de estudio, de los cuales se presentan secciones lineales de distancia con respecto a la costa de las variables hidrológicas y biológicas, mostrando las distancias de Este a Oeste.

Las variables hidrológicas en las gráficas de secciones se presentan en color y las líneas de contorno, son de Sigma-t como referencia, mientras que las variables biológicas (PIC, BSi y POC) se presentan con líneas de contorno de concentración de oxígeno disuelto.

3.1 Variables hidrológicas.

En la sección de densidad, se observa que la isolínea de σ_t de 22 del transecto B se encuentra a una profundidad 30 m en los extremos pero existe una levantamiento que va hasta la superficie en el centro de la sección desde los 150 km hasta los 350 km (Fig. 4a) mientras que para el transecto D el patrón es inverso donde la σ_t 22 se encuentra en superficie en los extremos y se hunde a 40 m en el centro de la sección (Fig. 4b).

Se puede observar que la piconoclina se encuentra en la franja de la isopicna de 24, para ambos transectos a una profundidad que varía entre 60-75 m, (Fig. 4a, b), en el transecto D a una distancia de 150 km hacia la costa, la piconoclina se eleva ligeramente a una profundidad de 60 m ocasionando que la

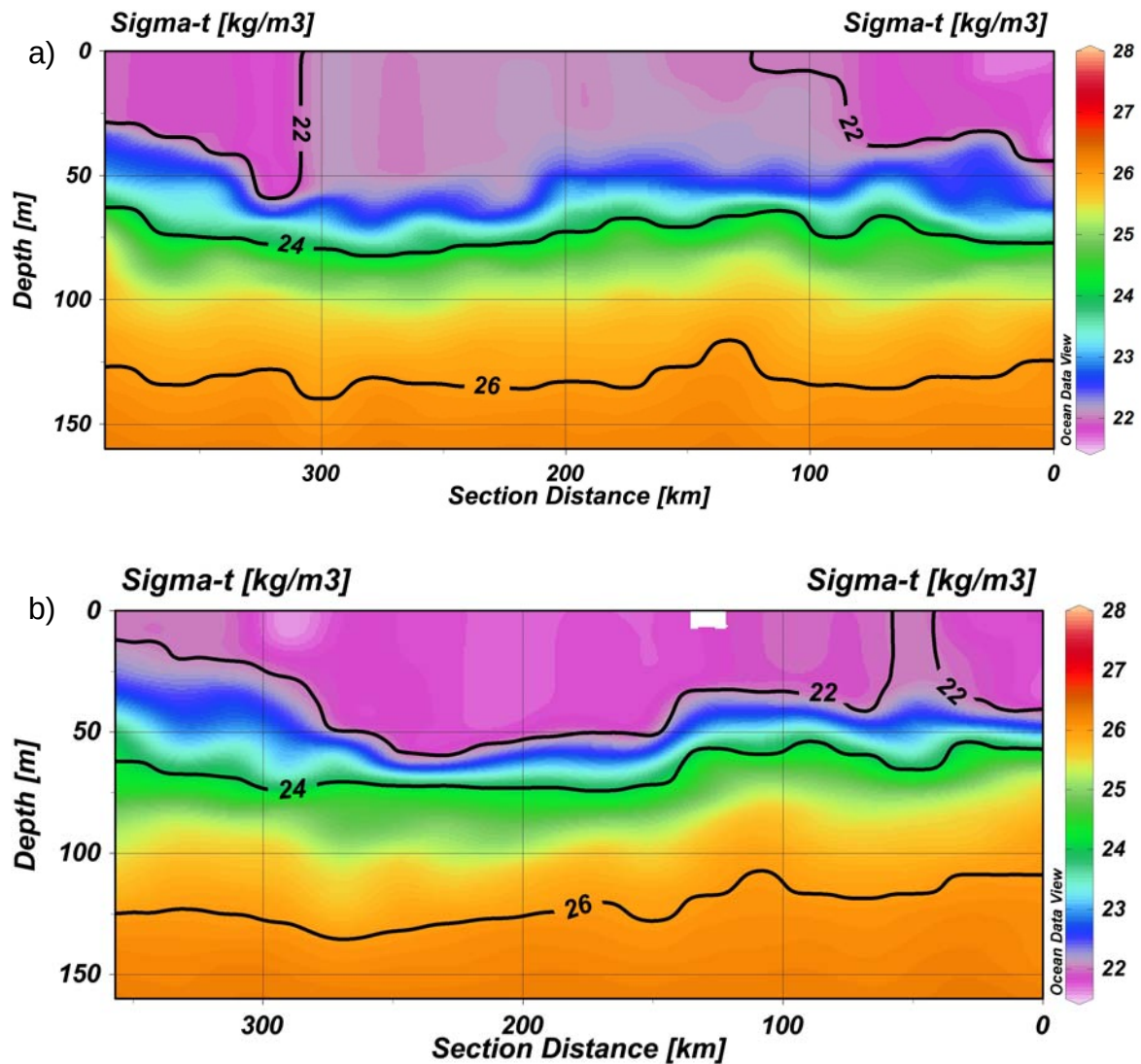


Figura 4. Sección de cero a 160 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para σ_t . a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.

isopícnica de 22 emerge a la superficie. También se presenta la temperatura con un patrón similar a las isolíneas de σ_t coincidiendo la termoclina con la profundidad de la pícnoclina con una temperatura aproximada de 20°C y un

rango de temperatura de 2.1°C a 28.8°C para toda la profundidad del área de estudio (Fig. 5a, b)

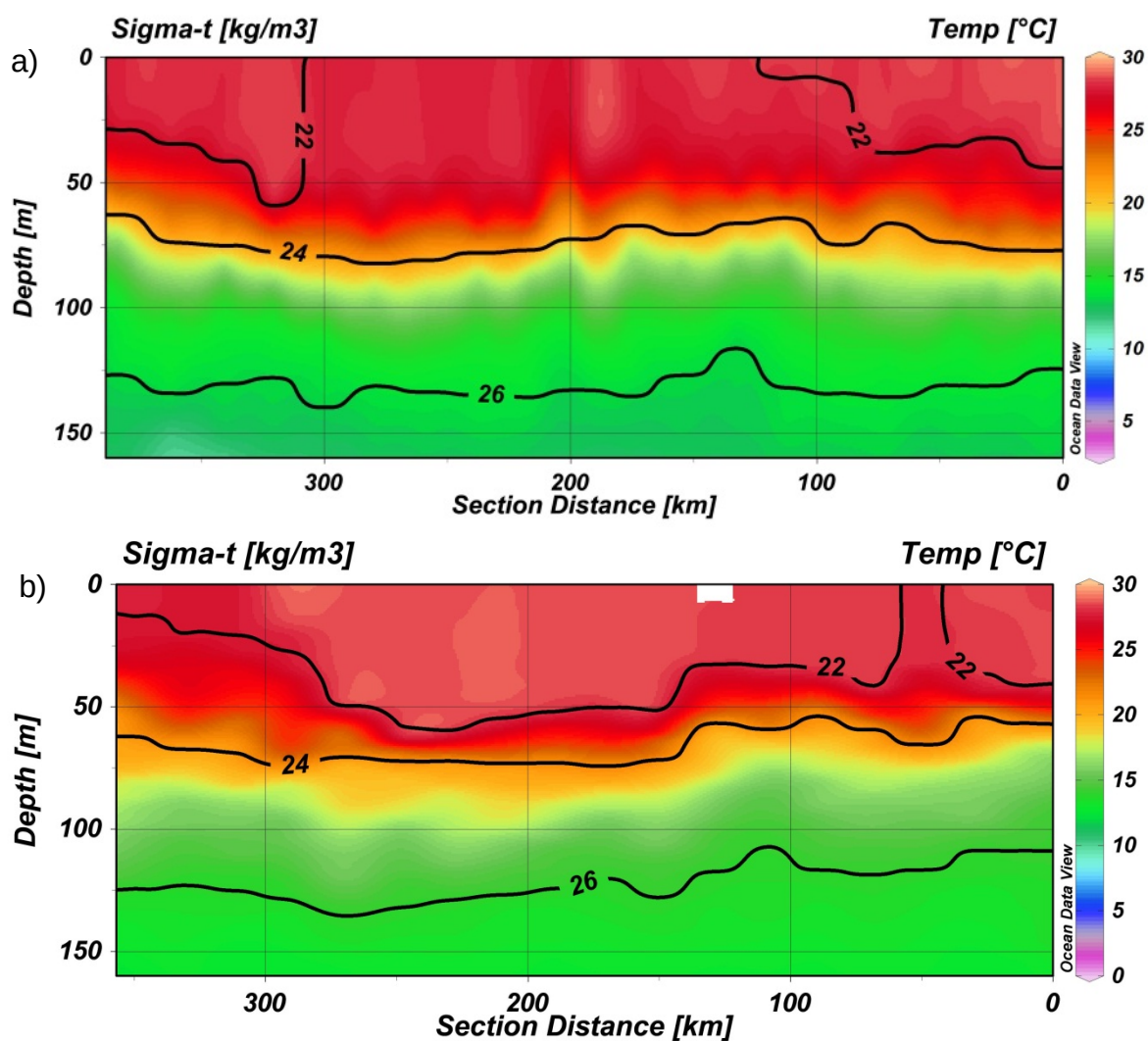


Figura 5. Sección de cero a 160 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para Temperatura (color, °C) y σ_t (líneas de contorno). a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.

La distribución de la concentración de oxígeno en el área de estudio, presenta una particularidad por sus condiciones hidrográficas, esta región se caracteriza por presentar una profundidad muy somera del límite superior del mínimo de oxígeno (Fernández-Álamo y Farbër-Lorda, 2006; Cepeda-Morales *et al.*, 2009). No existe un valor único de oxígeno disuelto utilizado como referencia para definir sus límites, se han utilizado valores tan bajos como 4.5 $\mu\text{mol O}_2/\text{kg}$ hasta 45.0 $\mu\text{mol O}_2/\text{kg}$ e inclusive 90.0 $\mu\text{mol O}_2/\text{kg}$, en este estudio se puede observar que la capa del mínimo de oxígeno se encuentra entre las profundidades de 80 m hasta los 800 m (Fig. 6a, b), con un rango de valores de 0.752 $\mu\text{mol O}_2/\text{kg}$ a una profundidad de 100m hasta de 213 $\mu\text{mol O}_2/\text{kg}$ en la superficie, la oxiclina que para las necesidades de este trabajo, se tomó con la isolínea de 122 $\mu\text{mol O}_2/\text{kg}$ y esta corresponde con la piconclina y termoclina en las profundidades antes mencionadas que oscilan entre los 60 y 75 m para ambos transectos. Se observa que en el transecto B a 180 km existe un gradiente horizontal desde la superficie hasta los 50 m de profundidad (Fig. 7a) mientras que en el transecto D no existe este gradiente horizontal sino que los valores altos de oxígeno son en la capa superficial hasta los 50 m (Fig. 7b). En ambos transectos la oxiclina se eleva ligeramente hacia la costa desde una distancia de 150 kms (Fig. 7a, b)

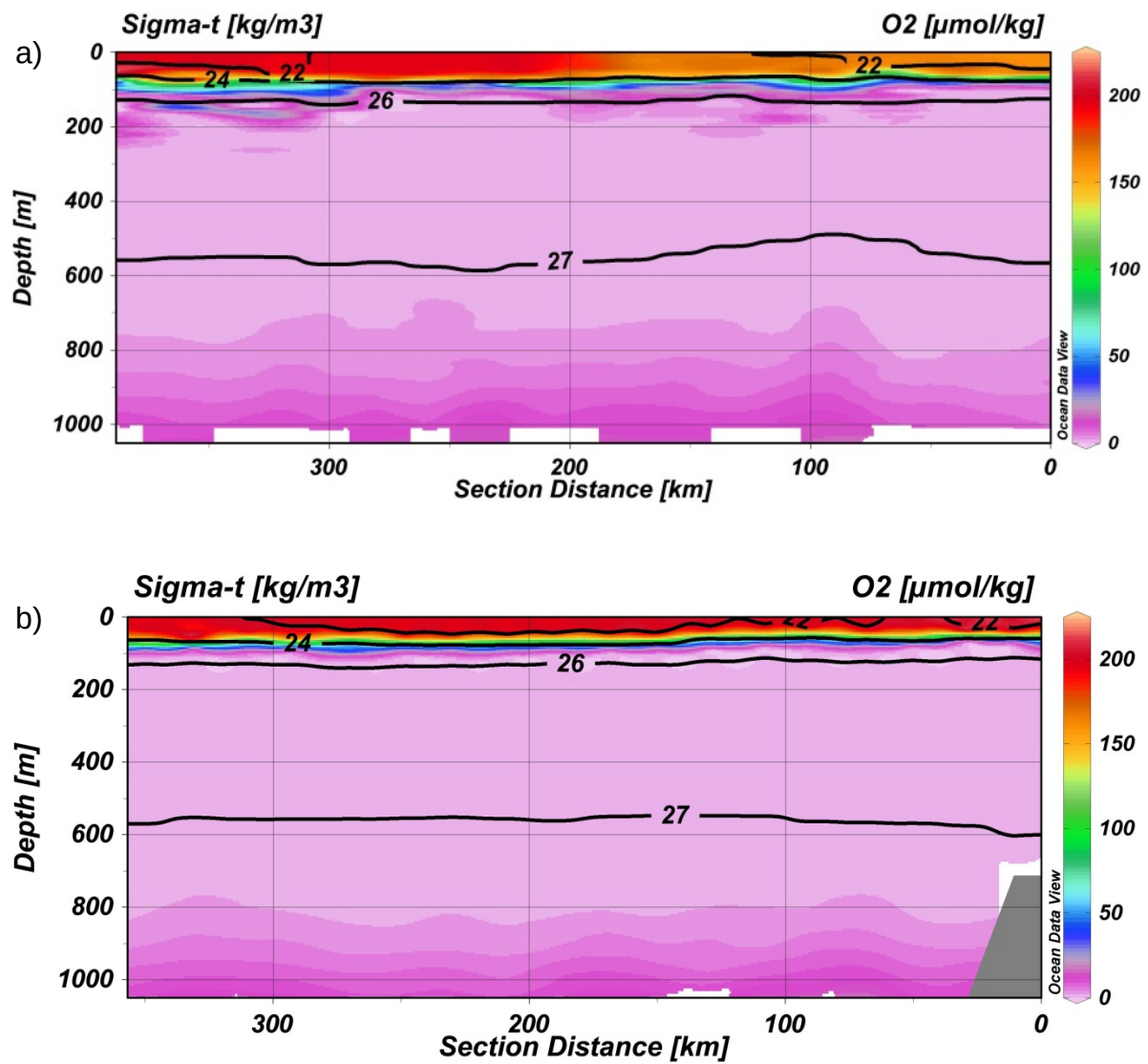


Figura 6. Sección de cero a 1050 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para oxígeno disuelto (color, $\mu\text{mol/kg}$) y σ_t (líneas de contorno). a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.

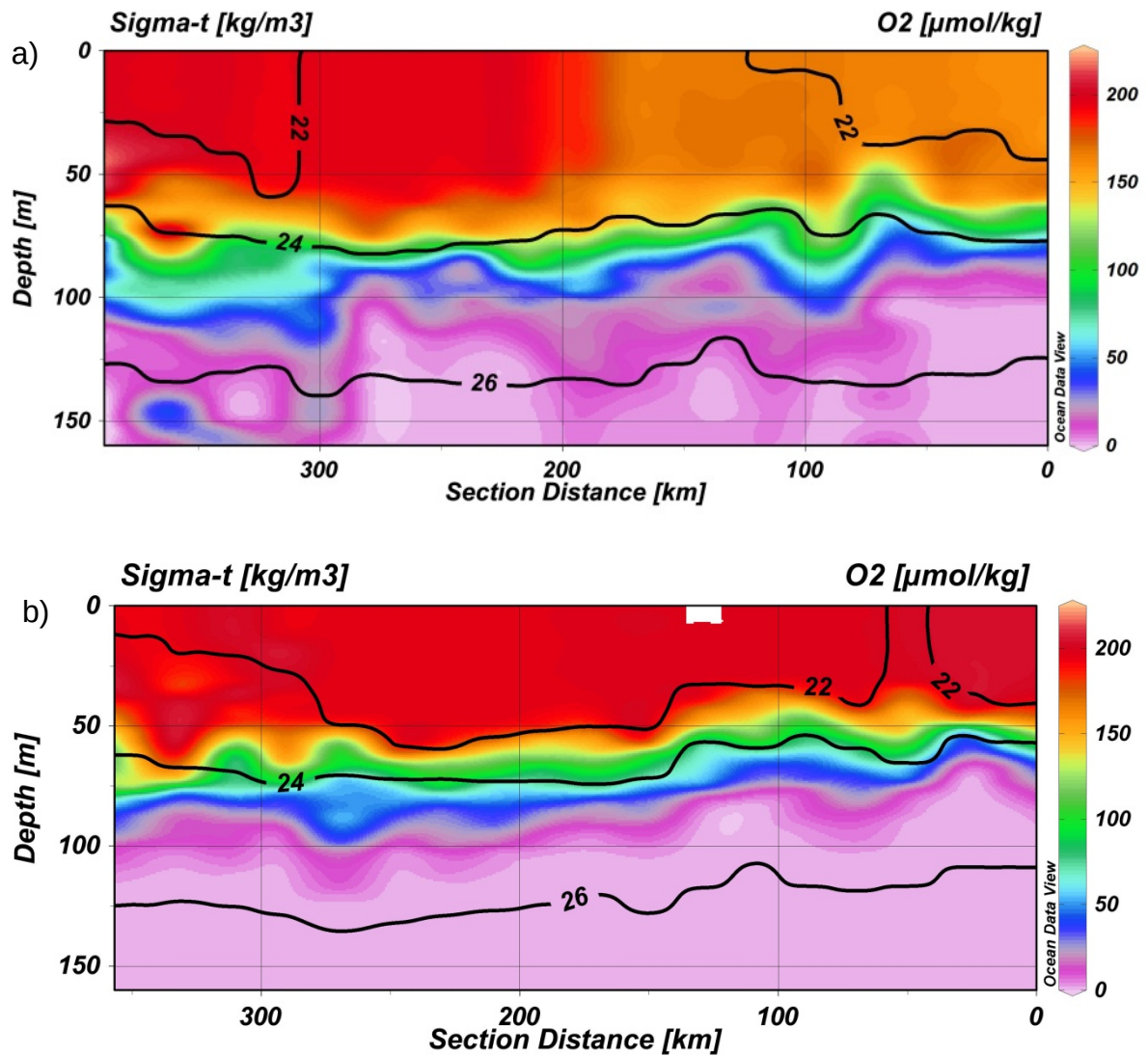


Figura 7. Sección de cero a 160 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para oxígeno disuelto (color, $\mu\text{mol/kg}$) y σ_t (líneas de contorno). a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.

3.2 Material particulado.

Las figuras correspondientes al material particulado presentan la distribución de las concentraciones con respecto a los dos transectos, en secciones de toda la profundidad de muestreo (1000 m) y a detalle en los primeros 150 m, excepto para Chl *a* medida por fluorescencia *in situ* donde solamente se presenta la sección de 150m.

3.2.1 Clorofila *a* medida por Fluorescencia *in situ*

Las secciones de Chl *a* medida por fluorescencia *in situ* muestran que existe una relación de los valores máximos de Chl *a* con la profundidad de la piconclina y oxiclina, encontrándose por encima de estas profundidades, siendo mas somera cercana a la costa (Fig. 8a, b); en el transecto B se puede ver la presencia de valores relativamente altos de Chl *a* a una profundidad de 125 m cercanos a la costa (máximo profundo de Chl *a*), en los primeros 50 km (Fig. 8a), mientras que en el transecto D los máximos de Chl *a* se presentaron con el mismo patrón; más notables cercanos a la costa pero además teniendo valores altos muy someros alejado de la costa (0.7-1.0 $\mu\text{g/l}$), también se observa un segundo máximo de Chl *a* en la profundidad de 125 m siendo más extenso y marcado que el transecto B justo por debajo del límite superior de la capa del mínimo de oxígeno (Fig. 8b).

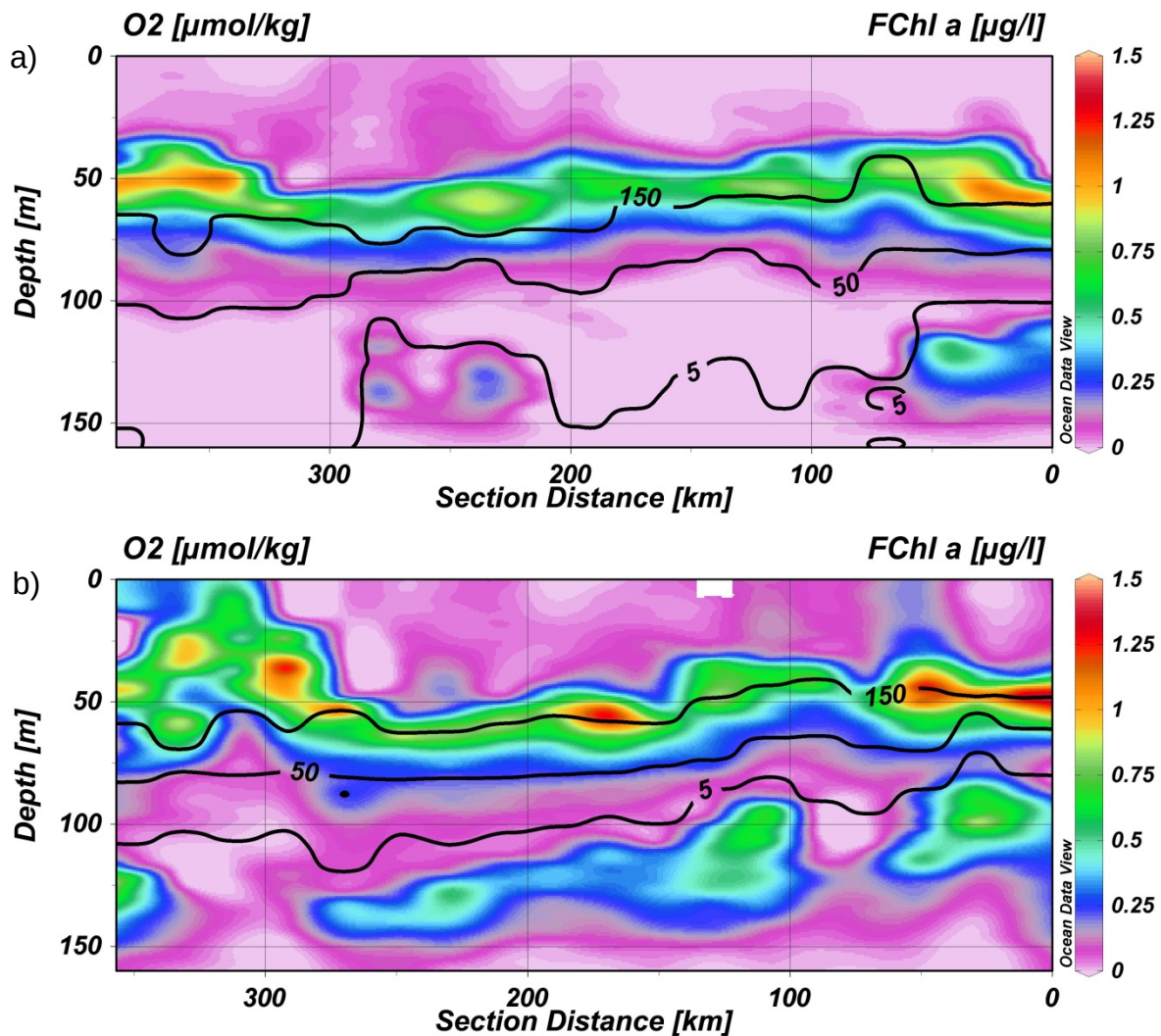


Figura 8. Sección de cero a 160 m de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para clorofila a medida por fluorescencia *in situ* (color, $\mu\text{g/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B; b) Transecto D. Datos obtenidos de Godínez *et al.*, 2010.

3.2.2 Carbono inorgánico particulado (PIC)

La distribución de carbono inorgánico particulado en la zona de estudio muestra un intervalo de concentración de 0 a $0.127 \mu\text{M}$ con una mediana de $0.02 \mu\text{M}$, el análisis de varianza no paramétrico de Kruskal-Wallis determina que no existen diferencias significativas por transecto ($H=0.719$, $p>0.05$). La figura 9

muestra que ambos transectos presentan valores muy variables observándose ligeramente mas altos y significativos (Kruskal-Wallis; $H=25.82$, $p<0.05$) en superficie por encima de la oxiclina (60-75 m de profundidad), sobre todo para el transecto B, en este transecto, los extremos de la zona de muestreo presentan valores de 0.04 a 1.0 μM , hasta una profundidad de 50 m. Por debajo de los 160 m, en toda la zona del mínimo de oxígeno se observan valores muy bajos en el centro de la región exceptuando un pequeño pulso de valores de 0.06 μM cercanos a la costa hasta 25 km en profundidades mayores a 600m (Fig. 9a, b).

El transecto D (Fig. 9c, d) presenta valores más homogéneos en los primeros 600 m de profundidad en toda la zona con aproximadamente una concentración de Carbono inorgánico particulado de 0.035 μM y valores mas bajos en la zona mas profunda de 500 m con valores cercanos a 0 μM en el centro de la región. Superficialmente, se puede ver que aunque las concentraciones de PIC son muy bajas, presenta un patrón inverso al transecto B, es decir, valores mas bajos en los extremos de la región (Fig. 9d). Para ambos transectos no se puede observar que exista una dependencia de la distribución vertical de PIC con respecto a la profundidad donde se encuentra la oxiclina o el mínimo de oxígeno, siendo esta diferencia mas marcada para el transecto D.

La relación del PIC en comparación a las otras variables, el análisis de correlación no paramétrico por rangos de Spearman nos indica que al nivel de significancia del 0.05, solamente existe una débil relación de PIC con la

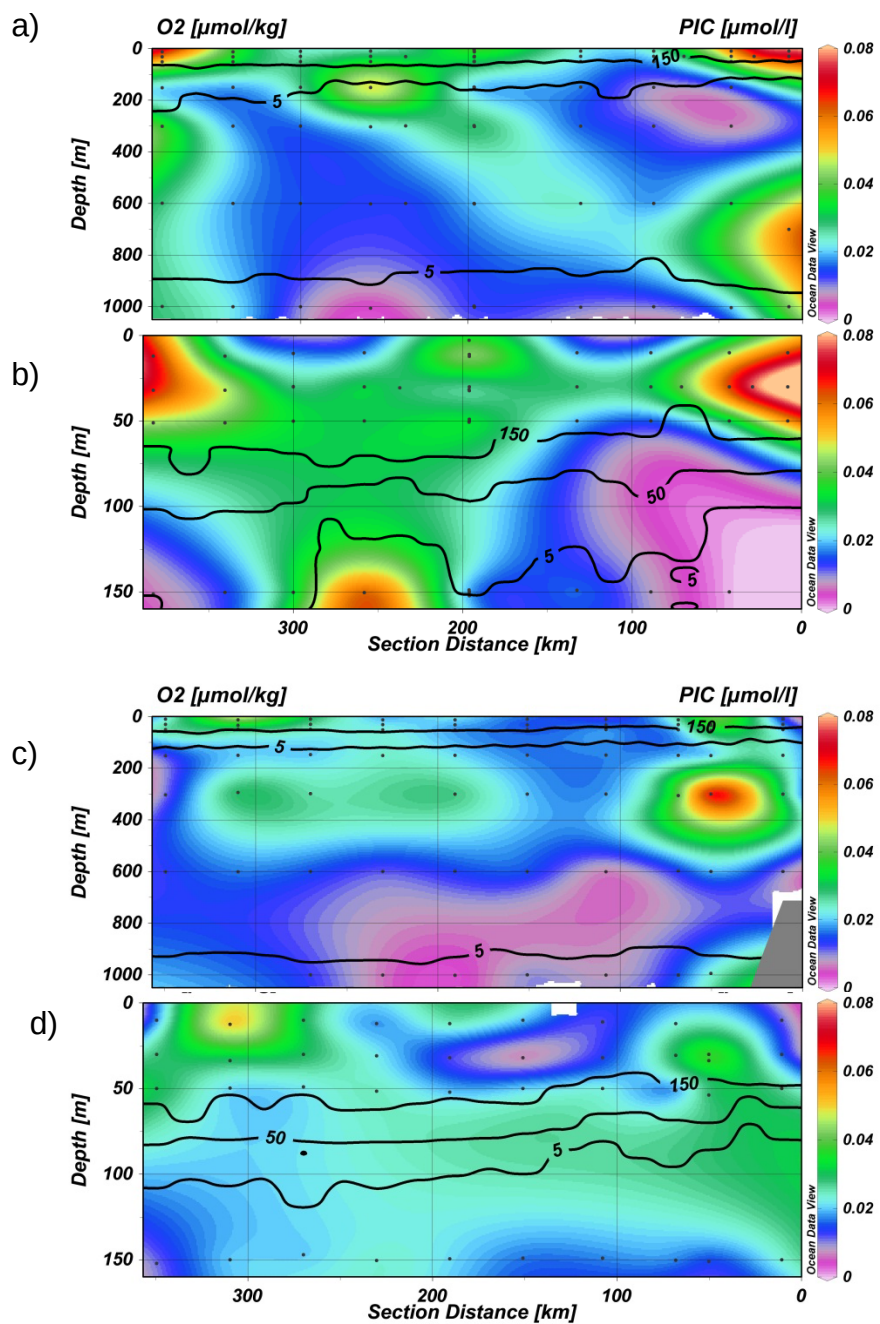


Figura 9. Secciones de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para carbono inorgánico particulado (color, $\mu\text{g/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B, 1050 m; b) Transecto B, 160 m; c) transecto D, 1050 m y d) transecto D, 160 m.

distribución de carbono orgánico particulado (POC) de $r=0.26$, FChl a ($r=0.18$) y con sílice biogénico (BSi) para el tiempo de digestión 15 minutos con una $r=0.21$ (Tabla II).

Tabla II. Coeficiente de correlación no paramétrico de Spearman de la zona de estudio, para clorofila medida por fluorescencia *in situ* (FChl) en $\mu\text{g/l}$, Chl a ($\mu\text{g/l}$), carbono inorgánico particulado (PIC) en μM , carbono orgánico particulado (POC) en μM , sílice biogénico 15 mins (BSi 15 m) en μM , sílice biogénico 45 mins (BSi 45 min) en μM y sílice biogénico 75 mins (BSi 75 min) en μM . Nivel de significancia 0.05, valores significativos en *itálica y negrita*.

Variable	FChl ($\mu\text{g/l}$)	Chl a ($\mu\text{g/l}$)	PIC (μM)	POC (μM)	BSi 15 min (μM)	BSi 45 min (μM)
FChl ($\mu\text{g/l}$)	--					
Chl a ($\mu\text{g/l}$)	<i>0.891</i>	--				
PIC (μM)	<i>0.178</i>	0.213	--			
POC (μM)	<i>0.514</i>	<i>0.553</i>	<i>0.260</i>	--		
BSi 15 min (μM)	<i>0.260</i>	0.063	<i>0.215</i>	0.078	--	
BSi 45 min (μM)	<i>0.310</i>	0.181	0.060	0.099	<i>0.474</i>	--
BSi 75 min (μM)	<i>0.316</i>	0.156	0.131	-0.017	<i>0.499</i>	<i>0.701</i>

3.2.3 Sílice biogénico (BSi)

Se tomaron submuestras de tres tiempos diferentes (15, 45 y 75 minutos) de la digestión del sílice particulado con el propósito de poder discernir la contribución de sílice particulado litogénico con respecto al biogénico, pero solo se muestran la gráficas de la sección de sílice biogénico de la submuestras de 15 y 75 mins de digestión, para hacer una comparación de la gran variabilidad

existente en los datos debido a las dificultades metodológicas presentadas en estos análisis.

La distribución del sílice biogénico en el área de estudio (Fig. 10) se presentó en un intervalo desde 0.0 a 9.42 μM con una mediana de 1.03 μM para el tiempo de digestión de 15 minutos, mientras que para 75 minutos de digestión los valores tuvieron un intervalo de 0.0 a 14.42 μM con una mediana de 1.11 μM (Fig. 11). Para el tiempo de digestión de 15 minutos, no se encontraron diferencias significativas entre transectos ($H=2.05$, $p>0.05$). Se observa que el transecto D exhibe valores más contrastantes y más altos que el transecto B en superficie (alrededor de 8 μM). En este mismo transecto cerca de la costa (profundidades desde 50 hasta 150 m) se pueden observar valores relativamente altos en los primeros 50 kms del transecto, y se observa que en el centro de la sección se encuentran valores muy bajos de BSi, variando de 0.0 a 1.0 μM (Fig. 10d). Observando los primeros 150 m de profundidad (Fig. 10b) del transecto B, se puede ver una relación de valores mas altos (2.0-4.0 μM) de la distribución de sílice biogénico con el contorno de la oxiclina a todo lo largo del transecto entre las profundidades de 50-150 m y limitado en su límite inferior por el contorno del mínimo de oxígeno.

Ambos transectos presentan una relación de la distribución del sílice biogénico en toda la sección y la columna de agua con respecto a la oxiclina, donde los valores mas altos de sílice biogénico se encuentran por encima de esta frontera (oxiclina y mínimo de oxígeno), mientras que en la capa del mínimo de oxígeno

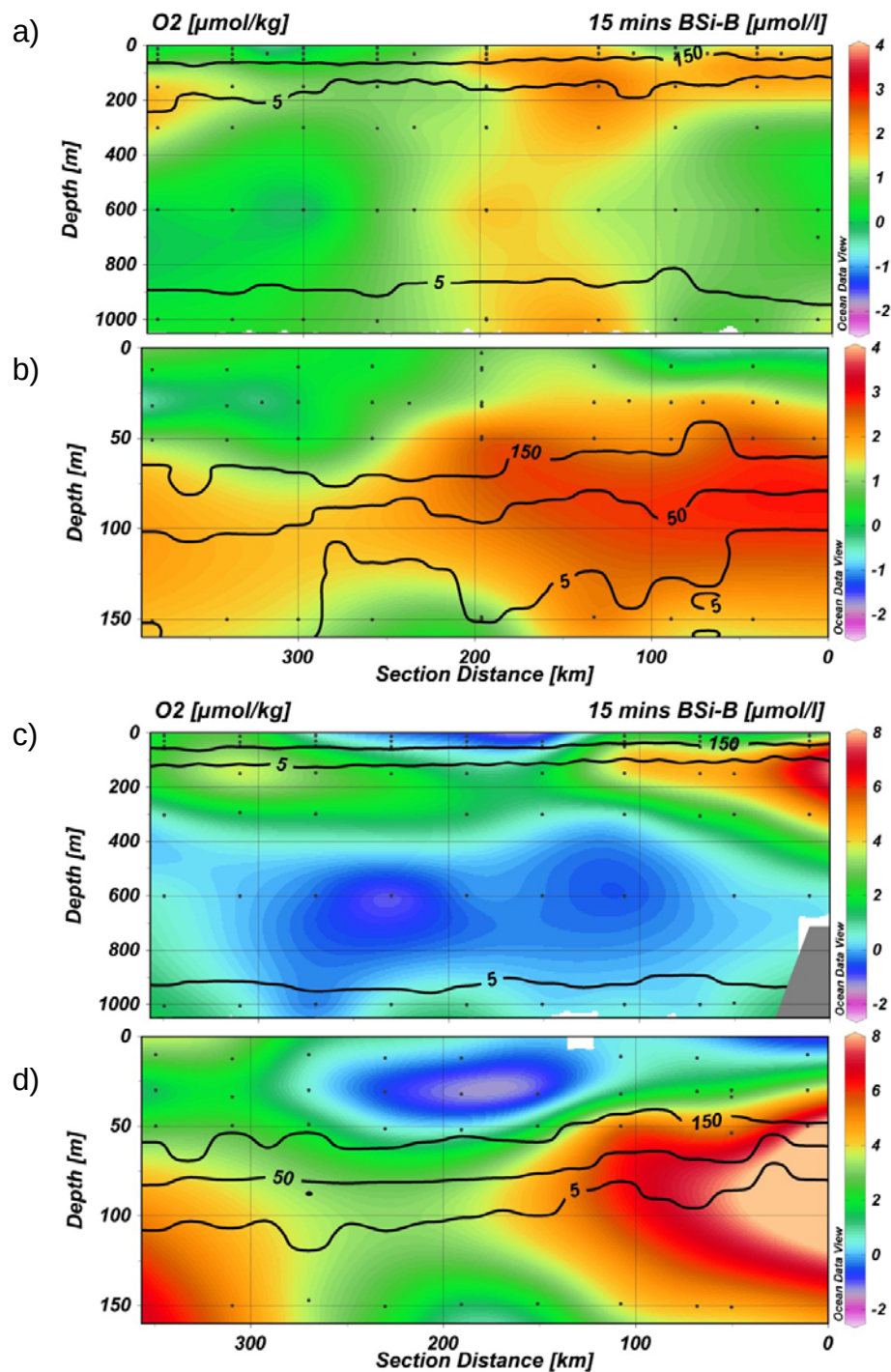


Figura 10. Secciones de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para sílice biogénico 15 mins de digestión (color, $\mu\text{mol/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B, 1050 m; b) Transecto B, 160 m; c) transecto D, 1050 m y d) transecto D, 160 m.

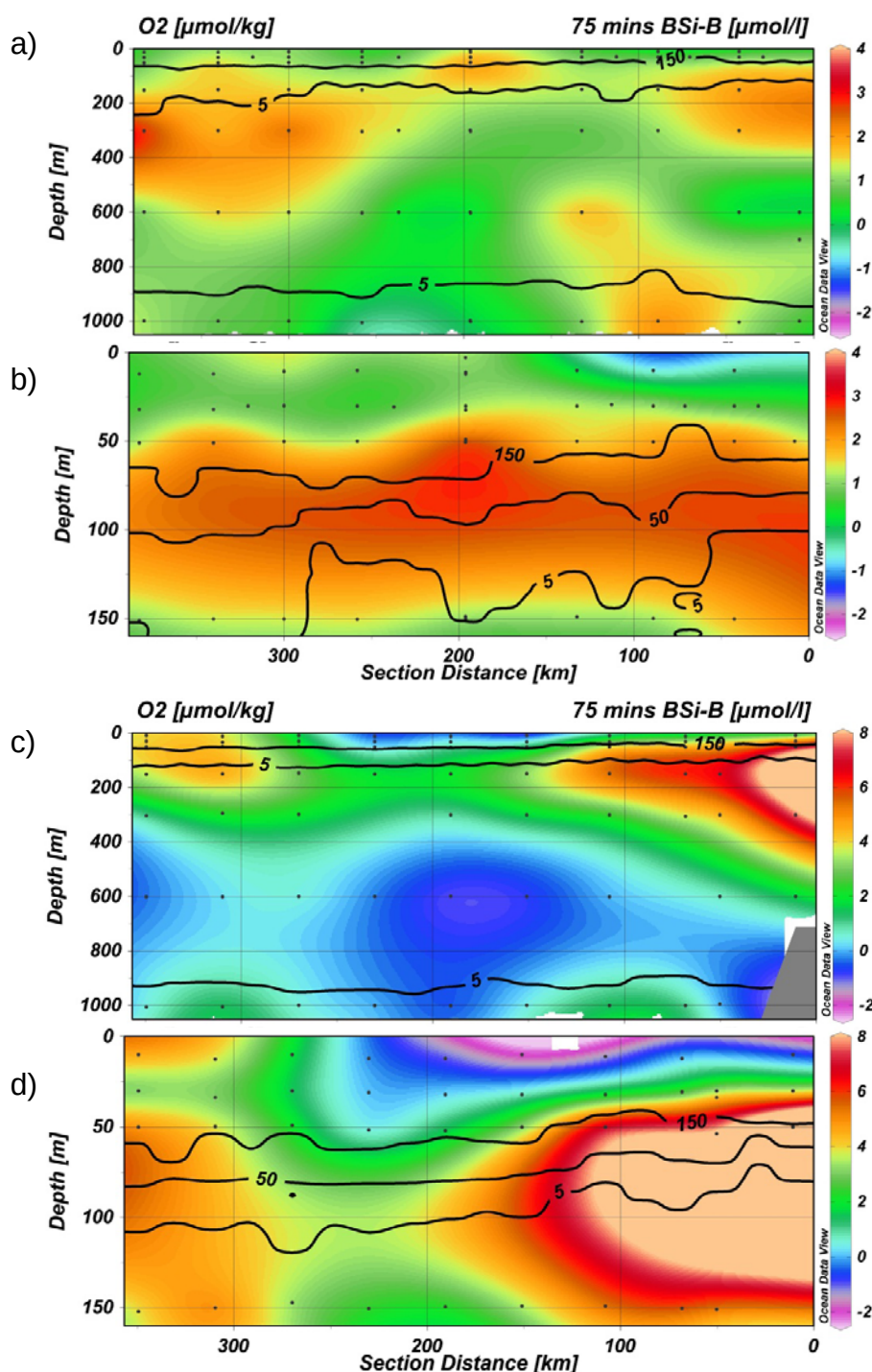


Figura 11. Secciones de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para sílice biogénico 75 mins de digestión (color, $\mu\text{mol/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B, 1050 m; b) Transecto B, 160 m; c) transecto D, 1050 m y d) transecto D, 160 m.

se encuentran los valores mas bajos, cercanos a 0 μM (anova Kruskal Wallis, $H=25.66$, $p<0.05$) (Fig. 10a, c).

El tiempo de digestión de sílice biogénico de 75 minutos muestra un patrón muy similar al tiempo de digestión de 15 mins, observándose la misma distribución pero los valores son más altos en la sección de 75 minutos con respecto a la de 15 minutos (Fig. 11a, b, c y d) como lo indica el coeficiente correlación de Spearman explicando el 50% de esta relación.

El sílice biogénico se encuentra correlacionado significativamente solamente con clorofila *a* determinada por fluorescencia *in situ* para ambos tiempos de digestión explicando solamente 25 y 31% de esta relación positiva para 15 y 75 minutos de digestión (Tabla II)

3.2.4 Carbono orgánico particulado (POC).

El carbono orgánico particulado en la zona de estudio presentó un rango de valores que van desde 0.09 μM hasta un máximo de 6.21 μM con una mediana de 2.14 μM .

Para esta variable no se encontraron diferencias significativas con respecto a la distribución en toda la zona de estudio (Kruskal-Wallis, $H=3.08$, $p>0.05$) mas si se encuentran diferencias significativas con respecto a la profundidad de muestreo (Kruskal Wallis, $H=97.77$, $p<0.05$)

En general, se observa que ambos transectos presentan las mayores concentraciones de carbono orgánico particulado en superficie delimitados

aproximadamente a la profundidad de 100 m coincidiendo con la oxiclina, (Fig. 12a, b, c, d). Por debajo de los 100 m de profundidad las concentraciones disminuyen rápidamente a valores tan bajos como menos de $1.0 \mu\text{M}$. En la sección de 150 m (Fig. 12b) se observa que el transecto B tiene una influencia muy marcada de la costa y de la región mas oceánica, separando a esta dos regiones concentraciones bajas de carbono orgánico particulado que emergen desde 100 m hasta la superficie en el centro del transecto. El transecto D, (Fig. 12d) muestras valores mas bajos en esta misma sección de profundidad que con respecto al transecto B, se observa que existe una dependencia de la distribución de carbono orgánico particulado con la oxiclina (ubicada aproximadamente entre los 60-75 m de profundidad), además de que se observa un señal pequeña de valores entre $4\text{-}5 \mu\text{M}$ en la región mas oceánica del transecto que va desde la superficie hasta los 50 m de profundidad con una extensión aproximada de 50 km.

En ambos transectos se observa claramente valores muy bajos de carbono orgánico particulado en la zona del mínimo de oxígeno, profundidades a partir del límite superficial de la capa del mínimo de oxígeno (150 m) hasta los 1000 m con valores que varían desde cerca de 0.0 a $1 \mu\text{M}$ a excepción del transecto B que cercano a la costa presenta valores mayores a $2 \mu\text{M}$ hasta una profundidad de 600 m pero que estas isolineas de carbono orgánico particulado emergen hasta los 150 m de profundidad a una distancia de 100 km de la costa (Fig. 12a, c).

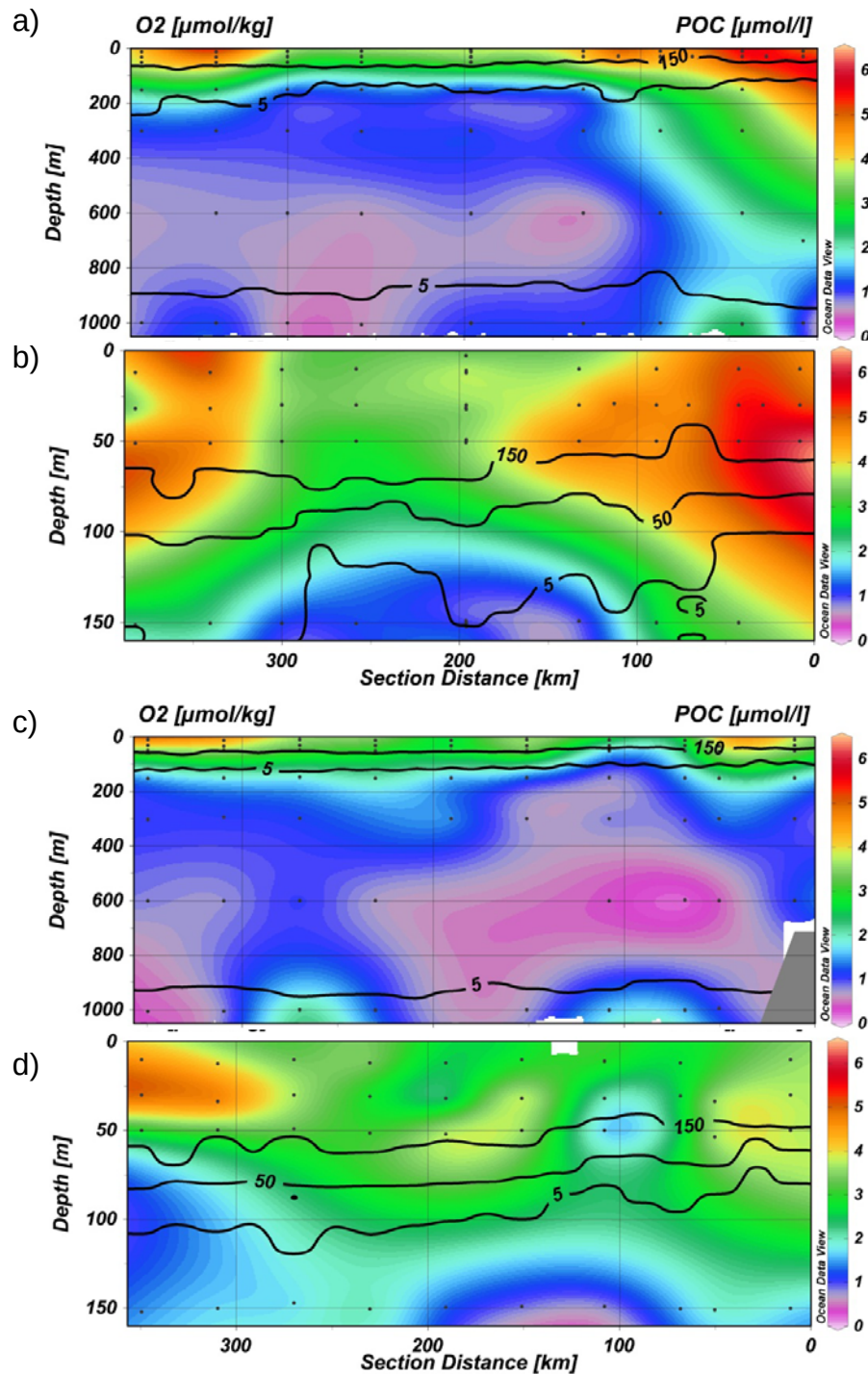


Figura 12. Secciones de profundidad de los transectos del crucero, la distancia del transecto está dada en km, para carbono orgánico particulado (color, $\mu\text{mol/l}$) y oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ (líneas de contorno). a) Transecto B, 1050 m; b) Transecto B, 160 m; c) transecto D, 1050 m y d) transecto D, 160 m.

En toda la región, el carbono orgánico particulado mostró una correlación significativa $r=0.55$ con clorofila *a* determinada por fluorescencia *in situ* y con carbono inorgánico particulado $r=0.26$ mas no se obtuvo ninguna relación con los diferentes tiempos de digestión de sílice biogénico (Tabla II).

4. Discusión.

4.1 Hidrología.

El área de estudio se encuentra ubicada en la región de transición norte del Pacífico Oriental Tropical Mexicano la cual está influenciada por diferentes masas de agua de diferentes orígenes y características como son la Corriente de California, aguas del Golfo de California y agua de origen tropical (Lavin *et al.*, 2006, Maske *et al.*, 2010), estas masas de agua poseen propiedades hidrológicas y biológicas muy contrastantes que al encontrarse en esta área, dan como resultado que la comunidad autotrófica del plancton experimente condiciones ecológicas muy diferentes.

El área de estudio se encuentra en el núcleo de la región de la zona del mínimo de oxígeno del Pacífico Oriental Tropical Mexicano, se caracteriza por ser una de las zonas del mínimo de oxígeno más extensas, con el límite superior más superficial, mayor grosor de la capa del mínimo de oxígeno y con las menores concentraciones (Fiedler y Talley, 2006).

Para los fines de este trabajo, se utilizó el contorno de densidad como referencia hidrográfica en la presentación de los resultados de acuerdo a Ruiz-de la Torre, 2007, donde ella realizó comparaciones de la distribución de oxígeno disuelto con respecto a densidad y temperatura para esta misma región en febrero-marzo del 2005, encontrando claramente una mejor relación entre la densidad y oxígeno disuelto. El oxígeno disuelto en esta región es muy

importante en los procesos biológicos que se llevan a cabo por lo que se mencionó anteriormente; es decir es un factor fundamental para los organismos heterótrofos principalmente en los procesos de remineralización de la materia orgánica, así como en la formación de biomasa y como esta región se caracteriza por tener una profundidad muy somera del límite superior del mínimo de oxígeno, todos estos procesos biológicos se pueden ver afectados.

Los perfiles hidrográficos fueron analizados con los datos de subida de los lances efectuados para cada estación debido primordialmente a que el sensor de oxígeno presenta un retardo en las lecturas con respecto a la profundidad, como se puede observar en la figura 13 donde se presentan como ejemplo los perfiles de subida y bajada de la concentración de oxígeno disuelto para las estaciones B04 y B06 observándose claramente que la oxiclina es mas profunda (aproximadamente 10 m) en el perfil de bajada con respecto al de subida para ambas estaciones, este efecto se debe a que existe un retardo en la lectura del sensor de oxígeno (histéresis) al inicio de la medición y este es un efecto de la historia del sensor de presión (ver application note no. 64-3) por lo que se debe de llevar a cabo una corrección para perfiles que excedan mas de 1000 m de profundidad, en nuestro caso, se eligió por utilizar el perfil de subida y en base a las tasas de descenso y de ascenso del CTD, la profundidad real de la oxiclina se encuentra entre la profundidad del perfil de bajada y el perfil de subida por lo que existe una ligera sobreestimación de los datos de oxígeno disuelto en la profundidad de la oxiclina. Se sugiere que se debe de tomar en cuenta esta

corrección para poder comparar los datos de las variables hidrológicas entre campañas, ya que por lo general se toman los datos de los perfiles de bajada de las variables.

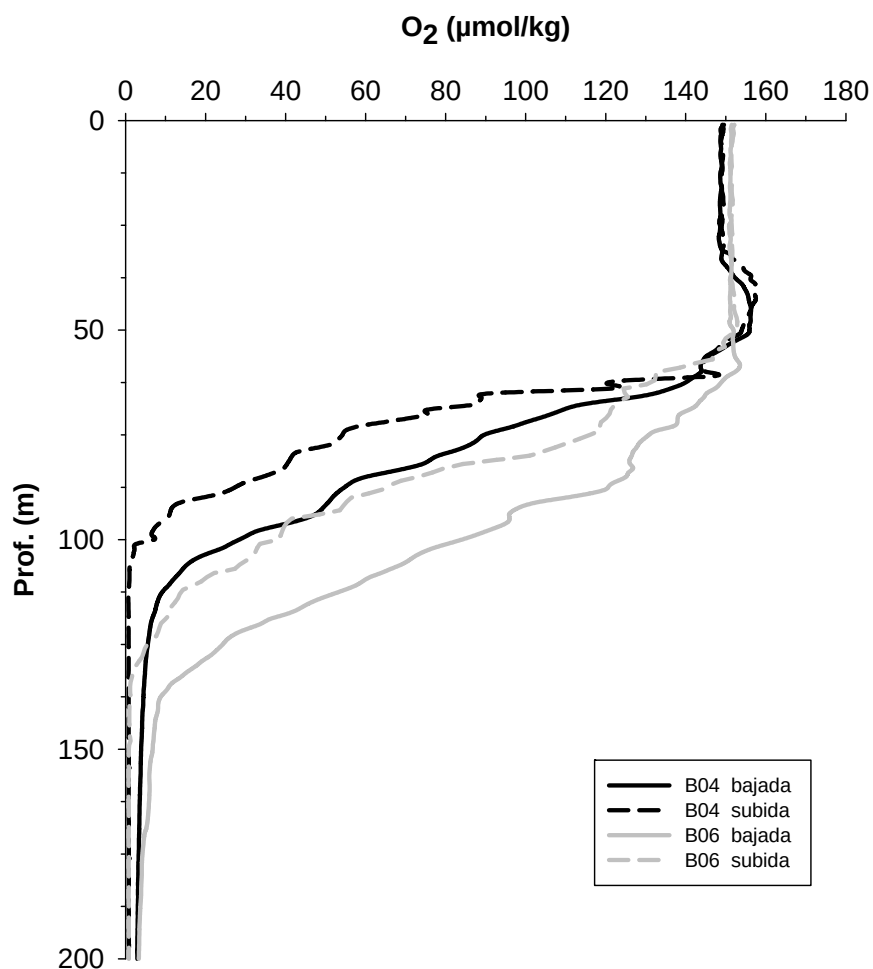


Figura 13. Perfiles subida y bajada de la concentración de oxígeno disuelto en $\mu\text{mol/kg}$ para las estaciones B04 (líneas en negro) y B06 (líneas en gris) del área de estudio.

La pycnoclina se definió por la franja de la isopícnica de σ_t de 24, donde el oxígeno disuelto presentó este mismo patrón siguiendo el contorno de la pycnoclina a todo lo largo de los transectos como se puede observar en la figura

7a, b, se aprecia el cambio mas abrupto de oxígeno disuelto en la banda verde con valores aproximados de 122 μM , Cepeda-Morales (2009) al estudiar el efecto de la zona del mínimo de oxígeno en el segundo máximo de clorofila en el pacífico Oriental Tropical Mexicano definió el mismo valor de la picnoclina (en la franja de las isopícnas de 24 y 25) y determinó el mismo patrón de distribución de la picnoclina y la oxiclina en profundidades muy cercanas a las encontradas en este trabajo.

4.2 Material particulado (carbono inorgánico particulado, sílice biogénico y carbono orgánico particulado).

El intervalo de concentración de carbono inorgánico particulado (0-0.127 μM), carbono orgánico particulado (0.09-6.21 μM) obtenidos en este trabajo, concuerda por lo reportado en la literatura para regiones oligotróficas y eutróficas de los océanos. Desafortunadamente por dificultades metodológicas las concentraciones de sílice biogénico no son tan confiables. La reproducibilidad de las muestras nos indica que existe mucha variación en las mediciones. Los valores analizados para el tiempo de digestión de sílice biogénico de 15 minutos tuvieron un intervalo de 0.0 a 9.4 μM , aunque son valores relativamente altos, la mediana se encuentra en 1.03 μM lo cual es muy acorde a regiones oligotróficas y eutróficas de los océanos (Tabla III). Al comparar con la literatura estos resultados de concentración de PIC, BSi y POC las encontramos dentro de las concentraciones reportadas. En la tabla III se

enlistan algunos trabajos desarrollados en diferentes regiones oceánicas, reportando valores de concentración de estas variables (PIC, BSi y POC).

Otros trabajos muestran concentraciones más altas de material particulado en la capa superficial en comparación a los datos obtenidos en este trabajo, debido principalmente a que se realizan en regiones templadas a frías o donde ocurren florecimientos algales muy importantes y a gran escala (Balch *et al.*, 2000, Brown *et al.*, 2003, Le Blanc *et al.*, 2009 y Holligan *et al.*, 2009)

Tabla III. Estudios realizados en diferentes regiones oceánicas sobre el material particulado (PIC, BSi y POC)

Autores	Región	Intervalo de concentración (µM)		
		PIC	BSi	POC
Bishop <i>et al.</i> , (1987)	Cuenca de Panamá	0 – 0.1	0.005 – 0.2	0.1 – 5
Brzezinski y Nelson, (1989)	Corriente del Golfo (Atlántico)	--	0.08 – 1.0	--
Balch y Kilpatrick (1996)	Pacífico Ecuatorial	0 – 0.33	--	--
Blain <i>et al.</i> , (1999)	Oeste del Pacífico Ecuatorial oligotrófico	--	0.008 – 0.34	--
Balch <i>et al.</i> , (2000)	Mar de Arabia (Monzones)	0 – 0.525 mediana 0.04	--	1.25 – 16.6 mediana 5.7
Brown <i>et al.</i> , (2003)	Atlántico noreste (florecimiento de primavera)	--	0.5 – 3.0	10 – 40
Poulton <i>et al.</i> , (2006)	Atlántico tropical y subtropical	0 – 0.1	0 – 0.1	0 – 6.0
Le Blanc <i>et al.</i> , (2009)	Atlántico noreste (florecimiento de primavera)	0 – 11.6	0 1.27	5 – 35
Holligan <i>et al.</i> , (2009)	Mar de Escocia (región fría)	0 – 1.3	0 – 2.0	--
Este Trabajo	Pacífico oriental mexicano (zona del mínimo de oxígeno)	0 – 0.127	0 – 9.4 mediana 1.03	0.09 – 6.21

Existen muchos trabajos en sedimentos que caracterizan los flujos del material particulado en las regiones oceánicas y costeras (Boyd y Trull, 2007), sin embargo, el estudio de estos materiales en la columna de agua son muy escasos como se puede observar en los trabajos anteriormente citados (Tabla III), donde nos indican que para definir la exportación global de POC se requiere la atención de la observación de las diferencias regionales incluyendo la estacionalidad en los procesos de exportación (Bishop *et al.*, 1987, Brzezinski y Nelson, 1989, Antia *et al.*, 2001, Holligan *et al.*, 2010; Buessler *et al.*, 2011). La composición en la distribución del material particulado varía geográficamente de sílice biogénico a carbono inorgánico particulado a carbono orgánico particulado y que la exportación en escalas globales de POC hacia el océano profundo está correlacionado con los flujos de los minerales y esta atenuación del flujo es mas rápida en el océano subsuperficial que a grandes profundidades (Balch y Kilpatrick, 1996; Boyd y Trull, 2007) y el carbono orgánico es remineralizado a una tasa mucho más rápida (Sarmiento *et al.*, 2004)

En la región estudiada por nosotros, la distribución de PIC en la columna de agua nos muestra las concentraciones mayores en la superficie hasta los 50 m y después disminuye la concentración a mayor profundidad al igual que la Chl *a* pero cabe hacer notar que existe una mayor variabilidad de los datos de PIC con respecto a Chl *a* , sobre todo a profundidades mayores de 150 m (Fig. 14), al separar las profundidades (someros y profundos) de acuerdo a la isopícnica de σ_t de 24, que es donde convergen la oxiclina, termoclina y se encuentra

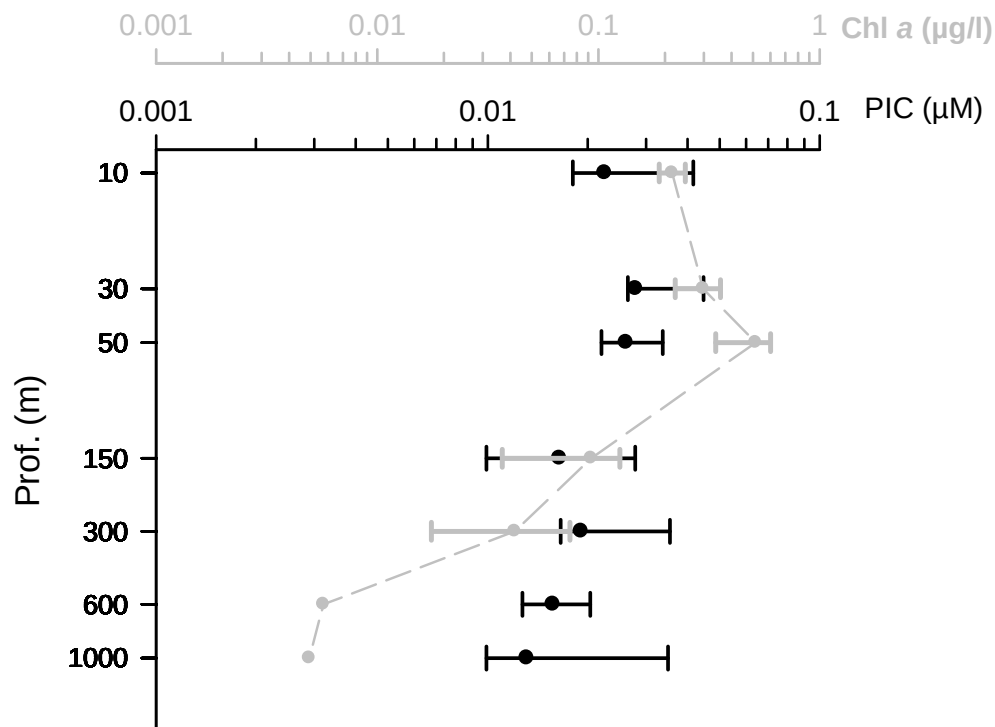


Figura 14. Perfil de carbono inorgánico particulado (μM) y clorofila *a* ($\mu\text{g/l}$) para la zona de estudio. Círculo representa la mediana y las barras de error representan los los percentiles de 25 y 75.

delimitado el máximo de clorofila (Figs, 4, 5, 6, 7 y 8) se obtiene que existe una diferencia significativa en la concentración de PIC, esta variabilidad en la concentración de PIC se debe a la distribución en parches que presenta en la región, pudiendo tener relación con los procesos físicos de la región (Le Blanc *et al.*, 2009), además la lisoclina puede jugar un papel muy importante en la disolución del PIC ya que Balch y Kilpatrick (1996) encontraron que existe una desaparición muy significativa de calcita en los primeros 1000 metros de profundidad y por encima de la lisoclina por la ocurrencia de microzonas donde

ocurre descomposición de materia orgánica que reduce el pH lo suficiente como para disolver la calcita, este resultado por el trabajo anteriormente citado se puede ver fortalecido para nuestra zona de estudio ya que Franco-Novela (tesis de maestría en proceso) encontró que el nivel de subsaturación de la omega aragonita está muy relacionado al límite somero de la capa del mínimo de oxígeno y esta isolínea de oxígeno es tan somera que llega a los 100 m de profundidad. Franco-Novela atribuye esta relación a los procesos de remineralización de la materia orgánica que ocurren por encima del límite somero de la capa del mínimo de oxígeno.

El sílice biogénico presenta los máximos valores de concentración en la oxiclina y los mínimos en la zona del mínimo de oxígeno (Figs. 10, 11), estos resultados concuerdan con Blain *et al.*, (1999) donde obtuvo que el máximo profundo de BSi coincide con el máximo de clorofila pero las variaciones de la concentración de BSi tuvieron una mayor amplitud que las variaciones de la clorofila. Se observa claramente que existe una disminución del sílice biogénico de la superficie hacia zonas mas profundas (Fig. 15a, b), esta relación de la distribución de sílice biogénico con la oxiclina se debe a que en esta zona superficial es donde está ocurriendo la mayor producción primaria y por ende se encuentra la mayor concentración de diatomeas, al haber una producción primaria relativamente mayor, también ocurre la mayor respiración de esta materia orgánica ocasionando que exista una mayor remineralización por debajo de la oxiclina y posiblemente esté favoreciendo a la disolución del sílice disuelto

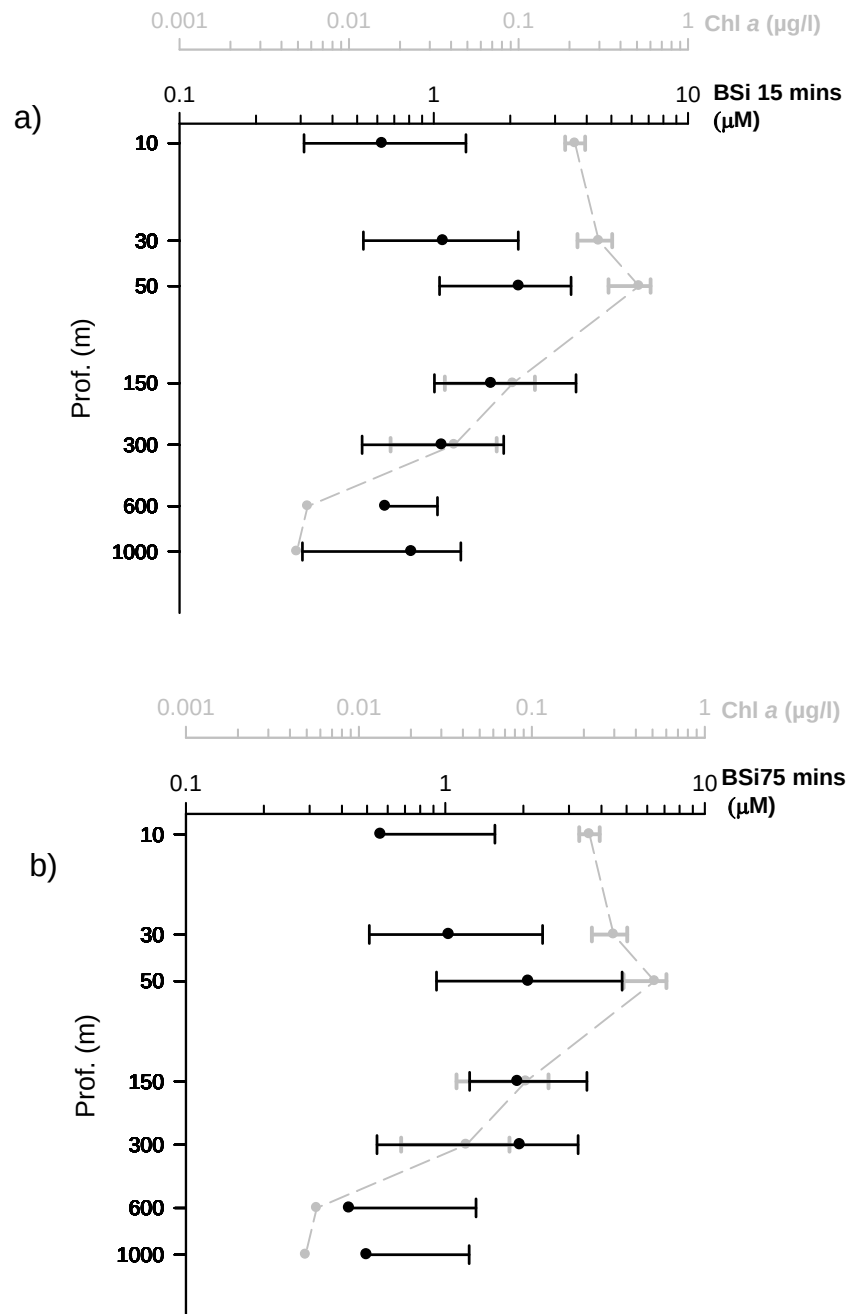


Figura 15. Perfiles de sílice biogénico tiempo de digestión de: a) 15 mins (μM) y b) 75 mins (μM) y clorofila a ($\mu\text{g/l}$) para la zona de estudio. Círculo representa la mediana y las barras de error representan los percentiles de 25 y 75.

por el ataque bacteriológico a la matriz orgánica que recubre las tecas de sílice de las diatomeas (Bidle y Azam, 1999; 2001). Desafortunadamente las muestras de agua para determinar la abundancia bacteriana se perdieron por lo que no se pudo establecer el efecto de la comunidad bacteriana en estos procesos de remineralización de la materia orgánica particulada. Estos resultados de la distribución de sílice biogénico se deben de tomar con cuidado. Como se puede observar en la figura 15, si bien, existen diferencias significativas de esta variable con respecto a la profundidad, existe una gran variabilidad de los datos, debido a que se tuvieron dificultades metodológicas que se mencionarán mas adelante.

Respecto a la distribución de carbono orgánico particulado, presenta una distribución muy relacionada a la concentración de clorofila *a*, sobre todo en la superficie, en los primeros 50 m (Fig. 16), aunque no existen diferencias significativas entre los dos transectos, se observa en el transecto B que presenta una influencia con altas concentraciones de POC cercanos a la costa y un pulso alto en la zona mas oceánica mientras que el transecto D presenta valores ligeramente altos y mas homogéneos, delimitados por oxiclina con un pulso un poco mayor en superficie y alejado de la costa. Esta relación con la clorofila se debe a que la mayor producción de POC ocurre en la zona eufótica por los productores primarios y que el flujo del POC a zonas más profundas, depende de la atenuación que pueda tener por la remineralización de este material por lo que solo una fracción muy pequeña llega al océano profundo (Klass y Archer,

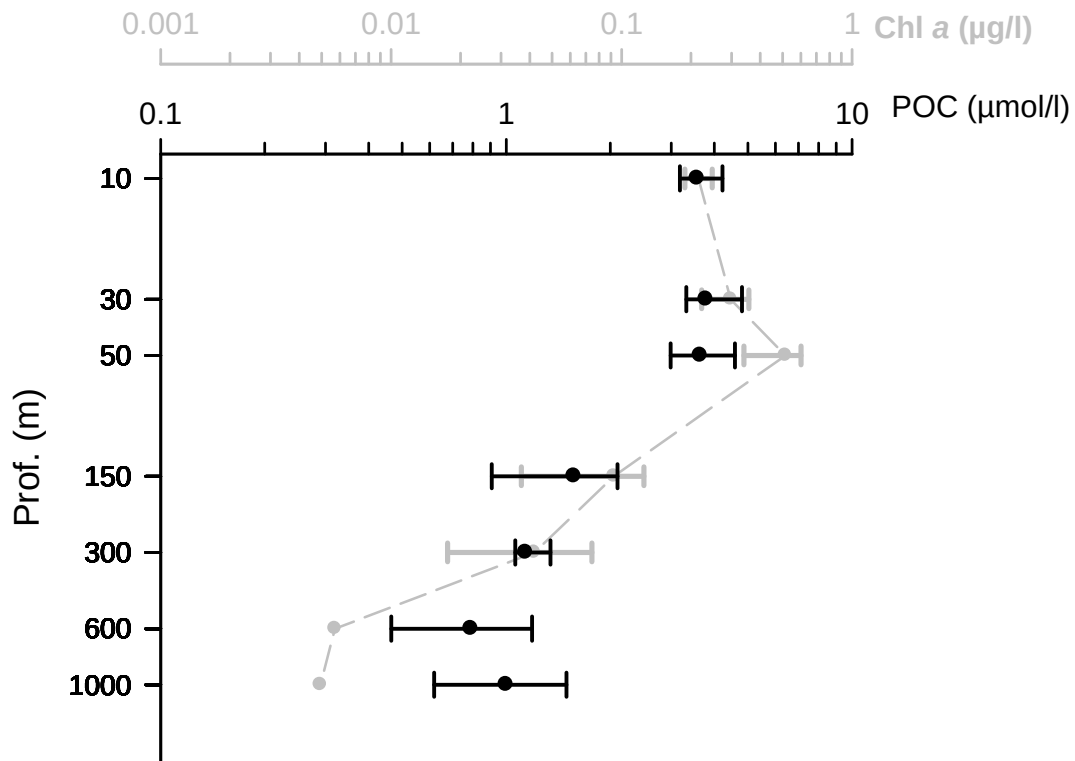


Figura 16. Perfil carbono orgánico particulado ($\mu\text{mol/l}$) y clorofila *a* ($\mu\text{g/l}$) para la zona de estudio. Círculo representa la mediana y las barras de error representan los percentiles de 25 y 75.

2002). Se puede observar en la figura 16 que una porción significativa de POC cercana a $1 \mu\text{M}$ está llegando a la profundidad de 1000 m, lo que nos puede indicar que no está ocurriendo una remineralización significativa de la materia orgánica en su viaje hacia zonas mas profundas del océano.

El fitoplancton productor de exoesqueletos o estructuras duras representa del 5 al 20% de la fijación de carbono orgánico, con contribuciones similares de cocolitofóridos y diatomeas (Poulton *et al.*, 2006) pero se pueden encontrar diferencias muy marcadas con respecto a la latitud, ya que en altas latitudes, el

sílice biogénico domina la fracción mineral biogénica particulada (Buessler *et al.*, 2007) y grandes cantidades de material orgánico pueden ser exportados de la zona eufótica como agregados de diatomeas que se hunden rápidamente, pero que solamente una pequeña proporción de este material alcanza el fondo marino (Nelson y Brzezinski, 1997; Liam *et al.*, 2011), por otro lado, en bajas latitudes (zonas tropicales y subtropicales) el carbonato de calcio (PIC) puede ser mas abundante, y aunque poco material orgánico escapa a la altamente eficiente red microbiana, una proporción significativa puede alcanzar el fondo marino debido a sus propiedades de empaquetamiento y relativa capacidad refractaria (Poulton *et al.*, 2006, Liam *et al.*, 2011).

Los estudios que promueven el rol de los minerales en la exportación de POC (Armstrong *et al.*, 2002; Klass y Archer, 2002) han enfatizado que existe una fuerte correlación del flujo de POC con el flujo de los minerales de lastre, indicando que el PIC es mas eficiente que los otros minerales en la promoción de la exportación de POC al océano profundo (Klass y Archer, 2002; Liam *et al.*, 2011), sin embargo Wong *et al.*, 1999 sugirieron que todos los minerales son importantes como lastre, pero sin un claro consenso de que los carbonatos (PIC) juegan un papel mas importante que el sílice biogénico o el material litogénico, como por ejemplo en Bermuda los carbonatos tuvieron un menor coeficiente de acarreo que el sílice biogénico o el material litogénico. Las diatomeas son las especies dominantes en muchos ecosistemas y son responsables hasta un 35% en aguas oligotróficas y hasta en un 75% en aguas costeras y en el océano

antártico (Nelson *et al.*, 1995). Jin *et al.*, 2006 estimaron que la contribución global a la producción primaria neta y a la exportación de carbono puede ser de 15 y 40% respectivamente, por lo que estas altas contribuciones de las diatomeas a la producción primaria y exportación de carbono puede explicar potencialmente la razón Si/C que disminuye con la profundidad y que sigue este mismo patrón en todos los océanos.

En la zona estudiada, la distribución de la concentración del material particulado (orgánico e inorgánico) con respecto a la profundidad presenta más concordancia con lo reportado para zonas oligotróficas y eutróficas de regiones subtropicales y tropicales en las que se observan valores bajos del material particulado a excepción del POC donde podemos determinar que una fracción importante de POC está llegando a los 1000 m de profundidad (Bishop *et al.*, 1987; Brzezinski y Nelson, 1989; Balch y Kilpatrick, 1996; Blain *et al.*, 1999; Poulton *et al.*, 2006), sin embargo, cabe hacer notar que no existen trabajos de este tipo en zonas de mínimo de oxígeno donde las condiciones hidrográficas son muy peculiares al tener la presencia del límite superior del mínimo de oxígeno muy somero, tanto como 40 m de profundidad (Karstensen *et al.*, 2008), por lo que no podemos inferir si los resultados obtenidos en este trabajo, principalmente de sílice biogénico, pueden deberse a dificultades metodológicas o al comportamiento de la distribución de este material con respecto a los procesos físicos y biológicos que puedan afectarlos.

Se esperaría que por ser una región subtropical, el carbono inorgánico particulado tuviera un papel mas importante en la exportación de carbono orgánico particulado que el sílice biogénico fuera de la zona eufótica debido a que en estas regiones es el actor mas importante (Buessler *et al.*, 2011), en esta región dentro de la zona del mínimo de oxígeno, la capa superficial productiva es muy angosta, lo que permite que el POC que se forma en la superficie, pueda ser exportado rápidamente hacia zonas mas profundas y por las condiciones de baja concentración de oxígeno, no permita que exista una remineralización efectiva en el transporte hacia abajo por la red microbiana (Devol y Hartnett. 2001) El carbono inorgánico particulado pudiera verse afectado en su capacidad de lastre debido a que los valores bajos de oxígeno en esta región, arrastran la lisoclina hacia la superficie (Franco-Novela, tesis de maestría en proceso) propiciando la disolución y remineralización de PIC, ya que existen valores muy bajos por debajo de los 50 m de profundidad (Fig. 10) que corresponden aproximadamente a la profundidad de la oxiclina, estos resultados se pueden apoyar con la relación entre PIC y POC, ya que se vio que aunque existe una correlación significativa entre las dos variables, esta es muy baja ($r=0.26$).

Se ha mencionado la posibilidad de que el funcionamiento del PIC como material de lastre de carbono orgánico particulado se podría ver afectada por una reducción del pH en aguas superficiales. Presumiblemente el efecto es debido a las altas emisiones de CO_2 a la atmósfera. Este proceso reduciría la fuerza de la bomba biológica, como lo describen los modelos que examinan las

tasas de producción de los carbonatos (Koeve, 2001; Pinsonneault *et al.*, 2012). Por otra parte la acidificación reduce la posibilidad de la formación de esqueletos carbonatados del plancton debido al efecto en el estado de saturación de los carbonatos al ascender la lisoclina a capas más superficiales y afectando de esta manera a los procesos de calcificación/disolución por lo que el POC podría ser remineralizado en la superficie y el carbono se regresaría a la atmósfera (Pinsonneault *et al.*, 2012). Sin embargo (service, 2012) en zonas costeras los procesos son más variables y se desconoce mucho de la posible influencia y la rapidez con la que el efecto de la acidificación podría ocurrir. En nuestra región de estudio con una zona de mínimo de oxígeno presente en capas muy someras, la remineralización del POC tendría que efectuarse de manera intensiva por encima de esta capa, favoreciendo al escape del carbono inorgánico hacia la atmósfera.

Respecto a sílice biogénico, se observa claramente una distribución relacionada con la profundidad (Fig. 15) encontrando una variación significativa de sílice biogénico con respecto a la profundidad, existe una gran variabilidad en los datos que podría ser una consecuencia de los problemas metodológicos pero a groso modo nos indica que existe una porción significativa de BSi que no está siendo remineralizada en su trayecto a las zonas mas profundas. Buesseler *et al.*, 2011 encontró que en zonas eutróficas donde domina el fitoplancton silicificante existe un mayor flujo de carbono particulado hacia el océano profundo y que en regiones oligotróficas dominada por fitoplancton calcificante,

este flujo es mucho menor. En aguas subtropicales Poulton *et al.*, (2006) encontraron que las tasas de calcificación son mas altas que la silicificación, pero que el tiempo recambio del carbonato de calcio y fitoplancton es mucho menor que el de sílice biogénico y el carbono orgánico particulado, que es un indicativo de la naturaleza más lábil del carbonato de calcio por lo que ocurre una disolución significativa en la zona eufótica, mientras que parece que llega una proporción mayor de sílice biogénico al océano profundo.

En este trabajo, se observa que no existe una relación significativa entre el sílice biogénico y el carbono orgánico particulado, la mayor relación encontrada fue para el tiempo de digestión de sílice biogénico de 15 mins ($r=0.17$, $p>0.05$), esto es un indicativo que el sílice biogénico se encuentra desacoplado con la transferencia de carbono orgánico particulado, como lo determinó Lam *et al.*, 2011, que concluyen que las diatomeas grandes tienen una baja eficiencia de transferencia y sugieren que los ecosistemas caracterizados por células mas pequeñas y con concentraciones moderadamente altas de carbonatos tienen una alta eficiencia de transferencia por lo que pueden tener una concentración mas alta de POC.

Las concentraciones de POC en la columna de agua por debajo del límite superficial del mínimo de oxígeno pudieran considerarse relativamente altas en comparación a otras regiones de la misma latitud (Bishop *et al.*, 1987; Poulton *et al.*, 2006) siendo un indicativo de la importancia que puede tener esta región en el transporte de POC hacia zonas profundas del océano (Devol y Harnett, 2001),

aunque exista poca información referente a la atenuación del material en hundimiento a través de la columna de agua en estas regiones del mínimo de oxígeno.

El hecho de que una fracción importante de POC está llegando a 1000 m de profundidad (máxima profundidad de muestreo en este estudio) sugiere que la tasa de hundimiento y la concentración del material de lastre juegan un papel importante en el secuestro de POC a profundidades mayores. La curva de Martín (1987) muestra el flujo de carbono orgánico particulado a través de la profundidad (Fig. 17), en base a mediciones utilizando trampas de sedimentación, en esta figura se representan las variaciones en los flujos de carbono orgánico particulado en base a la región de estudio y al ambiente en particular, ya que la figura 17a muestra el flujo para la estación Aloha que se encuentra en un giro subtropical y oligotrófico y la estación K2 que está situada en un giro subártico del noroeste del Pacífico caracterizada por aguas mas frías y ricas en nutrientes. En la última, el sílice biogénico es el mineral de lastre dominante (Buessler *et al.*, 2011). Se puede observar que la estación K2 presenta una mayor eficiencia en la transferencia de carbono orgánico particulado con respecto a la estación Aloha, además que este flujo es mayor que lo estimado de acuerdo a la curva de Martin. Esta curva puede ser el resultado de un cambio de concentración con profundidad o el cambio de la tasa de hundimiento. Los datos de trampas de sedimentación no permiten distinguir entre las dos posibles causas.

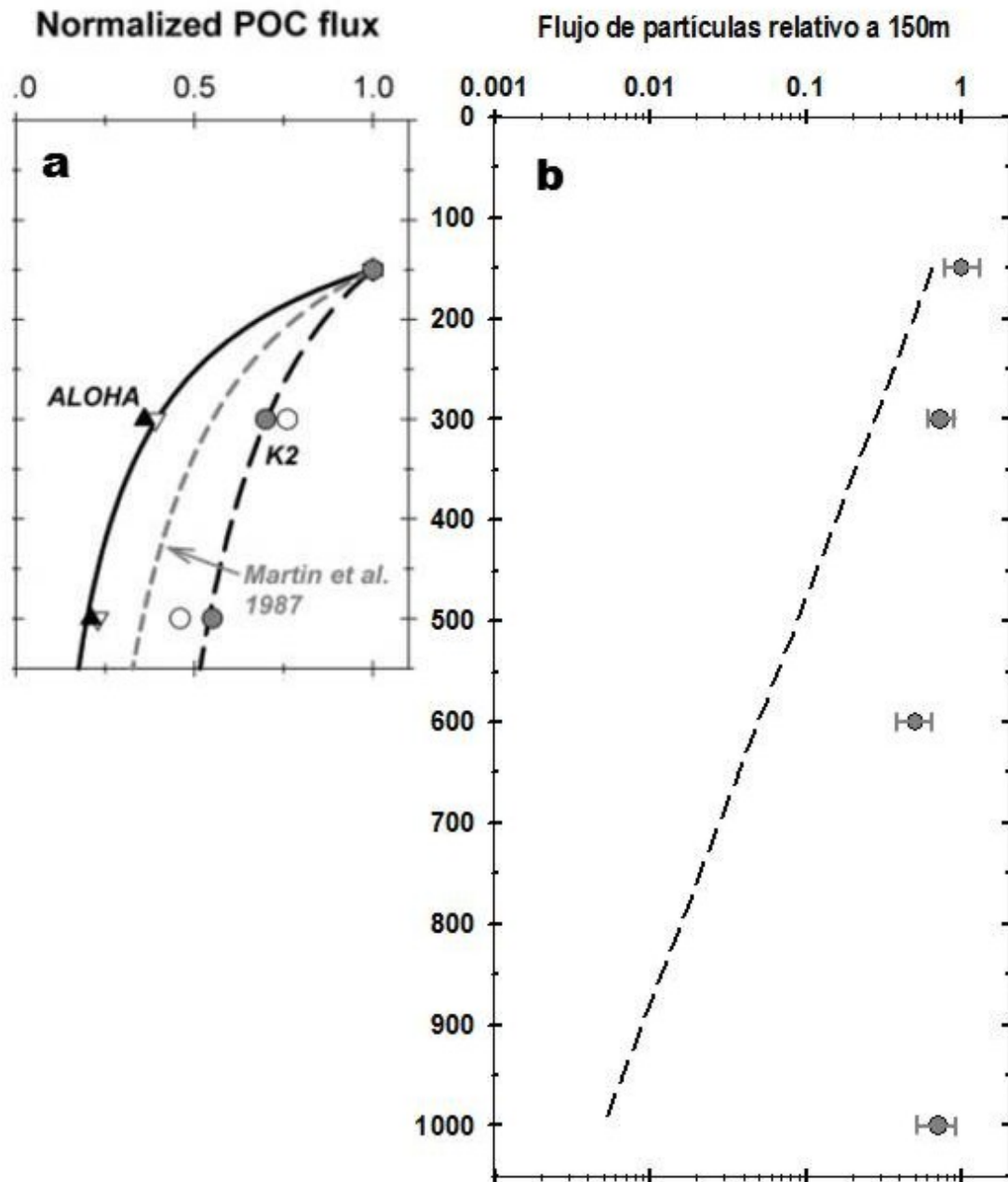


Figura 17. Flujo normalizado de POC relativo a 150 m de profundidad para: a) relación de curva de Martin (1987) para una zona oligotrófica (est. Aloha) y zona eutrófica (est. K2) (tomado de Buesseler *et al.*, 2011) y b) datos de este trabajo; en escala logarítmica, las barras representan los percentiles de 25 y 75. Para comparación se incluye la curva de Martin (1987), línea punteada.

En el caso de nuestros datos donde no se ve una disminución marcada de concentración de POC con respecto a la profundidad (Fig. 17b), se pueden considerar dos explicaciones: 1) que existe un patrón de flujo similar a la curva de Martin (1987), en este caso la tasa de hundimiento cambia con la profundidad debido a que el POC está incorporado a partículas más pequeñas a mayor profundidad, resultando en un aumento en la fricción que presentan las partículas en hundimiento con respecto al agua circundante, disminuyendo su velocidad de hundimiento; 2) que el flujo vertical de POC no cambia significativamente con la profundidad, por lo que no se comporta como la curva de Martin (1987) en zonas del mínimo de oxígeno. Son varias las causas por lo que no se cumple con la atenuación del flujo del carbono orgánico particulado de acuerdo a la curva de Martin (1987): la asociación o desintegración de las partículas de lastre adheridas a la materia orgánica, los procesos de remineralización de la materia orgánica que en estas regiones de mínimo de oxígeno pueden verse disminuidos por la falta de oxígeno para la oxidación del material orgánico ya que en estas profundidades (100 a ~1000 metros de profundidad) por debajo de la zona eufótica es donde ocurre la mayor atenuación del flujo de este material (Martin *et al.*, 1987).

Desafortunadamente no existe la información necesaria para distinguir los procesos que nos pudieran ayudar a tomar una decisión entre estas dos explicaciones.

En esta zona del mínimo de oxígeno los procesos de oxidación de la materia orgánica y el rápido consumo biológico se ven minimizados, ocasionando que una fracción importante de carbono orgánico particulado llegue a 1000 m de profundidad, el material de lastre, que determina en gran parte la tasa de hundimiento del POC ayuda a minimizar la remineralización sustancial del POC a estas profundidades.

4.3 Discusión de dificultades metodológicas para BSi

Se estuvieron realizando pruebas en laboratorio para tratar de determinar las concentraciones ideales de reactivos para realizar los análisis de BSi en las muestras. Una vez que se estandarizó el método, se hicieron mediciones de un cultivo de diatomeas, obteniéndose resultados satisfactorios, la reproducibilidad en esta prueba fue de 9.38% por lo que se decidió aplicar el método para las muestras de la investigación.

Los datos obtenidos de sílice biogénico no son confiables; aunque el análisis de las muestras indica un patrón donde se observa que existe una mayor absorbancia en los estratos más someros del área muestreada, las concentraciones obtenidas deben de tomarse con cuidado debido a que los valores de referencia (estándares de sílice y blancos) presentan lecturas inconsistentes; valores muy altos y variables de los blancos, no hay diferencias entre los dos estándares utilizados, inclusive con respecto a los mismos blancos y se ven afectados por el tiempo de digestión, observándose un aumento en la absorbancia a mayor tiempo de digestión. Se trató de encontrar un patrón que nos indicara algún error metodológico para hacer la corrección debida y poder hacer uso de los datos pero no se pudo llegar a ningún resultado.

La diferencia en reproducibilidad entre las pruebas metodológicas con cultivos de diatomeas y las muestras oceanográficas probablemente se deban a la diferencia en concentración de BSi en las muestras. El origen de los

problemas metodológicos pueden ser variados entre los que se mencionan los siguientes:

pH. Se sabe por la literatura que el pH de la muestra es muy importante para obtener una lectura confiable, Schlüter y Rickert, (1998) trabajaron con muestras de sedimentos para ver el efecto del pH en la digestión y determinaron que para muestras con bajo contenido de sílice biogénico, los resultados son afectados considerablemente por el pH del agente utilizado para digerir la muestra, con desviaciones de hasta un 300%.

También se especifica que el pH final después de la digestión, al introducir el agente neutralizante (HCl 1N) debe de estar por arriba de 1.2, de preferencia entre 3-4 (Grasshoff *et al.*, 1999), para que se pueda llevar a cabo la formación del cromóforo (molibdato) que es el referente a la concentración de sílice. Observamos en nuestras pruebas que volúmenes muy pequeños del agente neutralizante (HCl 1N), ocasionaba cambios muy drásticos en el pH y gran parte de las pruebas que se hicieron fue para tratar de obtener un pH estable en las muestras que fuera adecuado para llevar a cabo la reacción esperada.

Efecto del filtro en la digestión. Por los resultados obtenidos, pudiera ser que el filtro tenga algún efecto en la lectura de absorbancia. Pero en las pruebas con muestras de cultivo de diatomeas también se han utilizado filtros y los datos fueron satisfactorios, esto se puede deber a que en los cultivos de

diatomeas, las concentraciones de sílice eran muy altas mientras que en las muestras de agua de mar no lo son.

Volumen de las submuestras de los diferentes tiempos de disolución. La alícuota que se tomó para hacer la medición colorimétrica fue muy baja (1.4 ml) con una pipeta de volumen ajustable a 0.7 ml, posiblemente hubo pequeñas variaciones de volumen de la muestra que pudo incidir en el pH de la neutralización, quedando muy variable en las muestras, estándares y blancos. Quizás se debió de medir el pH en las muestras después de la neutralización para corroborar que el pH fuera el adecuado.

Volumen de los reactivos. Debido al bajo volumen de las muestras, se utilizó una cantidad muy baja de los reactivos utilizados para llevar a cabo la medición, con su consecuente efecto en la reacción colorimétrica.

Concentración de sílice biogénico particulado en las muestras. Se sabe por la literatura que la concentración de sílice biogénico particulado en agua de mar es muy bajo (0.01 a 0.1 μM) y quizás el método utilizado no tiene la sensibilidad necesaria para detectar las bajas concentraciones de sílice que existen en las muestra.

5. Conclusiones

Las concentraciones de carbono inorgánico particulado y carbono orgánico particulado obtenidos en este trabajo concuerdan por lo reportado en la literatura para regiones oligotróficas y eutróficas de los océanos subtropicales y tropicales.

Las concentraciones de sílice biogénico son ligeramente más altas que lo reportado por la literatura para las regiones subtropicales, probablemente producto de la alta variabilidad por los problemas metodológicos en el análisis.

El material particulado (carbono inorgánico particulado, sílice biogénico y carbono orgánico particulado) se encuentra relacionado con el máximo de clorofila a determinada por fluorescencia.

Los valores máximos de la concentración del material particulado (carbono inorgánico particulado, sílice biogénico y carbono orgánico particulado) se encuentran relacionados en su distribución vertical por el límite superior de la capa del mínimo de oxígeno, disminuyendo sustancialmente en la zona del mínimo de oxígeno.

El carbono inorgánico particulado presenta concentraciones muy bajas en la zona del mínimo de oxígeno pudiendo ver afectado la capacidad de lastre de carbono orgánico particulado, por la desaparición significativa por efecto de la lisoclina.

El sílice biogénico no presenta correlación significativa con el carbono orgánico por lo que se encuentra desacoplado con la transferencia de carbono orgánico particulado.

El material inorgánico particulado promueve al transporte de carbono orgánico particulado hacia zonas profundas por efecto de la concentración y tamaño de partículas.

Aunque una porción significativa de carbono orgánico particulado llega a 1000 m de profundidad, no se puede determinar la importancia que pudiera tener esta región en el secuestro del carbono de la superficie hacia zonas profundas del océano.

5.1 Recomendaciones (metodológicas)

Se recomienda seguir trabajando en el método para la determinación de sílice biogénico, principalmente en la concentración de la muestra de agua para que nos permita trabajar con volúmenes más grandes de reactivos y evitar que haya mucha variabilidad en el pH de la muestra después de la neutralización por la importancia que tiene el pH para obtener una señal adecuada en el análisis.

Es importante tener la abundancia bacteriana para poder determinar el impacto que pueda tener sobre la disolución del material inorgánico particulado, en especial para sílice biogénico.

También sería de gran ayuda el poder cuantificar la composición fitoplanctónica para poder establecer claramente los grupos principales en esta región.

Es importante tratar de obtener mas información, como determinar la tasa de hundimiento, tamaño de partículas para tener una mejor comprensión de los procesos que afectan al hundimiento del carbono orgánico particulado.

6. Literatura citada

- Antia, A.N., Koeve, W., Fischer, G., Blanz, T., Schulz-Bull, D., Scholten, J., Neuer, S., Kremling, K., Kuss, J., Peinert, R., Hebbeln, D., Bathmann, U., Conte, M., Fehner, U., y Zeitzschel, B., 2001. Basin-wide particulate carbon flux in the Atlantic Ocean: regional export patterns and potential for atmospheric CO₂ sequestration. *Global Biogeochemical Cycles* 15, 845–862.
- Armstrong, R. A., Lee, C., Hedges, J. I., Honjo, S. y Wakeham, S. G. 2002. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast material. *Deep-Sea Research II* 49, 219–236.
- Armstrong, R. A., Peterson, M. L., Lee, C. y Wakeham, S. G. 2009. Settling velocity spectra and the ballast ratio hypothesis. *Deep Sea Research II* 56, 1470-1478.
- Balch, W.M., Kilpatrick, K., Holligan, P., harbor, D. y Fernandez, E. 1996. The 1991 coccolithophore bloom in the central North Atlantic. 2. Relating optics to coccolith concentration. *Limnol. Oceanogr.*, 41(8), 1684-1696.
- Balch, W.M. y Fabry, V.J. 2008. Ocean acidification: documenting its impact on calcifying phytoplankton at basin scales. *MARINE ECOLOGY*

PROGRESS SERIES. 373, 239-247. doi: 10.3354/meps07801.

Bidle, K.D. y Azam, F. 1999. Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature* 397, 508–512.

Bidle, K.D. y Azam, F. 2001. Bacterial control of silicon regeneration from diatom detritus: significance of bacterial ectohydrolases and species identity. *Limnology and Oceanography* 46 (7), 1606–1623.

Biermann, A. y Engel, A. 2010. Effect of CO₂ on the properties and sinking velocity of aggregates of the coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *Biogeosciences*, 7, 1017–1029.

Blain, S., Tréguer, P. y Rodier M. 1999. Stocks and fluxes of biogenic silica in the western oligotrophic. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*. 104(2), 3357-3367

Boyd, P. W. y Trull, T. W. 2007. Understanding the export of biogenic particles in oceanic waters: Is there consensus?. *Progress in Oceanography* 72, 276–312

Brown, L., Sanders, R., Savidge, G. y Lucas, K. H. 2003. The uptake of silica during the spring bloom in the North East Atlantic Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 48(5), 1931-1845.

Buesseler, K. O., Lamborg, C. H., Boyd, P. W., Lam, P. J., Trull, T. E., Bidigare, R. R., Bishop, J. K. B., Casciotti, K. L., Dehairs, F., Elskens, M.,

- Honda, M., Karl, D. M., Siegel, D. A., Silver, M. W., Steinberg, D. K., Valdes, J., Van Mooy, B. y Wilson, S. 2007. Revisiting Carbon Flux Through the Ocean's Twilight Zone. *Science* 316, 567-570.
- Cajal-Medrano, R. y Maske, H. 2005. Growth efficiency and respiration at different growth rates in glucose-limited chemostats with natural marine bacteria populations. *Aquat. Microb. Ecol.* 38, 125–133.
- Cepeda-Morales, J., Beier, E., Gaxiola-Castro, G., Lavin, M. F. y Godínez, V. M. 2009. Efecto de la zona del mínimo de oxígeno en el segundo máximo de clorofila en el Pacífico Oriental Tropical Mexicano. *Ciencias Marinas*. 35(4), 389-403.
- Conley, D. J. 1998. An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments. *Marine Chemistry* 63, 39–48.
- Devol, A. H. y Hartnett, H. E. 2001. Role of the oxygen-deficient zone in transfer of organic carbon to the deep ocean. *Limnol. Oceanogr.* 46, 1684–1690.
- Engel, A., Abramson, L., Szlosek, J., Liu, Z., Stewart, G., Hirschberg, D., y Lee C. 2009. Investigating the effect of ballasting by CaCO_3 in *Emiliania huxleyi*, II: Decomposition of particulate organic matter Deep Sea Research II 56, 1408-1419.
- Engel, A., Szlosek, J., Abramson, L., Liu, Z., y Lee C. 2009. Investigating the

effect of ballasting by CaCO_3 in *Emiliana huxleyi*: I. Formation, settling velocities and physical properties of aggregates. Deep Sea Research II 56, 1396-1407.

Feely, R. A., Donney, S. C. y Cooley S. R. 2009. Ocean acidification. Present conditions and future changes in a high- CO_2 World. Oceanography 22(4), 36-47.

Fernández-Álamo, M. A. y Färber-Lorda J. 2006. Zooplankton and the oceanography of the eastern tropical Pacific: A review. Progress in Oceanography 69, 318-359.

Fiedler, P. C. y Talley, L. D. 2006. Hydrography of the eastern tropical Pacific: A review. Prog. Oceanogr. 69, 143-180.

Fischer, A. C., Steinebach, O. M. Timmermans, K. R. y Wolterbeek, H. T. 2007. A method for the destruction and analysis of biogenic silicon in two Antarctic diatom species: *Thalassiosira* sp. and *Chaetoceros brevis*. J. Appl Phycol. 19, 71–77.

Grasshoff, K., Kermling, K. y Ehrhardt, M. (Eds). 1999. Methods of Seawater Analysis. Third edition. Wiley-Vch. Weinheim. 600pp.

Godínez-Sandoval, V. M. 2010. Dinámica y termodinámica en la entrada exterior al Golfo de California. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Marinas-Instituto de Investigaciones Oceanológicas.

Universidad Autónoma de Baja California. 154p.

Godínez-Sandoval, V.M., Beier, E., Lavín, M. F., Färber-Lorda, J. y Solís-Aguilar, R. 2010. Datos hidrográficos de la campaña *PROCOMEX XI*. (18 al 30 de noviembre de 2009). Departamento de Oceanografía Física, CICESE. 74pp.

Hedges, J. I., Baldock, J. A., Gelinas, Y., Lee, C., Peterson, M. y Wakeham, S. G., 2001. Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles. *Nature* 409, 801–804.

Hernández-Ayón, M. J., Belli, S. y Zirino, A. 1999. pH, alkalinity and total CO₂ in coastal seawater by potentiometric titration with a difference derivative readout. *Anal. Chim. Acta* 394, 101–108.

Holligan, P. M., Charalampopoulou, A. y Hutson, R. 2010. Seasonal distributions of the coccolithophore, *Emiliania huxleyi*, and of particulate inorganic carbon in surface waters of the Scotia Sea. *Journal of Marine Systems*. 82, 195-205.

Jaimes-Hernández, A. 2006. Efecto de las estructuras de mesoescala en la distribución de los máximos subsuperficiales de clorofila y partículas en la entrada del Golfo de California. Tesis de Maestría. CIBNOR, La Paz, B.C.S., México.

Jiao, N. Herndl, G. J., Hansel, D. A., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S. W..

- Kirchman, D. L., Weinbauer, M. G., Luo, T., Chen, F. Y Azam F. 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nature reviews. Microbiology*. 8, 593-599.
- Jin, X., Gruber, N., Dunne, J. P., Sarmiento, J. L. y Armstrong, R. A., 2006. Diagnosing the contribution of phytoplankton functional groups to the production and export of particulate organic carbon, CaCO_3 , and opal from global nutrient and alkalinity distributions. *Global Biogeochemical Cycles* 20.
- Koeve, W. 2002. Upper ocean carbon fluxes in the Atlantic Ocean: The importance of the POC:PIC ratio. *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES*, 16 (4), 1056, doi:10.1029/2001GB001836
- Karstensen L., Stramma, L. y Visbeck, M. 2008. Oxygen minimum zones in the eastern tropical Atlantic and Pacific oceans. *Progress in Oceanography*, 77, 331-350.
- Klaas, C., y Archer, D. E. 2002. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio, *Global Biogeochem. Cycles*, 16(4), 1116, doi:10.1029/2001GB001765.
- Kirkes, L. 2011. Use and maintenance of the UIC, Inc. model CM5015 CO_2 coulometer, CM5130 acidification module, CM5300 furnace

apparatus and CM5390 automated inlet. Revision 3. Sandia National Laboratories. 16p.

Lam, P. J., Doney, S. C. y Bishop J. K. B. 2011. The dynamic ocean biological pump: Insights from a global compilation of particulate organic carbon, CaCO_3 , and opal concentration profiles from the mesopelagic, *Global Biogeochem. Cycles*, 25, GB3009, doi:10.1029/2010GB003868.

Lavín, M. F., Beier, E., Gómez-Valdés J., Godínez, V. M, y García, J. 2006. On the summer poleward coastal current off SW Mexico. *Geophys. Res. Lett.* 33, L02601, doi: 02610.01029/02005glo24686.

Lee, C. 2004. Transformations in the “Twilight Zone” and beyond. *Marine Chemistry* 92 (1–4), 87–90.

Martin, J. H., Knauer, G. A. Karl, D. M. y Broenkow, W. W. 1987. VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research*, 34(2), 267-285.

Maske, H., Cajal-Medrano, R., Trasviña-Castro, A., Jiménez-Mercado, A., Almeda-Jauregui, C. O., Gaxiola-Castro, G. y Ochoa, J. 2010. Inorganic carbon and biological oceanography above a shallow oxygen minimum in the entrance to the Gulf of California in the Mexican Pacific. *Limnol. Oceanogr.* 55(2), 481-491.

- McCave, I. N., 1975. Vertical flux of particles in the ocean. *Deep-Sea Research*, 22, 491–502.
- Milliman, J. D., Troy, P. J., Balch, W. M., Adams, A. K., Li, Y. H. y Mackenzie, F. T. 1999. Biologically mediated dissolution of calcium carbonate above the chemical lysocline?. *Deep-Sea Research I* 46 (10), 1653–1669.
- Nelson, D. M., Tréguer, P., Brzezinski, M. A., Leynaert, A. y Queéguiner, B. 1995. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycles*. 9(3), 359–372.
- Nelson, D. M. y Brzezinski, M. A. 1997. Diatom growth and productivity in an oligotrophic midocean gyre: A 3-yr record from the Sargasso Sea near Bermuda. *Limnol. Oceanogr.*, 42(3), 473-486
- Paulmier, A., Ruiz-Pino, D., Garçon, V. y Farías, L. 2006. Maintaining of the eastern south Pacific oxygen minimum zone (OMZ) off Chile. *Geophysical Research Letters*. 33, 1-6.
- , 2008. Oxygen minimum zones (OMZs) in the modern ocean. *Prog. Oceanogr.* 80, 113–128, doi:10.1016/j.pocean.2008.08.001.

- Pinsonneault, A. J., Mathews, H. D. Galbraith, E. D. y Schmittner, A. 2012. Calcium carbonate production response to future ocean warming and acidification. *Biogeosciences*, 9, 2351–2364. doi:10.5194/bg-9-2351-2012
- Poulton, A. J., Sanders, R., Holligan, P. M., Stinchcombe, M. C., Adey, T. R., Brown, L. y Chamberlain, K. 2006. Phytoplankton mineralization in the tropical and subtropical Atlantic Ocean. *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES*, VOL. 20, 1-10
- Ragueneau, O., Savoye, N., Del Amo, Y., Cotten, J., Tardiveau, B. y Leynaert, A. 2005. A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters: using Si:Al ratios to correct for the mineral interference. *Continental Shelf Research* 25, 697–710.
- Ragueneau, O., Tréguer, A., Leynaert, P., Anderson, R.F., Brzezinski, M.A., DeMaster, D.J., Dugdale, R.C., Dymond, J., Fischer, G., Francois, R., Heinze, C., Maier-Reimer, E., Martin-Jézéquel, V., Nelson, D. y Quéguiner, B., 2000. A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change* 26, 317–365.
- Raven, J. A. y Falkowski, P. G. 1999. Oceanic sinks for atmospheric CO₂. *Plant Cell and Environment*. 22(6), 741-755.

- Ruiz-de la Torre, M. C. 2007. Microbios fotótrofos en la zona de transición del Pacífico Mexicano, búsqueda de diferencias espectrales, crucero FU/0205. Tesis de maestría. CICESE. Ensenada, Baja California, México. 68p.
- Sarmiento, J. L., Dunne, J. y Armstrong, R. A. 2004, Do we now understand the ocean's biological pump?. U. S. JGOFS Newsl., 12, 1–5.
- Schlüter M. y Rickert, D. 1998. Effect of pH on the measurement of biogenic silica. Marine Chemistry. 63, 81-92.
- Sea-Bird Electronics. 2010. Application note no. 64-3. SBE 43 Dissolved Oxygen (DO) Sensor – Hysteresis Corrections. 7pp.
- Service, R. F. 2012. Rising acidity brings an ocean of trouble. Science. 337, 146-1488.
- Tamburini, C., Goutx, M., Guigue, C., Garel, M., Lefèvre, D., Charrière, B., Sempère, R., Pepa, S., Peterson, M. L., Wakeham, S. y Lee, C. 2009. Effects of hydrostatic pressure on microbial alteration of sinking fecal pellets. Deep Sea Research II 56, 1533-1546.
- Welschmeyer, N. 1994. Fluorometric analysis of Chlorophyll a in the presence of Chlorophyll b by Pheopigments. Limnol. Oceanogr. 39(8), 1985-1992.
- Wong, C. S., Whitney, F. A., Crawford, D. W., Iseki, K., Mearns, R. J., Johnson,

W. K., Page, J. S. y Timothy, D. 1999. Seasonal and interannual variability in particle fluxes of carbon, nitrogen and silicon from time series of sediment traps at Ocean Station P, 1982-1993: relationship to changes in subarctic primary productivity. *Deep-Sea Research II* 46, 2735-2760

Apéndice 1. Protocolo para medición de sílice biogénico particulado concentrado en muestras de agua de mar.

Las muestras se encuentran en filtros congelados a -20°C .

Preparar 1.3 lts de NaOH 0.2M, titular la solución para asegurar la molaridad.

Preparar 15 estándares de 6 ml cada uno de 2 concentraciones diferentes en matriz de NaOH 0.2M equivalente a concentraciones en el agua de BSi de ~ 1 y $5\ \mu\text{M}$, considerando muestras filtradas de 1 lt, congelarlos. Preparar otro juego de estándares de $5\ \mu\text{M}$.

Trabajar con 15 muestras (filtros) por corrida, más un blanco y dos estándares con filtros nuevos agregados.

Digestión

1. Preparar 17 viales de centelleo de plástico con 6 ml de NaOH 0.2M (15 muestras y 2 blancos). Además, a tres viales agregar los 2 estándares ($5\ \mu\text{M}$ por duplicado). (multipipeta)
2. A 17 viales, agregar un filtro con la muestra (47 mm) cortado en cuatro piezas con tijeras pequeñas limpias a cada vial de centelleo de plástico con 6 ml de NaOH 0.2M. Anotar numeración de vial.
3. Agregar un filtro limpio cortado en 4 partes al vial de los blancos y a los estándares.
4. Acomodo de los viales; utilizar un blanco y los dos estándares al inicio de la medición y un blanco y el estándar de $5.19\ \mu\text{M}$ al final de la medición
5. Preparar 60 viales de centelleo con 0.3 ml de HCl 1 N para neutralizar las muestras digeridas. Guardar en congelador. (multipipeta)

6. Calentar las muestras en un baño maría a 85°C.
 - a. A los 15, 45 y 75 minutos de digestión;
 - b. Sacar la charola con las muestras y enfriar rápidamente en un baño frío descansando sobre la mesa de agitación; tomar 1.4 ml de muestra y agregarla a un vial de centelleo con el agente neutralizante previamente agregado y enfriado (pipeta ajustable a 0.7 ml, verificar con balanza). Utilizar la misma punta de pipeta, enjuagando con agua destilada cada vez que se cambie de muestra asegurarse de quitar toda el agua de la punta
 - c. regresar las muestras lo más rápido posible al baño maría de 85°C. activar alarma a 30 min. Mover la charola en el baño maría un par de veces cada 2 mins para agilizar el calentamiento de las muestras.
 - d. Transferir la submuestra tomada al refrigerador para su posterior análisis

Reacción Colorimétrica (medición de sílice disuelto). Se procesan las 60 muestras juntas.

OJO: Preparar los reactivos con 25% más de ADD para disminuir la concentración y poder trabajar con las multipipetas en volúmenes disponibles (0.2 y 0.1 ml).

1. Al vial de centelleo con 1.7 ml de muestra se le agregan 1.25 ml de agua destilada para un volumen total de 2.95 ml y se mezcla.
2. A todas las muestras, agregar 0.2 ml del reactivo de mezcla (solución ácida de molibdato) y mezclar bien. Esperar 5-10 minutos.
3. A todas las muestras, agregar 0.2 ml de ácido oxálico, mezclar inmediatamente.
4. A todas las muestras, agregar 0.1 ml de ácido ascórbico, mezclar.
5. Se mide la absorbancia después de 30-60 min en una celda de longitud adecuada a 810 nm. Usar una celda de referencia de la misma longitud llenada con agua.