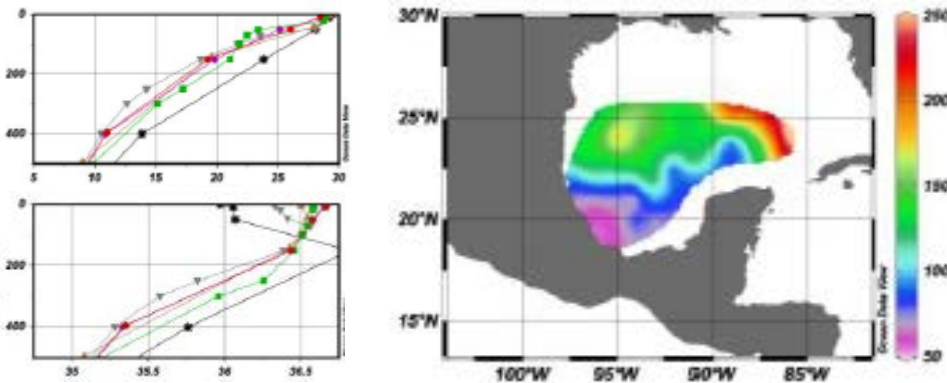


XIXIMI FASE II: ESTABLECIMIENTO DE LÍNEA DE BASE EN AGUAS PROFUNDAS DEL GOLFO DE MÉXICO EN RESPUESTA AL DERRAME PETROLERO ASOCIADO A LA PLATAFORMA DEEPWATER HORIZON

Reporte Final



2012

Coordinación General de Adaptación al Cambio Climático

Coordinado por:

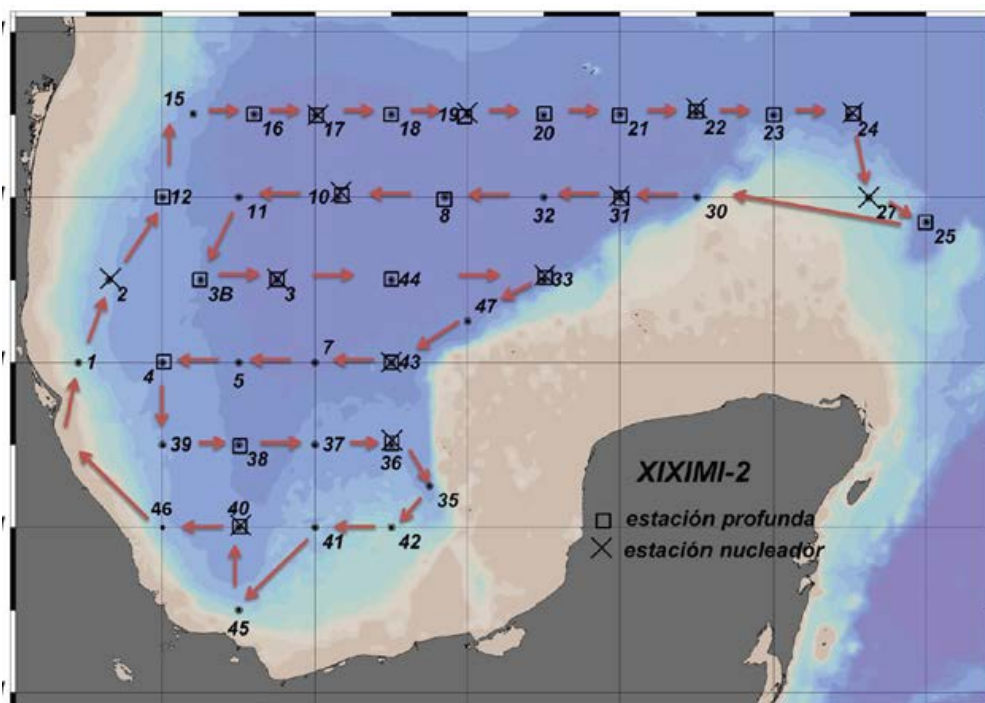
Coordinación General de Adaptación al Cambio Climático

Elaborado por:

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada
Sharon Z. Herzka
Juan Carlos Herguera
Alexei Licea
Julio Sheinbaum
Vicente Ferreira

Boulevard Adolfo Ruiz Cortines 4209, 2° piso. Col. Jardines en la Montaña, Del. Tlalpan C.p. 4210 Ciudad de México
Tel. +52 (55) 54246400.

www.inecc.gob.mx



**FASE II: ESTABLECIMIENTO DE LÍNEA DE
BASE EN AGUAS PROFUNDAS DEL GOLFO
DE MÉXICO EN RESPUESTA AL DERRAME
PETROLERO ASOCIADO A LA PLATAFORMA
DEEPWATER HORIZON**

Fecha de entrega: 9 de Noviembre, 2012

Sometido por

Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada (CICESE)
Baja California, México



Autores:

Sharon Z. Herzka¹, Juan Carlos Herguera¹, Alexei Licea¹, Julio Sheinbaum¹,
Vicente Ferreira¹

(en orden alfabético):

Víctor Camacho², Victoria Díaz¹, Jaime Farber¹, Joaquín García¹, Martín
Hernández Ayón², Miguel Ángel Huerta², Rubén Lara¹, Lucila Lares¹, Leonardo
Lizárraga¹, Vinicio Macías², Eduardo Millán¹, Meritxell Riquelme¹ y Axayacatl
Rocha¹.

¹ Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

² Universidad Autónoma de Baja California

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	3
LISTADO DE CUADROS	7
LISTADO DE FIGURAS	10
RESUMEN EJECUTIVO	24
EXECUTIVE SUMMARY	37
INTRODUCCIÓN	47
OBJETIVOS	49
Objetivos específicos	49
ANTECEDENTES	50
RESULTADOS	56
CTD (Temperatura, salinidad, O₂, fluorescencia, clorofila a), LADCP	56
Introducción.....	56
Metodología.....	60
Discusión:.....	60
Oxígeno disuelto	62
Antecedentes	62
Objetivos	64
Metodología.....	65
Resultados	65
Discusión.....	70
Conclusiones.....	72
Referencias	73
Créditos	74
Concentración de Nutrientes (NO₃, PO₄, SiO₂)	75
Antecedentes	75
Objetivos	75
Metodología.....	76
Resultados	76
Conclusiones.....	88
Referencias	89
Agradecimientos.....	90
Carbono inorgánico disuelto y alcalinidad total	91
Introducción.....	91
Objetivos	92
Metodología.....	93
Resultados	94
Referencias	106
Patrones de distribución de la composición isotópica de carbono	
$\delta^{13}\text{C}$ del CID	107
Introducción.....	107
Objetivos	111
Metodología.....	112

Resultados y discusión.....	115
Conclusiones.....	126
Bibliografía.....	127
Recomendaciones.....	128
Créditos.....	129
Carbono Orgánico Disuelto.....	130
Antecedentes.....	130
Objetivos.....	132
Metodología.....	132
Resultados.....	135
Conclusiones.....	141
Referencias.....	142
Glosario de Términos.....	143
Créditos.....	143
Composición isotópica del carbono orgánico particulado (COP) ...	144
Antecedentes.....	144
Objetivos.....	148
Metodología.....	148
Resultados.....	151
Conclusiones.....	164
Recomendaciones.....	165
Referencias.....	165
Créditos.....	167
Metales traza (Ni, Va, Pb).....	168
Antecedentes.....	168
Objetivos.....	168
Metodología.....	168
Resultados.....	170
Referencias.....	176
Hidrocarburos derivados del petróleo.....	178
Antecedentes.....	178
Objetivos.....	181
Metodología.....	182
Resultados.....	184
Conclusiones.....	189
Referencias.....	192
Glosario de términos.....	194
Créditos.....	195
Bacteriología.....	196
Antecedentes.....	196
Objetivos.....	199
Metodología.....	199
Resultados.....	204
Conclusiones.....	222
Recomendaciones.....	223

Referencias	223
Fitoplancton, taxonomía	225
Antecedentes y justificación del trabajo:	225
Objetivo general:	226
Metodología.....	226
Resultados	230
Variabilidad bio-óptica del fitoplancton	246
Introducción.....	246
Área de estudio	247
Objetivo	248
Metodología.....	248
Resultados y discusión.....	252
Referencias	268
Composición isotópica del Zooplancton	271
Antecedentes	271
Objetivos	275
Metodología.....	275
Resultados	278
Discusión.....	286
Conclusiones.....	288
Agradecimientos.....	289
Referencias	289
Zooplancton e Ictioplancton	292
Antecedentes	292
Objetivos	292
Conclusiones.....	311
Recomendaciones.....	312
Referencias	312
Créditos	313
Antecedentes	314
Resultados	320
Conclusiones.....	329
Recomendaciones.....	330
Créditos	332
Metales traza en sedimento	333
Antecedentes	333
Objetivos	334
Metodología.....	335
Resultados	336
Conclusiones.....	349
Recomendaciones.....	350
Estudio faunístico de la meiofauna (taxonomía)	354
Antecedentes	354
Objetivos	357
Metodología.....	357

Resultados	359
Conclusiones.....	373
Recomendaciones.....	373
Referencias	374
Créditos	376
Estudio faunístico de la macrofauna (taxonomía)	378
Antecedentes	378
Objetivos	379
Metodología.....	379
Resultados	380
Conclusiones.....	382
Recomendaciones.....	383
Referencias	383
Monitoreo de hongos en sedimentos marinos	385
Introducción.....	385
Metodología.....	385
Resultados	393
Discusión y conclusiones	402
Recomendaciones.....	402
Referencias	403
Estructura de la base de datos de XIXIMI-2	405
Base de datos: Excel.....	405
Metadatos.....	405
Variables primarias.....	405
Variables determinadas por sección	406
Base de datos: Ocean Data View (ODV)	408
Parámetros de calidad	409
Referencias	410
CONCLUSIONES.....	411
RECOMENDACIONES	411
REFERENCIAS.....	412
GLOSARIO DE TÉRMINOS	412
CRÉDITOS.....	413
ANEXOS	416

LISTADO DE CUADROS

- Tabla 1. Mediciones oceanográficas, geoquímicas, ecológicas y biológicas que se están llevando a cabo a partir de datos y muestras recolectadas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Se indican los investigadores responsables y sus adscripciones. CICESE; Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada; UABC: Universidad Autónoma de Baja California; DO: División de Oceanología; DBEA: División de Biología Experimental y Aplicada; IIO-Instituto de Investigaciones Oceanológicas..... 48
- Tabla 2. Nombre, coordenadas, fechas de muestreo (GMT) y profundidad de las 40 estaciones que se cubrieron durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2 a bordo del *BO Justo Sierra*. El tipo de lance se refiere a la profundidad máxima en la cual se recolectaron muestras de agua (1000m en el caso de estaciones someras y hasta 40 m del fondo en las estaciones profundas). 52
- Tabla 3. Profundidades pre-establecidas para los muestreos de agua durante la campaña XIXIMI-2. Se usaron 12 botellas de 10 L de capacidad (6 Niskin, 6 GoFlo). Las botellas GoFlo (GF) son especiales para la recoleta de muestras para el análisis de metales traza. Min [O₂] : Mínimo de oxígeno, establecido para cada estación con base en el perfil vertical de oxígeno disuelto registrado con el CTD. FONDO: muestra recolectada a 40 m del fondo. 54
- Tabla 4. Nombre de identificación, coordenadas, fechas de muestreo (GMT) y profundidad de las 11 estaciones en las cuales se recuperaron núcleos durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2 a bordo del *BO Justo Sierra*. 55
- Tabla 5. Valores medidos de nitrato+nitrito, fosfato y silicato en material de referencia para nutrientes MOOS-2. Se reportan las recuperaciones para las 4 corridas. Se incluye el valor certificado con el intervalo de confianza y los valores medidos con su desviación estándar (se realizaron un mínimo de 4 mediciones del material de referencia por corrida). También se incluye el límite de detección. 77
- Tabla 6. Número total de datos obtenidos para cada nutriente durante la campaña XIXIMI-2 y porcentaje de datos ubicado en cada una de las categorías de calidad (QF = Quality Flag) de acuerdo con la asignación basada en los criterios para elaborar la base de datos en ODV. 78
- Tabla 7. Clasificación de las determinaciones de las composiciones isotópicas del C en el CID en el agua para las muestras recolectadas durante la campaña XIXIMI-2. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 4.-Calidad Cuestionable..... 115
- Tabla 8. Clasificación de muestras de COD XIXIMI-2. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 1.-Calidad desconocida, 4.-Calidad Cuestionable y 8.-Mala calidad 136
- Tabla 9. Profundidades nominales de recolecta de muestras de agua para análisis isotópicos de materia orgánica en la columna de agua. Los niveles indican las profundidades contiguas que se agruparon al filtrar el agua con el fin de obtener suficiente carbono orgánico para los análisis isotópicos..... 149

Tabla 10. Clasificación de las determinaciones de las concentraciones del COP y sus composiciones isotópicas del C para las muestras colectadas durante la campaña XIXIMI-2. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 4.-Calidad cuestionable y 8.-Mala calidad.....	151
Tabla 11. Grupos bacterianos a identificar empleando oligonucleótidos específicos.....	200
Tabla 12. Relación de estaciones y profundidades muestreadas para cuantificar el fitoplancton y el microzooplancton durante el crucero XIXIMI-II (2-17 de julio del 2012).....	227
Tabla 13. Recomendaciones para el tiempo de sedimentación para las muestras preservadas con lugol (Edler, 1979).	228
Tabla 14. Recomendaciones del objetivo que se debe usar para cuantificar clases de fitoplancton de diferentes medidas (Edler 1979).....	229
Tabla 15. Comparativa de los rangos de abundancia de fitoplancton (células L ⁻¹) reportados para los cruceros XIXIMI-I (Noviembre del 2010) y XIXIMI-II (Julio del 2011).....	239
Tabla 16. Rangos y abundancias totales de los organismos del plancton cuantificados en muestras obtenidas durante los cruceros XIXIMI-I (Noviembre del 2010) y XIXIMI-II (Julio del 2011).	240
Tabla 17. Provincias fitogeográficas asociadas a las estaciones y estructura de la comunidad del fitoplancton de superficie durante el verano 2011 en el GM. Principales grupos taxonómicos en porcentajes: Diat=diatomeas, Dinof=dinoflagelados.	267
Tabla 18. Valores isotópicos de carbono y nitrógeno de los estándares internos de referencia usados en el Stable Isotope Facility de la Universidad de California Davis durante los análisis de las muestras de zooplancton. Los valores de referencia son certificados, y los promedios ± DE representan las mediciones de los estándares que se llevaron a cabo durante la corrida. En negritas se resalta el estándar interno con mayor similitud a los valores isotópicos del zooplancton.....	277
Tabla 19. Número de muestras isotópicas de copépodos o eufáusidos con etiquetas de calidad (QF)= 1, 4 u 8.....	277
Tabla 20. Promedios, DE y valores mínimos y máximos de los valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) de copépodos y eufáusidos capturados en la zona de aguas profundas del GM durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 (noviembre 2010) y XIXIMI-2 (julio 2011).....	278
Tabla 21. Abundancias (total, media, error estándar y porcentaje de abundancia con respecto al total) de los diferentes grupos taxonómicos cuantificados para el crucero XIXIMI-1 (n=44 estaciones).	300
Tabla 22. Abundancias (total, media, error estándar y porcentaje de abundancia con respecto al total) de los diferentes grupos taxonómicos de zooplancton cuantificados para el crucero XIXIMI-2 (n=40 estaciones).	301
Tabla 23. Promedio ± desviación estándar de la abundancia de los principales taxones de zooplancton capturados durante el crucero oceanográfico XIXIMI-1 (noviembre 2010). Estos siete grupos taxonómicos componen el 89.89% de	

la abundancia total promedio del zooplancton recolectado en las zonas de aguas profundas del GM.....	302
Tabla 24. Promedio \pm desviación estándar de la abundancia de los principales taxones de zooplancton capturados durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2 (noviembre 2010). Estos siete grupos taxonómicos conforman el 94.79% de la abundancia total promedio del zooplancton recolectado en las zonas de aguas profundas del GM.....	302
Tabla 25. Límites de detección para los diferentes metales traza en las fracciones HCl y pirita medidos con absorción atómica a la flama.....	336
Tabla 26. Concentraciones promedio (\pm una desviación estándar) de metales traza en la fracción HCl para los diferentes sedimentos. Estaciones del primer crucero XIXIMI-1 en <i>itálicas</i> . Nota: nd = no detectable.	338
Tabla 27. Concentraciones promedio (\pm una desviación estándar) de metales traza asociados a la fracción pirita para los sedimentos de las diferentes estaciones del crucero XIXIMI-2. Como referencia, se muestran las concentraciones obtenidas durante el primer crucero XIXIMI-1 en <i>itálicas</i>	340
Tabla 28. Densidad de macroinvertebrados bénticos en la zona de estudio.	381
Tabla 29. Abundancia y biomasa de los diferentes taxa del bentos en el GM (Wei et al., 2012).	382
Tabla 30. Nombre, secuencias y referencia de los oligonucleótidos utilizados, así como los tamaños esperados en las distintas reacciones de PCR.....	389
Tabla 31. Condiciones de la PCR para los distintos conjuntos de oligonucleótidos utilizados.	390
Tabla 32. Concentración de ADN de cada muestra pro estación de muestreo... ..	394
Tabla 33. Filotipos según el porcentaje de cobertura, similitud y valor de E, así como el número de repeticiones del patrón de restricción por estación.....	397
Tabla 34. Nombres de los archivos que conforman la base de datos correspondiente al crucero oceanográfico XIXIMI-2. Se incluyen archivos con datos correspondientes al crucero oceanográfico XIXIMI-1 solo para variables que fueron modificadas o complementadas.....	407

LISTADO DE FIGURAS

- Figura 1. Mapa de las estaciones de la campaña XIXIMI-2 en las que se realizaron lances hidrográficos y se recolectaron muestras de agua y sedimentos. Los puntos pequeños indican las estaciones en las cuales los lances con la roseta se llevaron a cabo desde la superficie hasta los 1000 m, y los cuadrados indican lances desde la superficie hasta el fondo (hasta más de 3500 m en algunos casos). Las “X” indican las estaciones en las cuales se tenía programada la recolecta de muestras de sedimentos. En todas las estaciones se realizaron arrastres con la red Bongo para la captura de zooplancton. Las flechas indican la dirección de la navegación desde el zarpe de Tuxpan, Veracruz el 2 de julio del 2011. La campaña duró 16 días. 51
- Figura 2 Diagrama T-S utilizando colores distintos para las diferentes zonas geográficas que se presentan en el panel izquierdo superior. 57
- Figura 3 Diagramas hidrográficos donde los puntos negros indican observaciones históricas de la base de datos NODC y los puntos rojos corresponden al crucero oceanográfico XIXIMI-2. Los rangos de variación son consistentes pero los detalles dependen de las condiciones sinópticas. 58
- Figura 4 Anomalías de nivel del mar con respecto a condiciones medias producido por CCAR para el 3 y 9 de julio de 2011 donde pueden verse anticiclones (líneas rojas) y varios ciclones (líneas azules punteadas). Su estructura permite explicar las características hidrográficas de las diferentes estaciones. 59
- Figura 5. Transectos con la estructura de salinidad y temperatura potencial a lo largo de la sección 25°N. 59
- Figura 6. Hidrografía a lo largo de la sección 24N. Notar el perfil en 95W (línea verde) que es más cálido y salino que la de las estaciones vecinas, lo cual indica agua con propiedades más caribeñas y cuyas características están relacionada con el anticiclón cuyo origen es la Corriente de Lazo. 60
- Figura 7. Imagen compuesta (7 días) de color (MODIS) correspondiente al 20 de julio de 2011. Las regiones de más baja productividad (azul claro) se asocian claramente a aguas cálidas de la Corriente del Lazo y remolinos anticlónicos en el interior del Golfo. 61
- Figura 8. Mapa de las estaciones de la campaña XIXIMI-2. Derecha: perfil de oxígeno disuelto graficado frente a las isopicnas σ_0 (kg/m^3) para todas las profundidades colectadas durante XIXIMI-2; los colores de los símbolos en la figura representan las temperaturas del agua in situ. Izquierda superior: gráfica de las temperaturas potenciales ($^{\circ}\text{C}$) frente a la salinidad en unidades prácticas de salinidad (ups). En temperaturas entre 17 y 28 $^{\circ}\text{C}$ hay dos trayectorias dominantes claramente diferenciables: las aguas que entran al GM desde el Caribe y las otras corresponden a aguas típicas del GM. 66
- Figura 9. Transecto a lo largo del paralelo 25°N en el que se muestra las mediciones de la fluorescencia medido con el sensor del CTD (panel superior) y la concentración de OD (panel inferior). Las mayores concentraciones de

OD se encuentran siempre por encima del máximo de clorofila profunda. La intensidad del máximo de clorofila es menor hacia el estrecho de Yucatán, y está acompañado de concentraciones relativamente menores de OD..... 67

Figura 10. Las dos gráficas superiores corresponden a un transecto a lo largo del paralelo 25°N en el que se muestran las mediciones de la fluorescencia medido con el sensor del CTD y en la parte inferior la concentración de OD para las isopícnas de interés en el GM. Observar como las mayores concentraciones de OD se encuentran siempre en el techo de las isopícnas del máximo de clorofila profunda y cómo este último se atenúa hacia el estrecho de Yucatán acompañado de concentraciones relativamente menores de OD..... 69

Figura 11. Sección paralela a la plataforma de Yucatán y transversal hasta el cañón de Coatzacoalcos, en la cual se muestra el gradiente en las concentraciones de OD entre el canal de Yucatán a la derecha y la bahía de Campeche. El polígono enmarcado en el mapa muestra las estaciones que se utilizaron para esta figura..... 70

Figura 12. Distribución vertical de nutrientes y oxígeno disuelto en las muestras clasificadas con etiqueta 0 y 1 para el crucero XIXIMI-2..... 79

Figura 13. Perfil vertical promedio de nitrato+nitrito, fosfato y silicato durante el crucero XIXIMI-2. En los perfiles de nitrato+nitrito y de fosfato se presenta también el perfil promedio de oxígeno disuelto..... 80

Figura 14. Comparación de los perfiles verticales promedio de los nutrientes medidos durante la campaña XIXIMI-2 con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos del World Ocean Atlas 2009, para una línea a lo largo del paralelo 23.5°N en el GM (puntos azules en el mapa). 81

Figura 15. Comparación de los perfiles verticales promedio de los nutrientes medidos durante la campaña XIXIMI-2 en el GM con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos de la estación BATS (Bermuda Atlantic Time-Series Study) en el Atlántico Norte. 82

Figura 16. Comparación de los perfiles verticales promedio de nitrato y silicato medidos durante la campaña XIXIMI-2 en el GM con los perfiles verticales de nitrato y silicato en estaciones del programa WOCE (World Ocean Circulation Experiment) localizadas en el mar Caribe al sur de Puerto Rico. 83

Figura 17. Comparación de los perfiles verticales promedio de los nutrientes medidos durante la campaña XIXIMI-2 en el GM con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos del proyecto CLIVAR a lo largo del transecto A22_2003 localizado en el Mar Caribe al sur de Puerto Rico. 84

Figura 18. Transecto 1. Concentración de nutrientes (nitrato+nitrito, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad a lo largo de los paralelos 24 y 25°N. 85

Figura 19. Transecto 2. Concentración de nutrientes (nitrato+nitrito, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad a lo largo de 95 y 96°O. 86

- Figura 20. Transecto 3. Concentración de nutrientes (nitrato+nitrito, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad de suroeste a noreste a partir de 20°N- 96°O. 87
- Figura 21. Mapa de Norte América que ilustra las zonas en las que se han realizado mediciones de pCO₂ mediante cruceros oceanográficos y barcos de oportunidad. Nótese la falta de información en el GM. Cortesía del Dr. Takahashi. 92
- Figura 22. Transecto A22 del muestreo del programa WOCE realizado en 1997. El mapa superior muestra las estaciones de las cuales se obtuvieron y analizaron los datos generados de temperatura, salinidad, CID y TA con fines de comparación. El mapa inferior indica las estaciones de la región del Caribe utilizadas para evaluar las condiciones hidrográficas vs. los datos correspondientes a XIXIMI-1 y2. 95
- Figura 23. Perfiles comparativos de salinidad y temperatura. Panel superior: el perfil de salinidad (Rojo =XIXIMI-I y Azul = XIXIMI-II) muestra la similitud en todo el perfil correspondiente a ambos cruceros, excepto en el caso de las aguas superficiales. Los gráficos inferiores de salinidad (izquierda) y temperatura (derecha) muestran en círculos negros los datos del XIXIMI-I y en color a los del WOCE (los colores en datos del WOCE corresponden a diferentes latitudes). El corchete derecho en azul en el gráfico de salinidad enmarca las latitudes de 10 a 20oN del agua que se identificó como fuente y que fue la misma que se observa en el interior del GM. 97
- Figura 24. Perfiles de salinidad de los primeros 1000 m de XIXIMI-I y XIXIMI-II vs WOCE. Los círculos negros representan los datos de este trabajo y en color los datos del WOCE. Los colores en los datos del WOCE corresponden a latitudes entre 11 y 18°N. En ambos muestreos se observa que los datos medidos de salinidad son similares a las aguas del Caribe (<16°N)..... 98
- Figura 25. Perfiles comparativos de CID y AT. Panel superior: el perfil de CID (Rojo =XIXIMI-I y Azul = XIXIMI-II) muestra la similitud en todo el perfil medida en ambos cruceros, excepto en las aguas superficiales. Los gráficos inferiores muestran en círculos negros los datos de XIXIMI (izquierda CID y a la derecha AT) y en color los del WOCE (los colores en datos del WOCE corresponden a diferentes latitudes). Al igual que en el perfil de salinidad, se encontró que el agua del Atlántico que se detecta entre las latitudes de 10 a 20oN fue la fuente del agua que se detecta al interior del GM. 99
- Figura 26. Perfiles de CID de los cruceros XIXIMI-I y XIXIMI-II. Los círculos negros representan los datos medidos en este trabajo y en color los datos del WOCE. Los colores en los datos del WOCE corresponden a latitudes entre 11 y ~18°N. En ambos muestreos se observa que los datos medidos de CID son similares a las aguas del Caribe (<16oN). 100
- Figura 27. Perfiles comparativos de pH. Panel superior: perfil de CID (Rojo =XIXIMI-I y Azul = XIXIMI-II) que muestra la similitud en todo el perfil medida en ambos cruceros, excepto en las aguas superficiales. En el panel inferior se muestra la relación CID-pH la cual es lineal en las aguas superficiales con pH's entre 8 y 8.1, y es homogéneo y con poca variabilidad en el de CID de

- entre 7.8 y 7.95. Se muestran los valores máximos de $\text{pH} > 8$ cuando el CID fue menor a $2150 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 102
- Figura 28. Diagramas T-S comparativos del GM vs. WOCE. Los colores en la gráfica de la izquierda indican la profundidad en las que se recolectaron las muestras durante XIXIMI-1. Los datos de WOCE corresponden a los colectados entre las estaciones entre las latitudes 10 a 14oN..... 103
- Figura 29. Diagramas T-S y CID-S del GM. Los colores indican la profundidad. En el gráfico izquierdo se indican las masas de agua: Agua Subsuperficial Subtropical (ASsT); Agua Central Tropical (ACT); Agua Intermedia del Atlántico (AIA) y Agua Profunda del Atlántico (APA). Notar que el agua superficial, el ASsT y ACT tienen una misma estructura tanto la relación T-S, como la CID-S. Sin embargo, es diferente la forma de la estructura en las masas de agua profundas (AIA y APA). Lo anterior se debe a que en ambas masas de agua la salinidad básicamente es la misma y lo que cambia es la temperatura y el contenido de CID. 104
- Figura 30. Diagramas pH_{SWS} -S del GM. Los colores indican la profundidad. Notar que el pH es por lo general un espejo del CID. En los datos de XIXIMI-1, el pH difiere en que es mayor cuando el CID disminuye. Sin embargo, sigue el patrón descrito para CID en relación a las masas de agua..... 105
- Figura 31. Valores medios y sus desviaciones estándar del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ obtenido de todas las estaciones de la campaña XIXIMI-2 para cada una de las profundidades muestreadas. En rojo se indican las estaciones someras (10-1,000 m), en azul las estaciones profundas (10-3,800 m). 116
- Figura 32. Perfiles en profundidad de los valores medios del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (escala en el eje X superior). Los símbolos azules y verdes unidos por línea de trazos representan los datos de las estaciones someras y profundas, respectivamente. Las estimaciones del consumo aparente de oxígeno se indican en símbolos rojos y amarillos (escala en el eje X inferior). Observar como los valores mínimos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se encuentran a profundidades sensiblemente más someras (200 m) que el máximo consumo aparente de oxígeno (CAO, 500-700 m). 117
- Figura 33. Valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ y consumo aparente de oxígeno (CAO) en el que se muestra la falta de correlación entre ambas variables para profundidades < 350 m (panel derecho), mientras que para mayores profundidades (> 400 m, panel izquierdo) sí se observa una correlación, que es lo esperado para aguas oceánicas. 118
- Figura 34. Composición isotópica del carbono inorgánico que resulta del intercambio océano-atmósfera del carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$) de muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2. Las esferas amarillas representan los datos de los lances someros (10-1000 m) y los cuadros azules los lances profundos (10m hasta el fondo). También se presenta el perfil medio de la sal del GM en cuadros verdes (lances someros) y rombos rojos (lances profundos). 120
- Figura 35. Comparación entre valores de salinidad y $\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$ de las muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2. Se diferencian

- claramente al menos cuatro tipos de aguas intermedias y profundas: las aguas subtropicales subsuperficiales del Atlántico Central (SUW, 18°C mode waters) con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ entre 0 a 0.2‰ y salinidades entre 35.6 a 36 ups, las aguas tropicales del Atlántico central (TACW) con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ entre 0.2 a 0.4‰ y salinidades entre 35.1 a 35.5 ups, las aguas intermedias de la Antártida (AAIW) con los valores más positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ entre 0.45-0.6‰ y las menores salinidades encontradas en el GM <34.95 ups, y por debajo de los 1000 m encontramos las aguas profundas del Atlántico Norte (NADW) con valores muy uniformes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ entre 0.45-0.4‰ y un rango de salinidades muy restringido alrededor de 34.95 ups. 121
- Figura 36. Espacio triple de las anomalías potenciales de la densidad (eje de la Y), el $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ en el eje inferior de las X y la salinidad en el eje superior de las X, en el cual se especifican los espacios que ocupan las distintas masas de agua de la región de aguas profundas del GM. 122
- Figura 37. Distribución del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a lo largo de un transecto E-O sobre el paralelo 25°N. La escala en color se refiere a los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mientras que los contornos se refieren al consumo aparente de oxígeno (CAO; $\mu\text{mol/kg}$). Se observa cómo el patrón de empobrecimiento de los valores $\delta^{13}\text{C}$ en el isótopo pesado a profundidades intermedias se acentúa desde la región oriental, cercana al canal de Yucatán hacia el margen continental entre Tamaulipas-Veracruz-Tampico de una forma análoga aunque a una profundidad diferente que lo que se observa en CAO. 123
- Figura 38. Sección E-O de los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a lo largo de los paralelos 20-21°N. La escala en color se refiere a los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mientras que los contornos se refieren al consumo aparente de oxígeno (CAO; $\mu\text{mol/kg}$). Observar cómo en la zona media del transecto, entre las longitudes 94 a 96°O, desaparece parcialmente el mínimo en los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a profundidades intermedias, y cómo en profundidad los valores son ligeramente más positivos que los del resto de las aguas del golfo en esta región. 125
- Figura 39. Perfil N-S de los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a lo largo del meridiano 95°W. La escala en color se refiere a los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mientras que los contornos se refieren al consumo aparente de oxígeno (CAOI $\mu\text{mol/kg}$). Observar la intensificación de los valores más negativos cercanos a las zonas de talud, a 19°N y 25°N y entre los 200-500 m, lo cual se encuentra consistentemente por encima de los valores máximos del consumo aparente de oxígeno. Por debajo de los 1,000 m se aprecian valores relativamente uniformes de las aguas profundas del golfo, con la excepción relativamente pequeña frente al talud frente a Coatzacoalcos. 126
- Figura 40. Ejemplo de perfiles “típicos” de COD oceánico en ambientes profundos. En la figura se incluyen perfiles para el sur del Mar de China (SCS) y el Pacífico noroccidental (PNW) reportados por Dai et al. (2009). 131
- Figura 41. Perfil de la concentración de carbono orgánico disuelto en una estación del GM cercana a la costa de Texas (tomada de Guo et al., 1995). 132

- Figura 42. Mapa en el que se localizan el total de las estaciones muestreadas durante la campaña XIXIMI-2 para las que se cuenta con muestras para análisis de COD. Los puntos rojos rellenos muestran las posiciones de las 25 estaciones para las que se reportan resultados en este informe. 133
- Figura 43. Distribución vertical de las concentraciones de COD medidas en muestras de 25 estaciones del GM durante la campaña XIXIMI-2 (ver localización de las estaciones en la Figura 42). 137
- Figura 44. A la derecha se presenta el perfil promedio (línea base) de COD para el GM obtenido con los datos de muestras de 25 estaciones del crucero XIXIMI-2 (ver localización de las estaciones en la Figura 42). A la izquierda se presenta el perfil promedio de COD obtenido con los datos con QF = 0 para el crucero XIXIMI-1. 138
- Figura 45. Comparación de los perfiles verticales promedio de la concentración del COD medida durante la campaña XIXIMI-2 en el GM con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos de la estación BATS (Bermuda Atlantic Time-Series Study) en el Atlántico norte. 139
- Figura 46. Sección vertical de las concentraciones de COD a lo largo de los paralelos 24 y 25 °N durante el crucero XIXIMI-2. 140
- Figura 47. Perfiles verticales de las concentraciones de COD en cuatro estaciones que presentaron valores máximos “anómalos” en aguas profundas durante el crucero XIXIMI-2. 141
- Figura 48. Esquema simplificado en los que se indica la composición isotópica de carbono orgánico en distintos reservorios terrestres y marinos. Cabe resaltar los valores más negativos de la composición isotópica de las plantas terrestres con ruta fotosintética C-3, y los combustibles fósiles (hidrocarburos) cuyo origen es una mezcla entre materia orgánica marina y continental. Fuente: Peterson y Fry (1987). 145
- Figura 49. Intervalo de valores isotópicos de carbono típicos de diferentes reservorios en sistemas terrestres, geológicos, marinos y atmosféricos. Fuente: Trumbore y Druffel (1995), citado en Sharp (2006). 146
- Figura 50. Perfil en profundidad de las concentraciones medias \pm desviación estándar de carbono orgánico particulado ($\mu\text{gC/L}$) de las muestras de agua recolectadas durante la campañas oceanográficas XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Los valores están graficados con respecto a la profundidad media filtrada para cada muestra, y por lo tanto representa la integración de la materia orgánica particulada recolectada en distintos niveles de la columna de agua. 152
- Figura 51. Composición isotópica del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$; promedio \pm DE) obtenidos en las muestras de la campaña oceanográfica XIXIMI-1 (cuadrados azules) y XIXIMI-2 (rombos rojos). Solo se incluyen los valores isotópicos con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad). 154
- Figura 52. Resultados del modelo simple de mezcla de materia orgánica de origen marino (Cfito) y continental (Ccont) en comparación con el perfil isotópico de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ correspondiente al crucero XIXIMI-2. Las esferas rojas unidas por línea continua representan los promedios de los valores isotópicos por profundidad y la línea azul punteada es el resultado del modelo, en el que se

combinan las diferentes tasas de preservación del COP de origen marino y continental.....	156
Figura 53. Resultado del modelo de mezcla que muestra como varía el porcentaje de COP de origen marino con respecto al total. El porcentaje de carbono orgánico está referido al 1. Observar la creciente importancia del COP de origen continental en profundidad como consecuencia de su mejor preservación relativa.	157
Figura 54. Panel superior: Concentración del COP en µg/L. Panel inferior: Composiciones isotópicas del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en ‰) de los primeros 100 m de la columna de agua en muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Solo se incluyen los valores con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad).	159
Figura 55. Panel superior: Concentración del COP en µg/L. Panel inferior: Composición isotópica del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en ‰) de 600-800 m de la columna de agua en muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Solo se incluyen los valores con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad).	161
Figura 56. Panel superior: Concentración del COP en µg/L. Panel inferior: Composición isotópica del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en ‰) de 1000-3800 m de la columna de agua en muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Solo se incluyen los valores con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad).	163
Figura 57. Distribución de las concentraciones de V disuelto en el paralelo 25°N durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1 y XIXIMI-2.	171
Figura 58. Distribución de las concentraciones de V disuelto en el paralelo 24°N durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1 y XIXIMI-2.	172
Figura 59. Distribución de las concentraciones de V disuelto en el paralelo 23°N durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1 y XIXIMI-2.	173
Figura 60. Distribución vertical de las concentraciones de salinidad, oxígeno y V disueltos en el paralelo 25°N.	174
Figura 61. Distribución vertical de las concentraciones de salinidad, oxígeno y V disueltos en el paralelo 24°N.	175
Figura 62. Distribución vertical de las concentraciones de salinidad, oxígeno y V disueltos en el paralelo 23°N.	176
Figura 63. . Enfoque dicotómico para la identificación de petróleo del pozo macondo originalmente propuesto por Faksness et al, 2002.	179
Figura 64. Distribución vertical de las concentraciones de hidrocarburos lineales totales encontrados en la línea correspondiente a la latitud 25 N. Las estaciones que se incluyen se encuentran en la figura inferior.	185
Figura 65. Distribución vertical de las concentraciones de hidrocarburos lineales totales encontrados en la línea correspondiente a la latitud 25 N. Solo se anexa la estación 25 como se muestra en la figura inferior.	186
Figura 66. Distribución vertical de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares totales encontrados en la línea correspondiente a la latitud 25 N.	187

Figura 67. Distribución vertical de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares totales encontrados en la línea correspondiente a la latitud 25 N. Solo se ha agregado la estación 25.....	188
Figura 68. Comparación de medias, máximos y mínimos usando diagramas de cajas y bigotes para XIXIMI-1 vs XIXIMI-2.....	191
Figura 69. Amplificaciones de las diluciones del DNA de proteobacterias de la muestra estándar por triplicado, obtenidas mediante RT-PCR, utilizadas para determinar la concentración de DNA de cada dilución, por medio de la aplicación de una ecuación logarítmica.	203
Figura 70. Porcentaje de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad de 400m (dentro de la zona de mínimo de oxígeno) en el GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 65% del DNA.	206
Figura 71. Ejemplos de las estaciones donde predominó la subclase alfa proteobacteria a una profundidad de 400 metros (dentro del mínimo de oxígeno). a) Estación 8. b) Estación 27. c) Estación 41.....	207
Figura 72. Porcentaje de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad de 1200m en el GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 65% del DNA.	208
Figura 73. Ejemplos de las estaciones donde predominó la subclase alfa a una profundidad de 1200 metros. a) Estación 8. b) Estación 10. c) Estación 30.....	209
Figura 74. Porcentaje de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad de 2000m en el GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 50% del DNA, aunque se observó una mayor diversidad bacteriana que en los 400 y 1200 m.....	210
Figura 75. Ejemplos de las estaciones donde predominó la subclase alfa a una profundidad de 2000 metros. a) Estación 22. b) Estación 33. c) Estación 38.	211
Figura 76. Porcentaje de DNA de distintos grupos bacterianos a 40 m del fondo marino del GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 74% del DNA.	212
Figura 77. Ejemplos de las estaciones donde predominó la subclase alfa a 40 metros del fondo marino. a) Estación 4. b) Estación 19. c) Estación 38.	213
Figura 78. Ejemplos de las estaciones en donde predominan las proteobacterias del grupo Gamma a 2000 m.	214
Figura 79. Ejemplos de las estaciones en donde se observó la presencia de los cinco grupos de proteobacteria. Estas gráficas se seleccionaron una vez que se analizaron todas las estaciones y todas las profundidades.....	215
Figura 80. División por sectores que se empleó para el análisis de los datos correspondientes a la campaña oceanográfica XIXIMI-2.....	216
Figura 81. Sector 1 (suroeste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra una dominancia de Beta proteobacterias, seguido de la subclase Alfa.	217
Figura 82. Sector 2 (noroeste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra una dominancia de Alfa proteobacterias, con presencia de las clases beta, delta y gamma.	218

Figura 83. Sector 3 (noreste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra una marcada dominancia de Alfa proteobacteria	219
Figura 84. Abundancia relativa de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación 1.....	220
Figura 85. Abundancia relativa de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación 2.....	221
Figura 86. Abundancia relativa de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación 3.....	221
Figura 87. Abundancia relativa de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación 3B.....	222
Figura 88. Distribución espacial de la abundancia de fitoplancton total (células L ⁻¹) en el GM durante el crucero XIXIMI-II realizado en julio del 2011; a) superficie, b) 10 m, c) 50 m y d) 150 m.	232
Figura 89. Distribución espacial de la abundancia de dinoflagelados (células L ⁻¹) en el GM durante el crucero XIXIMI-II realizado en julio del 2011; a) en superficie, b) a 10m, c) a 50m y d) 150m.....	233
Figura 90. Distribución espacial de la abundancia de diatomeas (células L ⁻¹) recolectadas en el GM durante el crucero XIXIMI-2 realizado en julio del 2011.: a) en superficie, b) a 10 m, c) a 50 m y a d) 150 m.....	235
Figura 91. Distribución espacial de la abundancia de nanoflagelados (células L ⁻¹) recolectados en el GM durante el crucero XIXIMI-2 realizado en julio del 2011: a) en superficie, b) a 10 m, c) a 50 m y a d) 150 m.....	236
Figura 92. Distribución espacial de la abundancia de ciliados (organismos L ⁻¹) recolectados en el GM durante el crucero XIXIMI-2 realizado en julio del 2011: a) superficie, b) a 10 m, c) a 50 m y d) 150 m.....	237
Figura 93. Variabilidad pigmentaria de los principales estándares del HPLCP que se utilizaron en XIXIMI-2 GM: Clorofila C ₃ (chl-C ₃), clorofila C ₂ (chl-C ₂), peridina (perid), 19'-butanoxifucoxantina (but-fuco), fucoxantina (fuco), neoxantina (neo), 19'-hexanoyloxyfucoxantina (hex-fuco), violaxantina (viola), diadinoxantina (diadino), alloxantina (allo), zeaxantina (zea), clorofila-b (chl-b), divinyl clorofila-a (dv chl-a), clorofila-a (chl-a), beta-caroteno (β-car).	250
Figura 94. Abundancia del nano-microfitoplancton total (células L ⁻¹ , >5 μm): a) superficie y b) 50 metros de profundidad.	253
Figura 95. Abundancia de nano-microdiatomeas (células L ⁻¹ , >5 μm): a) superficie y b) 50 metros de profundidad.	254
Figura 96. Abundancia de nano-microdinoflagelados (células L ⁻¹ , >5 μm): a) superficie y b) 50 metros de profundidad.	255
Figura 97. Distribución espacial de clorofila-a (Chl-a, mg m ⁻³): a) superficie y b) 50 m de profundidad. Se considera que este pigmentos es característico del grupo de diatomeas.	256
Figura 98. Distribución espacial de zeaxantina (Zea, mg m ⁻³): a) superficie y b) 50 m de profundidad. Se considera que este caratenoide es característico del grupo de cianobacterias (por ejemplo, <i>Synechococcus</i> o <i>Trochodesmium ssp</i>).	257

Figura 99. Distribución espacial de Divinyl chl-a (DV chl-a, mg m ⁻³): a) superficie y b) 50 m de profundidad. Se considera que este pigmento es característico del grupo de prochlorofitas (por ejemplo, <i>Prochlorococcus</i> sp).	258
Figura 100. Distribución espacial de 19'-Hexanoyloxyfucoxantina (Hex-fuco, mg m ⁻³). a) superficie y b) 50 m de profundidad. Se considera que este carotenoide es característico del grupo Prymnesiofitas (por ejemplo, <i>Emiliania huxleyi</i>).....	259
Figura 101. Coeficiente de absorción de luz por fitoplancton (a _{ph} 440 nm, m ⁻¹): a) superficie y b) 50 m de profundidad. Los valores altos indican una mayor abundancia de células del fitoplancton, por lo tanto una mayor concentración pigmentaria.	261
Figura 102. Coeficiente específico de absorción de luz por fitoplancton (a* _{ph} 440 nm, m ² (mg chl-a) ⁻¹): a) superficie y b) 50 m de profundidad. Los valores bajos indican una mayor cantidad de células grandes del fitoplancton.	262
Figura 103. Distribución espacial del tamaño de talla del fitoplancton total. La razón de magnitud entre dos longitudes de onda del espectro de luz blanca, azul y roja (b/r) (a _{ph} 440 nm/a _{ph} 674 nm): a) superficie y b) 50 m de profundidad. Los valores altos indican una dominancia de células del picoplancton.....	263
Figura 104. Variabilidad espacial de la forma espectral de absorción de luz por fitoplancton (a _{ph} n) durante el crucero XIXIMI-2 en el GM. Profundidad de superficie.....	265
Figura 105. Variabilidad promedio de las Formas espectrales del fitoplancton (a _{ph} n/440 nm) durante el crucero XIXIMI-2 en el GM. Profundidad de superficie. Variabilidad de curvas patrón: M1, M2, M3, M4, M5.....	266
Figura 106. Distribución espacial y localización de provincias fitogeográficas a partir de la forma espectral (a _{ph} n/440 nm) en el GM durante el crucero XIXIMI-2 a la profundidad de superficie. M1= color azul, M2= color negro, M3= color verde, M4= color amarillo, M5= color rojo.	267
Figura 107. Izquierda: Perfiles verticales de la anomalía (N') en la concentración de nitrógeno inorgánico para el mar de Sargasso en el giro subtropical del Atlántico norte. Valores de N' > 0 µm indican una mayor concentración de nitrato que la predicha por la razón de Redfield, y es considerado como indicativo de fijación de nitrógeno en el sistema. Derecha: perfil vertical de valores de δ ¹⁵ N del nitrato. Los valores más ligeros < 1000 m son consistentes con aportes de nitrógeno proveniente de la fijación por cianobacterias. Fuente: Altabet 2005.....	274
Figura 108. Valores isotópicos de carbono (δ ¹³ C) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-1 (noviembre 2010).....	280
Figura 109. Valores isotópicos de carbono (δ ¹³ C) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2 (julio 2011).	281

Figura 110. Valores isotópicos de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-1 (noviembre 2010).	282
Figura 111. Valores isotópicos de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2 (julio 2011).	283
Figura 112. Correlación entre los valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de copépodos vs. eufáusidos capturados en la zona de aguas profundas del GM durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 y XIXIMI-2.	284
Figura 113. Relación entre los valores isotópicos de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) de copépodos vs. eufáusidos capturados en la zona de aguas profundas del GM durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 y XIXIMI-2. La línea punteada indica una relación 1:1.	285
Figura 114. Zona de muestreo cerca al pozo Macondo (a), estimación del área cubierta por el petróleo proveniente del derrame (b), aportes de agua dulce regionales (c) y composición isotópica de carbono del zooplancton y partículas recolectadas en la zona del derrame. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del zooplancton más negativos reflejan la incorporación de petróleo a la cadena alimentaria pelágica. Fuente: Graham et al. 2010.	287
Figura 115. Distribución de los biovolúmenes del zooplancton en la zona de estudio ($\text{ml } 1000 \text{ m}^{-3}$). Panel superior: XIXIMI-1 (noviembre 2010), panel central XIXIMI-2 (julio 2011, sin macrozooplancton), panel inferior XIXIMI-2 (con macrozooplancton). Notar la diferencia en las escalas.	295
Figura 116. Temperatura y salinidad superficial durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 (paneles izquierdos) y XIXIMI-2 (paneles derechos) que se llevaron a cabo en la zona de aguas profundas del GM durante noviembre del 2010 y julio del 2011, respectivamente.	296
Figura 117. Panel superior: XIXIMI-1 Concentración de clorofila <i>a</i> en aguas superficiales del GM durante noviembre del 2010 (promedio mensual). La imagen fue generada con datos del satélite Aqua MODIS (resolución 4x4km). Fuente: NASA (http://gdata1.sci.gsfc.nasa.gov/daac-bin/G3/gui.cgi?instance_id=ocean_month). Panel inferior: XIXIMI-2: Clorofila superficial 07 de julio del 2011 (ENVISAT, sensor MERIS).	297
Figura 118. Altura dinámica durante el crucero oceanográfico XIXIMI-1 (panel superior) y XIXIMI-2 (panel inferior). Fuente: Colorado Center for Astrodynamics Research).	298
Figura 119. Abundancia total de zooplancton (individuos m^{-3}) durante el crucero XIXIMI-1 (panel superior) y XIXIMI-2 (panel inferior).	304
Figura 120. Abundancia de copépodos durante el crucero XIXIMI-1 (panel superior) y XIXIMI-2 (panel inferior).	305
Figura 121. Distribución espacial de las salpas durante el crucero XIXIMI-2. Aunque el número de individuos es bajo, su tamaño grande conlleva a alta biomasa.	306
Figura 122. Abundancia de los quetognatos durante el crucero XIXIMI-1 (panel superior) y XIXIMI-2 (panel inferior).	307

Figura 123. Abundancia de los apendicularios durante el crucero XIXIMI-1 (panel superior) y XIXIMI-2 (panel inferior).	308
Figura 124. Abundancia de los ostrácodos durante el crucero XIXIMI-1 (panel superior) y XIXIMI-2 (panel inferior).	309
Figura 125. Distribución de larvas de peces. a) XIXIMI-1 b) XIXIMI-2.	311
Figura 126. Mapa de localización de las estaciones en las que se colectaron núcleos de sedimentos para este reporte durante las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2.	316
Figura 127. Contenido relativo del contenido en carbonatos en los sedimentos de mar profundo del GM. Los porcentajes están referidos al 1.	321
Figura 128. Mapas de los patrones de distribución de distintos componentes sedimentarios de los valores promedio de los primeros 10cm de sedimento en la región de aguas profundas del GM. Composición isotópica del carbono orgánico panel superior izquierda. Contenido relativo de carbonatos en el panel superior izquierdo. Contenido relativo del carbono orgánico panel medio izquierdo. Contenido en terrígenos panel medio derecho.	322
Figura 129. Estado de saturación de la calcita Ω en el texto como la relación entre la concentración de los iones $[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}]$ determinada en el agua sobre su concentración en equilibrio; valores >1 denotan sobresaturación, igual a 1 denotan saturación, <1 denotan subsaturación y disolución.	326
Figura 130. Perfiles de las concentraciones de metales asociados a la fracción HCl (Me_{HCl}) para sedimentos de las diferentes estaciones del GM.	339
Figura 131. Perfiles de las concentraciones de metales asociados a la fracción pirita (Me_{pir}) para sedimentos de las diferentes estaciones del GM.	341
Figura 132. Perfiles de valores de grados de piritización (para Fe) y de grados de piritización de metales traza (para el resto de los elementos traza) para sedimentos de las diferentes estaciones del GM.	342
Figura 133. Valores promedio (\pm una desviación estándar) de grados de piritización (DOP) y grados de piritización de metales traza (DTMP) arreglados en orden creciente de magnitud.	343
Figura 134. Grados de piritización (DOP) graficados contra los grados de piritización de metales traza (DTMP) para Mn, Cu, Cd, Co, Ni, Pb y V y para las diferentes estaciones muestreadas en el GM (XIXIMI-1 y XIXIMI-2).	344
Figura 135. Valores promedio de las concentraciones de carbonato de calcio (datos proporcionados por Juan Carlos Herguera) y hierro en las fracciones HCl y pirita, así como los valores promedio de grados de piritización (DOP) correspondientes a las diferentes estaciones del GM. Las barras de error se omitieron para una mayor claridad. Los datos fueron ordenados en orden de DOP creciente.	345
Figura 136. Valores promedio de carbonato de calcio (datos proporcionados por Juan Carlos Herguera) y de las fracciones HCl y pirita para las diferentes estaciones del GM recolectadas durante los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Las estaciones recolectadas cerca de o en la plataforma continental de la Península de Yucatán se encuentran comprendidas dentro de las áreas demarcadas por las líneas discontinuas.	346

- Figura 137. Valores promedio de las concentraciones metales traza en las fracciones HCl y pirita correspondientes a las diferentes estaciones del GM. Nótese la escala logarítmica en ambos ejes de la gráfica. 347
- Figura 138. Valores máximos de las concentraciones de Fe pirítico en diferentes ambientes sedimentarios: Offatts Bayou, Port Aransas, plataforma de Galveston Bay, Orca Basin, plataforma GDM (GM), Skan Bay, Sitio FOAM, Delta Mississippi, Baffin Bay, Cape Lookout Bight, Saanich Inlet, Tidal Creek (Cooper y Morse, 1996); Guerrero Negro Fosa 5, (Huerta-Diaz et al., 2011); Green Canyon (derrame crónico de petróleo; Huerta-Diaz y Morse, 1992); St. Lawrence (Morse y Cornwell, 1987); Sedimentos profundos del GDM (este estudio); Authie Bay (Norte de Francia; Billon et al., 2001); Arabian Basin (núcleo 484BC; Passier et al., 1997); Mar Oriental de China (Lin et al., 2000); Delta del Dniester (Wijsman et al., 2001); Mar Negro (Lyons, 1997); Pescadero Basin (Golfo de California; Goldhaber y Kaplan, 1980); Orca Basin (parte anóxica; Hurtgen et al., 1999); Santa Barbara Basin (Kaplan et al., 1963); Tyro Basin (Mar Mediterráneo, sulfídico, hipersalino; Henneke et al., 1997); Effingham Inlet (sitio óxico, Hurtgen et al., 1999); Delta del Danubio (Wijsman et al., 2001); Bannock Basin (Mar Mediterráneo, sulfídico, hipersalino; Henneke et al., 1997); Effingham Inlet (sitio anóxico; Hurtgen et al., 1999); Carmen Basin (Golfo de California; Goldhaber y Kaplan, 1980); Mar Negro (Wijsman et al., 2001); Kau Bay (Middelburg, 1991); Gotland Deep (Mar Báltico; Boesen y Postma, 1988). 348
- Figura 139. Red de estaciones estudiadas por Rowe y Menzel (1971) en su estudio seminal de la meiofauna profunda del GM. 355
- Figura 140. Red de estaciones en la sección norte del GM del trabajo del Baguley et al. (2006a y 2008). 356
- Figura 141. Abundancia de la meiofauna total en las estaciones del crucero XIXIMI-2. 359
- Figura 142. Composición taxonómica de la meiofauna recolectada en la campaña XIXIMI-2. a Composición total de la meiofauna; b Composición de la meiofauna en cada estación. 361
- Figura 143. Diagramas de MDS en los que las estaciones se agrupan de acuerdo a su nivel de similitud (entre más cercanas, más similares en términos taxonómicos). En cada estación se representa la abundancia de los tres principales grupos meiofaunales de acuerdo al diámetro del círculo (ver escala). 362
- Figura 144. Distribución vertical de la meiofauna en las once estaciones del crucero XIXIMI-2. Estratos de profundidad del 1 al 8: 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-6, 6-8, 8-10, 10-12 cm. 364
- Figura 145. a: Análisis de MDS para los datos derivados de la meiofauna de las once estaciones del GM. b: Mapa del área de estudio con las estaciones recolectadas en la campaña XIXIMI-2 en el GM. 365
- Figura 146. Análisis de MDS para los datos derivados de la composición de la meiofauna de las once estaciones muestreadas en el GM durante la campaña XIXIMI-2. a distribución espacial por estaciones, b distribución

espacial de acuerdo a los niveles, c distribución espacial de acuerdo a los niveles (énfasis a los primeros niveles de 0-4 cm).....	366
Figura 147. Mapa de las estaciones de muestreo de sedimentos de las campañas XIXIMI-1 y 2.	367
Figura 148. Abundancia de la meiofauna en las 3 estaciones repetidas en las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2 en el GM.	368
Figura 149. Composición taxonómica del total de la meiofauna recolectada en las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2 en el GM.	369
Figura 150. Distribución vertical de la meiofauna en las estaciones repetidas en las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2 en el GM.	370
Figura 151. Dendograma UPGMA basado en distancias Euclideanas de la composición granulométrica promedio por estrato de los núcleos de sedimento (12 cm). En el mapa se representa la estación E24 como altamente divergente y a las estaciones agrupadas por su similitud en composición.	371
Figura 152. Composición granulométrica por horizonte sedimentario de los núcleos de sedimento superficial colectados en la campaña XIXIMI-2.	372
Figura 153. Esquema de la toma de muestras, así como método de almacenamiento de sedimentos en tubos de 1.5 ml con amortiguador de sacarosa 25% w/v.	386
Figura 154. Resultado de la segunda reacción de PCR anidada con los oligonucleótidos universales NS11 y NLB4 para hongos Dikarya	395
Figura 155. Resultado de la reacción de PCR con los oligos universales RDS (A) y los oligos específicos para Ascomicetos (B), Basidiomicetos (C) y Zigomicetos (D). El 0 corresponde al control negativo (sin templado) y el signo + corresponde al control positivo y el signo +/100 indica que el control fue diluido 100 veces. Para A y B, ADN genómico de <i>Neurospora crassa</i> se utilizó como control; para el C, se utilizó ADN genómico de <i>Coprinopsis cinerea</i> y para el D ADN genómico de <i>Mucor rouxii</i>	396
Figura 156. Abundancia de los filotipos encontrados en la estación 2.	399
Figura 157. Abundancia de los filotipos encontrados en la estación 3.	400
Figura 158. Abundancia de los filotipos encontrados en la estación 19.	400
Figura 159. Abundancia de los filotipos encontrados en la estación 36.	401
Figura 160. Abundancia de los filotipos encontrados en la estación 40.	401
Figura 161. Tripulación científica participante en el crucero oceanográfico XIXIMI-2 (2-16 junio 2011). De izquierda a derecha: Lucía Salazar y Marco Antonio Tenorio (Instituto Mexicano del Petróleo), Artúro Siqueiros (UABC), Jairo Fuentes (CICESE), Angélica Pedraza (UABC), Reyna Barradas (CICESE), Erica Gutiérrez (CICESE/UABC), Vicente Ferreira (CICESE), Ricardo González (CICESE), Carlos Flores (CICESE), José Antonio Mata (CICESE), Eduardo Millán (CICESE), Guadalupe Cabrales (CICESE), Carlos Morales (CICESE), Gabriela Cervantes (UABC), Isabel Hernández (CICESE), Citlali Herguera (CICESE), José Miguel Ojeda (CICESE), Sharon Herzka (CICESE), Ricardo Solís (CICESE) y Juan Carlos Herguera (CICESE).	415

RESUMEN EJECUTIVO

El presente informe final es parte del Convenio de Colaboración “FASE II PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LÍNEA DE BASE EN AGUAS PROFUNDAS DEL GOLFO DE MÉXICO EN RESPUESTA AL DERRAME PETROLERO ASOCIADO A LA PLATAFORMA DEEPWATER HORIZON” fue firmado entre el Instituto Nacional de Ecología de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) con la Intervención de la Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO) el 1^{ero} de febrero del 2012. El objetivo del proyecto es continuar con el establecimiento de la línea de base de las condiciones físicas, geoquímicas y ecológicas en la zona de aguas profundas del Golfo de México, y evaluar si hay evidencias de impactos del derrame asociado a la explosión de la plataforma *Deepwater Horizon* que ocurrió entre Abril y Julio del 2010 en el gran sistema del Golfo de México.

En el convenio se establece que el CICESE analizará las muestras de agua y sedimentos recolectadas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Esta se realizó en la región de aguas profundas del Golfo de México del 2-16 de julio del 2011 a bordo del BO Justo Sierra administrado por la Universidad Nacional Autónoma de México. Este proyecto se lleva a cabo en colaboración con cuatro investigadores del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC). En conjunto, participan 18 investigadores del CICESE y la UABC.

El proyecto tuvo como objetivos (1) establecer una línea de base de las características oceanográficas, geoquímicas y ecológicas de la zona profunda de las aguas territoriales mexicanas del Golfo de México (GM) durante condiciones de verano, (2) evaluar si había evidencia de hidrocarburos provenientes del derrame de petróleo del pozo Macondo, y (3) sentar las bases para llevar a cabo esfuerzos de monitoreo posteriores con el objetivo de evaluar los posibles impactos del derrame sobre los ecosistemas marinos a corto, mediano y largo plazo.

La campaña oceanográfica XIXIMI-2 (*xiximi* es el término Nahuatl equivalente a derrame) se llevó a cabo con el objetivo de caracterizar diversos parámetros hidrográficos, biogeoquímicos y ecológicos en la región de aguas profundas (>1000m) del GM. Se estableció un plan de muestreo que abarcó esta región (19 a 25°N; 87 a 95°O) y diferentes profundidades de la columna de agua de manera sistemática y estratificada. Se recolectaron muestras de agua en 40 estaciones y se recuperaron núcleos de sedimentos en 10 estaciones.

Cabe resaltar que el plan de muestreo que se describe en el convenio y que se empleó durante la campaña estuvo diseñado para el establecimiento de una línea de base en toda la región de aguas profundas de la Zona Económica Exclusiva mexicana, optimizando los recursos que teníamos disponibles y con el fin de evaluar los posibles impactos del derrame en el caso de que estos abarcaran grandes escalas espaciales. El plan de muestreo no estaba diseñado con el fin específico de localizar los hidrocarburos y gases asociados al derrame.

Este informe incluye los resultados de mediciones llevadas a cabo a bordo de *BO/ Justo Sierra* durante el crucero y de análisis posteriores que se llevaron a cabo en laboratorios del CICESE, el IIO-UABC y externos. Se anexa al informe una base de datos en formato Excel que contiene todos los datos y una base de datos en formato Ocean Data View (ODV) que puede utilizarse para visualizar los datos.

Patrones hidrográficos y biogeoquímicos

Las **condiciones hidrográficas** del Golfo de México (GM) se caracterizan por tener una estructura bimodal debido a la presencia de dos masas de agua bien definidas: la del Caribe o Corriente del Lazo (ACL) caracterizada por su mayor salinidad y temperatura debajo de la capa de mezcla y hasta los 500-600 m de profundidad, y por su mínimo de sal entre los 700-900 m de profundidad. Dentro del GM se ha definido otra masa de agua Agua Común del Golfo (ACG), característica por ser más fría y menos salada entre los 50 y 600m de profundidad, además de tener un perfil homogéneo en salinidad arriba de los 20 grados centígrados y un mínimo de sal a profundidad con valores mayores a los del agua del Caribe. Los procesos que determinan la estructura térmica y salina del ACG involucran fuertes procesos de mezcla vertical durante el invierno y de procesos de interacción entre remolinos y de éstos con la plataforma, los cuales están aún muy poco entendidos.

Las condiciones hidrográficas en el Golfo de México están en gran parte determinadas por la posición geográfica de estos remolinos ciclónicos y anticiclónicos. Las observaciones de la campaña XIXIMI-2 muestran que las estructuras térmicas de estos remolinos no son uniformes: pueden encontrarse ciclones o anticiclones con la misma concavidad de sus isotermas desde la superficie hasta los 500-600 m de profundidad, pero también estructuras donde la concavidad cambia con la profundidad dando lugar a estructuras de tipo lenticular. La presencia de remolinos cerca de las zonas de alta productividad cercanas a la costa puede hacer que estas aguas se transporten al interior del Golfo.

Los valores de **oxígeno disuelto** (OD) son relativamente altos en los primeros 200 m de la columna de agua y muestran la importancia del intercambio océano-atmósfera de $[O_2]$ así como de la producción de oxígeno por fotosíntesis

en las aguas del GM. Las concentraciones de OD decrecen hasta un mínimo localizado entre los 350 a los 500 m de profundidad en todo el GM. Este mínimo de oxígeno está controlado por al menos tres procesos: (i) las aguas a estas profundidades entran por el canal de Yucatán procedentes del Caribe, ya empobrecidas en OD, y son parte de una masa de agua denominada Aguas del Atlántico Tropical Central (AATC, o TACW en la literatura anglosajona) (ii) este empobrecimiento en oxígeno varía espacialmente dentro del Golfo de México debido a la oxidación de la materia orgánica que procede fundamentalmente de la zona fótica, cómo a la de origen continental arrastrada por los ríos estacionalmente y en menor medida las fugas de hidrocarburos de las chapopoterías naturales comunes en las zonas e plataforma, talud y cañones submarinos del GM y (iii) al tiempo de residencia de estas agua intermedias que aun desconocemos de una forma precisa.

Por debajo de este mínimo relativo las concentraciones de $[O_2]$ se incrementan monóticamente hasta los 1300 m de profundidad por debajo de la cual permanecen prácticamente constantes entre 4.95-5 ml/L hasta las profundidades abisales. Este relativo enriquecimiento en OD es debido al origen de estas aguas en las altas latitudes del Atlántico Norte y al relativo corto tiempo desde que se sumergieron hasta llegar al GM, y las bajas tasas de oxidación de la materia orgánica a estas profundidades debido a la baja productividad biológica de su zona fótica.

La distribución espacial del OD a las profundidades coincidentes con las isopícnas entre 27.7 y 27.725 en estructuras ondulantes y concéntricas a escalas de cientos de km revelan la existencia de giros de mesoescala que periódicamente se liberan de la Corriente del Lazo y que se mueven a lo largo de los paralelos 25-24°N hacia el W hasta el talud de Tamaulipas donde finalmente se disipan. Mientras que la distribución del OD en la bahía de Campeche muestran la existencia de un giro semipermanente en esta región.

Estas observaciones e interpretaciones pueden explicar los patrones de distribución del OD observados durante la campaña de XIXIMI-2 en términos de procesos físicos y biogeoquímicos en los que no se aprecian indicios claros o unívocos del derrame de gran escala de hidrocarburos y gases asociados del pozo Macondo en las aguas profundas del Golfo de México al S del paralelo 25°N.

Se observa una cierta variabilidad en la **concentración de los nutrientes**, nitratos ($[NO_3][NO_2]$) y fosfatos ($[PO_4]$), a profundidades por encima de los 1000 m entre las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2 que nos indican una variabilidad estacional entre ambas campañas. Esta variabilidad estacional se pierde en las aguas más profundas por debajo de los 1200 m para las que no se aprecian cambios.

El agua del Golfo de México se encuentra notoriamente enriquecida en nitrato, fosfato y silicato, hasta los 3,000 m de profundidad en comparación con la región central del Atlántico Norte de las Bermudas (estación BATS). Este enriquecimiento en nutrientes se produce durante el tránsito de estas aguas por el Atlántico central y sur hasta el Caribe. La alta similitud de sus concentraciones entre el Caribe y el GM implican la relativa poca importancia de los flujos de partículas orgánicas en la vertical dentro del GM. De la distribución de los nutrientes observada en este estudio de línea base no es posible deducir si existió algún efecto de contaminación por derrames de petróleo en el Golfo de México.

Los datos generados para muestras del Golfo de México recolectadas durante la campaña XIXIMI-2 permiten concluir que las aguas de mar profundo (>1200 m) del Golfo de México al sur de 25°N tienen concentraciones naturales de **carbono orgánico disuelto (COD)** entre 40 y 50 μM . El establecimiento de esta línea base permite sugerir que valores por encima del intervalo anterior podrían indicar aportes por derrames naturales o accidentales de hidrocarburos. Como en el caso de la campaña XIXIMI-1, durante la campaña XIXIMI-2 algunas estaciones muestran máximos de COD en aguas de profundidad intermedia. Sin embargo, en los casos observados para XIXIMI-2 la localización de estas estaciones cercanas al borde del talud indican la importancia de diferentes procesos biogeoquímicos para explicar estas anomalías.

Los patrones de los perfiles verticales de las concentraciones de **carbono inorgánico disuelto (CID)** en XIXIMI-1 y XIXIMI-2, muestran consistentemente menores valores en superficie (2000 a 2050 $\mu\text{mol/kg}$) con una tendencia a aumentar en los primeros 400 metros de la columna de agua, para alcanzar sus mayores concentraciones entre 500 y 1000 metros (>2200 $\mu\text{mol/kg}$) por debajo del mínimo de oxígeno. El pH es una imagen especular del CID, con valores máximos >8 en los primeros 200 m para disminuir por debajo de estas profundidades hasta alcanzar valores entre ~7.7 y 7.9 en la escala de Agua de Mar (SWS) en las profundidades donde el CID presenta sus valores máximos. Por debajo de los 1500 metros hasta las aguas más profundas del GM se observa una ligera disminución del CID y a un consecuente aumento del pH. Estas tendencias se observan también en las concentraciones de alcalinidad total (AT), aunque exhibiendo un comportamiento opuesto al CID con valores ~2340 $\mu\text{mol/kg}$ en la superficie y con un mínimo de ~2300 $\mu\text{mol/kg}$ entre los 500-1500m para ascender a ~2328 $\mu\text{mol/kg}$ en las aguas profundas.

Los análisis hasta este punto resaltan las siguientes observaciones con base en los resultados de ambas campañas:(1) los primeros 800 m de la columna de agua tiene las características físicas y químicas de T, S, AT, pH y CID muy similares a las del agua del Atlántico central acarreadas a lo largo de las costas

del Caribe; (2) por debajo de los 1200m el agua tiene las características de las aguas del Atlántico Norte profundo (o una mezcla); y (3) no se observan cambios del CID entre las aguas profundas del Atlántico norte y las que ocupan entre 1500 a 4000 m en el interior del GM. Es importante destacar una notable diferencia en la campaña XIXIMI-II de valores de CID mayores de 2150 $\mu\text{mol/kg}$ entre 100 y 300m al sur sobre el talud entre Veracruz y Tabasco, probablemente debido a un enriquecimiento por procesos de respiración o remineralización del carbono orgánico. Los resultados de CID, pH y TA de ambas campañas no mostraron evidencias de aportes de carbono inorgánico vía la biodegradación del petróleo que pudieran haber modificado la estructura de los perfiles verticales observados en la región de aguas profundas del GM.

El comportamiento de la **composición isotópica del carbono del $\delta^{13}\text{C}$** muestra un patrón de enriquecimiento en superficie (1.3‰), empobreciéndose en la subsuperficie hasta alcanzar los valores más ligeros entre 200-300 m de profundidad (0.63‰) para enriquecerse gradualmente en profundidad y estabilizarse de los 1200 m hasta el fondo (1.18‰). Los valores mínimos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se encuentran a profundidades sensiblemente más someras 200-350 m que el mínimo de oxígeno entre 400-600 m. Esta separación entre estos índices se puede interpretar bien como consecuencia del intercambio de carbono en superficie en su región de formación como por procesos de mezcla de distintas masas de agua entre el Caribe y el GM.

El patrón de empobrecimiento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a profundidades intermedias se acentúa entre la región oriental, cercana al canal de Yucatán el dominio de la Corriente del Lazo y el margen continental entre Tamaulipas-Veracruz-Tabasco, de una forma análoga aunque a una profundidad diferente que el consumo aparente de oxígeno (CAO). Por debajo de los 1000 m se aprecian valores relativamente uniformes de las aguas profundas del Atlántico norte, típicos de unas aguas recientemente ventiladas en superficie.

En dos perfiles, a profundidades desde los 2000 a 1000 m, se observan valores ligeramente más negativos que los típicos para estas regiones profundas que podrían explicarse por una intensificación de los procesos de oxidación de un pulso de carbono orgánico procedente de la superficie o alternativamente como aguas en las que ha habido una oxidación de hidrocarburos. Sin embargo al encontrarse estos valores en los límites de detección de la metodología empleada carecen de fiabilidad a no ser que se confirmen con otros datos bien sobre la concentración de oxígeno disuelto, carbono orgánico disuelto, hidrocarburos, como microbiológicos en la columna de agua.

La **concentración del carbono orgánico particulado (COP)** en las muestras de la columna de agua muestran un comportamiento a disminuir

exponencialmente en los primeros 300 m de la columna de agua. Estos valores permanecen semi-constantes hasta las profundidades abisales, similar a lo observado en los datos correspondientes a las muestras de XIXIMI-1.

El valor medio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ muestra valores de $-22.9 \pm 0.9\text{‰}$ cerca de la superficie. Estos valores se hacen más negativos por debajo de los 100 m (-23.4 a -24.2‰) y permanecen relativamente constantes hasta el fondo. La combinación de dos características que definen el Golfo de México, la baja productividad exportada de la zona fótica característico de un mar oligotrófico, y el estar rodeado prácticamente por continentes con un aporte fluvial muy importante, ayudan a explicar la concentración del carbono orgánico y su composición isotópica. El aporte de los ríos acarrea una contribución considerable de materia orgánica de origen continental cuya composición isotópica está sustancialmente empobrecida en el isótopo más pesado (valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ más negativos), por estar dominado por plantas que utilizan la ruta fotosintética C3, lo que puede explicar parte del empobrecimiento observado en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en profundidad. Una segunda posibilidad es que durante el proceso de transferencia de la materia orgánica por la columna de agua, ésta haya sido colonizada y procesada por la comunidad microbológica, y que estas colonias de bacterias y virus hayan fraccionado la composición isotópica del carbono, empobreciéndola en el isótopo más pesado.

Las observaciones de los patrones espaciales de las tres profundidades (superficie a 100m, 600-800m, y 1000-3800m) en general apoyan el modelo de la preservación diferencial de la materia orgánica de origen continental en relación a la marina en función de la profundidad. Los patrones de distribución de la composición isotópica del COP indican que la materia orgánica marina es más importante sobre la llanura abisal y la Corriente del Lazo, mientras que en las cercanías de los taludes continentales el COP continental cobra una mayor importancia la de origen continental, resultados que se pueden explicar en un modelo simple de preservación diferencial de ambos tipos de materia orgánica en profundidad de la columna de agua.

Se analizó la **composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$) de dos grupos de zooplancton**, los copépodos y los eufáusidos, para apoyar en la caracterización de las fuentes de materia orgánica que sustentan la producción de su biomasa, evaluar si hay indicios de la incorporación de hidrocarburos a la red alimentaria planctónica, e inferir las fuentes de nitrógeno en las capas superficiales de la zona de aguas profundas del Golfo de México. La composición isotópica del carbono de los copépodos y eufáusidos fue consistente con la importancia del fitoplancton como fuente de carbono en la mayoría de las estaciones cubiertas durante XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Solo en algunas se detectaron valores indicativos de aportes de materia orgánica de origen terrestre. No hay evidencia de la asimilación de petróleo o metano al zooplancton. La composición isotópica de nitrógeno del zooplancton indica que en algunas zonas de la región de estudio la fijación de

nitrógeno contribuye sustancialmente al “pool” de nitrógeno inorgánico disuelto. Esto es consistente con lo que se ha reportado para el Atlántico subtropical y el Caribe, y con la presencia de *Trichodesmium* en el Golfo de México.

Las **concentraciones de hidrocarburos** más altas encontradas hasta hoy en la campaña XIXIMI-2 se localizan en la región por la que penetran las aguas provenientes del Caribe en el umbral de Yucatán. Sin embargo dado el bajo número de muestras analizadas hasta la fecha no podemos descartar que existan cambios una vez que se analicen los datos de muestras mas cercanos a las regiones donde hay extracción de hidrocarburos. En las muestras realizadas hasta la fecha no existe evidencia de residuos del derrame que ocurrió en el pozo Macondo en aguas Norteamericanas. Sin embargo, hemos podido determinar la presencia de diferentes fuentes de alifáticos presentes en aguas del golfo, entre ellas dos fuentes biogénicas y una que parece provenir de petróleo. La composición de aromáticos no sugiere que exista relación con los aromáticos originalmente reportados como abundantes en el petróleo del pozo Macondo.

Parámetros biológicos de la columna de agua

Los grupos de **bacterias** predominantes en la columna de agua durante el crucero XIXIMI-2 fueron las de las subclases alfa y las beta proteobacterias en la mayoría de las estaciones y profundidades. A aproximadamente 400 metros de profundidad (en las muestras del mínimo de oxígeno), hubo una predominancia de la subclase alfa proteobacteria con 65% del total del DNA, mientras que las subclases beta y épsilon mostraron un 23% y 11% del total, respectivamente. Por otra parte, las subclases gamma y deltaproteobacterias mostraron una baja presencia, con menos del 1% del ADN. A una profundidad de 1200 m y considerando el total de estaciones, se observó la dominancia de la subclase alfa, con 60% del total de DNA, seguido por beta y épsilon proteobacterias con 18% y 12% del total, respectivamente. A esta profundidad la subclase deltaproteobacteria estuvo presente con un 8% del ADN total, mientras que la subclase gammaproteobacteria represento un 2% del DNA. Los resultados del total de muestras recolectadas a 2000m también mostraron una predominancia de la subclase alfa proteobacteria; el 50% del DNA correspondió a esta subclase. Sin embargo, a 2000m la dominancia de dicha subclase estuvo representada en menor proporción que a 400 y 1200 m, y se observó un mayor aporte de las subclases épsilon y beta proteobacterias con 22% y 20% respectivamente, así como un 5% de deltaproteobacteria y 3% de gammaproteobacteria. Esta profundidad es la más variada en cuando a su diversidad bacteriana. Al dividir el Golfo de México en sectores, se observó una mayor predominancia de la subclase alfa proteobacteria en la zona noreste cerca al canal de Yucatán, la presencia de las 5 subclases en el noroeste y una dominancia de la subclase betaproteobacteria en la bahía de Campeche, que es la zona de explotación petrolera.

Se identificó y cuantificó el **fitoplancton** y **microzooplancton**. Se generó una base de datos para los grupos fitoplanctónicos de las diatomeas (Bacillariophyceae), dinoflagelados (Dinophyceae) y silicoflagelados, y también se cuantificaron algunos grupos del microzooplancton como ciliados y tintinidos, nanoflagelados, euglenoides, cianofitas y radiolarios. Se obtuvieron registros correspondientes a 295 taxones. El fitoplancton estuvo dominado por el grupo de los dinoflagelados (204 taxones), seguido por las diatomeas (91 taxones). En contraste, durante el crucero XIXIMI-1 realizado en noviembre del 2010 la comunidad del fitoplancton estuvo dominado por las diatomeas. Dentro del grupo de los dinoflagelados, predominaron las familias Oxytosaceae, Gymnodiniaceae, Protoperidiaceae y Ceratiaceae, y los géneros *Oxytoxum*, *Gymnodinium*, *Protoperidinium*, *Ceratium* y *Gyrodinium*. De las diatomeas, las familias Bacillariaceae, Chaetoceraeae y Rhizosoleniaceae aportaron el mayor número de especies, particularmente de los géneros *Nitzschia*, *Navicula*, *Chaetoceros* y *Rhizosolenia*.

En cuanto a la abundancia del microzooplancton, los ciliados fueron los más abundantes. Estuvieron representados principalmente por la especie *Messodinium rubrum* y ciliados de la talla del grupo del nanoplancton. La mayor abundancia de células de fitoplancton se registró en dos regiones: en el suroeste, asociadas a las estaciones de la Sonda de Campeche, y en el noroeste, cercanas a la corriente de Yucatán. Los nanoflagelados presentaron una mayor abundancia en las estaciones del paralelo 25N. Asimismo, se detectó la presencia de la cianobacteria filamentosa del género *Trichodesmium* en casi todas las estaciones de muestreo.

Se caracterizó la fitogeografía de la estructura de la comunidad del **nano-microfitoplancton** > 5 μm en superficie y 50 m de profundidad, esto a través de las propiedades bio-ópticas del fitoplancton: el coeficiente específico de absorción de luz por fitoplancton ($a^*_{\text{ph}440}$) y la caracterización de pigmentos fotosintéticos. En general, la región central del golfo mostró características oligotróficas, excepto el área frente a Campeche y al norte de Yucatán donde se observaron valores altos de fitoplancton, coeficiente de absorción de luz, y clorofila-*a*; asimismo esta zona mostró valores bajos de $a^*_{\text{ph}440}$ lo que refleja células de mayor tamaño y abundancia de células. En este estudio, consideramos que las regiones con una mayor abundancia de fitoplancton se vieron favorecidos posiblemente por el aporte pluvial de material particulado (suspensión, solución, pigmentado y detritus). La composición taxonómica promedio en la columna de agua consistió de 13 géneros de diatomeas, 12 dinoflagelados, y 2 silicoflagelados con una jerarquización taxonómica espacial de las especies *Nitzschia spp*, *Rhizosolenia spp*, *Chaetoceros spp*, *Gymnodinium spp*, *Gyrodinium spp*, y *Oxytoxum spp*. Nuestros resultados de $a^*_{\text{ph}440}$ y razón de absorción azul/rojo, determinaron una tendencia de comportamiento inverso al tamaño de la comunidad, reflejando estos parámetros bio-ópticos una dominancia de células de tamaño pequeño ó picoplancton principalmente en la región oceánica y central del

golfo. En este estudio a la profundidad de superficie, determinamos una distribución espacial de cinco provincias fitogeográficas a través de la forma espectral del fitoplancton ($a_{phn/440}$). Concluyendo, *a priori* y con reserva de incrementar a nivel espacio-temporal el banco de datos bio-ópticos del fitoplancton en el Golfo de México, podemos deducir que el verano 2011 mostró una fitogeografía con ambiente oligotrófico, excepto las zonas con influencia de aporte pluvial o con surgencias locales debidas a diversos procesos oceanográficos.

Para el crucero XIXIMI-2, los biovolúmenes del **zooplancton** fueron más elevados que durante XIXIMI-1; en promedio éstos se multiplicaron por un factor de 9.20. Éste aumento tan importante en los biovolúmenes durante el segundo crucero estuvo relacionado en parte con un “bloom” de salpas presente en la zona sur de muestreo (Sonda de Campeche) durante el verano. Al excluir las estaciones en las cuales se capturaron salpas, los biovolúmenes fueron 4-5 veces más altos durante el verano del 2011 que el otoño del 2010. La abundancia total fue 32% más elevada en verano del 2011 que en otoño del 2010. Durante XIXIMI-2, los siete grupos más abundantes constituyeron el 95% del total (copépodos, quetognatos, ostrácodos, apendicularios, salpas, sifonóforos, eufásidos, en orden de abundancia). Los copépodos representaron casi el 70% de la abundancia. Esto implica que un número limitado de grupos taxonómicos dominó la comunidad del zooplancton. Con algunas excepciones, la abundancia total de zooplancton fue más alto en la bahía de Campeche. Los copépodos muestran la misma tendencia en su distribución espacial que los patrones de abundancia total, lo cual es consistente con su muy alta abundancia.

Geoquímica de los sedimentos

La composición promedio del **contenido en carbonatos en los sedimentos** abisales del Golfo de México oscilan entre el 15 al 50% mostrando una gran uniformidad para los 10 primeros cm de cada núcleo, excepcionalmente en el talud N de la Península de Yucatán este porcentaje aumenta hasta el 75%.

En general el contenido relativo de calcita aumenta a medida que nos alejamos de las zonas del talud occidental –Tamaulipas a Veracruz- y meridional –Veracruz a Tamaulipas- hacia la llanura abisal de Sigsbee y este aumento se hace mas marcado en la región al N del talud de la Península de Yucatán.

El componente carbonatado de los sedimentos de la llanura abisal está compuesto fundamentalmente de placas de cocolitofóridos y foraminíferos. Las zonas de talud tanto occidental como el meridional muestran un mayor contenido en limos y arcillas de origen continental. En contraste con la zona del talud al N de Yucatán en cuyos sedimentos además de la presencia de cocolitofóridos, foraminíferos y pterópodos se observa un mayor contenido de calcita microcristalina con origen en la vecina plataforma de Yucatán.

Este enriquecimiento anómalo hacia la llanura abisal lo podemos explicar por la conjunción de dos procesos, (i) la ausencia de procesos de disolución en columna de agua y sedimentos; (ii) la dilución por sedimentos de origen terrígeno acarreados por los ríos que drenan de las cadenas montañosas sobre el continente, la Sierra Madre Oriental al occidente, el Macizo de Chiapas y la Sierra Madre de Chiapas-Petén al sur, y por el delta del río Mississippi al norte. Dilución que pierde importancia a medida que nos alejamos de las regiones cercanas a las plataformas marinas y nos adentramos en la región de aguas profundas.

Los patrones de distribución de los contenidos en **carbonatos** y **terrígenos** junto con los obtenidos por análisis visual al microscopio delinear la importancia de tres grandes provincias en la región de aguas profundas. El talud y pie de talud de los márgenes de Tampico-Veracruz que continúa hacia los cañones de Coatzacoalcos y de Campeche, la llanura abisal de Sigsbee y el talud N de la Península de Yucatán.

Los sedimentos del GM muestran unos valores promedio extraordinariamente bajos de **carbono orgánico** $0.3 \pm 0.15\%$, en comparación con otras regiones profundas de talud y abisales del océano global. La distribución del promedio del contenido relativo del COS para los primeros 10 cm muestra un patrón de empobrecimiento entre el talud, con valores entre 0.4-0.45%, hacia la llanura abisal de Sigsbee donde sus valores no sobrepasan el 0.25% de abundancia. La distribución del contenido en carbono orgánico en los sedimentos confirma el importante papel que juega la dilución por terrígenos que define el carácter de las regiones del talud norte de Yucatán donde se observa un gradiente a disminuir hacia el pie de talud, y los valores relativamente bajos sobre la llanura abisal de Sigsbee hasta el sur especialmente en el cañón de Coatzacoalcos. Sin embargo este patrón difiere sensiblemente en el cañón de Campeche donde se aprecian unos contenidos relativamente mayores de carbono orgánico que los esperados por la importante, y en el norte sobre el talud de Tamaulipas. Estas observaciones implican bien una importancia relativamente mayor de la producción en superficie y exportación en profundidad de carbono de origen fitopláctico y/o de un mayor aporte por los ríos de materia orgánica de origen continental.

El promedio de las **composiciones isotópicas del carbono orgánico de los sedimentos (COS; $\delta^{13}C_{COS}$)** es de $-26.5 \pm 2.5\%$, valores que son extraordinariamente más negativos que los valores medios de la materia orgánica de origen marino y se acercan a los de la materia orgánica de origen continental. La distribución espacial de las composiciones isotópicas de carbono en los sedimentos muestra un patrón hacia valores más negativos entre el talud norte de la península de Yucatán hacia la llanura abisal extendiéndose hasta los cañones de Campeche y Coatzacoalcos hacia el sur. Esta tendencia se hace aún más negativa hacia el norte sobre la llanura abisal de Sigsbee y aparentemente en todo

el talud occidental del GM entre Tamaulipas hasta Veracruz cuyos controles pudieran ser bien por un mayor aporte de carbono orgánico de origen continental, por mezcla con fugas locales de hidrocarburos, y/o por procesos de asimilación biológicos aun relativamente desconocidos.

Los patrones observados de la **concentración de metales en los sedimentos** analizados en XIXIMI-2 son muy similares a los de XIXIMI-1. Las concentraciones de las fracciones HCl, pirita y los valores de DOP y DTMP sugieren dos tipos de limitaciones en la formación de pirita en los sedimentos: (1) limitación por falta de disponibilidad de Fe lábil (Fe_{HCl} en los sedimentos de las estaciones XI-1-EX33, XI-1-EX31 y XI-1-EX27); (2) limitación por la falta de disponibilidad de materia orgánica lábil para el resto de los núcleos de la llanura abisal del GDM. La abundancia de metales traza reactivos (Me_{HCl}) en los sedimentos limitados por materia orgánica lábil sugiere que los aportes de petróleo podrían incrementar las concentraciones de pirita en los sedimentos. Las concentraciones medidas de Fe asociado a la fracción pirita son sumamente bajas cuando se las compara con las reportadas para otros ambientes sedimentarios marinos lo que minimiza el papel del carbono orgánico en estos sedimentos. La dispersión observada en los valores promedio de metales asociados a las fracciones HCl y pirita indica la existencia de diferentes ambientes en los sedimentos profundos del Golfo de México.

Características biológicas de los sedimentos

Se describe la composición de la **macrofauna** (> 300 μm) hacia el interior del sedimento. En total se recolectaron un total de 73 organismos pertenecientes a seis phyla: Annelida, Arthropoda, Phoronida, Sipunculida, Nemertinea y Nematoda. No se encontraron moluscos. Los resultados muestran que en los dos estratos más superficiales (0-1 cm y 1-2 cm de profundidad) se localizaron el mayor número de organismos bénticos, y que en estos estratos predominaron los crustáceos seguido por los anélidos poliquetos. El número de organismos disminuyó en función de la profundidad; de 8-10 cm de profundidad no hubo ningún organismo del bentos presente y de 10-12 cm se encontraron solo 2 organismos. Los anélidos poliquetos fueron los más abundantes de 0-2 cm, las familias colectadas fueron: Spionidae, Paraonidae, Oweniidae, Sabellidae, Nereididae, Goniadidae y Syllidae, siendo las más abundantes Spionidae y Paraonidae. Se identificaron 8 géneros de poliquetos. Los crustáceos estuvieron principalmente representados por ostracodos, isópodos y un anfípodo. La densidad varió de 385 a 1,923 orgs/m². Las estaciones que presentaron mayores densidades estuvieron ubicadas al noreste y suroeste de la zona de estudio.

Se usaron métodos morfológicos tradicionales para cuantificar e identificar a nivel de grandes grupos taxonómicos de la **meiofauna** extraída de los 12 cm superiores de 11 núcleos de sedimento. Se encontró que el patrón de distribución

vertical de la meiofauna corresponde al perfil de distribución típico en sedimentos blandos, que se caracteriza por una abundancia máxima en superficie que decae rápidamente con la profundidad dentro del sedimento. Dicho patrón fue recurrente en la estructura de la meiofauna en los sedimentos profundos del Golfo de México. Análisis multifactoriales (escalamiento multidimensional) basados en índices de similitud de Bray-Curtis revelaron que no existe un patrón geográfico claro en la estructura comunitaria meiofáunica entre las estaciones, pues no se encontró ningún agrupamiento evidente. En contraste, el mismo análisis realizado para cada estrato sedimentario reveló agrupamientos significativos para los mismos estratos de diferentes estaciones, confirmando que el componente vertical dentro del sedimento es el principal factor que determina la estructura de estas comunidades infáunicas. Taxonómicamente, la comunidad se encontró dominada por nemátodos de vida libre, seguidos en menor proporción por copépodos y turbelarios. El patrón de variabilidad horizontal y vertical de los nematodos determinó aquellos de toda la comunidad en virtud de su dominancia numérica. Análisis granulométricos revelaron que el sedimento está constituido fundamentalmente de limos y arcillas y sólo se destacó la estación E24, la más distante y cercana a la plataforma de Yucatán, por poseer una mayor fracción de arenas que el resto. Se encontraron diferencias temporales en la estructura de la comunidad meiofáunica de tres estaciones entre XIXIMI-1 y 2, que pueden asociarse tanto a variaciones estacionales en la comunidad como a variación espacial a pequeña escala. El esclarecimiento de la variación estacional en la comunidad meiofáunica requiere de un monitoreo a esa escala temporal.

Los **hongos** son los microorganismos eucariotas degradadores por excelencia y son capaces de sobrevivir ambientes extremos. Este trabajo representa uno de los primeros trabajos prospectivos de la comunidad de hongos del fondo oceánico en el Golfo de México. Con el objetivo de documentar la composición fúngica de los sedimentos marinos se le extrajo ADN para después amplificar la región ITS de hongos. Durante la primera campaña XIXIMI I fue posible aislar e identificar secuencias de ADN pertenecientes a hongos del género *Candida* en muestras de sedimentos marinos en tres estaciones. La capacidad de los hongos del género *Candida* para degradar hidrocarburos provenientes de petróleo crudo ha sido reportada. Durante la segunda campaña se encontró una comunidad fúngica totalmente distinta, dominada por el hongo ascomiceto levaduriforme *Aureobasidium pullulans*, un hongo cosmopolita que ha sido aislado tanto de sedimentos marinos como muestras de suelo y plantas con diversos usos en la industria como productor de enzimas. Otras especies fúngicas de hongos terrestres fueron identificados, como *Eupenicillium* y *Gelacinospora*. A pesar de no repetirse el aislamiento molecular de *Candida* en las mismas estaciones positivas de la primera campaña durante la segunda campaña *Candida* pudo ser aislada en otras dos estaciones. Es importante considerar que el uso de genotecas como herramienta para la determinación de la biodiversidad fúngica acarrea sesgos desde sus primeros pasos. El uso de metagenómica, combinado con métodos de secuenciación masiva de nueva generación, eliminaría algunos de los pasos

donde se subestima la biodiversidad fúngica proporcionando datos más certeros sobre las comunidades muestreadas.

EXECUTIVE SUMMARY

This report is part of the collaborative agreement signed between the National Institute of Ecology (INE), of the Secretary for the Environment and Natural Resources (SEMARNAT) and the Center for Scientific Research and Higher Education of Ensenada (CICESE) with the intervention of the National Commission for the Knowledge and Use of Biodiversity (CONABIO) on February 1st 2012.

The project, titled “PHASE II: CHARACTERIZATION OF THE BASELINE CONDITIONS IN THE DEEP WATERS OF THE GULF OF MEXICO IN RESPONSE TO THE OIL SPILL ASSOCIATED WITH THE DEEPWATER HORIZON PLATFORM” with the following objectives: (i) the characterization of the physical, biogeochemical and ecological baseline conditions in the deep-water region of the Gulf of Mexico (GM) (areas with depths > 1000m), and (ii) to evaluate whether there is evidence of impacts associated with the oil spill that followed the explosion of the Deepwater Horizon platform in April of 2010.

The agreement specifies that CICESE would analyze the water and sediment samples collected during the oceanographic research cruise XIXIMI-2, which took place in the central Gulf of Mexico on July 2-16 of 2011 on the *RV/Justo Sierra*, an oceanographic research vessel under management of the National Autonomous University of Mexico (UNAM) This project is being conducted in close collaboration between 14 researchers from CICESE and 4 researchers from the Autonomous University of Baja California (UABC).

The oceanographic cruise XIXIMI-2 (*Xiximi* is a Nahuatl term meaning *spill*) was conducted with the objective to characterize a diverse suite of oceanographic, hydrographic, biogeochemical and ecological variables in the deep-water region of the GM. A sampling station plan was design accordingly for a region extending between 25°N to 19°N and 87°W to 95°W to collect water samples in 40 stations at different preset depths and at 10 sediment coring stations.

It is important to bear in mind that the sampling scheme described in the agreement and used during the cruise was designed for the primary purpose of characterizing the baseline conditions throughout the entire deep region of Mexico’s Exclusive Economic Zone while employing all available resources in the most efficient way possible. The cruise sampling network is conducive to the detection of impacts from the spill only if they occurred over large spatial scales and relatively long duration. It was not designed for the specific goal of searching for oil from the Macondo well within the study region.

This report presents the results of the measurements conducted during XIXIMI-2, as well as the laboratory analyses that were carried out in CICESE, IIO-UABC and external laboratories after the cruise ended. As per the agreement, we include a database in Excel format that provides all the data generated to date, as well as a database in Ocean Data View (ODV) format that can be used to visualize the results.

Hydrographic and biogeochemical patterns

The **hydrographic patterns** in the Gulf of Mexico (GM) show a bimodal structure due to the presence of two distinct water masses: (1) the Caribbean or Loop Current water (LCW), characteristic for its relatively high salinity and temperature from the surface to 500-600 m depth and for a salinity minimum between 700-900 m depth, and (2) the relatively cooler and less salty Gulf Common waters (GCW), characterized by homogenous salinity above the 20°C isotherm and a slightly saltier low salinity layer than its Caribbean source. The processes that determine the thermohaline structure of the GCW involve strong vertical mixing processes during winter, interactions between cyclonic and anticyclonic eddies as well as between eddies and the continental platform around the gulf. These processes are not well understood.

At any one time, the hydrographic conditions in the Gulf of Mexico result from the spatial distribution and characteristics of these cyclonic and anticyclonic eddies. The observations from the XIXIMI-2 hydrographic data indicate the non-uniformity of the thermal structures within these eddies: same concave thermal structures can be found in either cyclonic and anticyclonic eddies from the surface down to 500-600 m; interestingly, these concave structures can change at depth into lenticular structures. The interaction of eddies with coastal areas of high biological productivity areas can act as a transport mechanism of these waters into the deeper GM waters.

Relatively high **dissolved oxygen** (DO) values in the upper 200 m of the water column show the importance of the ocean-atmosphere exchange of [O₂] and of oxygen production by photosynthesis in the photic zone. DO concentrations decrease to minimum values between 350-500 m depth throughout the GM. This oxygen minimum zone results from the interaction of at least three processes: (i) their source waters are the relatively oxygen depleted waters that enter the GM through the Yucatan channel (Tropical Atlantic Central Waters, TACW), (ii) the seasonal rain of marine organic carbon and its remineralization, process which consumes oxygen, especially at these shallow depths as well as other carbon sources such as terrestrial carbon associated with monsoonal rains in the western margin or the latitudinal migration of the ITZC in the southern domain as well as the much less important input of hydrocarbons and associated gases from natural seeps in the GM, and (iii) the still relatively poorly characterized residence time of

these upper intermediate waters.

Below this oxygen minimum the DO increases monotonically to 1300 m depth, below which its concentration remains constant to the abyssal depths. This oxygen enrichment at depth is a consequence of the high latitude origin of the deep waters of the North Atlantic, their relatively young age since their formation and the relatively low flux of organic carbon in the oligotrophic waters of the GM.

The observed spatial DO distribution along the 27.7 and 27.725 isopycnals delineate some large scale (hundreds of km) wavy and concentric structures that reveal the existence of mesoscale eddies. These are known to be periodically shed by the Loop Current and to transport water on an E-W trajectory along 25-24°N to the Tamaulipas slope, where they finally dissipate. The OD distribution pattern observed in the southern GM reveals the semi-permanent cyclonic gyre recently described in the Campeche bay. All of these observations and interpretations can explain most if not all of the observed features of the DO distribution in the deep water region of the GM. Consequently, a large-scale impact of the spill from the Macondo well on the oxygen distribution in the deep water region of the GM south of 25°N can be excluded.

There was a substantial variability in the **nutrient concentrations** (nitrate and nitrite: $[\text{NO}_3][\text{NO}_2]$, phosphate: $[\text{PO}_4]$, silicate $[\text{SiO}_4]$) at depths above a 1000 m between cruises XIXIMI-1 and XIXIMI-2 reflecting seasonal variability and surface processes. This type of variability is lost at depths below 1200 m, below which no changes are apparent. Intermediate and deep waters in the GM are notably enriched in nitrate, phosphate and silicate in comparison with data collected from waters from the central Atlantic region in the proximity of Bermuda (BATS station). This nutrient enrichment in the intermediate and deep waters may take place during the transport of waters through the North Atlantic as well as by mixing with waters from the south Atlantic in the Caribbean. The high similarity in the vertical profiles of the nutrient concentrations found in the Caribbean and the GM at depths > 1200 m organic carbon fluxes from surface waters to large depths within the gulf play a small role. The vertical and spatial distributions of the nutrients do not exhibit anomalies indicative of contamination from the Macondo well spill.

The concentration of **dissolved organic carbon (DOC)** at the surface varies substantially due to intense biological and geochemical activity. Below the surface layers, mean DIC concentrations varied between 40 to 50 μM , which is consistent with the values typical of the Atlantic. Any values above this baseline could allow us to discern contamination by hydrocarbons in GM deep waters. During XIXIMI-1 and XIXIMI-2 there were specific sampling stations with anomalously high DOC values at intermediate depths. However, for XIXIMI-2, the location of these stations to the proximity of slope environments suggests different biogeochemical processes, such as the input of terrestrial organic matter, likely

explain these anomalies.

The vertical distribution pattern of the **dissolved inorganic carbon (DIC)** concentrations in XIXIMI 1 and XIXIMI-2 invariably show lower DIC values at the surface (2000-2050 $\mu\text{mol/kg}$) and a trend towards higher values in the upper 400 m of the water column, reaching their maxima between 500-1000 m depth (>2200 $\mu\text{mol/kg}$). This is clearly below the depths of the oxygen minimum layer. The vertical distribution of pH is a specular image of the DIC, with maxima in the upper 200 m decreasing to a minimum (7.7 – 7.9 SWS scale) at depth, where DIC showed its maximum values. From 1500 m to the bottom, there was a slight decrease in DIC and a consequent small increase in pH. These trends are reflected in total Alkalinity values (TA), which decreased and shifted with depth. Mean TA values were 2340 $\mu\text{mol/kg}$ at the surface, there was a minimum of ~ 2300 $\mu\text{mol/kg}$ between 500-1500 depth, and there was a slight increase below that depth to ~ 2328 $\mu\text{mol/kg}$ in the deepest waters.

The distribution patterns observed for both cruises show the following: (1) the first upper 800 m of the water column has the temperature, salinity, TA, pH and DIC values that are very similar to Caribbean waters, (2) below 1200 m the waters show the typical characteristics of North Atlantic Deep Waters, and (3) there are no discernable changes in DIC concentrations between the NADW waters in the Caribbean and in the GM. The relatively high DIC concentrations (2150 $\mu\text{mol/kg}$) observed in XIXIMI-2 samples at depths between 200 to 300 m in the southern GM in the proximity of the Veracruz and Tabasco slopes are noteworthy. This enrichment is probably due to respiration and remineralization processes in the water column. Results from both cruises do not show any discernible evidence of input of inorganic carbon due to the biodegradation of hydrocarbons in the water column.

The distribution patterns of the carbon stable isotopic composition of DIC ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in the water column show an enrichment in surface waters (1.3‰), a trend towards lighter values between 200 to 300 m depth (0.63‰) and a trend towards slightly more enriched values at depth, stabilizing at 1200 m and constant values below that depth (1.18‰). Minimum values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ are consistently found at shallower depths (200-350 m) than the oxygen minimum layer (400-600 m). This uncoupling can be interpreted as a consequence of a differential recharge of CO_2 at the source region, or alternatively as mixing of different source waters in the Caribbean. The observed trend towards depleted $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values at intermediate depths is especially apparent in an E-W transect between the Loop Current and the slope regions bordering Tamaulipas, Veracruz and Tampico. This is also observed in the spatial and vertical patterns of apparent oxygen utilization, though at shallower depths. Below 1000 m, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values stabilize and show very constant values throughout the GM, which is typical of recently ventilated deep

waters (the North Atlantic Deep Waters).

There were a few samples from two stations that had slightly more negative values between 1000 to 2000 m than other stations at the same depths. These anomalies could be caused by remineralization of a pulse of organic matter. Alternatively, these waters may have been subject to substantial oxidation of hydrocarbons. Nevertheless, these differences are close to our detection limits, which questions the reliability of this interpretation, and the cause of these anomalies will have to be evaluated independently with other analyses.

The **concentrations of particulate organic carbon (POC)** in the water column measured in both cruises shows the well-known behavior of exponential decrease in the upper 300 m of the water column. Below 300 m, the concentration of POC remains consistently low to the deepest parts of the basin. The mean surface **stable carbon isotope composition** ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$) values ($-22.9 \pm 0.9\text{‰}$) show a trend towards more negative values below the upper 100 m (-23.4 to -24.2‰) and remain relatively constant at greater depths. The combination of two characteristic features of the GM may help to explain these patterns. On the one hand, the low flux of phytoplankton production from surface waters, which is characteristic of an oligotrophic sea, and on the other hand the continental nature of the GM, which is practically surrounded by continents and has an important fluvial input. Several large rivers that drain the watersheds of the continent carry an important load of terrestrial organic carbon that has characteristically more negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ values than marine organic carbon. As these organic carbon particles settle through the water column the more refractory terrestrial POC is preferentially preserved and its stable isotopic values resemble its continental origin. Another possibility is the colonization and degradation of POC by bacteria during the vertical transfer through the water column and a consequent fractionation process, which would make this POC even lighter.

The spatial distribution of $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ observed at the three depth strata examined (surface to 100 m, 600-800 m, and 1000-3800 m) generally support the differential preservation of terrestrial carbon. The spatial distribution patterns of $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ values indicate that marine organic carbon is more important over the abyssal plain and below the Loop Current, while in the bordering slope regions the terrestrial POC is more important. These results can be reproduced in a simple model of the differential preservation of both types of organic carbon at depth in the water column.

The isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$) of two groups of **zooplankton**, copepods and euphausiids, was analyzed to aid in the identification of the carbon sources supporting biomass production, evaluate whether there was evidence of the incorporation of petroleum-derived hydrocarbons into the planktonic food web, and to infer the sources of inorganic nitrogen to surface waters. Data for the

XIXIMI-1 (November 2010) and XIXIMI-2 (July 2011) are presented in a comparative fashion. Carbon isotope ratios of zooplankton were consistent with phytoplankton as the dominant carbon source, except for a few stations in which isotope ratios suggested the incorporation of organic matter of terrestrial carbon into local food webs. There was no evidence of the incorporation of petroleum-derived hydrocarbons, including methane, into the planktonic food web during either cruise. Nitrogen isotope ratios indicate that in some regions of the Gulf of Mexico nitrogen fixation contributes substantially to the pool of dissolved nitrogen. This is consistent with what has been previously reported for the subtropical Atlantic and the Gulf of Mexico, as well as the presence of *Trichodesmium* in the gulf.

The highest concentrations of **hydrocarbons** found in the samples analyzed for XIXIMI-2 to date are found in the vicinity of the Yucatan channel. However, the low number of samples analyzed thus far needs to be considered. In the samples analyzed thus far we find no evidence of the hydrocarbons released from the Macondo well in the northern GM. Nevertheless, we have been able to identify the presence of different aliphatic sources in the GM waters; two of them seem to have a biogenic origin while the other may be of an unknown hydrocarbon source. The composition of aromatic hydrocarbons does not suggest any relation to the ones reported for the Macondo well.

Biological characteristics of the water column

For the evaluation of the **bacterial community**, sampling was not conducted from the surface to a depth of 150 m. During the analysis of the samples collected in XIXIMI-1, it became clear that extracting bacterial DNA near the surface was impossible using our techniques. This was probably due to the presence of inhibitors of DNA amplification in the water. In general, alpha and betaproteobacteria dominated the community during the XIXIMI-2 cruise. At about 400 m (the samples from the oxygen minimum zone), alphaproteobacteria were dominant, accounting for 65% of the total DNA, while beta and epsilonproteobacteria contributed 23% and 11% of the total, respectively. There was a very limited presence of gamma and deltaproteobacteria (<1% of DNA) at 400 m. At 1200 m, alphaproteobacteria also predominated (60% of total, followed by beta and epsilonproteobacteria). Alphaproteobacteria were also dominant at 2000 m, however, the bacterial community was more diverse at that depth (epsilonproteobacteria: 22%, betaproteobacteria 20%, deltaproteobacteria: 5% and gammaproteobacteria: 3%). Examination of the community structure on a regional basis indicates that alphaproteobacteria predominated in the northeastern part of the study area, near the Yucatan channel. In the northwestern region, the 5 subclasses were found (there was a more diverse community), and in the Bay of Campeche betaproteobacteria dominated. It is worth highlighting that this is the region of petroleum extraction in Mexican waters.

Fitoplankton and **microzooplankton** were identified and their abundance was quantified at different depths. Diatoms (Bacillariophyceae), dinoflagellates (Dinophyceae) and silicoflagellates were identified and quantified. Some groups of microphytoplankton were also considered, including ciliates, tintinnids, nanoflagellates, euglenoids, cyanophytes and radiolarians. A total of 295 taxa were identified. Phytoplankton abundance was dominated by dinoflagellates (204 taxa), followed by diatoms (91 taxa). During XIXIMI-1, a fall cruise, phytoplankton abundance were dominated by diatoms. In contrast, during XIXIMI-2, a summer cruise, dinoflagellates were dominant, particularly those of the Oxytosaceae, Gymnodiniaceae, Protoperidiaceae and Ceratiaceae families, and the genera *Oxytoxum*, *Gymnodinium*, *Protoperidinium*, *Ceratium* and *Gyrodinium*. Diatoms of the Bacillariaceae, Chaetoceraeae and Rhizosoleniaceae families exhibited the highest number of species, particularly those within the genus *Nitzschia*, *Navicula*, *Chaetoceros* and *Rhizosolenia*. Ciliates were the most abundant group of microzooplankton, and the most abundant species was *Messodinium rubrum*. The highest abundance of phytoplankton cells was found in the Campeche sound and near the Yucatan current. However, nanoflagellate abundance was highest along 25N. Cyanobacteria of the genera *Trichodesmium* were found at nearly at all the sampling stations.

The **nano** and **micro-phytoplankton** (>5 μm) community was characterized at the surface and at 50 m based on the **bio-optical characteristics** of phytoplankton by measuring phytoplankton-specific absorption coefficients ($a^*_{\text{ph}440}$) photosynthetic pigments. The central Gulf of Mexico exhibited a community and bio-optical characteristics typical of oligotrophic waters, except for some stations in the Bay of Campeche and north of the Yucatan peninsula. The more productive areas showed higher phytoplankton cell counts, higher chlorophyll *a* and lower absorption coefficients, which is indicative of larger and more abundant cells. Phytoplankton-specific absorption coefficients and the blue/red absorption ratio were negatively related to the size structure of the phytoplankton community; smaller cells and lower absorption were found in the more oligotrophic, central region of the study area. A areas of higher phytoplankton abundance (and larger cell size) may have been fueled by nutrients from river inputs and local oceanographic conditions. Five phytogeographic regions were identified at the surface based on the spectral characteristics of phytoplankton community.

Zooplankton biomass (measured as volume displaced per 1000 m^3) was higher during XIXIMI-2 than during XIXIMI-1; on average, biovolumes were 9.2 times higher. The higher biomass during the second cruise was probably attributed to a salp bloom that occurred in the Campeche Sound during summer. However, excluding the stations in which salps were collected, biovolumes were still 4-5 higher during the summer of 2011 than during the fall of 2010. Abundance (individuals 1000 m^{-3}) were 32% higher during XIXIMI-2 than during XIXIMI-1. The seven most abundant groups of zooplankton comprised 95% of total abundance (copepods, quetognaths, ostracods, appendicularians, salps, siphonophores and

euphausiids, in that order). Copepods comprised nearly 70% of the total abundance. This implies that a limited number of taxonomic groups dominated the zooplankton community. With some exceptions, zooplankton abundance was higher in the Campeche Sound than in other areas.

Geochemical sediment characteristics

Mean **carbonate content** in the slope and abyssal sediments of the GM varied between 15 to 50% and showed very uniform values within each core for the upper 10 cm below the sediment-water interphase. There was one exception at the station located in the northern slope of the Yucatan Peninsula, where the sediments were enriched in carbonate up to 75%. There was a general trend in the carbonate content of the sediments, which increased from the slope to abyssal depths. This trend was more pronounced in the northern slopes of the Yucatan Peninsula.

The carbonate component in the abyssal plain sediments is mainly composed of coccolithophorids and foraminifera. Western and southern slope sediments showed a higher content of silt and clays of continental origin. This is in contrast to the northern Yucatan slope sediments, where clays and silt of continental origin were replaced by microcrystalline calcite that originated on the extensive Yucatan platform to the south. The anomalous enrichment in carbonate towards the abyssal plain can be explained as the result of at least two processes, (i) the absence of dissolution processes in the water column and sediments, and (ii) the dilution by the terrigenous component carried into the GM waters by the rivers draining through Eastern Sierra Madre into the western GM, the Chiapas Masif and Chiapas-Petén Sierra Madre branch to the south, and by the Mississippi river in the northern GM. This dilution becomes less important as sediment-loaded waters cross the marine platforms surrounding the GM into the deep- water region of the Gulf.

The distribution patterns of carbonate and terrigenous components in the sediments suggest the importance of three large sedimentary provinces in the deep GM waters. The slope environments between Tampico and Veracruz, the Veracruz sediment tongue between the Coatzacoalcos and Campeche canyon, and the northern slope of the Yucatán Peninsula and the Sigsbee abyssal plain.

Sediments in the GM show extremely low **sediment organic carbon (SOC)** concentrations ($0.3 \pm 0.15\%$) when compared with other slope and abyssal environments in the world's oceans. The mean SOC content for the first 10 cm below the sediment water interface show a decreasing trend between the slope

environments (0.4-0.45%) towards the abyssal plain (0.25%). Their distribution pattern in deep-sea sediments indicates the importance of dilution by the terrigenous component on the northern slope of Yucatan continuing to the abyssal plain and the Coatzacoalcos canyon. This pattern seems to break down in the Campeche canyon and in the Tamaulipas slope, where relatively higher than expected SOC concentrations are found. These observations imply the higher importance of biological export production and a higher input of terrestrial organic carbon.

Mean **carbon stable isotopic composition of the sedimentary organic carbon** ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COS}}$) in the GM was $26.5 \pm 2.5\%$, which is extremely light for typical marine organic carbon and much closer to the $\delta^{13}\text{C}$ typical of terrestrial organic carbon. The spatial distribution of sediment $\delta^{13}\text{C}_{\text{COS}}$ shows a trend toward more negative values between the northern slope of the Yucatan Peninsula and the abyssal plain and all of the western slopes of the GM between Tamaulipas and Veracruz. These patterns seem to be controlled by a higher input of terrestrial organic carbon, local hydrocarbon seeps on the seafloor, and by still poorly known microbiological fractionation processes during remineralization of this organic carbon component.

Metal concentration patterns in the sediments collected during XIXIMI-2 are very similar to those reported for XIXIMI-1. The concentrations in the HCl fraction, pyrite and the DOP and DTMP values, suggest two types of limitations for the formation of pyrite in these sediments: (1) limitation by labile Fe (Fe_{HCl} in the sediments in some stations, and (2) limitation by labile organic carbon for the rest of the sites. The abundances of reactive trace metals (Me_{HCl}) in sediments that are limited by the availability of labile organic carbon suggests that an input of hydrocarbons to these sediments could have increased the pyrite concentrations. Pyrite associated with Fe concentrations were very low when compared with other sedimentary environments and underscore their very low organic carbon content. The observed spread in the mean concentrations associated with the HCl and pyritic fractions indicate the presence of different sedimentary environments in the deep-water region of the GM.

Biological characteristics of the benthos

The taxonomic composition of the **macrofauna** (> 300 μm) was characterized as a function of sediment depth. A total of 73 organisms were found in the 11 sediment core samples collected during XIXIMI-2. These belonged to six phyla: Annelida, Arthropoda, Phoronida, Sipunculida, Nemertinea and Nematoda. Mollusks were not found. The highest abundance of macrofaunal organisms was found in the two top strata (0-1 cm and 1-2 cm), in which crustaceans and annelid polychaetes predominated. Macrofaunal abundance decreased with depth; at 8-10 cm there were no organisms, and only two individuals were found at 10-12 cm.

Density varied between 385 to 1,923 orgs/m² and the values were found in the northeastern and southwestern stations.

The taxonomic characteristics of the **meiofaunal community** of the top 12 cm of the 11 sediment cores sampled during XIXIMI-2 were evaluated using traditional morphological methods. The vertical distribution of the meiofauna was typical of that found in soft-sediments; there was a maximum abundance at the surface and rapid decrease with depth. This pattern was consistently found in all sediment samples. Multifactorial statistical tests (multidimensional scaling and the Bray-Curtis similarity index) indicated that there was no clearly discernible geographic pattern in the meiofaunal community structure in the deep-sea sediments. In contrast, applying a similar analysis while considering the vertical profile of the meiofaunal community did indicate similar groupings as a function of sediment depth. This finding underscores the importance of the vertical component in structuring the community. Taxonomically, the community was dominated by free-living nematodes, followed a smaller proportion of copepods and turbelarians. Due to their numerical dominance, the spatial and vertical distribution of free-living nematodes had a high influence over the entire meiofaunal community. Granulometric analyses indicated that the sediments were primarily comprised of clay and silt, except for station E24, which is closest to the Yucatan platform and that contained much higher fraction of sand. Comparison of three sampling stations that were covered during both XIXIMI-1 and XIXIMI-2 indicated that the community differed, which may be attributed to seasonal variation or small-scale spatial processes.

Fungi are eukaryotic microorganisms that play a very important role in the degradation of organic matter. They are also capable of surviving in extreme environments. This study is one of the first focusing on the fungal community of the deep-water sediments of the Gulf of Mexico. The fungal community was characterized using molecular tools. During XIXIMI-1, three DNA sequences belonging to the genus *Candida* were isolated from samples from three stations. This genus had the capability of degrading petroleum hydrocarbons. The fungal community found in samples collected during the XIXIMI-2 cruise was completely different; it was dominated by the ascomicete *Aureobasidium pullulans*, a cosmopolitan fungi that has been isolated from marine sediments, soils samples and terrestrial plants, and that has several uses in industry based on its enzymatic characteristics. Other species of terrestrial fungi were also identified, such as *Eupenicillium* and *Gelacinospora*. *Candida* was isolated from two stations. It is important to note that the use of genomic libraries as a tool for characterizing fungal biodiversity has various technical limitations that can lead to subestimates of biodiversity. Metagenomic tools and new generation massive sequencing methods could eliminate some of the biases, proving a more thorough characterization of the fungal community structure and diversity.

INTRODUCCIÓN

Entre el 20 de abril y 15 de julio del 2010, ocurrió el mayor derrame accidental de la historia de la explotación petrolera en el mundo como consecuencia de la explosión de la plataforma Deepwater Horizon de British Petroleum. El derrame ocurrió en la región noroeste del Golfo de México (GM), y se vertieron cerca de 5,000,000 de barriles de crudo.

En 2010 se estableció un Grupo de Monitoreo, encabezado por el Instituto Nacional de Ecología de la SEMARNAT, con el objetivo de coordinar las acciones de monitoreo ambiental de los posibles efectos del derrame de petróleo. En este contexto, se llevó a cabo la campaña oceanográfica XIXIMI-1 del 6-22 de noviembre del 2010, y posteriormente una segunda campaña, XIXIMI-2, del 2-16 de julio del 2011. La ejecución en sí de la campaña XIXIMI-2 fue financiada bajo convenio con el Fondo Institucional del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (FOINS-CONACYT). Ambas expediciones proporcionan información fundamental para el establecimiento de una línea de base de la circulación, biogeoquímica y ecología de la zona de aguas profundas del GM (zonas con profundidades > 1000m), contra la cual se podrán contrastar los posibles impactos del derrame.

El Convenio de Colaboración “FASE II PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LÍNEA DE BASE EN AGUAS PROFUNDAS DEL GOLFO DE MÉXICO EN RESPUESTA AL DERRAME PETROLERO ASOCIADO A LA PLATAFORMA DEEPWATER HORIZON” fue firmado entre el INE-SEMARNAT y el CICESE con la intervención de la CONABIO el 1ero de febrero del 2012. En el convenio se establece que el CICESE analizaría las muestras de agua y sedimentos recolectadas durante la campaña XIXIMI-2 (2-16 julio 2011) con el fin de continuar con el establecimiento de la línea de base de las condiciones físicas, geoquímicas y ecológicas de la zona de aguas profundas de la Zona Económica Exclusiva del GM. De manera complementaria, el proyecto evalúa si hay evidencia de la presencia de hidrocarburos asociados al derrame en la zona de trabajo, y de ser el caso, de tratar de evaluar sus posibles impactos. Esta labor se lleva a cabo en colaboración con investigadores del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC). Los tipos de análisis que se incluyen en este informe, los responsables y adscripción se listan en la Tabla 1.

Tabla 1. Mediciones oceanográficas, geoquímicas, ecológicas y biológicas que se están llevando a cabo a partir de datos y muestras recolectadas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Se indican los investigadores responsables y sus adscripciones. CICESE; Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada; UABC: Universidad Autónoma de Baja California; DO: División de Oceanología; DBEA: División de Biología Experimental y Aplicada; IIO-Instituto de Investigaciones Oceanológicas.

Tipo de análisis	Matriz	Responsables y adscripción	
CTD (Temperatura, salinidad, O ₂ , fluorescencia, clorofila a), LADCP	Agua	M. en C. Joaquín García, Dr. Juan Carlos Herguera, Dr. Julio Sheinbaum, M. en C. Vicente Ferreira (DO CICESE)	joaquin@cicese.mx , julios@cicese.mx , herguera@cicese.mx , paleoc@cicese.mx
Oxígeno disuelto	Agua	Dr. Juan Carlos Herguera (DO CICESE)	herguera@cicese.mx
Concentración de Nutrientes (NO ₃ , PO ₄ , SiO ₂ , NH ₄)	Agua	Dr. Víctor Camacho (IIO-UABC)	vcamacho@uabc.edu.mx
Carbono inorgánico disuelto, alcalinidad, pH	Agua	Dr. Martín Hernández Ayón (IIO-UABC) Dr. Juan Carlos Herguera (DO-CICESE)	imartin@uabc.edu.mx
Carbono orgánico disuelto (COD)	Agua	Dr. Víctor Camacho (IIO-UABC)	vcamacho@uabc.edu.mx
Composición isotópica carbono inorgánico (carbono)	Agua	Dr. Juan Carlos Herguera (DO CICESE)	herguera@cicese.mx
Composición isotópica materia orgánica particulada	Agua	Dr. Juan Carlos Herguera, Dra. Sharon Herzka (DO CICESE)	herguera@cicese.mx sherzka@cicese.mx
Metales traza (Ni, Va, Cd, Pb)	Agua	Dra. Lucila Lares (DO CICESE)	llares@cicese.mx
Hidrocarburos derivados del petróleo	Agua	Dr. Vinicio Macías (IIO-UABC)	vmacias@uabc.edu.mx
Bacteriología (análisis molecular)	Agua y sedimentos	Dr. Alexei Licea y Dr. Leonardo Lizárraga (DBEA CICESE)	alicea@cicese.mx , lizarra@cicese.mx
Fitoplancton (taxonomía y citometría)	Agua	Dr. Rubén Lara (DO CICESE)	rlara@cicese.mx
Fitoplancton (clorofila, absorción, tamaños)	Agua	Dr. Eduardo Millán (DO CICESE)	
Zooplancton (biovolúmenes, grandes grupos)	Agua	Dr. Jaime Farber, Dra. Sharon Herzka (CICESE)	jfarber@cicese.mx , sherzka@cicese.mx
Composición isotópica del zooplancton como proxy de producción primaria y trazador de fuente de nutrientes	Zooplancton	Dra. Sharon Herzka, Dr. Jaime Farber (DO CICESE)	sherzka@cicese.mx , jfarber@cicese.mx
Composición elemental de C y N orgánico e inorgánico, composiciones isotópicas, tasas de acumulación y propiedades texturales de los sedimentos. Dataciones AMS ¹⁴ C (tasas de sedimentación)	Sedimento	Dr. Juan Carlos Herguera (DO CICESE)	herguera@cicese.mx , sherzka@cicese.mx
Metales traza	Sedimento	Dr. Miguel Ángel Huerta (IIO UABC)	mhuerta@uabc.edu.mx
Estudio faunístico de la meiofauna (taxonomía)	Sedimento	Dr. Axayácatl Rocha (DO CICESE)	arocha@cicese.mx
Estudio faunístico de la macrofauna (taxonomía)	Sedimento	Dra. Victoria Díaz (DBEA CICESE)	vidiaz@cicese.mx
Hongos (taxonomía, molecular)	Sedimento	Dra. Meritxell Riquelme (DBEA CICESE)	riquelme@cicese.mx

OBJETIVOS

(1) Establecer una línea de base de las características oceanográficas, geoquímicas y biológicas de la zona profunda de las aguas territoriales mexicanas del GM durante condiciones de verano

(2) Evaluar si hay evidencia de hidrocarburos provenientes del derrame de petróleo del pozo profundo asociado a la plataforma Deepwater Horizon.

(3) Llevar a cabo esfuerzos de monitoreo con el objetivo de evaluar los posibles impactos del derrame sobre los ecosistemas marinos a corto, mediano y largo plazo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Colectar información oceanográfica, incluyendo temperatura, salinidad, fluorescencia, oxígeno disuelto, y la velocidad y dirección de las corrientes.
2. Tomar muestras de agua a diferentes profundidades en la columna de agua para análisis biogeoquímicos, microbiológicos, y biológicos.
3. Medir las condiciones de nutrientes (nitritos, nitratos, fosfato y silicato) para establecer los procesos geoquímicos predominantes y relacionarlos con los patrones de circulación.
4. Recuperar muestras de sedimentos en estaciones distribuidas en aguas profundas, con diferentes objetivos biogeoquímicos, microbiológicos y biológicos.
5. Cuantificar la concentración de hidrocarburos aromáticos y policíclicos y metales pesados indicativos de presencia de hidrocarburos provenientes de petróleo en el agua.
6. Evaluar la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto, el material orgánico particulado y el zooplancton.
7. Recolectar muestras de zooplancton con red Bongo de arrastre.

ANTECEDENTES

El crucero oceanográfico XIXIMI-2 se llevó a cabo a bordo del *Buque Oceanográfico Justo Sierra* de la Universidad Nacional Autónoma de México del 2-16 de julio del 2011. Las actividades que se llevaron a cabo durante el crucero, los listados de muestras que se recolectaron y los protocolos que se siguieron están descritos en detalle en el informe “Herguera et al. 2012, **Reporte de la Campaña XIXIMI-2, 2-16 Julio 2011 Golfo de México Buque Oceanográfico Justo Sierra**”, que se sometió al Instituto Nacional de Ecología en marzo del 2012. En ese informe se describe y justifica el derrotero propuesto, se presentan algunos datos preliminares de mediciones que se llevaron a cabo en tiempo real (temperatura, salinidad), se detallan los protocolos de recolecta de muestras de agua y sedimento, y se listan las muestras que fueron recolectadas.

La Figura 1 muestra la localización de las estaciones que se cubrieron durante la campaña, así como la secuencia de los muestreos en las diferentes estaciones de trabajo (ver también Tabla 2). En resumen, se realizaron exitosamente los 42 lances en 40 estaciones que se tenían programados en el plan de campaña. En dos estaciones, se hicieron dos lances con el fin de recolectar un alto volumen de agua (20L) para análisis bacteriológicos de uno de los lances. En cada lance se hizo una hidrocala con una roseta equipada con 6 botellas Niskin y 6 GoFlo de 10L, CTD con sensores de oxígeno, fluorómetro y LADCP. Se registraron electrónicamente y de manera continua la temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, fluorescencia y dirección y velocidad de las corrientes.

En todas las estaciones se recolectó agua en 12 profundidades pre-seleccionadas. Las estaciones se designaron como someras (muestreos discretos entre los 10 y 1000 m) o profundas (muestreos de 10m hasta cerca del fondo). En 22 de las 46 estaciones, la caracterización se llevó a cabo desde la superficie hasta 40 m del fondo (denominadas como estaciones profundas), mientras que en las 20 estaciones restantes se colectaron muestras desde la superficie hasta los 1000 m (denominadas como estaciones someras; Tabla 2) Este esquema de muestreo se diseñó sopesando la necesidad de caracterizar toda la columna de agua y tomando en cuenta las escalas de variabilidad de diversos parámetros en función de la profundidad. En las estaciones profundas, se obtuvo una menor resolución en la escala vertical para caracterizar la columna de agua en profundidad. En las estaciones someras, se caracterizó en mayor detalle las región donde se esperaba un mayor nivel de variación como consecuencia del alto nivel de actividad biológica.

Hubo dos cambios importantes en las profundidades de muestreo durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2 en comparación con XIXIMI-1. Dos de las profundidades específicas empleadas durante XIXIMI-1 fueron reemplazadas por

profundidades variables pero representativas de procesos oceanográficos importantes: (1) el mínimo de oxígeno y (2) muestreos cercanos al fondo en las estaciones profundas (Tabla 3). La decisión de cambiar ligeramente dos de las profundidades de muestreo fue concensuada durante una reunión del grupo de trabajo.

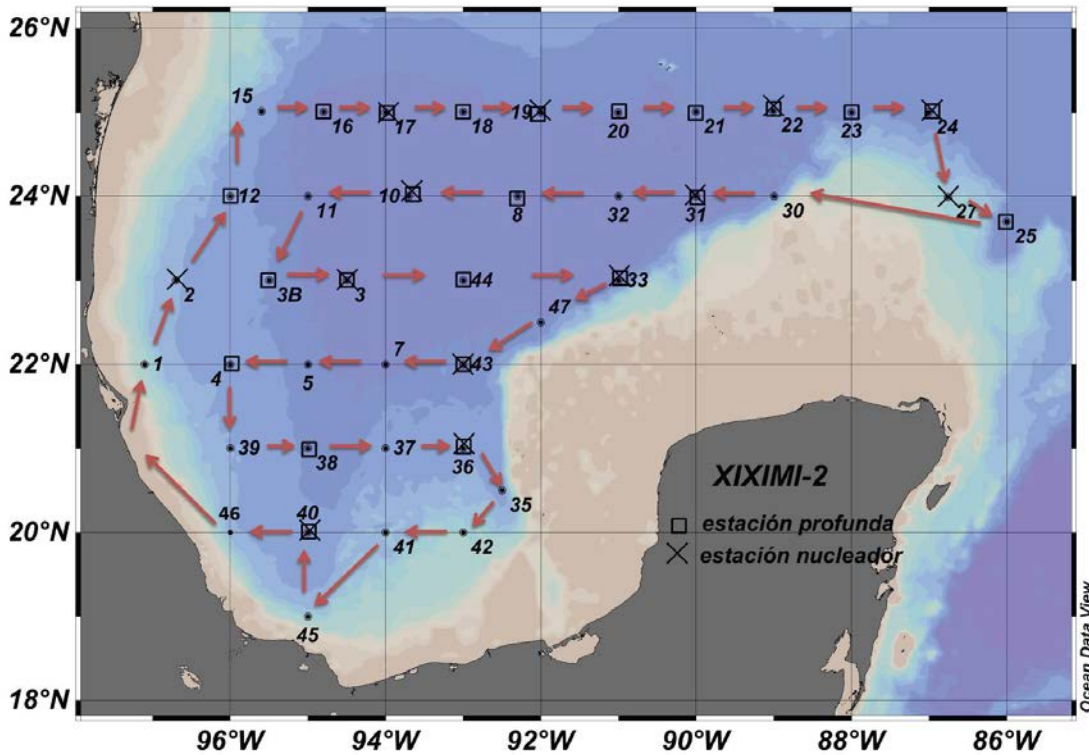


Figura 1. Mapa de las estaciones de la campaña XIXIMI-2 en las que se realizaron lances hidrográficos y se recolectaron muestras de agua y sedimentos. Los puntos pequeños indican las estaciones en las cuales los lances con la roseta se llevaron a cabo desde la superficie hasta los 1000 m, y los cuadrados indican lances desde la superficie hasta el fondo (hasta más de 3500 m en algunos casos). Las "X" indican las estaciones en las cuales se tenía programada la recolecta de muestras de sedimentos. En todas las estaciones se realizaron arrastres con la red Bongo para la captura de zooplancton. Las flechas indican la dirección de la navegación desde el zarpe de Tuxpan, Veracruz el 2 de julio del 2011. La campaña duró 16 días.

Fase II: Línea de base de aguas profundas del Golfo de México
Informe final

Tabla 2. Nombre, coordenadas, fechas de muestreo (GMT) y profundidad de las 40 estaciones que se cubrieron durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2 a bordo del *BO Justo Sierra*. El tipo de lance se refiere a la profundidad máxima en la cual se recolectaron muestras de agua (1000m en el caso de estaciones someras y hasta 40 m del fondo en las estaciones profundas).

Crucero	Estación	yyyy-mm-ddThh:mm	Longitud [gradoseste]	Latitud [gradosnorte]	Prof. Fondo [m]	Tipo de lance
XIXIMI-2	1	2011-07-02T22:27	-97.118897	21.997564	972.7	Somero
XIXIMI-2	2	2011-07-03T05:47	-96.708989	23.011058	1790.8	Somero
XIXIMI-2	12	2011-07-03T15:22	-96.015977	24.016029	2314.2	Profundo
XIXIMI-2	15	2011-07-03T23:28	-95.601751	25.012894	2401.1	Profundo
XIXIMI-2	16	2011-07-04T05:40	-94.795402	25.017691	3606.9	Profundo
XIXIMI-2	17	2011-07-04T12:22	-93.981990	24.990413	3699.5	Profundo
XIXIMI-2	17B	2011-07-04T19:15	-94.001464	24.996391	3698.0	Profundo
XIXIMI-2	18	2011-07-05T03:07	-93.005702	25.001144	3633.1	Profundo
XIXIMI-2	19	2011-07-05T11:24	-91.986018	25.005804	3520.7	Profundo
XIXIMI-2	20	2011-07-05T21:02	-91.003622	25.008986	3531.0	Profundo
XIXIMI-2	21	2011-07-06T05:03	-90.024864	24.992560	3528.2	Profundo
XIXIMI-2	22	2011-07-06T14:46	-89.048656	25.046324	3484.6	Profundo
XIXIMI-2	23	2011-07-07T00:50	-88.040605	25.030716	3414.9	Profundo
XIXIMI-2	24	2011-07-07T09:15	-87.009523	24.999618	3340.7	Profundo
XIXIMI-2	25	2011-07-08T00:14	-86.070898	23.843659	3454.8	Profundo
XIXIMI-2	27	2011-07-08T06:29	-86.926506	23.843386	911.2	Somero
XIXIMI-2	30	2011-07-08T19:03	-88.991662	24.000225	2752.8	Profundo
XIXIMI-2	31	2011-07-09T02:53	-89.994461	23.988705	3627.9	Profundo
XIXIMI-2	32	2011-07-09T12:12	-91.003602	24.009552	3708.7	Somero
XIXIMI-2	8	2011-07-09T20:23	-92.299644	24.011902	3734.7	Profundo
XIXIMI-2	10	2011-07-10T06:04	-93.725281	24.002638	3738.8	Profundo
XIXIMI-2	11	2011-07-10T16:15	-95.011073	24.006496	3568.1	Somero
XIXIMI-2	3B	2011-07-11T00:38	-95.516155	23.018454	3100.8	Profundo
XIXIMI-2	3	2011-07-11T08:48	-94.520088	22.999675	3727.0	Profundo
XIXIMI-2	44	2011-07-11T22:38	-92.999664	23.000029	3739.7	Profundo
XIXIMI-2	33	2011-07-12T12:04	-91.012596	23.016904	3714.1	Profundo

Tabla 2. (Cont)

Crucero	Estación	yyyy-mm-ddThh:mm	Longitud [grados este]	Latitud [grados norte]	Prof. Fondo [m]	Tipo de lance
XIXIMI-2	47	2011-07-12T21:55	-92.005533	22.513037	3588.9	Somero
XIXIMI-2	43	2011-07-13T05:27	-93.018697	22.006957	3327.8	Profundo
XIXIMI-2	7	2011-07-13T12:24	-94.015423	22.009115	3537.1	Somero
XIXIMI-2	5	2011-07-13T18:16	-95.001861	22.011259	3366.8	Somero
XIXIMI-2	4	2011-07-14T02:42	-96.022328	22.006803	2671.9	Profundo
XIXIMI-2	39	2011-07-14T10:48	-95.998493	21.013879	2165.6	Somero
XIXIMI-2	38	2011-07-14T18:32	-95.025001	21.000969	3152.8	Profundo
XIXIMI-2	37	2011-07-15T02:07	-94.007605	21.016881	2827.3	Somero
XIXIMI-2	36	2011-07-15T09:14	-93.026010	21.003205	2245.5	Profundo
XIXIMI-2	36B	2011-07-15T12:44	-93.010787	21.003535	2404.6	Profundo
XIXIMI-2	35	2011-07-15T18:45	-92.503563	20.505524	2323.8	Somero
XIXIMI-2	42	2011-07-15T23:41	-93.016002	20.007552	1319.2	Somero
XIXIMI-2	41	2011-07-16T05:38	-94.016832	19.999467	1342.6	Somero
XIXIMI-2	45	2011-07-16T14:12	-95.006075	19.005647	1248.6	Somero
XIXIMI-2	40	2011-07-16T21:17	-95.007236	20.017282	2756.2	Profundo
XIXIMI-2	46	2011-07-17T05:18	-96.010730	19.992328	1743.6	Somero

Tabla 3. Profundidades pre-establecidas para los muestreos de agua durante la campaña XIXIMI-2. Se usaron 12 botellas de 10 L de capacidad (6 Niskin, 6 GoFlo). Las botellas GoFlo (GF) son especiales para la recoleta de muestras para el análisis de metales traza. Min [O₂] : Mínimo de oxígeno, establecido para cada estación con base en el perfil vertical de oxígeno disuelto registrado con el CTD. FONDO: muestra recolectada a 40 m del fondo.

Botellas Niskin (N, pares) o GoFlo (GF, impares)			
Estaciones Someras (10-1000 m)			
Masa de agua	Profundidad (m)	(botella)	
Superficial	10	GF1	
	20	N2	
	50	N4	
	75	N6	
	100	N8	
	150	GF3	
	250	N10	
	300	N12	
	Intermedia	Min [O ₂]	GF5
		600	GF7
		800	GF9
	Antártica	1000	GF11
Estaciones profundas (10 m - FONDO)			
Superficial	10	GF1	
	50	N2	
	150	GF3	
Intermedia	Min[O ₂]	GF5	
	600	GF7	
	800	N4	
Antártica	1000	GF9	
	1200	N6	
	1500	N8	
	2000	N10	
	2500	N12	
	FONDO	GF11	

Las muestras de sedimento se recolectaron con un multinucleador. Se obtuvieron 11 núcleos(Figura 1, Tabla 4).

Tabla 4. Nombre de identificación, coordenadas, fechas de muestreo (GMT) y profundidad de las 11 estaciones en las cuales se recuperaron núcleos durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2 a bordo del *BO Justo Sierra*.

Nombre núcleo	Estación	Día	HoraGMT	Latitud (N)	Longitud (O)	Profundidad (m)
XI-2-E2MN	E2	3-Jul-2011	6:57	23°01.11	96°43.18	1782
XI-2-E17MN	E17	4-Jul-2010	16:37	24°56.56	93°56.22	3708
XI-2-E19MN	E19	5-Jul-2010	13:47	25°01.66	91°58	3501
XI-2-E24M	E24	7-Jul-2010	13:56	24°57.19	87°02.0	3344
XI-2-E31M	E31	9-Jul-2010	5:20	23°58.42	89°59.73	3630
XI-2-E10M	E10	10-Jul-2010	8:23	24°00.37	93°44.96	3739
XI-2-E3M	E3	11-Jul-2010	11:33	22°59.98	94°33.12	3723
XI-2-E33M	E33	12-Jul-2010	11:33	23°01.95	91°02.86	3718
XI-2-E5M	E5	13-Jul-2010	18:43	22°01.44	95°00.47	3358
XI-2-E36M	E36	14-Jul-2010	10:45	22°00.68	93°02.99	2219
XI-2-E40M	E40	16-Jul-2010	22:49	20°01.24	95°01.24	2781

El informe de las actividades que se llevaron a cabo durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2, los protocolos que se emplearon y de los logros del crucero se presentaron en el Reporte de la Campaña Oceanográfica XIXIMI-2 que fue sometido al INE en marzo del 2012 (Herguera et al. 2011a).

RESULTADOS

CTD (TEMPERATURA, SALINIDAD, O₂, FLUORESCENCIA, CLOROFILA A), LADCP

Responsable: Dr. Julio Sheinbaum, CICESE

Participantes: M.C. Joaquín García, Dr. Juan Carlos Herguera, M.C. Vicente Ferreira, CICESE

Introducción

La gran variabilidad de meso-escala presente en el GM determina, a cualquier tiempo, gran parte de la estructura de temperatura y salinidad que se observa en los primeros 800-1000m de la parte profunda del Golfo. Las masas de agua en el Golfo están muy bien definidas y pueden identificarse por su estructura T-S. El agua del Caribe-Corriente de Lazo es cálida y salada en los primeros 200 m (el máximo de sal del agua subtropical sub-superficial-SUW- es el más alto). Al mismo tiempo, el mínimo de sal se encuentra entre 700-900 m de profundidad y está asociado al agua intermedia antártica (AIW), que tiene el valor más bajo de salinidad de toda la columna de agua (ver puntos beige y azules en la Figura 2). La llamada Agua Común del Golfo tiene un rango de valores amplio (puntos rojos, verdes y algunos amarillos) y se caracteriza por ser más fría y menos salada que el agua del Caribe, además de estar más mezclada. Varía entre los 20-30 grados de temperatura y tiene un mínimo de sal con valores mayores que los encontrados en el agua del Caribe Sus características son indicativas de procesos difusivos y/o mezcla a profundidades de 700-1000m.

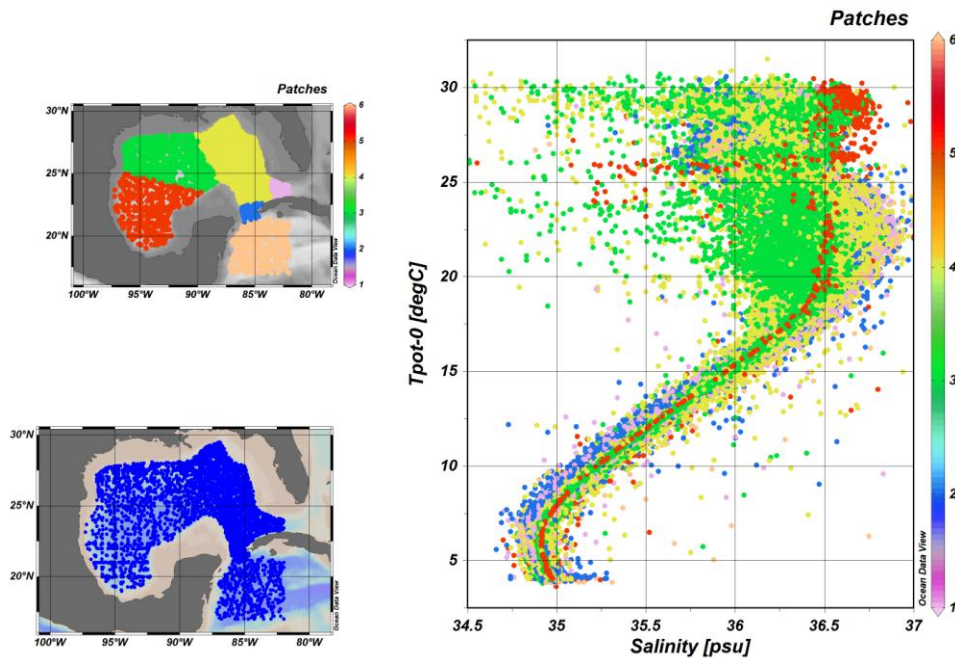


Figura 2 Diagrama T-S utilizando colores distintos para las diferentes zonas geográficas que se presentan en el panel izquierdo superior.

La Figura 3 muestra varios diagramas que muestran la estructura de los datos hidrográficos de XIXIMI-2 (puntos rojos) para su comparación con los datos históricos de la base de datos climatológicos del NODC (National Oceanographic Data Center, <http://www.nodc.noaa.gov>). El rango de variabilidad de ambos conjuntos de datos es el esperado, pero los detalles dependen de las condiciones sinópticas.

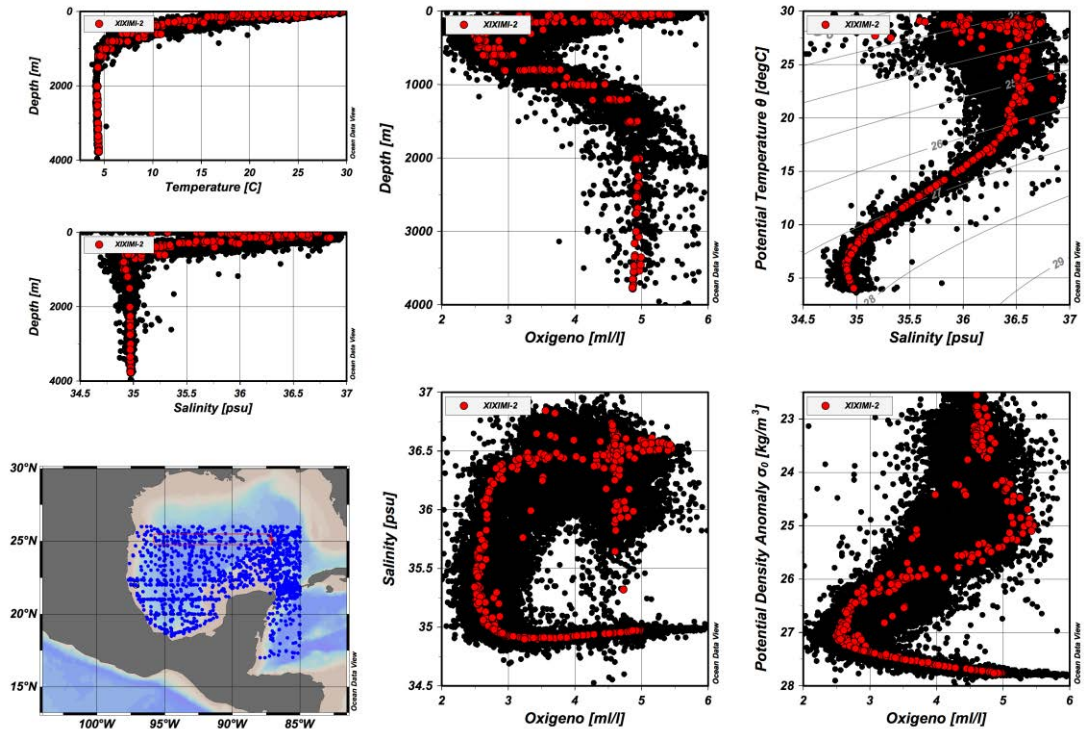


Figura 3 Diagramas hidrográficos donde los puntos negros indican observaciones históricas de la base de datos NODC y los puntos rojos corresponden al crucero oceanográfico XIXIMI-2. Los rangos de variación son consistentes pero los detalles dependen de las condiciones sinópticas.

Para caracterizar estas condiciones sinópticas, se utilizan las observaciones de las anomalías de nivel del mar, que representan una fotografía del estado superficial del océano pero que reflejan también las condiciones en su interior (Figura 4). Como ejemplo, podemos ver que en el transecto este-oeste a lo largo de 25N hay diversas estructuras anticiclónicas y ciclónicas. La Figura 5 muestra la estructura vertical a lo largo de esta sección obtenida tras interpolar los hidrográficos. Es interesante observar que la concavidad de las isolíneas de temperatura potencial no es claramente uniforme en ninguna de estas estructuras. Por ejemplo, la señal anticiclónica centrada en 95W muestra isotermas más bien planas en la parte superficial (50 m a la superficie) y cóncavas por debajo de los 100m. En contraste, en la Figura 6 puede verse que el anticiclón centrado en 24N, 91W (ver Figura 4), las isotermas tienen concavidad hacia abajo en los primeros 50 m, pero a 300 m la concavidad es hacia arriba. Estas diferencias muestran que la señal sub-superficial de estos remolinos puede ser bastante complicada. El perfil de temperatura y salinidad vs profundidad que se ve en los paneles superiores izquierdos de la Figura 6, que presenta las características hidrográficas de las estaciones a lo largo del paralelo 24N, muestra, la presencia de agua más del tipo caribeño (cálida y salada) en 95W que en las estaciones aledañas, y que corresponde al anticiclón que proviene de la separación de un remolino de la Corriente de Lazo.

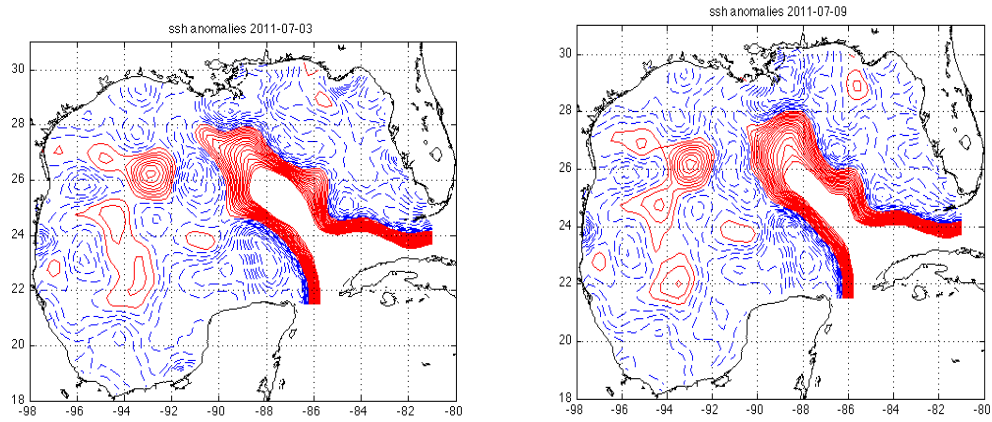


Figura 4 Anomalías de nivel del mar con respecto a condiciones medias producido por CCAR para el 3 y 9 de julio de 2011 donde pueden verse anticiclones (líneas rojas) y varios ciclones (líneas azules punteadas). Su estructura permite explicar las características hidrográficas de las diferentes estaciones.

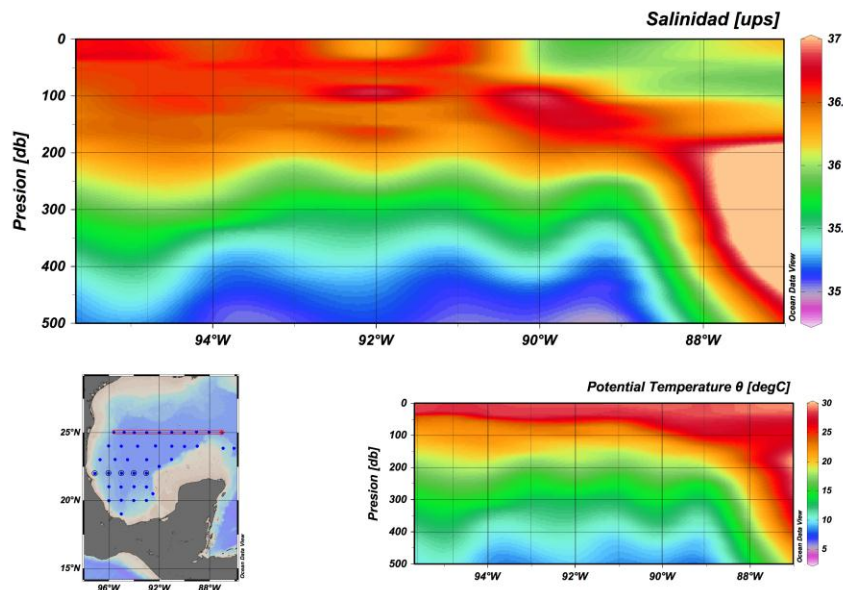


Figura 5. Transectos con la estructura de salinidad y temperatura potencial a lo largo de la sección 25°N.

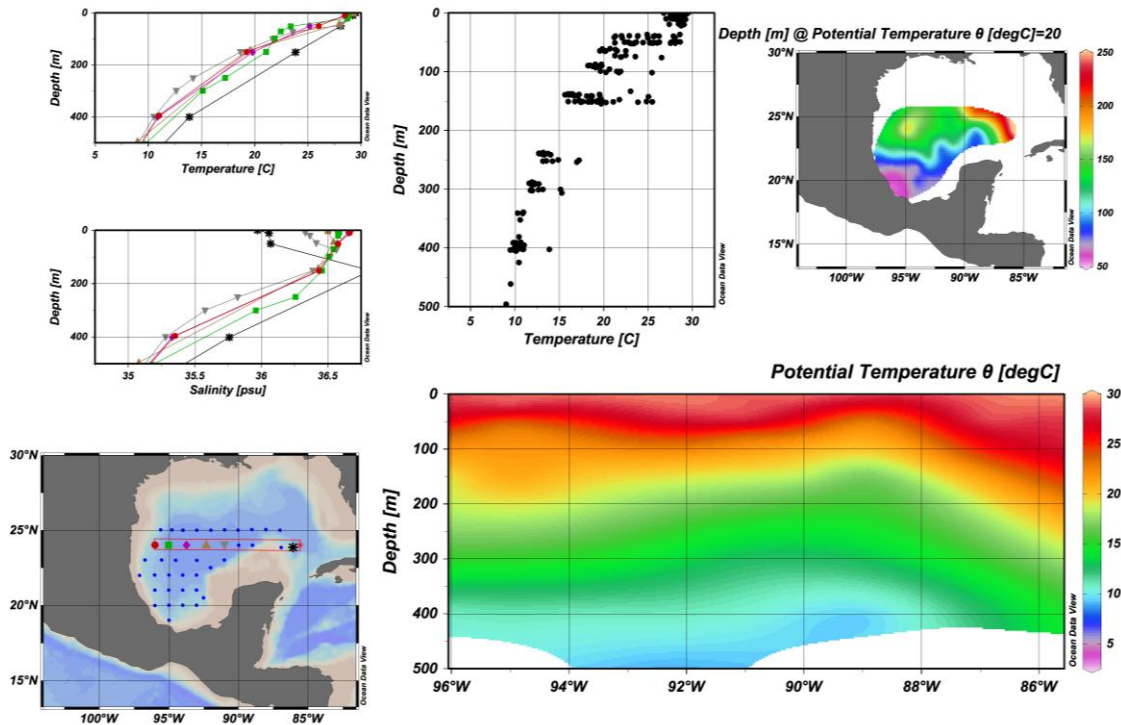


Figura 6. Hidrografía a lo largo de la sección 24N. Notar el perfil en 95W (línea verde) que es más cálido y salino que la de las estaciones vecinas, lo cual indica agua con propiedades más caribeñas y cuyas características están relacionada con el anticiclón cuyo origen es la Corriente de Lazo.

Metodología

La descripción detallada de la toma y procesamiento de los datos hidrográficos se encuentra en el informe final de XIXIMI-1 (Herguera, et al. 2011)

Discusión:

Las características hidrográficas de las diferentes regiones del GM están claramente definidas (ver Figura 2). Sin embargo, los mecanismos que dan lugar a la formación/renovación del Agua Común del Golfo parecen involucrar a los remolinos y estructuras de meso-escala, además de las causas que tradicionalmente son invocadas para explicarlas, como el enfriamientos y mezcla producidos por las condiciones durante invierno.. La ubicación de estas estructuras de meso-escala dentro del golfo permite explicar las condiciones hidrográficas en cualquier momento. Sin embargo, como hemos discutido, la estructura sub-superficial asociada a ciclones y anticiclones no es uniforme y

pueden encontrarse estructuras con la misma concavidad de sus iso-líneas de superficie hasta los 500-1000 m de profundidad, pero también estructuras lenticulares en las que la concavidad puede cambiar en la columna de agua.

La relación entre remolinos y productividad biológica también espera interpretarse con más claridad. La Figura 7 muestra una imagen compuesta (7 días) de color del océano de la base de datos del satélite MODIS. Los valores azul claro indican baja productividad; comparando su distribución con la distribución espacial de las anomalías de la altura dinámica que se presentan en la Figura 4, es claro que estas regiones se relacionan con la actividad de meso-escala. Sin embargo, la ubicación geográfica de los remolinos y de las zonas de baja/alta productividad no es uno a uno, y los máximos/mínimos de estos dos campos no necesariamente coinciden. Además, (como se verá en las secciones siguientes), la presencia de concentraciones altas de nutrientes, y la alta abundancia de fitoplancton y zooplancton cercanos a las regiones de descarga de ríos en comparación con zonas más oceánicas sugieren que los nutrientes pueden transportarse más allá de la zona costera. Este transporte puede deberse a la presencia de remolinos de signo diferente (ciclónicos/anticiclónicos), entre los cuales pueden formarse intensos jets que pueden transportar material de manera muy efectiva.

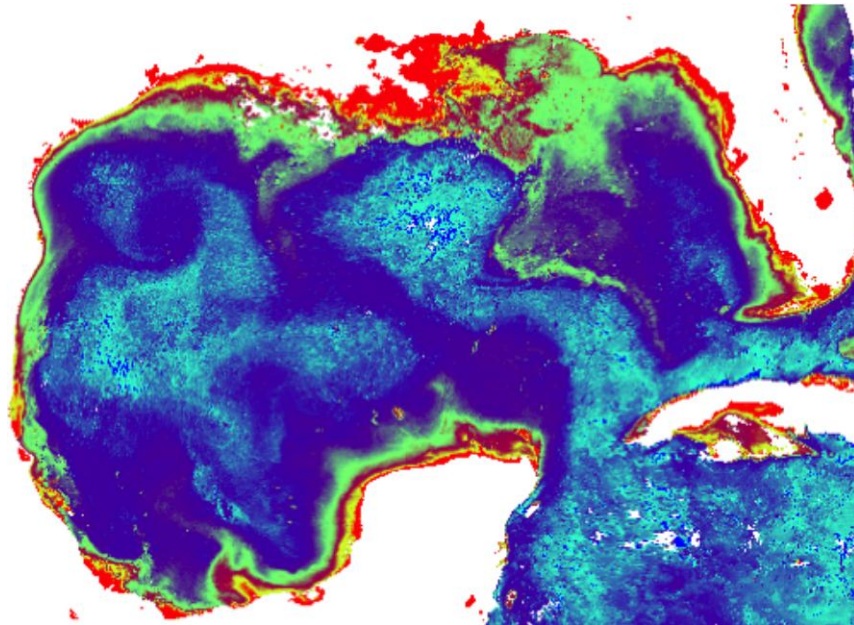


Figura 7. Imagen compuesta (7 días) de color (MODIS) correspondiente al 20 de julio de 2011. Las regiones de más baja productividad (azul claro) se asocian claramente a aguas cálidas de la Corriente del Lazo y remolinos anticiclónicos en el interior del Golfo.

OXÍGENO DISUELTO

Responsable: Dr. Juan Carlos Herguera, Citlali Herguera-Acosta CICESE
Participantes: M.C. Vicente Ferreira Bartrina, CICESE

Antecedentes

El oxígeno disuelto (OD) en las aguas oceánicas es el resultado del balance entre las interacciones océano-atmósfera y de la fotosíntesis como fuentes en la superficie con los procesos de mezcla y de la oxidación de la materia orgánica en profundidad. Su medición electrónica continua en los lances de instrumentos e hidrocalas y su calibración química sobre muestras de agua discretas le confieren al alto valor indicativo que esta variable requiere para evaluar procesos de oxidación de la materia orgánica en la columna de agua. Los procesos que influyen sobre la concentración de OD ($[O_2]$) en diferentes profundidades pueden ser distintos, especialmente en el GM, ya que además de las variaciones pueden tener su origen en la producción primaria en la zona fótica o en la exportación de materia orgánica hacia altas profundidades, también puede influir la oxidación de fugas de reservorios de hidrocarburos y gases en el mar. Esto le confiere al OD una gran utilidad indicativa relativamente fácil de medir en tiempo real en el océano.

Para poder evaluar los efectos de un derrame sobre el ciclo biogeoquímico del OD en el agua, primero debemos entender el control que la circulación y los procesos biológicos ejercen sobre sus patrones de distribución. El GM es un mar semi-cerrado que se comunica con el Atlántico por dos estrechos: con el Atlántico norte en el noreste y con el Caribe hacia el sur. El canal de Yucatán comunica el Caribe con el GM a través de un estrecho con una profundidad máxima de 2,000 m y es por donde ingresa el mayor flujo de agua. Estas aguas alimentan a la Corriente del Lazo, a las aguas subsuperficiales relativamente pobres en oxígeno provenientes del Atlántico central, y a las más profundas del Atlántico norte, que están enriquecidas en oxígeno.

El mayor flujo hacia afuera del golfo se produce a través del canal de la Florida, que tiene un umbral de 800 m. Este canal permite la salida de las aguas intermedias superiores relativamente empobrecidas en oxígeno, y que a su vez impide la salida de las aguas a mayor profundidad. Las aguas más profundas del golfo solo pueden salir a través del canal de Yucatán, lo que fuerza la recirculación de esta agua rica en OD. Su fuente, las aguas profundas del Atlántico norte, y la baja exportación de materia orgánica en profundidad en el Golfo, ayudan a explicar las altas concentraciones OD observadas en sus profundidades abisales.

Un estudio del Consejo de Investigación Nacional de EEUU (NRC, 2003) estima que anualmente se introducen alrededor de $140,000 \pm 60,000$ TM de hidrocarburos al GM, de las que un 10% son debidas a la explotación de hidrocarburos. A pesar de que las fugas asociadas a la explotación de hidrocarburos se han producido al menos a lo largo de los últimos cien años, y que estas podrían afectar toda la columna de agua, los valores del OD no han mostrado una perturbación apreciable de gran escala desde que comenzaron a hacerse determinaciones fiables de OD en el agua.

Sin embargo, a pequeña escala y en las cercanías de las chapopoterías naturales del GM se han llegado a detectar bajas concentraciones en OD a escasos cm de la interfase agua-sedimento. Por ejemplo, en los estanques de salmuera asociados a algunas chapopoterías naturales, se observa la existencia de comunidades quimiosintéticas específicas asociadas a estos ambientes reductores que dan paso a comunidades oxigénicas típicas del mar profundo a escasos cm de distancia. Estas observaciones proveen evidencia adicional de las relativamente altas tasas de ventilación de las aguas profundas, y enfatizan la importancia del papel aun desconocido de la flora microbiológica hidrocarbonoclástica en las aguas abisales del GM.

Uno de los objetivos de este trabajo es evaluar el posible impacto del derrame de hidrocarburos del pozo Macondo por la oxidación de éstos sobre el contenido de oxígeno en las aguas intermedias y profundas del GM. Las mejores estimaciones de la descarga diaria de hidrocarburos del pozo Macondo durante el período del derrame cifran ésta entre 1,700-5,000 TM de carbono por día, flujo equivalente a 100 a 200 veces las emanaciones naturales para todo el sistema del GM, que es de 220-550 TM de carbono en una extensión de 7×10^5 km² (NRC, 2003). Utilizando las cantidades estimadas por el gobierno federal norteamericano de 4.9 millones de barriles, el total neto de hidrocarburos C1-C5 (los alcanos) que puede haber sido liberado a la columna de agua oscila entre $1.7 \cdot 10^{11}$ g. Este valor es la mitad del estimado por Valentine et al. (2010) y un cuarto del estimado por Joye et al. (2011); estos autores consideran proporciones diferentes entre la fase gas y líquida ligeramente diferentes a la estimación de Reddy et al (2011). Estos últimos autores estiman que el compuesto mas abundante liberado del pozo Macondo fue el metano con una relación de masas 0.15 g/g, de hidrocarburos C1-C5, mientras que los 140 tipos de hidrocarburos restantes suponían 0.24 g/g del total del fluido original. Las estimaciones basadas en este método arrojan una cantidad de 17,000-100,000 TM de hidrocarburos gaseosos, lo que constituye aproximadamente 25 a 40% del total de la descarga de hidrocarburos durante el período que el pozo estuvo abierto. El aporte de cantidades altas de gases se vieron reflejadas en parte en las altas concentraciones de metano, de entre 10^2 - 10^4 veces las esperadas con base en equilibrio con la atmósfera que se detectaron hasta 20 km de distancia del pozo, así como concentraciones de entre 10 a 10^3 veces por encima de las observadas en chapopoterías naturales del GM. Sin embargo, en la vertical el metano prácticamente desaparecía a partir de los

1,100 m de profundidad, lo que sugiere que las burbujas de metano se habían disuelto completamente antes de haber llegado a esta profundidad (Solomon et al, 2009; Wankel et al., 2010).

La oxidación de los gases alcanos e hidrocarburos disueltos en la columna de agua reduce la concentración de oxígeno disuelto y genera bicarbonatos, agua y protones, lo cual influye sobre la alcalinidad y el sistema del carbono. A partir de las relaciones estequiométricas asociadas con el proceso de oxidación de hidrocarburos podemos estimar la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar completamente los alcanos de las plumas detectadas alrededor del pozo Macondo. En éstas se llegaron a observar concentraciones de alcanos de (310 μM) lo que supondría un gasto en oxígeno de hasta cuatro veces (725 μM) por encima de la concentración en columna de agua (175 μM). La implicación de este gasto en el caso extremo de que no hubiera circulación que renovara las aguas en estas zonas o ésta fuera extremadamente lenta es que estas zonas se habrían quedado sin oxígeno en un tiempo que depend de las tasas de oxidación de estos gases, que es controlada principalmente por las tasas de la actividad bacteriológica. En cualquier caso, la predicción es que ese consumo de oxígeno disuelto en la oxidación de estos gases se podría trazar en las aguas intermedias y profundas del GM dado que no hay producción de oxígeno disuelto en profundidad (Joye et al., 2010; Valentine et al., 2010; Hazen et al, 2011; Reddy et al., 2011).

Existe una gran discusión sobre el tiempo de residencia de la fase gaseosa de los hidrocarburos en las aguas profundas, sobre el papel de la comunidad microbiológica en la oxidación de éstos gases y sobre su impacto en el consumo de oxígeno. También hay discusión sobre la tasa de ventilación de estas aguas intermedias. Comprender cuál ha sido el destino de los hidrocarburos en su fase líquida y sólida y su impacto sobre las concentraciones de OD es crítico, sobre todo teniendo en cuenta la magnitud del flujo de gases asociados a este ingente derrame.

Objetivos

1. Establecer la línea base de los patrones de la distribución de $[\text{O}_2]$ en la zona de aguas profundas del GM durante la campaña XIXIMI-2.
2. Evaluar el impacto potencial del consumo de $[\text{O}_2]$ en las aguas intermedias y profundas del GM como consecuencia de la oxidación de los hidrocarburos en sus fases fluida y gaseosa en la columna de agua.

Metodología

La colecta de datos de OD se llevó a cabo con dos metodologías diferentes. En cada lance se registraron electrónicamente y de manera continua, junto con la temperatura y la salinidad, los valores de oxígeno disuelto con un sensor de oxígeno acoplado a un CTD. En el barco se realizaron estos perfiles con un CTD Seabird 9 plus equipado con un sensor de oxígeno (SBE43).

Por otro lado, en la mayoría de los lances se colectó agua de las botellas Niskin o GoFlo para las determinaciones químicas de todas las profundidades que se llevaron a cabo a bordo y que están descritas en el reporte de XIXIMI-2 (Herguera et al., 2011), y que después se usaron para la validación, o de ser necesaria, la calibración del sensor del CTD. Analizamos muestras discretas de agua para medir la concentración de oxígeno disuelto en diferentes profundidades usando el método MicroWinkler que se describe en los protocolos de muestreo. El principio del método consiste en una solución divalente de manganeso, seguida de una solución fuertemente alcalina que se añade a la muestra, formando un precipitado de hidróxido de manganeso. Esto hace que el oxígeno disuelto presente en la muestra se oxide de manera equivalente a los manganos divalentes en solución. Cuando la solución se acidifica en presencia de yoduro, el manganeso oxidado regresa a su estado reducido y se libera el yoduro equivalente al oxígeno de la muestra y éste se titula con tiosulfato de sodio. La precisión de esta metodología durante la campaña XIXIMI-1 fue de ± 0.075 ml/L, para una descripción mas detallada de este procedimiento sugerimos consultar el reporte de la campaña XIXIMI-2 (Herguera et al., 2011).

En contraste con la campaña XIXIMI-1, durante esta XIXIMI-2 no tuvimos problemas electrónicos con los instrumentos del CTD; los sensores se habían enviado previamente a reparar y recalibrar a Seabird. Los valores que se obtuvieron con el sensor de oxígeno disuelto se calibraron con las mediciones de oxígeno disuelto hechas a bordo sobre muestras discretas. Las mediciones directas se usaron para corregir los coeficientes *Soc* y *Voffset* de calibración que Seabird provee al enviar los sensores a calibración. En García et al. (2005) se describe en detalle la técnica para la obtención de los coeficientes de calibración *Soc* y *Voffset* del sensor SBE43 para corregir los datos. En la base de datos general se presentan ambos valores en columnas contiguas.

Resultados

Seleccionamos el 100% de un total de 420 muestras discretas de OD correspondientes a las 42 estaciones cubiertas durante el crucero XIXIMI-2.

Al graficar los valores de OD de la campaña XIXIMI-2, observamos las características principales de los perfiles de OD en profundidad en el GM (Figura 8). En general, se observan valores altos en superficie (4.5 ml/L) entre las isopichnas 23-24 σ_0 (kg/m³), un máximo relativo subsuperficial entre las isopichnas 24-26 σ_0 con temperaturas entre los 27 a 20°C, y valores mínimos de OD (2.5-3 ml/L) entre las isopichnas 27-27.2 σ_0 (kg/m³), que por su temperatura de entre 6 y 11°C corresponden con las aguas de la Antártida Intermedia (AAIW). Las isopichnas que representan el agua más densa que se observa en profundidad hay concentraciones de OD cercanos a los 5 ml/L, que corresponde a las aguas profundas del Atlántico Norte (NADW).

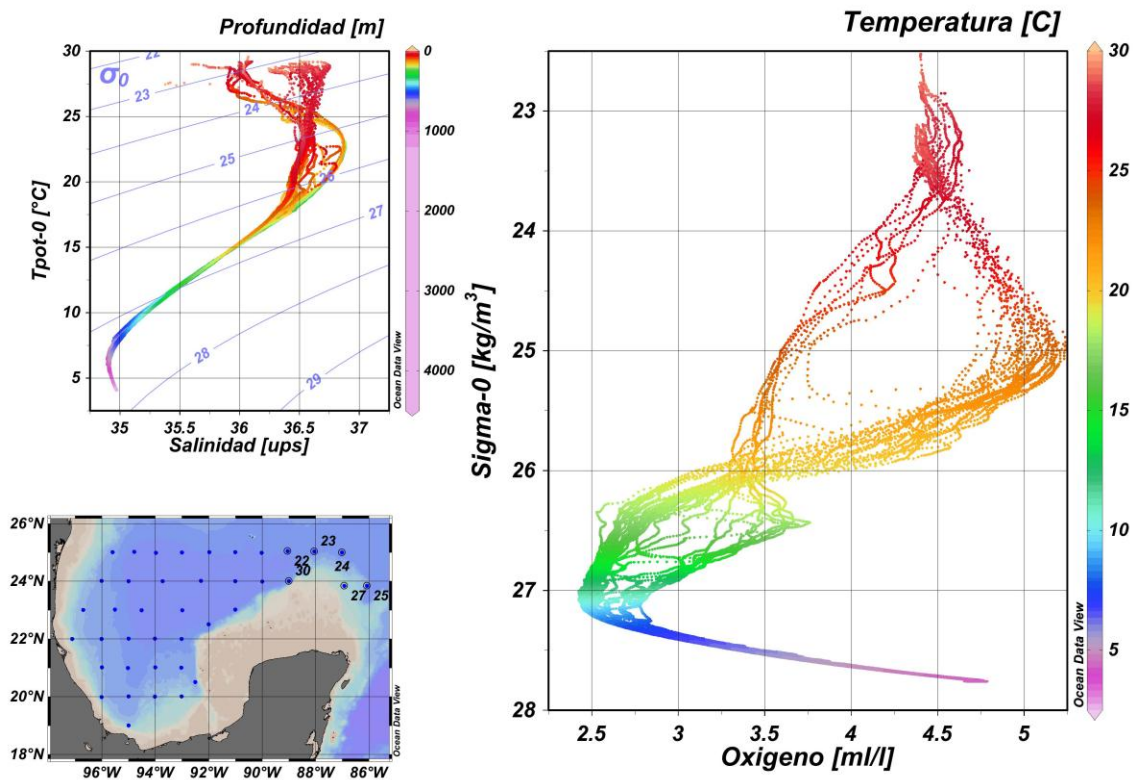


Figura 8. Mapa de las estaciones de la campaña XIXIMI-2. Derecha: perfil de oxígeno disuelto graficado frente a las isopichnas σ_0 (kg/m³) para todas las profundidades colectadas durante XIXIMI-2; los colores de los símbolos en la figura representan las temperaturas del agua in situ. Izquierda superior: gráfica de las temperaturas potenciales (°C) frente a la salinidad en unidades prácticas de salinidad (ups). En temperaturas entre 17 y 28°C hay dos trayectorias dominantes claramente diferenciables: las aguas que entran al GM desde el Caribe y las otras corresponden a aguas típicas del GM.

La dispersión más importante en los valores de OD se observa entre las isopícnas de 24-26 σ_0 (kg/m^3) e isotermas de 20-27°C. Los valores extremos de OD que se registraron bajo estas condiciones de densidad y temperatura tienen una distribución espacial marcada. Los valores mínimos de OD corresponden a las aguas más cercanas al canal de Yucatán, mientras que los valores mayores corresponden a las aguas superficiales, prácticamente los primeros 200 m de la columna de agua del GM. Este máximo en la concentración de OD en las aguas del GM lo encontramos asociado a la parte más somera del máximo de clorofila profundo, como lo evidencia la Figura 9, donde se muestra la fluorescencia y la concentración de OD a lo largo del paralelo 25°N como una muestra de un patrón típico del GM.

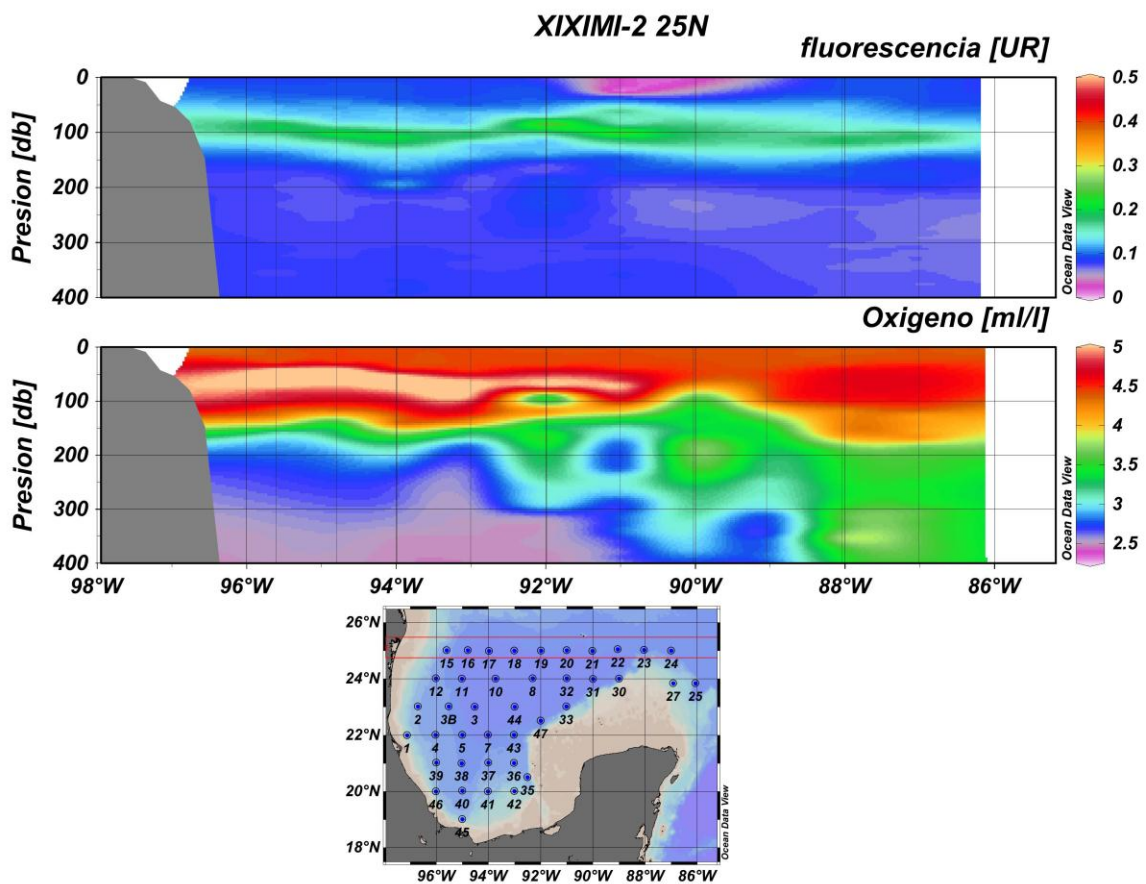


Figura 9. Transecto a lo largo del paralelo 25°N en el que se muestra las mediciones de la fluorescencia medido con el sensor del CTD (panel superior) y la concentración de OD (panel inferior). Las mayores concentraciones de OD se encuentran siempre por encima del máximo de clorofila profunda. La intensidad del máximo de clorofila es menor hacia el estrecho de Yucatán, y está acompañado de concentraciones relativamente menores de OD.

Por debajo de las isopícnas de 24-26 σ_0 (kg/m^3) observamos la ausencia de un gradiente en el OD entre el umbral de Yucatán y el interior del GM a profundidades de 150 a 200m, que corresponden aproximadamente a las isopícnas entre 25.8-26.2 σ_0 (kg/m^3), e identificadas como las aguas subtropicales subsuperficiales (SUW) o las aguas modales de los 18°C (Figura 10). El gradiente en el OD se invierte a mayor profundidad (entre los 200-600 m) y entre las isopícnas 26.4-27.2 σ_0 (kg/m^3). Estas profundidades abarcan el mínimo de oxígeno en el GM, y se observan mínimos marcados en el interior del golfo que son especialmente evidentes frente al talud de Tampico-Veracruz. En contraste, en términos espaciales los valores máximos de oxígeno a estas profundidades se registran cerca al umbral de Yucatán.

En la Figura 9 podemos observar claramente este tipo de comportamiento en profundidad, (i) por un lado la intensificación del mínimo de oxígeno a profundidades entre los 200 a los 400 m hacia el oeste, (ii) que este mínimo se hace más somero si se compara desde el umbral de Yucatán, donde lo encontramos a 400 m, hasta el margen de Tamaulipas donde llega a profundidades de 200 m.

Para evitar el efecto que nos puede introducir las diferencias en la densidad de las diferentes masas de agua, representamos esta intensificación en el campo de las densidades para un transecto similar E-O a lo largo del paralelo 25°N (Figura 10). En el panel superior de esta figura proyectamos la fluorescencia en el espacio de las isopícnas, y se resalta cómo el máximo de fluorescencia se produce en dos masas de agua diferentes que se encuentran en el umbral de Yucatán y dentro del GM. Se puede observar claramente cómo el máximo de clorofila en el umbral se produce en las isopícnas más ligeras que corresponden a las aguas superficiales, mientras que en el interior del golfo este máximo de clorofila se estabiliza alrededor de la isopícnas de 25.5 σ_0 entre las aguas superficiales del Golfo y la subtropical subsuperficia, lo cual ayuda a explicar el máximo relativo en OD que encontramos en el interior. En el panel inferior de la Figura 10 podemos observar este enriquecimiento en OD asociado al máximo de clorofila profundo centrado sobre la isopícnas de 25.5 σ_0 . Por debajo de esta isopícnas y centrado sobre la isopícnas de 26 σ_0 , desaparece el gradiente de oxígeno disuelto y aparentemente no hay diferencias entre el umbral y el interior del golfo, en el dominio de las aguas subtropicales superficiales (SUW). Por debajo de esta aguas y centrada en la isopícnas de 27 σ_0 observamos las aguas del mínimo de oxígeno, en el dominio de la masa de agua del AAIW, en las que se aprecia un gradiente entre aguas con mayor concentración de OD en la zona del umbral a menores concentraciones frente al talud de Tampico. En este caso estamos viendo un consumo adicional de OD en el interior del GM a lo largo de esta isopícnas. Por debajo de esta isopícnas hasta el fondo en las isopícnas que corresponden a las aguas profundas del Atlántico norte que han sido ventiladas

recientemente, las aguas muestran un máximo en el OD y no se aprecian cambios entre el umbral y el interior del golfo.

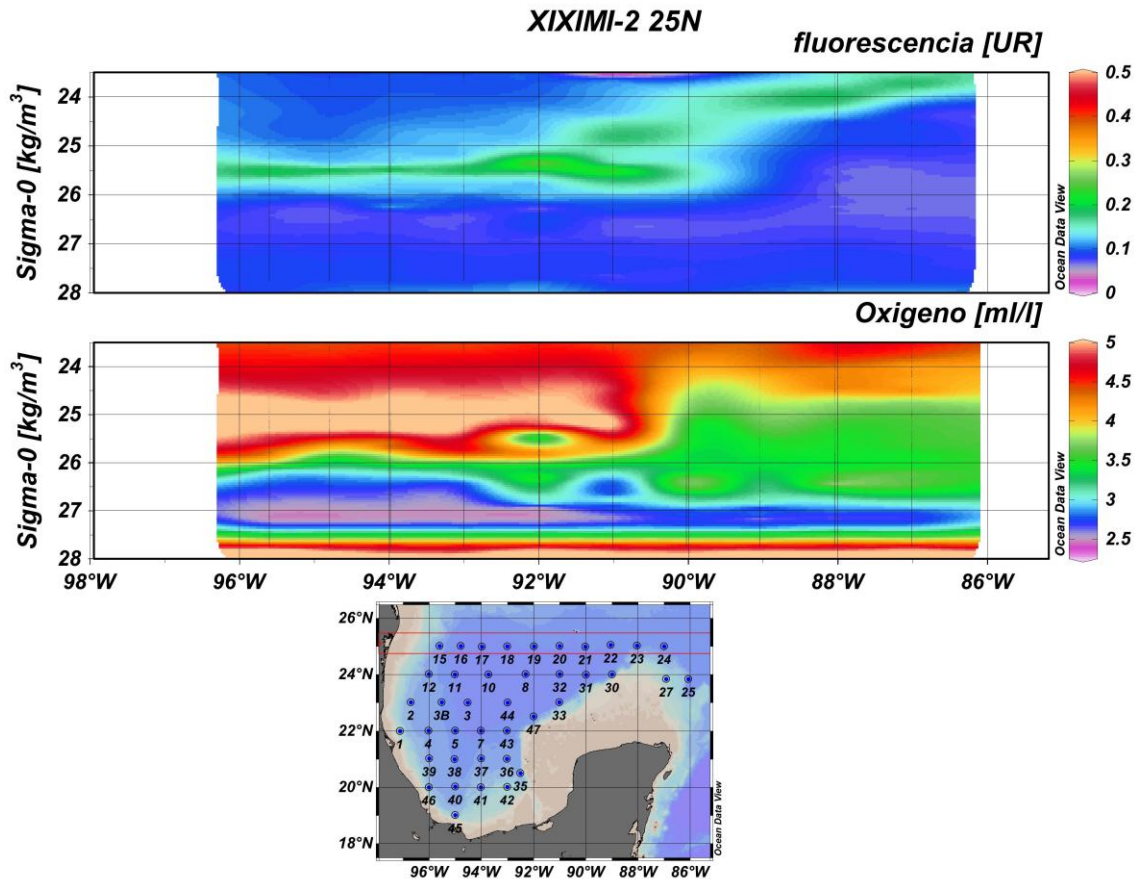


Figura 10. Las dos gráficas superiores corresponden a un transecto a lo largo del paralelo 25°N en el que se muestran las mediciones de la fluorescencia medido con el sensor del CTD y en la parte inferior la concentración de OD para las isopicnas de interés en el GM. Observar como las mayores concentraciones de OD se encuentran siempre en el techo de las isopicnas del máximo de clorofila profunda y cómo este último se atenúa hacia el estrecho de Yucatán acompañado de concentraciones relativamente menores de OD.

La intensificación del mínimo de oxígeno que se observa consistentemente en la zona occidental del GM entre los 300 a 600 m se observa claramente en el transecto que nos lleva desde la región de intercambio con las aguas del Caribe en el umbral de Yucatán hasta la bahía de Campeche, en el límite meridional del GM frente a la plataforma de Veracruz. Las concentraciones de OD frente a los taludes de Tabasco y Campeche indican cómo el mínimo se hace aun más pronunciado en intensidad y profundidad en la bahía de Campeche, donde estos valores relativamente bajos en el OD se hacen más someros (Figura 11). También se puede apreciar cómo en general las regiones de aguas profundas colindantes con los taludes muestran valores ligeramente mayores de OD que hacia el centro de la cuenca.

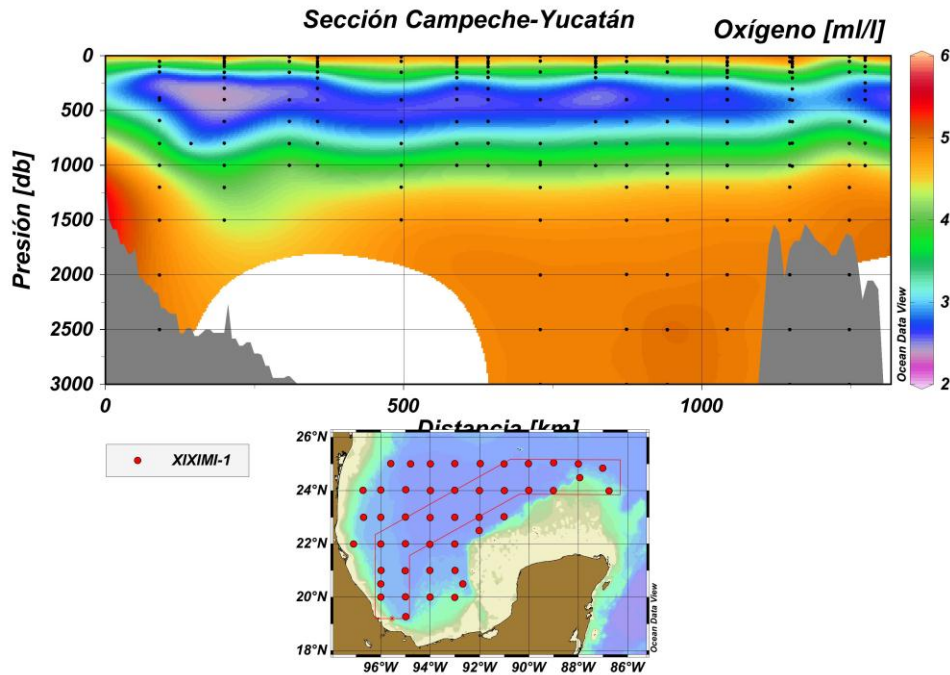


Figura 11. Sección paralela a la plataforma de Yucatán y transversal hasta el cañón de Coatzacoalcos, en la cual se muestra el gradiente en las concentraciones de OD entre el canal de Yucatán a la derecha y la bahía de Campeche. El polígono enmarcado en el mapa muestra las estaciones que se utilizaron para esta figura.

Discusión

Las concentraciones de OD son relativamente altas en los primeros 200 m de la columna de agua, y muestran tanto la importancia del intercambio de oxígeno océano-atmósfera así como de la producción de oxígeno por fotosíntesis. Las fuentes del oxígeno disuelto en las aguas superficiales, hasta los 200 m, son la atmósfera a través de los vientos y el oleaje, y la fotosíntesis del fitoplancton, cuya importancia está controlada por la penetración de la luz y los nutrientes. Las concentraciones de OD decrecen por debajo de los 200 m hasta un mínimo localizado entre los 350 a los 600 m de profundidad con valores promedio de 2.45 ml/L. Este mínimo de oxígeno es debido a tres procesos de importancia variable dentro del GM. Por un lado, a estas profundidades las aguas entran por el canal de Yucatán procedentes del Caribe, y ya están empobrecidas en oxígeno en relación a las aguas superficiales y las más profundas. Son parte de una masa de agua denominada Agua del Atlántico Tropical Central (AATC, o TACW en la literatura anglosajona) y las aguas intermedias de la Antártida (AAIW). Sin embargo, este empobrecimiento en oxígeno varía dentro del GM, por un lado debido a la oxidación de la materia orgánica que procede fundamentalmente de la zona fótica, así como la de origen continental arrastrada estacionalmente por los ríos, y en menor medida las fugas de hidrocarburos de las chapopoterías naturales

comunes en las zonas e plataforma, talud y cañones submarinos, y finalmente al tiempo de residencia de estas agua intermedias, que aun desconocemos.

Por debajo de este mínimo relativo, las concentraciones de oxígeno se incrementan monóticamente hasta los 1,300 m de profundidad, por debajo de la cual permanecen prácticamente constantes hasta las profundidades abisales (entre 4.95-5 ml/L). Para esta región más profunda del GM, el transporte y la mezcla de aguas más ricas en oxígeno procedentes del Caribe a través del canal de Yucatán son la única fuente de oxígeno. Ante la inexistencia de fuentes de aguas profundas en el golfo, la circulación profunda los patrones de mezcla es el único mecanismo que puede reemplazar o enriquecer en oxígeno las aguas a estas profundidades. En contraste con las aguas intermedias estas aguas profundas son más frías y tienen consistentemente mayores valores de OD, en gran parte debido a su origen en las altas latitudes del Atlántico norte, donde las bajas temperaturas superficiales durante el invierno favorecen una mayor solubilidad del oxígeno disuelto. El alto contenido de OD en su fuente, junto con el corto tiempo que transcurre desde que se sumergen hasta su transporte al golfo, les confiere a esta aguas las concentraciones relativamente altas de OD. Otra observación importante en esta aguas profundas es la cuasi-constancia de los valores de OD por debajo de los 1000 m de profundidad, fenómeno que podemos explicar debido a que las aguas de entre los 1,000 a los 4,000 m proceden del transporte de agua entre los 1,000 y 2,000 m a través del umbral de Yucatán, lo que explica la gran uniformidad en las concentraciones de OD. Los procesos de recirculación de estas aguas profundas junto con las bajas tasas de oxidación de la materia orgánica que son consecuencia de las bajas tasas de productividad biológica y una posible alta tasa de ventilación explican las altas concentraciones en OD observadas. Una tarea que tenemos pendiente es la de recalcular las tasas de ventilación en estas profundidades a partir del cruce de datos de OD, nutrientes y carbono inorgánico disuelto conseguidos en esta campaña que esperamos poder realizar en los próximos meses.

Otra observación importante es la falta de cambios aparentes en las concentraciones de OD entre 1,000-4,000 m, al menos durante las últimas cinco décadas, desde que se están realizando determinaciones fiables de las concentraciones de OD en estas aguas. Esta observación implica una gran resistencia a los cambios y posiblemente una relativa alta tasa de intercambio con las aguas profundas del Caribe, lo que deja la pregunta pendiente sobre cuál es el tiempo de residencia de esta aguas en el fondo del GM. En cualquier caso este no puede ser mayor que unas pocas décadas dados los flujos de carbono en la columna de agua.

Como se demuestra, es posible explicar los patrones de distribución del OD observados durante la campaña de XIXIMI-2 en términos de procesos físicos y biogeoquímicos, y no se aprecian indicios del derrame de gran escala acaecido un

año y medio antes de esta campaña. A estas observaciones e interpretaciones hay que añadir la falta de diferencias significativas con los patrones históricos, lo que en conjunto minimiza la posibilidad de existencia de anomalías en la distribución de OD en las aguas profundas del GM al sur del paralelo 25°N que pudieran ser indicativos de procesos de oxidación de hidrocarburos y gases asociados que se vertieron del pozo Macondo.

Conclusiones

*Los valores de oxígeno disuelto (OD) son relativamente altos en los primeros 200 m de la columna de agua y reflejan la importancia del intercambio océano-atmósfera en la concentración de oxígeno disuelto así como de la producción de oxígeno por fotosíntesis.

*Las concentraciones de OD decrecen hasta un mínimo localizado entre los 350 a los 500 m de profundidad hasta llegar a valores de 2.45 ml/L. Este mínimo de oxígeno se debe a que: (i) las aguas a estas profundidades entran por el canal de Yucatán procedentes del Caribe ya empobrecidas en O₂ y forman parte de las Aguas del Atlántico Tropical Central (AATC, o TACW en la literatura anglosajona) (ii) este empobrecimiento en oxígeno varía dentro del GM debido a la oxidación de la materia orgánica que procede fundamentalmente de la zona fótica o la de origen continental arrastrada por los ríos estacionalmente, y en menor medida las fugas de hidrocarburos de las chapopoterías naturales comunes en las zonas e plataforma, talud y cañones submarinos del GM, y (iii) al tiempo de residencia de estas aguas intermedias que aun desconocemos de una forma precisa pero que probablemente tiene una escala de tiempo de décadas.

*Por debajo de este mínimo relativo las concentraciones de O₂ se incrementan monótonamente hasta los 1,300 m de profundidad, por debajo de la cual permanecen prácticamente constantes entre 4.95-5 ml/L hasta las profundidades abisales. Para esta región más profunda del GM el transporte y la mezcla de aguas más frías y ricas en oxígeno procedentes del Caribe a través del canal de Yucatán son la única fuente de oxígeno. Este enriquecimiento relativo en OD se debe a su origen las altas latitudes del Atlántico norte, donde la baja temperatura propicia una alta disolución de oxígeno en el agua antes de su hundimiento y al relativamente corto tiempo desde que se sumergen hasta llegar al GM.

*La cuasi-constancia de los valores de OD por debajo de los 1,500 m de profundidad se puede explicar debido a la limitación que ejerce el umbral del canal de Yucatán con una profundidad máxima de 2,000 m para que entren aguas más

profundas del Caribe. Los procesos de recirculación de estas aguas profundas, junto con las bajas tasas de oxidación de la materia orgánica, a estas profundidades en el GM y una alta tasa de ventilación explican las altas concentraciones en oxígeno disuelto en profundidad.

*La distribución espacial del OD a las profundidades coincidentes con las isopícnas de 27.7 y 27.725 σ_0 en estructuras ondulantes y concéntricas a escalas de cientos de km revelan la existencia de giros de mesoescala que periódicamente se liberan de la Corriente del Lazo y que se mueven a lo largo de los paralelos 25-24°N hacia el oeste hasta el talud de Tamaulipas donde finalmente se disipan. La distribución del OD en la bahía de Campeche es consistente con la existencia de un giro semipermanente en esta región.

*Las observaciones e interpretaciones que tenemos pueden explicar los patrones de distribución del OD observados durante la campaña de XIXIMI-2 en términos de procesos físicos y biogeoquímicos. No se aprecian indicios claros o unívocos del derrame de gran escala de hidrocarburos y gases asociados del pozo Macondo en las aguas profundas del GM al S del paralelo 25°N.

Referencias

- Boehm PD & Fiest D 1982 Subsurface distributions of petroleum from an offshore well blowout: The IXTOC Blowout, Bay of Campeche. *Environ. Sci. Technol.* 16, 67-74 (1982).
- Camilli R, et al. 2010 Tracking hydrocarbon plume transport and biodegradation at Deepwater Horizon. *Science* 330:201–204.
- Chen FH & Yapa PD 2003 A model for simulating deepwater oil and gas blowouts_Part II: Comparison of numerical simulations with 'DeepSpill' field experiments. *J. Hydraulic Res.* 41, 353-365.
- Dubranna J, et al. 2011 Circulation over the continental shelf of the western and southwestern Gulf of México. *Journal of Geophysical Research.* Vol. 116, C08009 p. doi:10.1029/2011JC007007 (PA: 101836)
- Hazen TC, et al. (2010) Deep-sea oil plume enriches indigenous oil-degrading bacteria. *Science* 330:204–208.
- Herguera JC, Herzka S, Ferreira-Bartrina V, Siqueiros A 2010 Reporte de la

Campaña XIXIMI-1. 6-22 Noviembre 2010; GM, *BO/ Justo Sierra*, 36 pp.

Kolodziejczyk N, et al. 2011 Deep currents in the bay of Campeche. *Journal of Physical Oceanography*. Vol. 41, 10 p. doi:10.1175/2011JPO4526.1 (PA: 102390)

Masutani SM & Adams EE 2001 Experimental Study of Multi-phase Plumes with Application to the Deep Ocean Oil Spills. Contract No. 1435-01-98-CT-30964 (Final Report, US Department of the Interior Minerals Management Service).

National Research Council, Committee on Oil in the Sea 2003 *Oil in the Sea III: Inputs, Fates and Effects*. ISBN: 0-309-50551-8.

Solomon E, Kastner M, MacDonald IR & Leifer I 2009. Considerable methane fluxes to the atmosphere from hydrocarbon seeps in the Gulf of Mexico. *Nature Geosci.* 2, 561-565

Valentine DL, et al. 2010 Propane respiration jump-starts microbial response to a deep oil spill. *Science* 330:208–211.

Wankel SD, et al. 2010 New constraints on methane fluxes and rates of anaerobic methane oxidation in a Gulf of Mexico brine pool through the use of a deep sea in situ mass spectrometer. *Deep Sea Res.* 57, 2022-2029.

Créditos

El reporte fue elaborado por Juan Carlos Herguera.

La colecta de las muestras y análisis en el barco estuvo a cargo de Citlali Herguera Acosta.

La asimilación de datos electrónicos del CTD y las figuras en ODV fueron realizadas por Vicente Ferreira-Bartrina.

CONCENTRACIÓN DE NUTRIENTES (NO₃, PO₄, SiO₂)

Responsable: Dr. Víctor Camacho, IIO-UABC
Participantes: Eduardo Ortíz Campos, IIO-UABC

Antecedentes

En el reporte sobre la distribución de los nutrientes en aguas profundas del GM durante la campaña XIXIMI-1, se mostró cómo los perfiles verticales en esta cuenca presentan la forma típica para nutrientes en océanos profundos. Es decir, las concentraciones cercanas a la superficie son bajas porque el consumo biológico es mayor que los aportes, y se presenta un incremento paulatino con la profundidad debido a que la remineralización de la materia orgánica (en el caso de nitratos y fosfatos), y a la disolución del ópalo biogénico (en el caso de los silicatos), aportan nutrientes a la columna de agua (Paytan, 2007; Gruber, 2008). En el mismo reporte se hizo la observación que los nutrientes, per se, no proveen evidencias sobre posibles efectos de derrames de petróleo. Sin embargo, el conocimiento de la distribución de los nutrientes en combinación con el estudio de otras variables oceanográficas, permitirá conocer mejor tanto la dinámica física (ej. el origen y la modificación de las masas de agua) como el comportamiento biogeoquímico de este cuerpo de agua, relevantes para entender el comportamiento y los posibles efectos de futuros eventos de derrame de hidrocarburos en la región.

En el reporte anterior se concluyó que la distribución espacial de nutrientes observada durante XIXIMI-1 es consistente con la distribución reportada en estudios previos para agua “profunda” (hasta 1,700 m) del GM (v.g. comparar con distribuciones reportadas por Morrison et al., 1983). También se sugirió que dicha distribución es “comparable” con agua del océano Atlántico para la región de las Bermudas en la estación BATS (While y Haines, 2010). En este sentido y como se muestra en el presente reporte, las aguas profundas del GM se encuentran enriquecidas en nutrientes en comparación con el océano Atlántico, aunque dicho enriquecimiento ocurre antes que las aguas profundas ingresen al Golfo.

Objetivos

El objetivo de los análisis de nitrato+nitrito, fosfato y silicato en las muestras obtenidas durante la campaña XIXIMI-2 es complementar el establecimiento de la

línea base para las concentraciones de estas variables en aguas profundas del GM.

Metodología

Se recibieron en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la UABC un total de 468 muestras de agua de mar previamente filtradas, correspondientes a las muestras recolectadas en 40 estaciones del crucero oceanográfico XIXIMI-2 en el GM. En la embarcación, una vez que el lance de la roseta llegó a cubierta, se colocaron mangueras de silicón dedicadas para cada profundidad en su correspondiente botella Niskin/GoFlo (12 botellas totales). Frente a cada botella Niskin/Go-Flo se colocó una botella de HDPE de 500 ml y tanto la manguera como la botella se enjuagaron con agua de mar de su profundidad correspondiente. Mediante una jeringa se extrajeron 50 ml de la botella para ser filtrados a través de filtros Whatman GF/F previamente calcinados (450°C / 2 hrs) y vaciados en un tubo de centrifuga de 50 ml. Cada muestra se transportó congelada hasta el laboratorio. El análisis de los nutrientes: nitrato+nitrito (de aquí en adelante llamados nitrato), fosfato y silicato en dichas muestras se llevó a cabo utilizando un analizador de nutrientes de flujo segmentado marca Skalar, modelo San-Plus.

Resultados

Análisis de calidad de los datos

Determinación de la exactitud y la precisión mediante análisis del material certificado de referencia MOOS-2

Para el cálculo de precisión analítica y de límites de detección se empleó el material de referencia certificado para nutrientes en agua de mar MOOS-2 del Consejo Canadiense de Investigación (Tabla 5). Asimismo, el análisis de replicas de dicho material de referencia indica una precisión analítica <5%.

En la Tabla 5 se muestra que, en general, la recuperación del estándar de referencia durante las corridas se ubicó dentro del intervalo de confianza del valor certificado. Cabe aclarar que los análisis se realizaron en varias corridas, iniciando en mayo de 2012 y finalizando en septiembre de 2012. Se hace notar que los valores medidos en las corridas de septiembre son más cercanos al promedio certificado. Esto se debe a que después de un taller de estandarización de

protocolos analíticos al que asistimos en junio de 2012, modificamos ligeramente dos aspectos de nuestros análisis. El primero es que ahora preparamos los estándares para las curvas de calibración en agua de mar baja en nutrientes (de acuerdo con el manual del instrumento esto no era necesario ya que el equipo hace correcciones por variaciones de densidad óptica), lo que mejoró la exactitud del análisis de silicatos, y además adoptamos un nuevo protocolo para la corrección de la deriva instrumental.

Tabla 5. Valores medidos de nitrato+nitrito, fosfato y silicato en material de referencia para nutrientes MOOS-2. Se reportan las recuperaciones para las 4 corridas. Se incluye el valor certificado con el intervalo de confianza y los valores medidos con su desviación estándar (se realizaron un mínimo de 4 mediciones del material de referencia por corrida). También se incluye el límite de detección.

Nutriente Valor certificado	Corrida	Valores medidos en la corrida (μM)	Diferencia (μM y %) entre valores certificados y medidos	Límite de detección
Nitrato + Nitrito 24.9 \pm 1.0 μM	Mayo 2012	25.9 \pm 0.2	1 (4%)	0.06
	Julio 2012	25.2 \pm 0.3	0.3 (1.2%)	0.05
	Septiembre 2012	25.0 \pm 0.1	0.1 (0.4%)	0.06
	Septiembre 2012 (2)	24.9 \pm 0.1	0	0.04
Fosfato 1.58 \pm 0.10 μM	Mayo 2012	1.41 \pm 0.05	0.17 (10.8%)	0.06
	Julio 2012	1.48 \pm 0.01	0.10 (6.3%)	0.07
	Septiembre 2012	1.62 \pm 0.02	0.04 (2.5%)	0.04
	Septiembre 2012 (2)	1.67 \pm 0.02	0.09 (5.7%)	0.04
Silicato 28.8 \pm 1.0 μM	Mayo 2012	26.4 \pm 0.2	2.4 (8.3%)	0.22
	Julio 2012	27.3 \pm 0.5	1.5 (5.2%)	0.20
	Septiembre 2012	28.0 \pm 0.6	0.8 (2.8%)	0.21
	Septiembre 2012 (2)	27.8 \pm 0.4	1 (3.5%)	0.24

Análisis de calidad de datos y etiquetado con base en los criterios del ODV

En la base de datos que apoya este reportan los resultados para cada muestra de las diferentes estaciones, y se incluye una etiqueta de control de calidad para cada dato. Las etiquetas 0 y 1 representan datos cuyo con un alto grado de confianza. La etiqueta 4 representa datos que son cuestionables por efectos de contaminación o error de etiquetado, y la etiqueta 8 representa datos no confiables. Los datos con etiqueta 4 y 8 son excluidos para fines de descripción y graficado. En algunos casos la etiqueta 4 se asignó a datos cuyo grado de confiabilidad no era fácil de establecer, pero cuyo valor sería biogeoquímicamente

improbable. En los casos de los tres nutrientes, el porcentaje de datos confiables con los que se realizaron las gráficas y las interpretaciones fue mayor al 92% (Tabla 6).

Tabla 6. Número total de datos obtenidos para cada nutriente durante la campaña XIXIMI-2 y porcentaje de datos ubicado en cada una de las categorías de calidad (QF = Quality Flag) de acuerdo con la asignación basada en los criterios para elaborar la base de datos en ODV.

Nutriente No. Total de muestras	Porcentaje de muestras			
	QF 0	QF 1	QF 4	QF 8
Nitrato + Nitrito 462	92.5	2	5	0.5
Fosfato 468	89	3.5	6	1.5
Silicato 468	90.5	5.5	3	1

Perfiles verticales de nutrientes durante la campaña XIXIMI-2

En la Figura 12 se presentan las distribuciones de los nutrientes de todas las muestras analizadas, y se puede observar que los perfiles y las magnitudes de las concentraciones coinciden con lo reportado para el crucero XIXIMI-1.

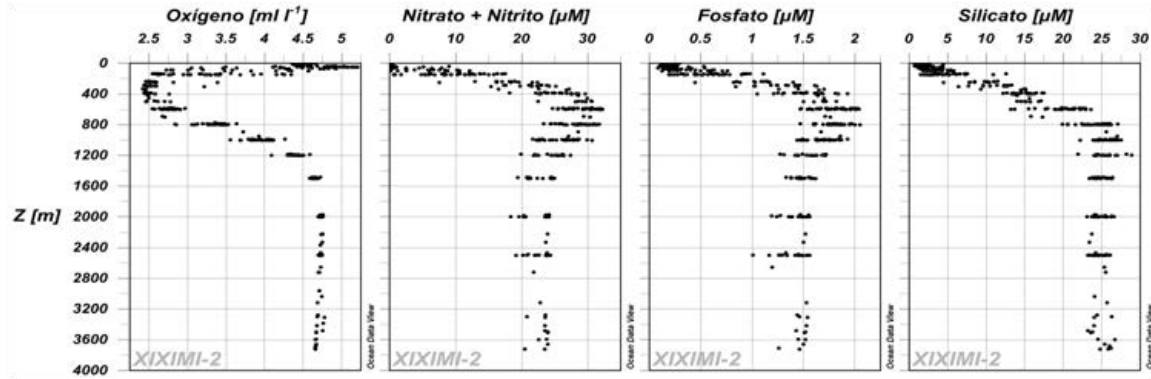


Figura 12. Distribución vertical de nutrientes y oxígeno disuelto en las muestras clasificadas con etiqueta 0 y 1 para el crucero XIXIMI-2.

Los perfiles en la Figura 12 permiten observar la variabilidad en las concentraciones en cada profundidad, característica común de una zona heterogénea como el GM. Sin embargo, para resumir la información, a partir de estos datos se obtuvo el perfil promedio para cada nutriente (Figura 13). En el perfil promedio se observa que tanto el nitrato como el fosfato presentan su concentración máxima entre 600 y 800 m, en la zona inferior a la región del mínimo de oxígeno; en el perfil promedio la zona de mínimo de oxígeno se extiende desde los 200 a los 750 m de profundidad. El máximo promedio de nitrato es 30 μM y el de fosfato es 1.8 μM . Por debajo del mínimo de oxígeno, entre 800 y 1200 m, las concentraciones de nitrato y fosfato descienden y a partir de los 1200 y hasta la profundidad máxima muestreada (~3600 m) son relativamente constantes. Entre 1200 y 3600 m el nitrato oscila entre 20 y 24 μM con un promedio de 22 μM y el fosfato oscila entre 1.2 y 1.6 μM con un valor promedio de 1.4 μM . El perfil vertical de silicato es diferente al de nitrato y fosfato en cuanto a que no presenta un valor máximo en la región del mínimo de oxígeno, sino que incrementa monótonicamente desde ~2 μM en la superficie hasta un valor máximo de 25 μM a los 1000 m, profundidad a partir de la cual se mantiene relativamente constante hasta el fondo, oscilando entre 22 y 27 μM .

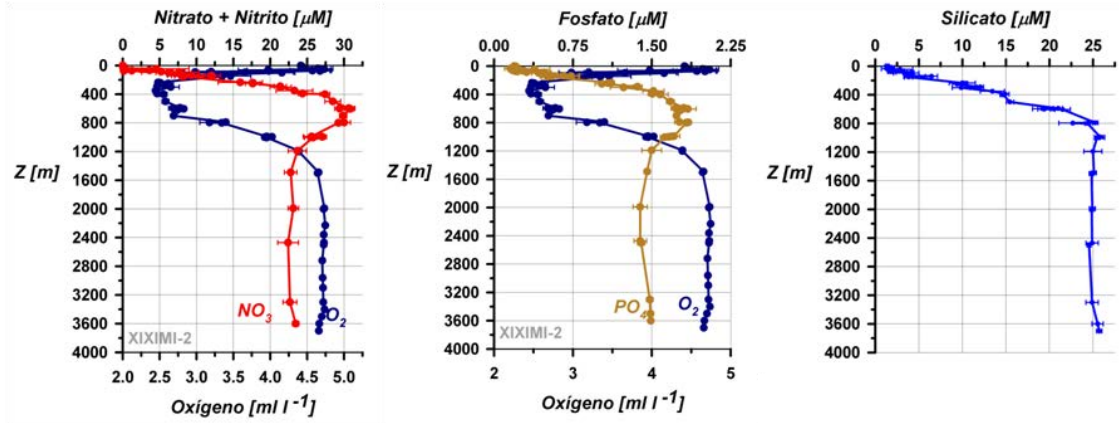


Figura 13. Perfil vertical promedio de nitrato+nitrito, fosfato y silicato durante el crucero XIXIMI-2. En los perfiles de nitrato+nitrito y de fosfato se presenta también el perfil promedio de oxígeno disuelto.

El comportamiento contrastante del silicato con respecto al nitrato y el fosfato es un rasgo común en los perfiles de estos nutrientes. Este contraste se debe a que el N y el P se encuentran asociados a la materia orgánica proveniente principalmente del fitoplancton y a su liberación a la columna de agua está asociada con la remineralización bacteriana, mientras que el silicato está asociado con el ópalo biogénico (i.e., las frústulas de las diatomeas), mineral inorgánico que libera silicatos vía el proceso de disolución (un proceso abiótico).

Comparación con bases de datos de nutrientes para el GM, el Atlántico Norte (región BATS) y el Mar Caribe.

Las concentraciones de los nutrientes para aguas profundas observadas durante XIXIMI-2 son esencialmente las mismas que las reportadas para los tres nutrientes durante la campaña XIXIMI-1. Las distribuciones verticales también son iguales a las reportadas en la base de datos del World Ocean Atlas (NOAA) para el GM (Figura 14).

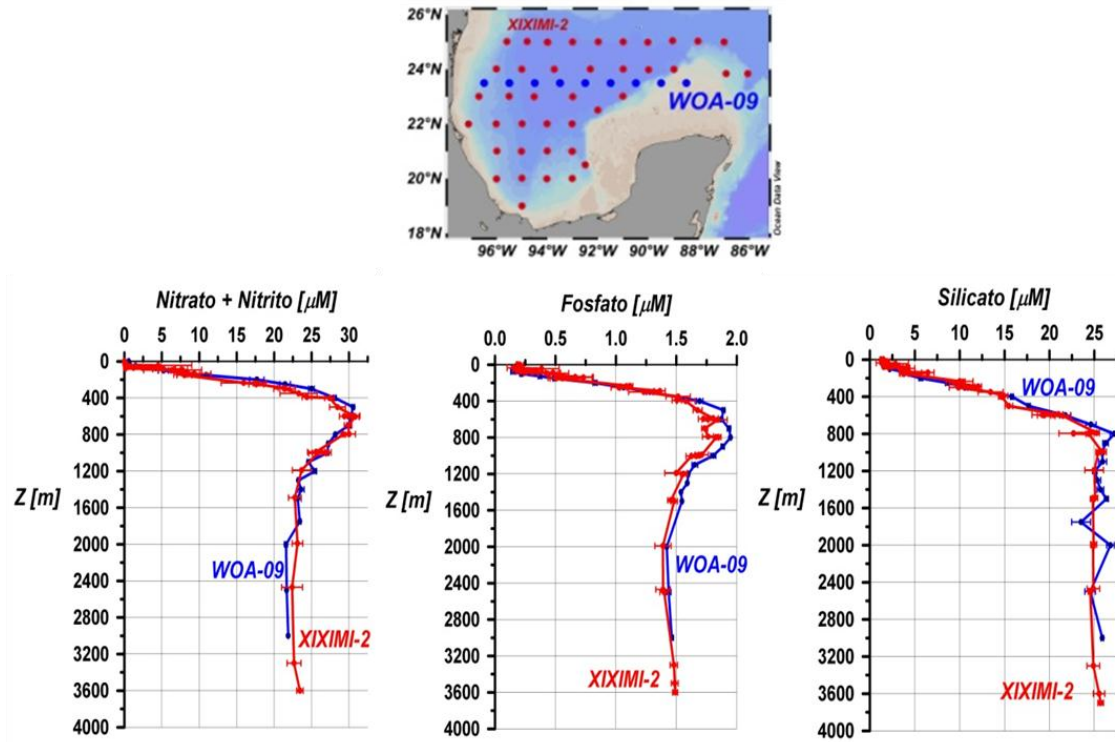


Figura 14. Comparación de los perfiles verticales promedio de los nutrientes medidos durante la campaña XIXIMI-2 con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos del World Ocean Atlas 2009, para una línea a lo largo del paralelo 23.5°N en el GM (puntos azules en el mapa).

El GM se encuentra enriquecido en nutrientes cuando se compara con el Atlántico norte en la región de las estaciones cubiertas por el programa BATS (Bermuda Atlantic Time-Series Study; ver While y Haines, 2010). En la Figura 15 se compara el perfil promedio de nutrientes de la serie de tiempo para el periodo 2008-2009 de BATS con el perfil promedio de XIXIMI-2. En aguas profundas, a partir de 1200 m, el nitrato se encuentra enriquecido en 5 micromoles por litro y el fosfato en 0.3 micromoles por litro con respecto al perfil de la estación BATS. Notoriamente, el silicato a 1200 m se encuentra enriquecido en 12 micromoles por litro, pero su concentración en el Atlántico incrementa hacia el fondo y se hace similar que el GM a 3200 m. En aguas biogeoquímicamente más activas, desde los 800 m hasta cerca de la superficie, el GM se encuentra aún más enriquecido en nitrato y fosfato que el Atlántico norte. Alrededor de los 400 m el nitrato está enriquecido en 20 micromoles por litro, el fosfato en 1.2 micromoles por litro y el silicato en 12 micromoles por litro.

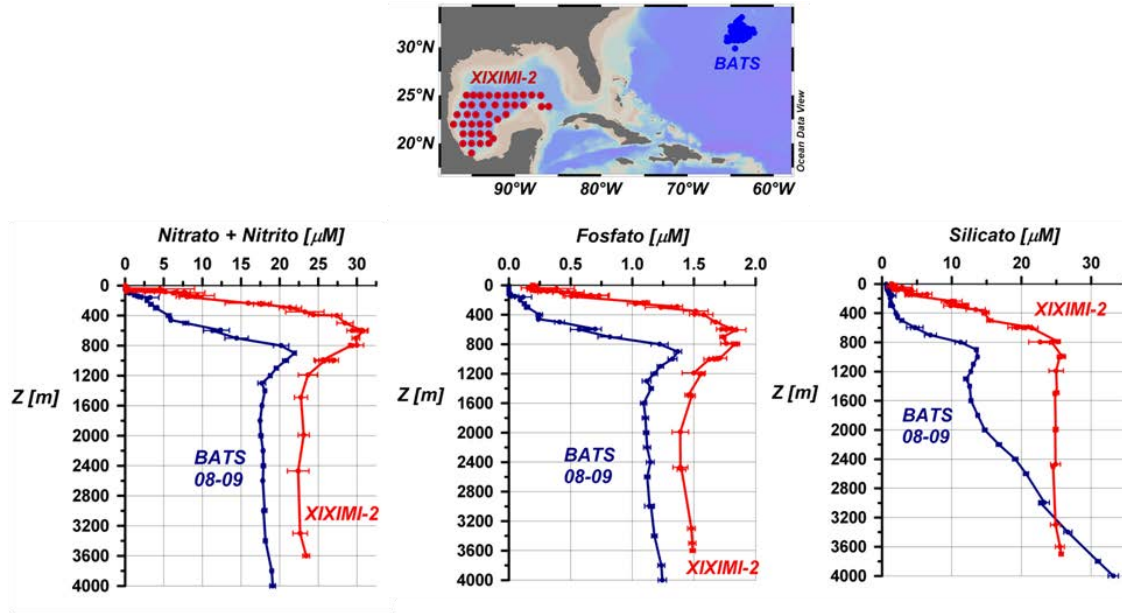


Figura 15. Comparación de los perfiles verticales promedio de los nutrientes medidos durante la campaña XIXIMI-2 en el GM con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos de la estación BATS (Bermuda Atlantic Time-Series Study) en el Atlántico Norte.

Debido a que las aguas profundas del GM provienen del Atlántico pero ingresan vía el Mar Caribe (ver la sección Oceanografía del GM en el reporte de la campaña XIXIMI-1), es importante mencionar que en el Caribe las concentraciones de los nutrientes ya se encuentran fuertemente modificadas con respecto al Atlántico. Al comparar los perfiles de nutrientes del GM con perfiles del Mar Caribe generados en el programa WOCE (World Ocean Circulation Experiment), se observa que la forma y la magnitud de las distribuciones en el Mar Caribe y el GM es muy similar (Figura 16). Cabe recordar que la presencia del umbral en el Canal de Yucatán evita la conectividad entre las cuencas por debajo de los 2040 m, por lo que se espera que el agua que llena el fondo del GM ingrese con un contenido de nutrientes similar al presentado en la Figura 16 alrededor de dicha profundidad. En el caso del nitrato, la concentración a 2000 m en los perfiles de WOCE del Caribe es alrededor de 22 μM , mientras que la concentración de silicato es alrededor de 26 μM (prácticamente iguales que los valores para aguas profundas de los perfiles promedio de las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2). Si el llenado de la cuenca profunda del GM es por “overflow” de aguas de aproximadamente 2000 m de profundidad provenientes del Caribe, y si las concentraciones de nutrientes prácticamente no se modifican en el interior del Golfo, esto implica que existe muy poca interacción biogeoquímica entre las aguas superficiales y las aguas profundas del GM. En otras palabras, el flujo de partículas orgánicas e inorgánicas (ej. ópalo biogénico) que se generan en la zona eufótica del GM tiene un impacto imperceptible en aguas profundas, por lo que el

reciclamiento de las mismas en aguas “someras” (por encima de los 1000 m) debe ser muy intenso, como lo sugieren los perfiles verticales de nutrientes (Figura 12 y Figura 13).

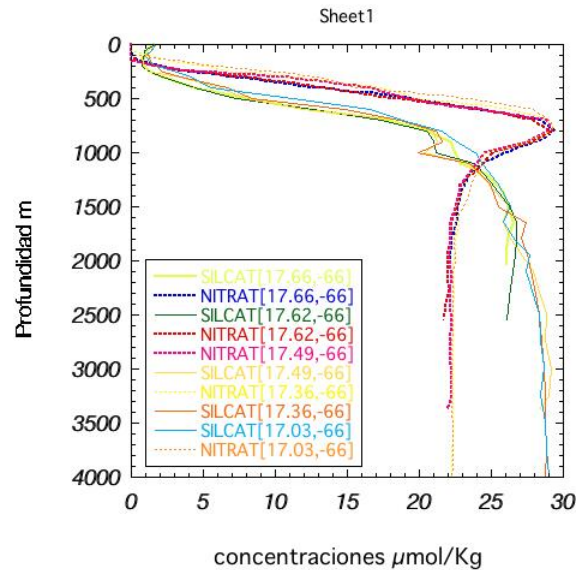


Figura 16. Comparación de los perfiles verticales promedio de nitrato y silicato medidos durante la campaña XIXIMI-2 en el GM con los perfiles verticales de nitrato y silicato en estaciones del programa WOCE (World Ocean Circulation Experiment) localizadas en el mar Caribe al sur de Puerto Rico.

La comparación de los datos de XIXIMI-2 con datos de nutrientes del Mar Caribe a lo largo del transecto A22_2003 del proyecto CLIVAR (“Climate Variability and Predictability” del World Climate Research Programme) para un crucero realizado en 2003 (ver liga a la base de datos en Feely et al., 2008) también indican que el Caribe y el GM presentan concentraciones similares de nutrientes en aguas profundas (Figura 17). Sin embargo, en esta comparación la concentración de nitrato sí es idéntica en ambas cuencas, pero la concentración de fosfatos y silicatos son ligeramente menores que los reportados para XIXIMI-2.

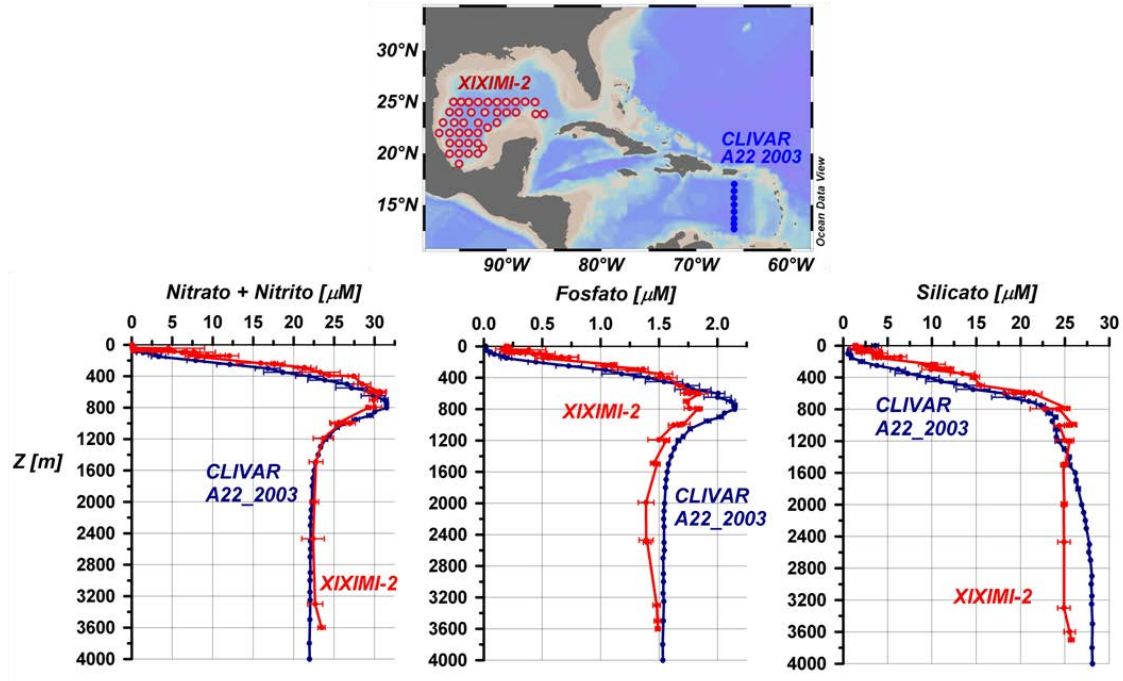


Figura 17. Comparación de los perfiles verticales promedio de los nutrientes medidos durante la campaña XIXIMI-2 en el GM con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos del proyecto CLIVAR a lo largo del transecto A22_2003 localizado en el Mar Caribe al sur de Puerto Rico.

De la comparación con los perfiles de CLIVAR es de notar que las aguas superficiales del GM, por encima de la capa de mínimo de oxígeno (i.e., en los primeros 400 m), parecen estar enriquecidas con los tres nutrientes con respecto al Mar Caribe.

Secciones verticales de nutrientes en los transectos estándar

Consiste con lo que se presentó en el reporte de la campaña XIXIMI-1, a continuación se describe la distribución de los nutrientes a lo largo de los tres transectos estándar: el Transecto 1 (Figura 18), en el que se grafica la sección vertical de este a oeste a lo largo de los paralelos 24 y 25°N; el Transecto 2 (Figura 19), que va de norte a sur a lo largo de 95 y 96°O; y el Transecto 3 (Figura 20), graficado de suroeste a noreste a partir de 20°N- 96°O.

Transecto 1

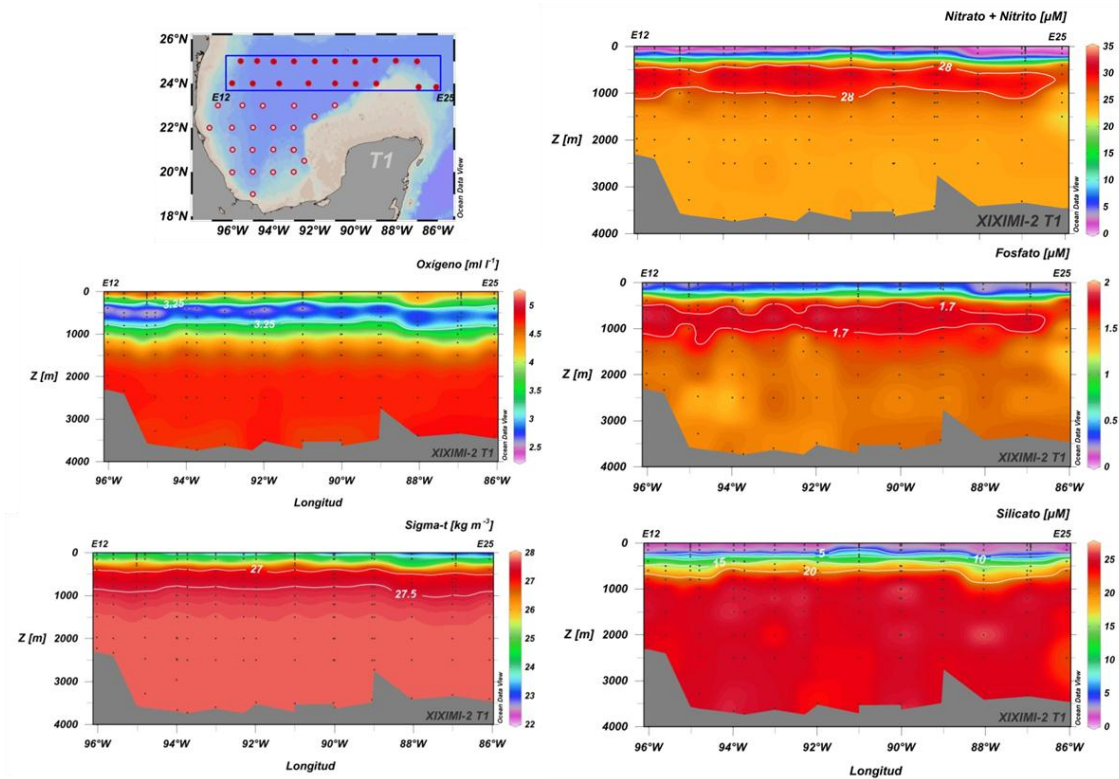


Figura 18. Transecto 1. Concentración de nutrientes (nitrato+nitrato, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad a lo largo de los paralelos 24 y 25°N.

Esta sección vertical es, en general, similar a la reportada para la campaña XIXIMI-1. En el caso del nitrato, en la mayoría de las estaciones se observa el valor máximo centrado alrededor de los 600 m de profundidad, 200 m por debajo de la profundidad con el valor mínimo de O_2 . En el caso del fosfato, en la mayoría de las estaciones se observa el valor máximo a los 600-800 m; aparentemente el fosfato alcanza su máximo ligeramente por debajo del máximo de nitrato, sugiriendo un ligero desacople en la remineralización de ambos nutrientes. En la capa profunda de las distribuciones de nitrato y fosfato no se observan tendencias longitudinales obvias. La sección vertical de silicato no muestra tendencias longitudinales aparentes ni en aguas superficiales ni en aguas profundas a lo largo de este transecto.

Transecto 2

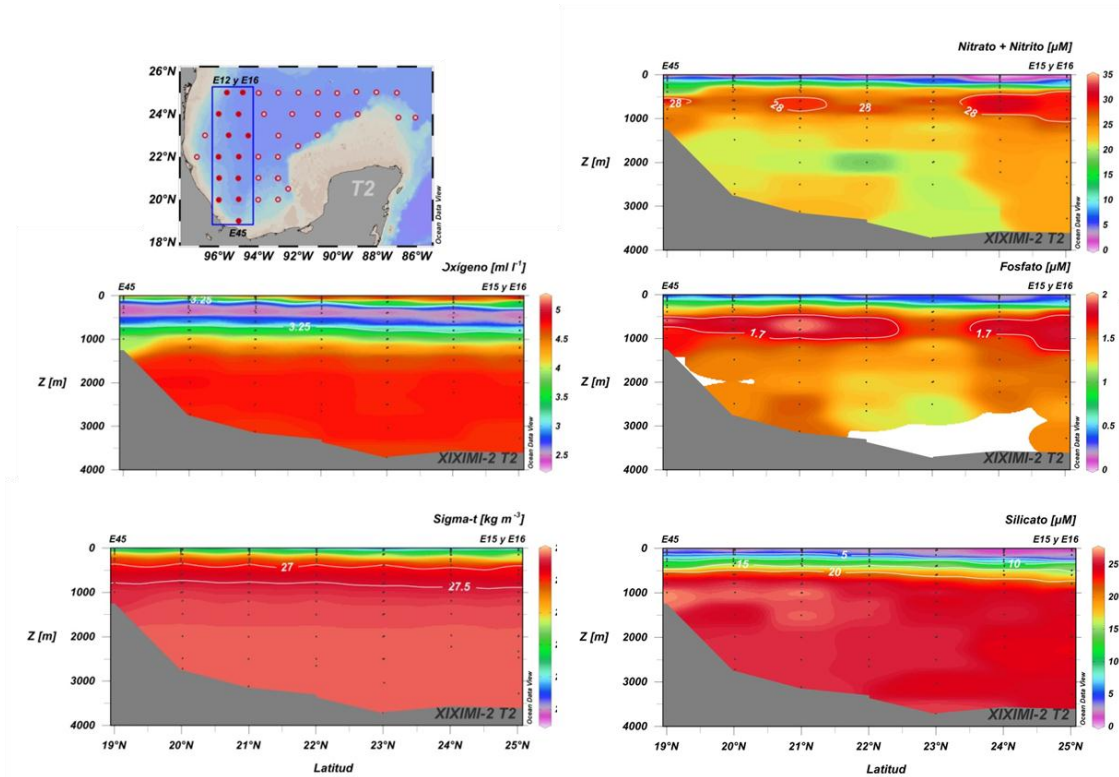


Figura 19. Transecto 2. Concentración de nutrientes (nitrato+nitrato, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad a lo largo de 95 y 96°O.

En contraste con lo que se observó durante la campaña XIXIMI-1, durante la campaña XIXIMI-2 este transecto paralelo a la costa mostró mayor variabilidad espacial en la escala horizontal. En las aguas más superficiales, por encima de los 500 m, se nota la elevación del mínimo de oxígeno que en la estación más norteña se centra en 500 m, mientras que en la estación más sureña éste se centra en los 300 m. Siguiendo esta tendencia subsuperficial, el agua de los primeros 100 m es más rica en oxígeno en el norte que en el sur. Como ocurre en la distribución vertical, en la que a menor contenido de oxígeno se presenta un mayor contenido de nitrato y fosfato, en la distribución latitudinal de los nutrientes en la capa superficial ocurrió lo mismo. Es decir, el Transecto 2 presenta un aumento de nutrientes desde el norte hacia el sur en las aguas más someras. Aunque la elevación de los nutrientes se manifiesta como en el caso del oxígeno desde las aguas subsuperficiales, esta tendencia es mucho mejor representada en la sección vertical de silicato.

En el caso de las aguas profundas, no es claro por qué se observan valores relativamente bajos de nitrato y fosfato por debajo de 1500 m en las estaciones de las latitudes 23 y 22°N. Si estos mínimos responden a un proceso natural (biogeoquímicamente difícil de explicar) o son resultado de problemas de muestreo o análisis es difícil de establecer por el momento. Se requiere un análisis más detallado de los datos para poder evaluar ambas posibilidades.

Transecto 3

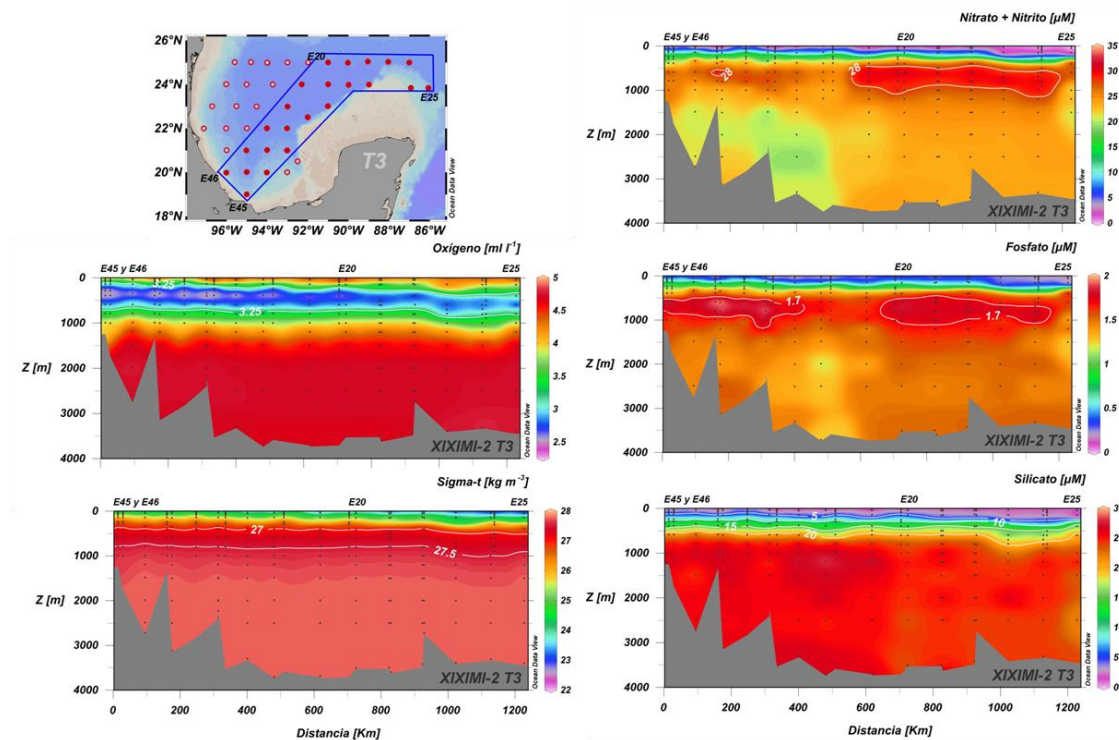


Figura 20. Transecto 3. Concentración de nutrientes (nitrato+nitrito, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad de suroeste a noreste a partir de 20°N- 96°O.

En el caso de las aguas someras, desde los 500 m hasta la superficie, este transecto es parecido al Transecto 2 en cuanto a que hacia las estaciones más costeras al interior del golfo (E45 y E46) hay un enriquecimiento en los nutrientes. En este transecto es claro que las isopícnas se hacen más someras desde el noreste hacia el suroeste. El núcleo del mínimo de oxígeno sigue la isopícnica de 27

kg/m³ y este mínimo parece intensificarse hacia la costa de Veracruz. En contraste con el oxígeno, el máximo de nitrato que se mantiene alrededor de los 600 m no se intensifica hacia el interior del golfo, mientras que el fosfato si muestra un ligero incremento. Las aguas profundas no muestran un patrón claro en cuanto a la distribución horizontal. Pareciera que por debajo de 1500 m hay un ligero descenso en el contenido de nitrato y fosfato hacia el interior del golfo, mientras que el silicato presenta una distribución más homogénea.

Conclusiones

- 1) En lo general, las concentraciones de nutrientes observadas para aguas profundas (> 1,200 m) del GM durante la campaña XIXIMI-2 son similares a aquellas observadas durante la campaña XIXIMI-1. Esta observación, que indica que no hay una variación estacional aparente en el contenido de nutrientes por debajo de 1,200 m es de esperarse, considerando que el tiempo de residencia de las aguas profundas en el GM debe ser bajo. En contraste, las aguas superficiales son más dinámicas, por lo que se espera observar cambios temporales. El contraste más obvio entre las distribuciones espaciales de nutrientes entre XIXIMI-1 y XIXIMI-2 es el levantamiento de las isoclinas de nutrientes, oxígeno y densidad en aguas someras hacia las estaciones del suroeste. Para determinar si dicho levantamiento responde a una variación estacional o a fenómenos de otra naturaleza como remolinos de mesoescala se requiere un análisis más integral de la información.
- 2) El agua del GM se encuentra notoriamente enriquecida en nitrato, fosfato y silicato, tanto en la superficie como en el fondo, en comparación con el Atlántico Norte en la región de las Bermudas (estación BATS).
- 3) El enriquecimiento de las aguas profundas del GM ocurre antes que las aguas ingresen al golfo desde el Mar Caribe, ya que ambas cuencas presentan concentraciones casi idénticas por debajo de los 1,200 m. En contraste, las aguas superficiales del GM, por arriba de los 400 m, parecen estar más enriquecidas que las aguas superficiales del Caribe.
- 4) Si las aguas profundas del GM proceden del Mar Caribe y una vez en el golfo la concentración de los nutrientes prácticamente no cambia, esto implica que existe poca interacción vía el flujo vertical de partículas, entre las aguas superficiales y las aguas profundas del golfo.

- 5) De la distribución de los nutrientes en este estudio de línea base no es posible deducir si existió algún efecto de contaminación por derrames de petróleo en el GM.

Referencias

Bermuda Atlantic Time-Series Study http://odv.awi.de/en/data/ocean/bats_bottle_data/

Feely RA, Sabine CL, Millero FJ, Dickson AG, Fine RA, Carlson CA, Toole J, Joyce TM, Smethie WM, McNichol AP, and Key RM 2008 Carbon Dioxide, Hydrographic, and Chemical Data Obtained During the R/V Knorr Repeat Hydrography Cruise in the Atlantic Ocean: CLIVAR CO₂ Sections A20_2003 (22 September-20 October 2003) and A22_2003 (23 October-13 November, 2003). Ed. A. Kozyr. ORNL/CDIAC-154, NDP-089. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 46 pp. doi: 10.3334/CDIAC/otg.nd089.[http://cdiac.ornl.gov/oceans/ndp_089/]

Gruber N 2008 The marine nitrogen cycle: overview and challenges. In: Capone et al. (Ed.): Nitrogen in the Marine Environment, 2da edición. Academic Press, pp. 1-50.

Morrison, JM, Merrell Jr WJ, Key RM, Key TC 1983 Property distributions and deep chemical measurements within the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research* 88(C4): 2601-2608.

Paytan A, McLaughlin K 2007 The oceanic phosphorus cycle. *Chemical Reviews* 107: 563-576

While J, Haines K 2010 A comparison of the variability of biological nutrients against depth and potential density. *Biogeosciences* 7:1263–1269.

World Ocean Atlas 2009. http://odv.awi.de/en/data/ocean/world_ocean_atlas_2009/

Agradecimientos

Agradecemos a A. Orozco-Durán su apoyo durante la recolecta de muestras durante la campaña XIXIMI-2, a E. Ortiz por el análisis de nutrientes y a Armando Félix Bermúdez por su valioso apoyo en la elaboración de los gráficos mediante los programas Ocean Data View y SigmaPlot.

CARBONO INORGÁNICO DISUELTO Y ALCALINIDAD TOTAL

Responsable: Dr. José Martín Hernández Ayón, IIO-UABC, Dr. Juan Carlos Herguera, CICESE

Participantes: Ocean. Arturo Siqueiros y Ana Franco Novela IIO-UABC

Introducción

En la iniciativa del 2010 coordinada por el Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT), se delineó en una estrategia nacional y multi-institucional con dos objetivos principales: (1) establecer una línea de base de las características oceanográficas, geoquímicas y biológicas de las aguas territoriales mexicanas del GM, y (2) evaluar si existían evidencias de hidrocarburos provenientes del derrame de petróleo del pozo profundo asociado al trágico accidente de la plataforma Deepwater-Horizon ocurrido entre abril a julio de ese año frente a las costas de Luisiana EEUU. En esta gran iniciativa, se incluyó al tema del sistema del CO₂ como parte de las variables biogeoquímicas a estudiar en el GM, dada su relevancia para poder evaluar el posible impacto por el derrame de hidrocarburos de gran escala.

En México el tema del ciclo del carbono en el agua de mar resulta todavía novedoso. En el país, solo en muy pocas regiones se han realizado mediciones del carbono orgánico relacionado a mediciones de productividad primaria, pero en aún menos casos se han hecho estudios relacionados de la química del carbono inorgánico. Desde hace tiempo en distintos foros nacionales e internacionales, en programas como el Programa Mexicano del Carbono “PMC” (<http://pmcarbono.org/base/index.php>) se ha señalado 1) la necesidad de utilizar técnicas de vanguardia que permitan estudiar la dinámica del carbono, 2) la necesidad de conocer los procesos biogeoquímicos y 3) la necesidad de cuantificar los diferentes reservorios. No menos importante, se ha señalado las zonas prioritarias en México donde hace falta realizar estudios de este tipo. El PMC, en su plan científico, destaca al GM como una de las zonas con grandes vacíos de información en lo que respecta del sistema del CO₂. Es interesante resaltar que en el GM no existen registros históricos de mediciones, por ejemplo de pCO₂, ni por cruceros oceanográficos ni por barcos de oportunidad (Figura 21).

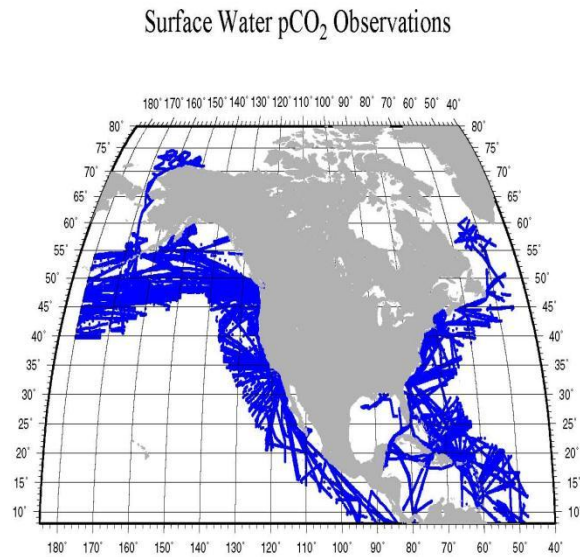


Figura 21. Mapa de Norte América que ilustra las zonas en las que se han realizado mediciones de pCO₂ mediante cruceros oceanográficos y barcos de oportunidad. Nótese la falta de información en el GM. Cortesía del Dr. Takahashi.

Por lo tanto, la oportunidad que se generó por iniciativa de INE via los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 y XIXIMI-2 es trascendente y representa una gran aportación en lo referente a la línea base de la biogeoquímica del carbono de esta región, a la par que provee también elementos que contribuyan, junto con el resto de las mediciones, a generar un diagnóstico en relación al tema del derrame.

Objetivos

Objetivo General:

Describir la variabilidad espacial y temporal de las variables del sistema del CO₂ mediante las mediciones de variables Carbono Inorgánico Disuelto, Alcalinidad Total y pH en el GM (GM). Además, evaluar si hay evidencia del derrame de petróleo sobre el carbono inorgánico disuelto.

Objetivos específicos

Determinar las características de las masas de agua y su concentración de CID característico en el GM mediante comparaciones con datos históricos y diagramas T-S y T-S-CID a escala regional.

Caracterizar la distribución vertical y espacial de las variables químicas de Carbono Inorgánico Disuelto (CID), Alcalinidad Total (AT) y pH.

Metodología

Se tomaron un total de 305 muestras en XIXIMI-I y 254 en el crucero XIXIMI-II colectadas en botellas Pyrex de 500 ml a las cuales se les adiciono 100 μ l de cloruro de mercurio saturado para prevenir de alteraciones biológicas. Los cuidados en la toma de la muestra de agua de mar para CID fueron los mismos que se consideran cuando se toman muestras de oxígeno en los cuales se trata de evitar que la muestra forme burbujas durante su colecta. A diferencia de la toma de oxígeno, en cada colecta de agua en la botella se deja un pequeño espacio de aire cerca del cuello de la botella (head Space) para finalmente tapar la botella con el tapón con grasa Apiezon para prevenir la evaporación y/o desgasificación.

Alcalinidad Total

Para la determinación de esta variable, se titularon muestras de agua de mar con ácido clorhídrico (HCl), seguida de mediciones de cambios de potencial medidas en milivoltios utilizando un electrodo de referencia de pH. Todas las muestras fueron analizadas usando ácido clorhídrico $\sim 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ HCl con cloruro de sodio 0.6M determinado potenciométricamente. El procedimiento incluye una celda abierta por la que se burbujea la muestra con aire libre de CO_2 . Los datos generados durante la titulación son procesados siguiendo la metodología descrita por Dickson et al., (2003). El control de calidad de las mediciones se evaluó utilizando estándares certificados con un valor de alcalinidad total determinado en el laboratorio del Dr. Dickson en Scripps Institution of Oceanography; este laboratorio es el referente internacional de este tipo de estándares.

Carbono Inorgánico Disuelto

El CID se midió coulométricamente siguiendo la técnica descrita por DOE, 1994. La técnica consiste en la adición de ácido fosfórico con el propósito de convertir todas las especies del carbono inorgánico disueltas en una cantidad de agua de mar conocida a CO_2 gaseoso. Posteriormente el CO_2 es capturado en una solución de etanolamida y es titulada usando un coulometro IUC. La precisión de este sistema es de $\sim 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ mientras que la exactitud se determinó usando estándares de referencia provistos por el Dr. A. Dickson.

Control de calidad de las mediciones de CID y AT

En los análisis se utilizó el batch 111, 116 y 119 con valores certificados por el Dr. Andrew Dickson que pueden ser verificados en ["http://andrew.ucsd.edu/co2qc/batches.html#mostrecent"](http://andrew.ucsd.edu/co2qc/batches.html#mostrecent). Por ejemplo los valores de CID certificados del batch 111 fueron de 2020.1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ y para la AT fue de 2222.8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. En los análisis de las muestras del GM se utilizaron un total de 49 mediciones de estándares de CID con una precisión de $\pm 1.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y de 77 mediciones para TA con una precisión de $\pm 2.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Calculo de pH

Con estas dos últimas variables (CID y AT), y junto con temperatura, salinidad y presión, se calculo el pH in situ en la escala de "Agua de Mar" el cual en este reporte se expresa como "pHSWS". El calculo de pH se realizo por medio del programa CO2Sys.xls (Lewis y Wallace, 1998). Los datos fueron graficados con ayuda de programas como el Ocean Data View para su visualización.

Resultados

Características de las fuentes de agua de CID comparados con datos históricos y diagramas T-S, T-S-CID y T-S-pH

Resultó de mucha utilidad usar los datos de 1997 del transecto A22 del programa Word Ocean Circulation Experiments (WOCE) con fines de comparación. El transecto A22 realizado en aguas del Caribe y Atlántico Norte incluye estaciones entre las latitudes 10 a la 30°N de la línea generada entre la longitud 70 y 60°W. Además, en este informe se realizó un análisis más a detalle entre las latitudes 10 a 18°N. En este último ejercicio se usaron los datos de la hidrografía y de mediciones de CID y AT como herramienta indicadora de las características físicas y químicas del agua fuente con dos propósitos (Figura 22):

1. Estudiar las características químicas y físicas representativas "del agua fuente" procedente del Atlántico Norte y del Caribe para realizar la comparación con los datos del XIXIMI-1 y 2.

2. Evaluar/detectar vía estas variables si hubo o no algún efecto de petróleo observable en la estructura vertical de las variables medidas del carbono considerando los datos correspondientes a XIXIMI-1 y XIXIMI-2.

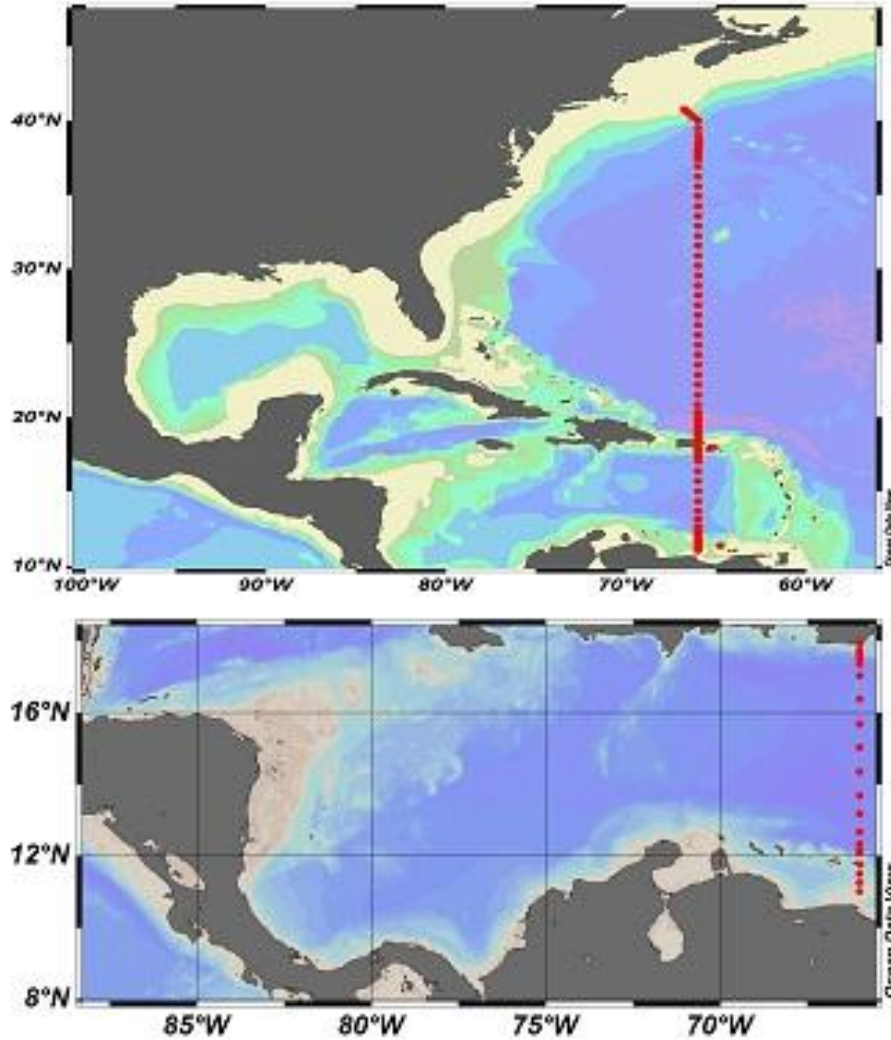


Figura 22. Transecto A22 del muestreo del programa WOCE realizado en 1997. El mapa superior muestra las estaciones de las cuales se obtuvieron y analizaron los datos generados de temperatura, salinidad, CID y TA con fines de comparación. El mapa inferior indica las estaciones de la región del Caribe utilizadas para evaluar las condiciones hidrográficas vs. los datos correspondientes a XIXIMI-1 y2.

Los estudios publicados sobre la circulación de la región de los mares Intra-Americanos del Caribe y GM sugieren que el flujo neto hacia el interior del Caribe y del GM deriva de dos fuentes principales: La primera correspondiente a un 45% de agua que proviene del Atlántico sur con un flujo aproximado de ~14 Sv, y la segunda a agua superficial que entra al Caribe y que alimenta a la corriente de

Florida del Atlántico Norte con un volumen aproximado de 17 Sv (Schmitz y Richardson, 1991).

Comparando los perfiles de salinidad y temperatura de los datos del GM y de los de WOCE, se encontró similitud entre los perfiles obtenidos tanto entre los cruceros XIXIMI-I y XIXIMI-2 II con los de las latitudes 10 a $\sim 20^{\circ}\text{N}$ (Figura 23). En la figura comparativa del perfil de salinidad, se resaltan cuatro aspectos de la estructura vertical a lo largo del perfil en ambos cruceros: (1) en la parte superficial se observa la disminución de salinidad superficial de ~ 36.5 a ~ 35.2 ; en la región marcada como (2), se observa la zona de máxima disminución de salinidad hasta menos de 35 localizada entre 400 y 800 m y con una temperatura similar a la observada en aguas costeras del Caribe entre 10° a 15°N ; en (3) se observan salinidades similares entre los 2000 y 3000m; y en (4) se puede observar valores de salinidad ligeramente más altos (en ~ 0.1 unidades) pero se sobreponen sobre los perfiles generados a los $\sim 20^{\circ}\text{N}$.

Un punto adicional a resaltar es el observado en los perfiles de salinidad de ambos cruceros entre las latitudes 11 y 18°N (Figura 24). En esta figura se puede observar, que los perfiles de salinidad del XIXIMI-I y II tienen valores muy similares a los perfiles observados entre las latitudes 13 y 15°N . Por tanto este resultado indica que el agua que llena el GM por debajo de 100 metros tienen características de salinidad muy similares a aguas que provienen del Caribe (los resultados de ambos cruceros así lo indican).

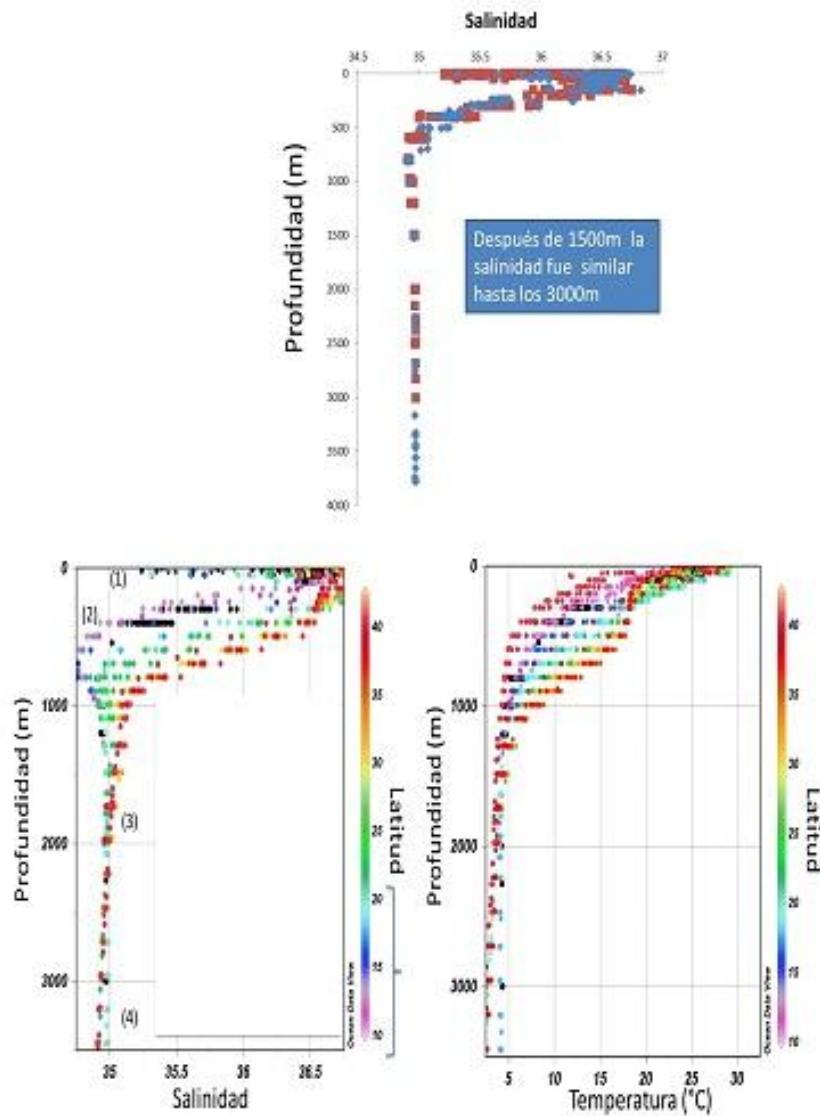


Figura 23. Perfiles comparativos de salinidad y temperatura. Panel superior: el perfil de salinidad (Rojo =XIXIMI-I y Azul = XIXIMI-II) muestra la similitud en todo el perfil correspondiente a ambos cruceros, excepto en el caso de las aguas superficiales. Los gráficos inferiores de salinidad (izquierda) y temperatura (derecha) muestran en círculos negros los datos del XIXIMI-I y en color a los del WOCE (los colores en datos del WOCE corresponden a diferentes latitudes). El corchete derecho en azul en el gráfico de salinidad enmarca las latitudes de 10 a 20oN del agua que se identificó como fuente y que fue la misma que se observa en el interior del GM.

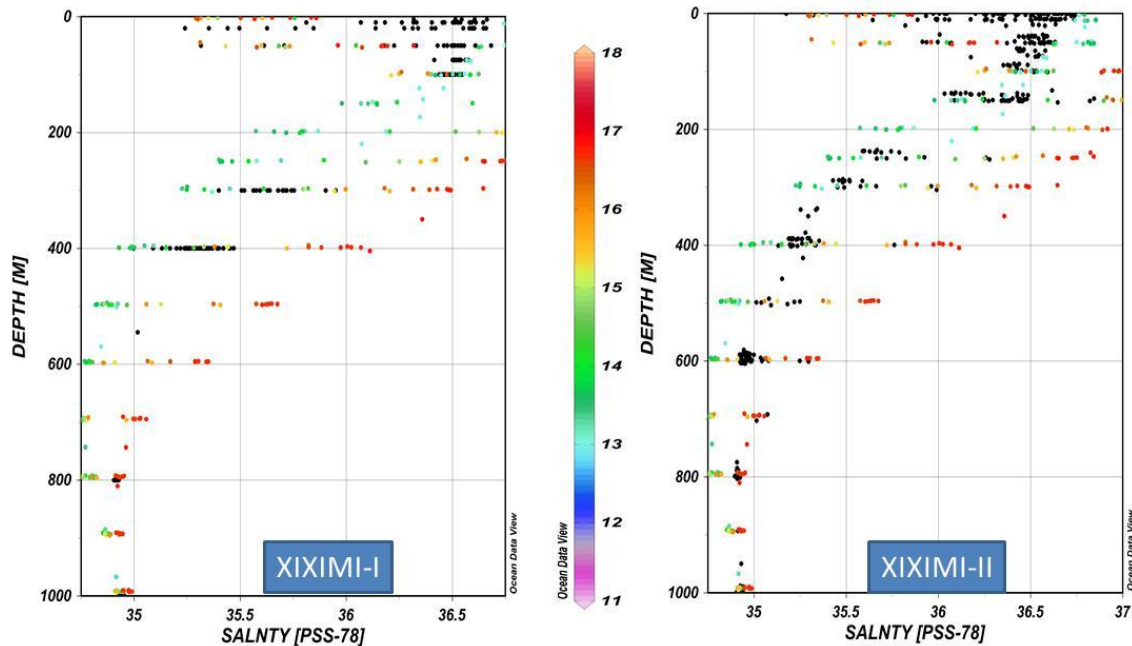


Figura 24. Perfiles de salinidad de los primeros 1000 m de XIXIMI-I y XIXIMI-II vs WOCE. Los círculos negros representan los datos de este trabajo y en color los datos del WOCE. Los colores en los datos del WOCE corresponden a latitudes entre 11 y 18°N. En ambos muestreos se observa que los datos medidos de salinidad son similares a las aguas del Caribe (<16°N).

Esto sugiere que la estructura vertical de temperatura y salinidad de la columna de agua dentro del GM coincide con lo señalado en trabajos previos en relación al origen de las fuentes de agua superficiales y profundas del Caribe-Atlántico Sur (aguas > 100m) y Atlántico norte, respectivamente (aguas <100m). Además, no se observaron cambios de la salinidad entre la región del Caribe y el interior del GM. Con este antecedente, se hizo el mismo ejercicio con los datos de CID y AT, primero comparando los resultados entre ambos cruceros, y segundo comparando éstos con los datos históricos (Figura 25).

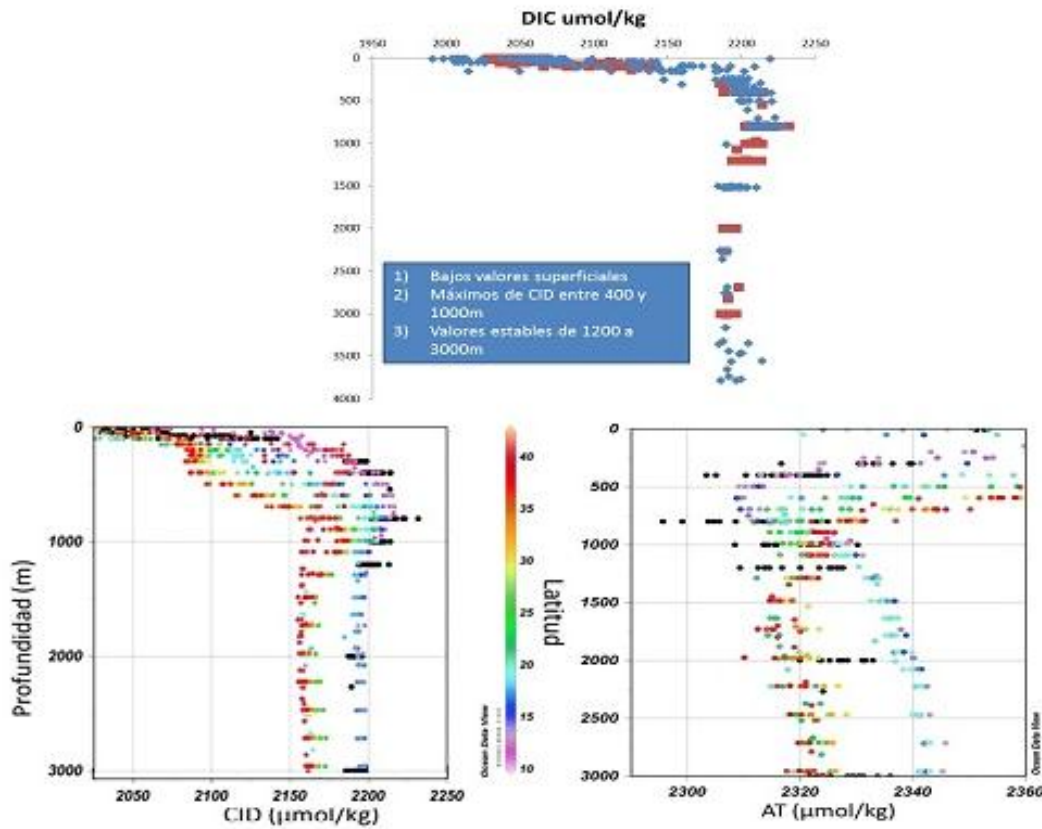


Figura 25. Perfiles comparativos de CID y AT. Panel superior: el perfil de CID (Rojo =XIXIMI-I y Azul = XIXIMI-II) muestra la similitud en todo el perfil medida en ambos cruceros, excepto en las aguas superficiales. Los gráficos inferiores muestran en círculos negros los datos de XIXIMI (izquierda CID y a la derecha AT) y en color los del WOCE (los colores en datos del WOCE corresponden a diferentes latitudes). Al igual que en el perfil de salinidad, se encontró que el agua del Atlántico que se detecta entre las latitudes de 10 a 20°N fue la fuente del agua que se detecta al interior del GM.

El resultado de la comparación de CID y AT entre ambos muestreos (XIXIMI-I y XIXIMI-II) fue similar a lo encontrado con salinidad y temperatura (Figura 25). Se puede observar que las diferencias de CID entre ambos cruceros solo se observa en los primeros ~100 metros en XIXIMI-II. Sin embargo, dichos cambios superficiales en CID pudieran deberse a procesos biológicos (el oxígeno disminuyó en esas profundidades y estaciones). Por otro lado, la comparación de datos de este trabajo vs datos históricos tanto de CID como de AT muestran que se mantiene la misma estructura del perfil y la misma fuente de aguas del Caribe (Figura 25 y Figura 26). Mientras que en AT se observaron diferencias menores a ~10 μmoles en las aguas mayores a 1000m posiblemente debidas a procesos de precipitación. En los datos presentados en la Figura 26 se seleccionaron los datos de CID entre 11 a 18°N y se compararon con los observados en WOCE. Al igual que la salinidad, los datos presentados en la Figura 26 confirman que el perfil de CID tiene las características del agua del Atlántico que proviene del Caribe.

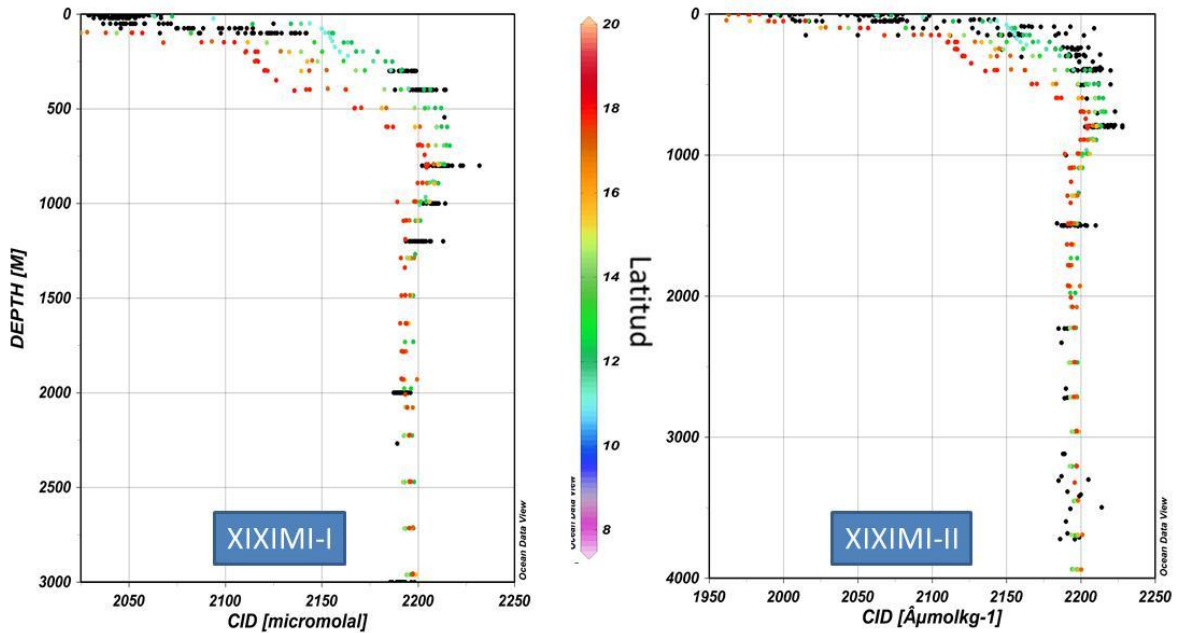


Figura 26. Perfiles de CID de los cruceros XIXIMI-I y XIXIMI-II. Los círculos negros representan los datos medidos en este trabajo y en color los datos del WOCE. Los colores en los datos del WOCE corresponden a latitudes entre 11 y ~18°N. En ambos muestreos se observa que los datos medidos de CID son similares a las aguas del Caribe (<16oN).

Haciendo un comparativo entre los datos correspondientes a XIXIMI-I con los de WOCE, y partiendo de la premisa de que la estructura vertical fue la misma durante XIXIMI-II, resaltan varios aspectos:

Las concentraciones de los perfiles de CID entre los XIXIMI's y WOCE no fueron muy diferentes a pesar de la diferencia del tiempo de muestreo de más de una década. En general las mediciones de los primeros 1000m de los XIXIMI's se sobreponen a los perfiles de las mismas latitudes antes descritas del WOCE, tanto en el CID como el de AT. Sin embargo, se observan pequeñas diferencias en las concentraciones de CID, que son ligeramente mayores en las aguas subsuperficiales subtropicales entre 400 y 800m, pero ligeramente menores en AT (<10 μmoles). Por debajo de ~2000m la concentración de CID y AT es ligeramente menor (~20 μmoles) que lo medido en WOCE al sur de los 20oN.

La disminución de CID en las aguas superficiales hasta valores de 2050 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ y el aumento en aguas subsuperficiales entre 400 y 800 m a 2200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ guarda cierto paralelismo con los cambios de salinidad observados. La AT, por el contrario, aumenta hasta ~ 2340 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, mientras que lo mismo ocurrió

con el pH pero de manera opuesta con el CID (Figura 27). Por ejemplo, entre 400 y 800m el pH presento los valores mínimos (<7.8). Este paralelismo en los patrones de salinidad y CID, e indirecto con pH y AT, lo podemos atribuir a la presencia de diferentes masas de agua (Figura 29 y Figura 30). Es importante señalar que las concentraciones por debajo de los 1000m se mantuvieron alrededor de $\sim 2190 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

La estructura del perfil de CID y AT de los XIXIMI's en los primeros 1000 m mostraron una estructura similar al perfil de los datos costeros de latitudes al sur de los 15oN, mientras que por debajo de los 1000m el perfil de CID mostro similitud con las estaciones entre de latitudes $\sim 14\text{o}-20^{\circ}\text{N}$. A esas profundidades, la AT mostró valores intermedios.

Lo anterior resalta la importancia del papel de la advección en el control de las variables químicas del carbono en el GM. En los diagramas T-S que se presentan en la Figura 28, Figura 29 y Figura 30, se muestra la presencia de agua superficiales del Atlántico, las aguas subsuperficiales, las aguas intermedias y profundas y la estructura que forman tanto en la salinidad, CID y el pH.

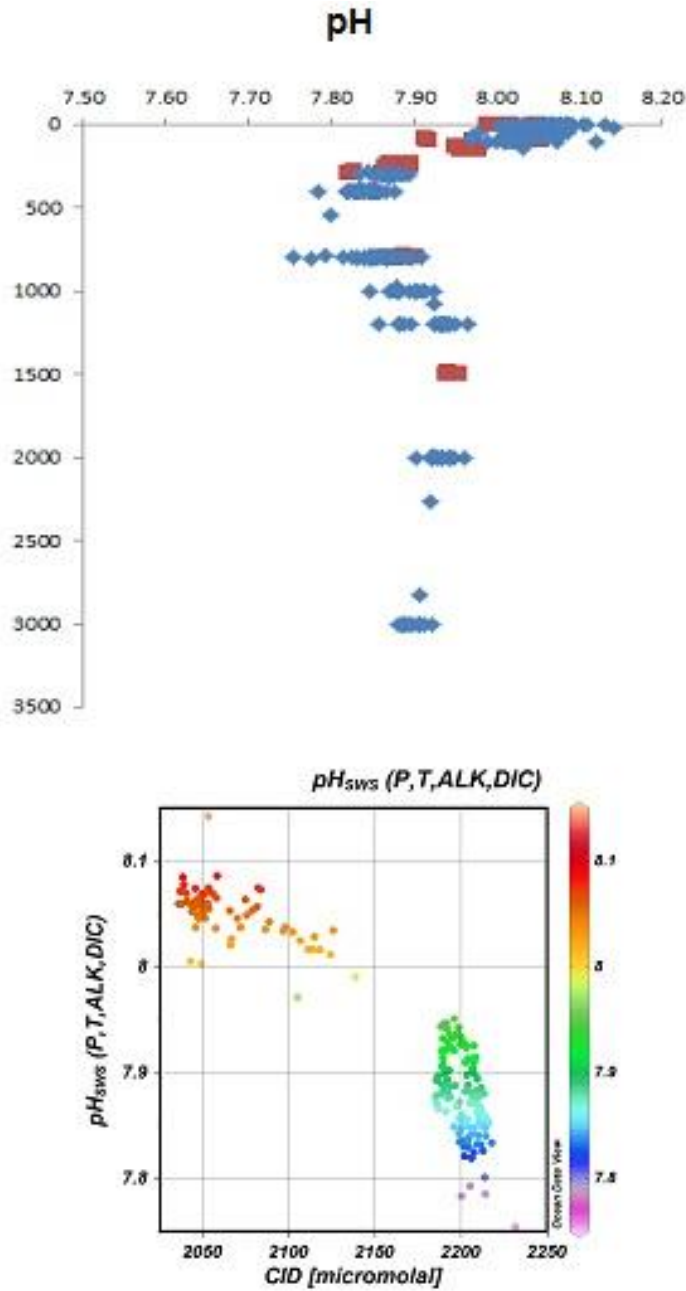


Figura 27. Perfiles comparativos de pH. Panel superior: perfil de CID (Rojo =XIXIMI-I y Azul = XIXIMI-II) que muestra la similitud en todo el perfil medida en ambos cruceros, excepto en las aguas superficiales. En el panel inferior se muestra la relación CID-pH la cual es lineal en las aguas superficiales con pH's entre 8 y 8.1, y es homogéneo y con poca variabilidad en el de CID de entre 7.8 y 7.95. Se muestran los valores máximos de pH>8 cuando el CID fue menor a 2150 $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

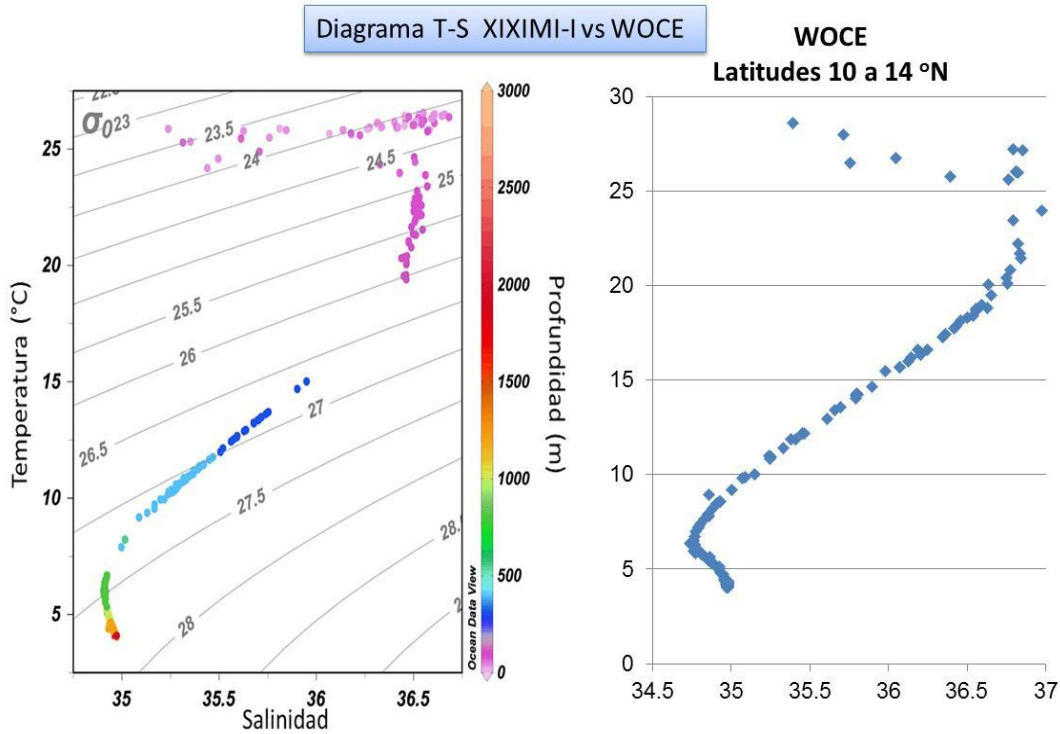


Figura 28. Diagramas T-S comparativos del GM vs. WOCE. Los colores en la gráfica de la izquierda indican la profundidad en las que se recolectaron las muestras durante XIXIMI-1. Los datos de WOCE corresponden a los colectados entre las estaciones entre las latitudes 10 a 14°N.

Los resultados de los diagramas T-S muestran que las aguas superficiales del Atlántico presentaron la misma disminución de salinidad de 36.5 a ~35 en los primeros 200 m en ambos cruceros, mientras que se observa la misma tendencia a disminuir por debajo de los 1000 m. Estos resultados resaltan el papel de la advección de las diferentes masas de agua para explicar la estructura vertical del CID y pH principalmente. Lo anterior puede visualizarse más claramente en la Figura 29 y Figura 30, en la que se comparan las características del T-S del GM con la relación pH y CID-Salinidad. En estas figuras se observa que la estructura del pH y de CID tanto en la superficie como en el fondo están controlados de manera importante por las masas de agua presentes en el interior del GM que provienen del Caribe y del Atlántico norte. Sin embargo, la estructura de las masas de agua profundas (AIA y APA) es diferente, ya que en ambas masas de agua la salinidad básicamente es la misma y lo que cambia es la temperatura. Por ejemplo APA es más fría que AIA, pero adicionalmente dicha masa de agua tiene menos CID y mayor pH, haciendo ver diferente la estructura T-S vs CID-S (pH-S). Por tanto, podemos señalar que las relaciones se mantienen directas a los cambios de salinidad en los primeros ~600m. Por debajo de esta profundidad, la

relación ya nos es directa, ya que la salinidad no cambia y sí varía la temperatura, la concentración de CID y el pH.

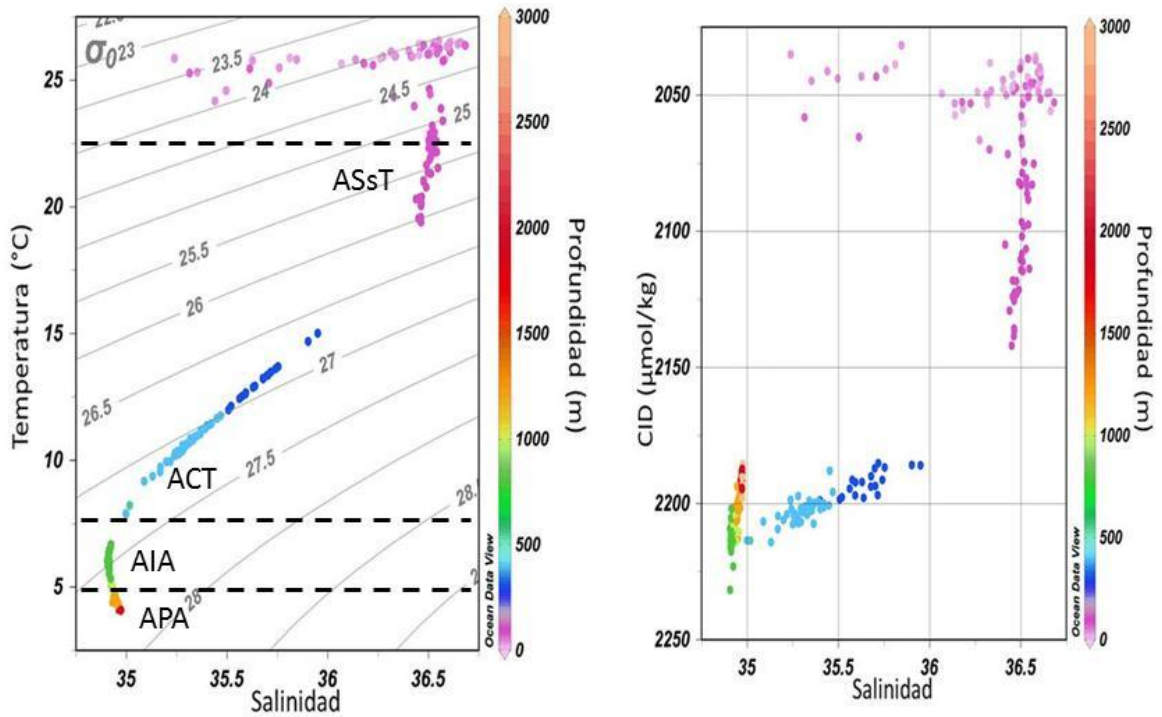


Figura 29. Diagramas T-S y CID-S del GM. Los colores indican la profundidad. En el gráfico izquierdo se indican las masas de agua: Agua Subsuperficial Subtropical (ASsT); Agua Central Tropical (ACT); Agua Intermedia del Atlántico (AIA) y Agua Profunda del Atlántico (APA). Notar que el agua superficial, el ASsT y ACT tienen una misma estructura tanto la relación T-S, como la CID-S. Sin embargo, es diferente la forma de la estructura en las masas de agua profundas (AIA y APA). Lo anterior se debe a que en ambas masas de agua la salinidad básicamente es la misma y lo que cambia es la temperatura y el contenido de CID.

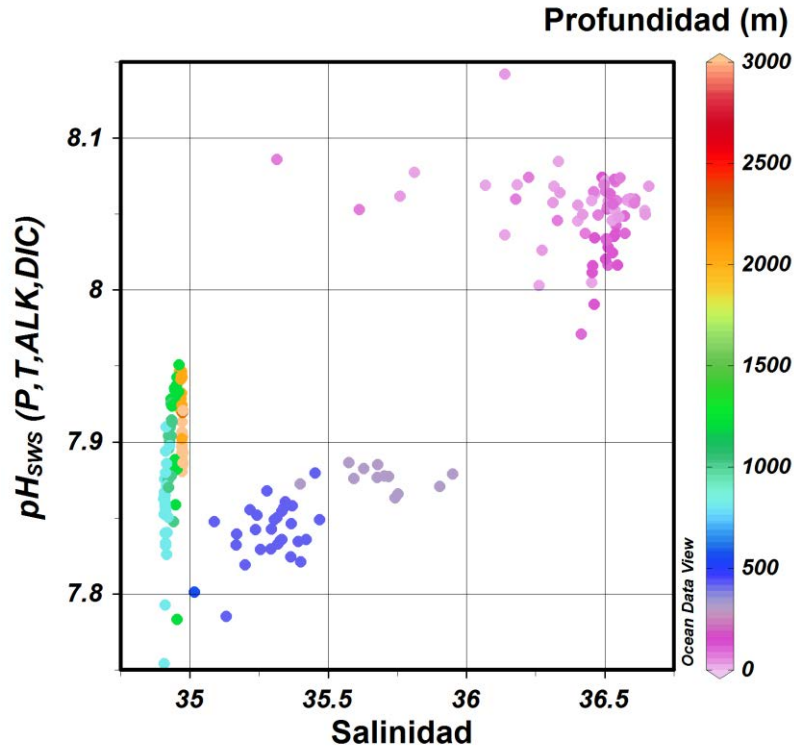


Figura 30. Diagramas pH_{sws}-S del GM. Los colores indican la profundidad. Notar que el pH es por lo general un espejo del CID. En los datos de XIXIMI-1, el pH difiere en que es mayor cuando el CID disminuye. Sin embargo, sigue el patrón descrito para CID en relación a las masas de agua.

¿Evidencia del derrame de petróleo sobre el carbono inorgánico disuelto?

Los resultados de las figuras anteriores nos permiten hacer comentarios sobre este aspecto, ya que la comparación con los datos de 1997 es una herramienta preliminar para evaluar si hubo o no algún efecto o anomalías detectados en la forma de los perfiles del CID. El escenario esperado en el caso de un derrame de petróleo en la columna de agua sería el observar aportes de CO₂ adicionales como producto de la biodegradación del petróleo. Por lo tanto, se modificaría la estructura del perfil vertical del CID en el caso de que hubiera habido incursión de petróleo en las aguas profundas del GM en la Zona Económica Exclusiva mexicana. En este caso en particular, al traslapar los datos de 1997 de las estaciones WOCE 10 a 14oN se observó que los datos medidos en XIXIMI-I y II siguen la forma del perfil tanto en las aguas superficiales con valores

bajos, así como en las aguas subtropicales donde se da el máximo de CID y mínimo de oxígeno y en las aguas profundas, y donde los valores del CID permanecieron estables en $\sim 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Por lo tanto, no hay individuos de una cantidad detectable de carbono inorgánico que pudiese provenir de la degradación de hidrocarburos. La observación anterior ya se había señalado en base a los resultados observados en el XIXIMI-I y se corroboran en base a los datos del segundo crucero.

Referencias

- Dickson AG, Afghan JD, Anderson GC 2003 Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry*. *Mar Chem.* (80): 185– 197.
- DOE 1994 In Dickson AG, Goyet C Eds, Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, Version 2, ORNL/CDIAC-74.
- Schmitz, WJ and Richardson PL 1991 On the sources of the Florida Current. *Deep-Sea Research*, 38 (Suppl.), 379-409.

PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE CARBONO $\delta^{13}\text{C}$ DEL CID

Responsable: Juan Carlos Herguera, CICESE

Participantes: Arturo Siqueiros, IIO-UABC, Bertha Acosta, Nathalí Cordero Quirós, Jose Luis Abellá, Vicente Ferreira Bartrina, CICESE

Introducción

La distribución de los isótopos estables del carbono en el carbono inorgánico disuelto (CID) en el agua está controlada por la actividad biológica, la termodinámica y la circulación oceánica. La importancia de cada uno de estos procesos varía dependiendo de la región oceánica, la estacionalidad y la mezcla vertical y horizontal de las masas de agua.

Al proceso de asimilación de los isótopos más ligeros por los organismos fitoplácticos le denominamos fraccionamiento biológico, que para la gran mayoría de estos organismos es aproximadamente de un 19‰.

Los organismos fotosintéticos de la superficie del océano asimilan preferentemente el isótopo de carbono más ligero (^{12}C) y consecuentemente las aguas superficiales quedan enriquecidas en el isótopo más pesado (^{13}C) de forma que los valores de la composición isotópica del CID ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) aumenta o se hace más positiva. Este enriquecimiento en el isótopo más pesado en las aguas superficiales es, en principio, proporcional a la cantidad de nutrientes que acarrear las aguas subsuperficiales a la superficie por procesos de mezcla.

Como consecuencia del ciclado biológico de la materia orgánica particulada durante el proceso de transferencia por la columna de agua (i.e., la remineralización), una mayor proporción del isótopo más ligero vuelve a solución como CID. Este es el mecanismo que mantiene el gradiente observado entre los valores relativamente más positivos (más pesados) en la superficie y los más negativos (más ligeros) en profundidad. Esta tendencia es similar a la que encontramos con el oxígeno disuelto, aunque el comportamiento de ambos muestran diferencias que nos pueden resultar muy útiles para caracterizar el origen de las masas de agua y el potencial consumo de hidrocarburos y gases asociados en la columna de agua.

Si la remineralización fuera el único responsable de la distribución del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en el océano, suponiendo una relación de Redfield constante C/P en la

materia orgánica de 106 y un fraccionamiento fijo de -19‰, deberíamos de observar como por cada disminución de aproximadamente un 1.1‰ del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ habría un aumento en $1\mu\text{mol/Kg}$ de PO_4 (Berger, 1986; Broecker y Meier Reimer, 1992) Sin embargo, se ha observado cómo este fraccionamiento varía entre las bajas y las altas latitudes entre de -19 a -30‰, lo que modificaría la pendiente de la relación $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} / \text{PO}_4$ de 1.1‰ a 1.7‰ $/\mu\text{mol/Kg}$ en las aguas subárticas y complica su interpretación en términos estrictamente biológicos.

El otro fraccionamiento importante que influye sobre los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, es el termodinámico, que se produce durante el intercambio océano-atmósfera del carbono. Estos factores de fraccionamiento en equilibrio dependen de la temperatura y varían aproximadamente -0.1 ‰ por $+1^\circ\text{C}$. De esta forma, si el CID de la superficie del océano estuviera en equilibrio isotópico con el CO_2 atmosférico en el rango de las temperaturas observadas para el océano (30°C), observaríamos un rango de variación en los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de 3‰, magnitud similar a la introducida en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ por procesos biológicos. Existe una complicación adicional, y es el tiempo que toma para alcanzar el equilibrio isotópico entre el CO_2 en la atmósfera y el CID en el océano. Sabemos que para una capa de mezcla de 50 m tomaría alrededor de 10 años para que se equilibrara la proporción de los isótopos del carbono entre la atmósfera y el océano, lo que es 10 veces más largo que si solo se considerara la concentración del CO_2 (Broecker and Peng, 1982). Cómo las aguas superficiales se mueven y mezclan a velocidades mucho mayores que a profundidad, no existe ninguna región oceánica en la que el CID superficial se encuentre en completo equilibrio con la atmósfera (Broecker and Peng, 1982). Por otro lado, cuando el CO_2 atmosférico se disuelve en el océano la composición isotópica del CID se hace más negativa debido a la entrada del CO_2 con una composición isotópica mas ligera. En contraste, cuando el CO_2 se evade del océano el carbono “escapa” una mayor proporción de ^{12}C , de forma que la composición isotópica del CID que queda en superficie se hace más pesada. Teniendo en cuenta que el CID del océano superficial rara vez se encuentra en equilibrio con CO_2 la atmosférico y que el rango total de la cantidad de carbono que se pierde o gana por la atmósfera al océano es de $125\mu\text{mol/Kg}$ (Broecker and Peng, 1982) esto introduce un efecto adicional de aproximadamente 0.6‰ en las aguas superficiales. Aunque este grado de variación isotópica es pequeño con respecto a los introducidos por el intercambio océano-atmósfera y por el ciclado biológico, aún es significativo.

Finalmente, la razón de utilizar mediciones de los isótopos estables de carbono del DIC en relación a un derrame de hidrocarburos es que la la utilización biológica por la comunidad microbológica de bacterias hidrocarburoclásticas y matanotrofas de los hidrocarburos y gases asociados (específicamente el metano que fue el reportado en mayor abundancia), deja una “huella” característica en los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

Caracterización del derrame del pozo Macondo en el contexto de mediciones de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$

Las mejores estimaciones de la descarga diaria de hidrocarburos del pozo Macondo durante el período del derrame cifran ésta entre 1,700-5,000 TM de carbono por día, flujo equivalente de 100 a 200 veces las emanaciones naturales para todo el sistema del GM, que se estiman en 220-550 TM de carbono en una extensión de $7 \times 10^5 \text{ m}^2$ (NRC, 2003).

Tanto la teoría como resultados experimentales indican que en las descargas de hidrocarburos a grandes profundidades éstos se separan en cuatro fases en la columna de agua: una fase gaseosa, una fase de aceite líquido, una fase acuosa y una fase hidratada. Esta separación se produce durante el ascenso de los hidrocarburos a la superficie. Una fracción de los hidrocarburos quedan atrapados en capas a cientos de metros por encima del lugar de escape y en aguas subsuperficiales, particularmente cuando es un derrame somero como fue el caso del IXTOC (Boehm & Fiest, 1982; Masutani & Adams, 2001; Chen & Yapa, 2003).

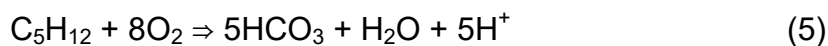
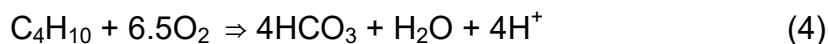
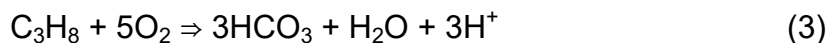
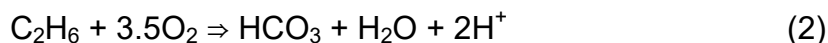
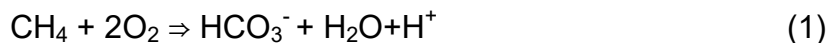
Utilizando las cantidades estimadas por el gobierno federal norteamericano de una descarga de 4.9 millones de barriles, el total neto de hidrocarburos C1-C5 (hidrocarburos de fase gaseosa; metano, etano, propano, butano, pentano) liberado a la columna de agua oscila entre $1.7 \times 10^{11} \text{ g}$ (Reddy et al. 2011). Este valor es la mitad de lo estimado por Valentine et al. (2010) y un cuarto de lo estimado por Joye et al. (2011). Estos autores utilizaron relaciones entre la fase gas y líquida ligeramente diferentes a la estimación de Reddy et al. (2011), quienes consideraron que el compuesto más abundante liberado del pozo Macondo fue el metano, con una relación de masas 0.15 g/g y de hidrocarburos C1-C5 de 0.24 g/g, mientras que los 140 hidrocarburos restantes suponían 0.24 g/g del total del fluido reconstituido original.

Los análisis de las aguas cercanas al pie de pozo mostraron la presencia de capas discretas de hidrocarburos disueltos a profundidades de entre 1000 a 1300 m, con unas concentraciones que a veces excedían hasta 75,000 veces los niveles de base. En lugares cercanos al pozo Macondo, en un radio de 10 km, se llegaron a observar concentraciones muy altas de metano (entre $180\text{-}300 \mu\text{mol/Kg}$) y un total de alcanos (suma de metano hasta el pentano) de hasta $400 \mu\text{mol/Kg}$. Estos enriquecimientos en la concentración de alcanos se observaron en plumas localizadas entre 1100 a 1300 m de profundidad, y se extendieron desde las cercanías del pozo hasta decenas de km de distancia. La disminución en sus concentraciones con la distancia al pie de pozo era consistente con una fuente de descarga en las cercanías del pozo Macondo. Se observaron también altas

concentraciones de metano, entre 10^2 a 10^4 veces las esperadas en equilibrio con la atmósfera, hasta 20 km de distancia del pozo. Estas concentraciones son entre 10 a 10^3 veces por encima de las observadas en chapopoterías naturales del GM. Resultados más recientes estiman una liberación de hidrocarburos, fundamentalmente de metano, cercana a los 0.47 ± 0.09 Tg, de los cuales 0.18 ± 0.05 Tg se respiraron y convirtieron a CO_2 y 0.10 ± 0.08 Tg se incorporaron a la biomasa bacteriana en el mar profundo (Du y Kessler, 2012).

Existe una gran discusión sobre el tiempo de residencia de la fase gaseosa de los hidrocarburos en las aguas profundas, así como sobre el papel de la comunidad microbológica en la oxidación de estos gases y su impacto sobre el consumo de oxígeno en estas aguas. Comprender cual ha sido el destino de estos hidrocarburos en su fase líquida y sólida y su impacto potencial en el sistema oceánico es crítico, considerando la magnitud del flujo de gases asociados a este derrame ingente. En este caso vamos a evaluar el posible impacto de la oxidación de estos hidrocarburos sobre la distribución isotópica del carbono en las aguas intermedias y profundas del GM al sur del paralelo 25°N .

La oxidación de los gases alcanos mediante la reducción de oxígeno disuelto genera bicarbonatos, agua y protones, lo cual tiene implicaciones para el sistema del carbono y la alcalinidad, así como para su composición isotópica



A partir de estas relaciones estequiométricas podemos estimar la cantidad de oxígeno [μM] necesaria para oxidar completamente los alcanos detectados en las plumas de hidrocarburos como una suma de las anteriores:

$$\text{Demanda } [\text{O}_2] = 2 * [\text{CH}_4] + 3.5 * [\text{C}_2\text{H}_6] + 5 * [\text{C}_3\text{H}_8] + 6.5 * [\text{C}_4\text{H}_{10}] + 8 * [\text{C}_5\text{H}_{12}].$$

Este cálculo lo podemos extender a la composición isotópica del CID en el agua. Los hidrocarburos tienen una composición isotópica característica de -30‰, y los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ del metano varían entre -50 a -60‰. La oxidación de hidrocarburos deberían de dejar una firma isotópica reconocible por sus valores negativos, en contraste con las composiciones isotópicas típicas de entre +1 a +1.2 características del CID a estas profundidades del GM.

De haber una oxidación de una cantidad importante de hidrocarburos provenientes del derrame, se podrían esperar que el bicarbonato resultante [HCO_3] estuviera extraordinariamente empobrecido en el isótopo más pesado ^{13}C . La concentración de CID en las aguas intermedias a profundas del GM es de aproximadamente [2.200 $\mu\text{mol/Kg}$] por lo que la adición de los alcanos disueltos en las aguas cercanas al derrame [310 $\mu\text{mol/Kg}$] supondrían un cambio en su composición isotópica de entre -4‰ a -6.4‰, dependiendo de la proporción entre gases e hidrocarburos.

Si no hubiera una circulación profunda que renovara continuamente las aguas en la zona alrededor del pozo, esta anomalía isotópica negativa en los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ habría crecido radialmente alrededor del derrame en función de la cantidad de hidrocarburos y gases asociados que se hubieran disuelto a estas profundidades fundamentalmente controladas por las tasas de la actividad bacteriológica. Sin embargo, sabemos que los procesos de circulación en las aguas profundas son importantes, aunque la velocidad es menor que en la superficie, por lo que la predicción es que la composición isotópica del CID se irá haciendo más positiva (hacia valores base), hasta que la señal proveniente de la degradación de hidrocarburos desapareciese a decenas o pocos cientos de km del derrame dependiendo de los procesos de mezcla con aguas intermedias y profundas. Incluso en este caso, la predicción es que los procesos de oxidación de estos gases por la comunidad microbológica se podría trazar en las aguas intermedias y profundas del GM en un radio entre las decenas a las pocas de centenas de km del talud del delta del Mississippi, donde se produjo el derrame.

Objetivos

Caracterizar los patrones de distribución de los isótopos del carbono inorgánico disuelto en las aguas del GM.

Evaluar y cuantificar la posible asimilación de compuestos derivados de los hidrocarburos por parte del zoo y fitopláncton en la columna de agua.

Metodología

Recolecta de muestras

Las muestras de agua se recolectaron de las botellas Niskin o Goflo al iniciarse la ordeña de cada una para evitar la contaminación con CO₂ atmosférico (Herguera et al. 2011b). Usando botellas de serum de 150 ml, se añadió el agua despacio con un tubo de solicon, evitando las burbujas de aire y evacuando la botella completamente con un volumen extra de agua. Inmediatamente después de llenar las botellas, el agua se envenenó con HgCl₂ (cloruro de mercurio) al 5 % y se sellaron con un septa Wheaton grey butyl, 2 leg, 20 mm. Las botellas se almacenaron en la oscuridad en frigoríficos hasta los análisis isotópicos.

Estandarización de la interfase del GasBenchII con el espectrómetro de masas en el Laboratorio de Isótopos Estables (LIE) del CICESE

La estandarización primaria para los análisis isotópicos del CO₂ de la muestra en el GasBenchII acoplado al DeltaPlus Advantage se realiza mediante 5 inyecciones de un gas de referencia de CO₂ ultrapuro al que le siguen 10 de las alícuotas de cada muestra. El tanque de CO₂ ultrapuro se calibra diariamente con las siguientes patrones (estándares) internacionales que se corren cada 10 muestras: caliza NIST-8544 (también conocida como NBS-19), mármol IAEA-CO-1 y un carbonato de Litio LSVEC, todos ellos obtenidos del Reference Materials Group de la International Atomic Energy Agency. Los valores obtenidos para el patrón NBS-19 a lo largo del periodo durante el que se realizaron las determinaciones isotópicas del CID del agua (n=252) son de -2.19 ± 0.12 para el $\delta^{18}\text{O}$ y de -1.94 ± 0.05 para el $\delta^{13}\text{C}$ (promedio \pm DE). Estos valores se comparan bien con los valores certificados de -2.2 y 1.95 para el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^{13}\text{C}$, respectivamente. Los valores obtenidos para el patrón IAEA-CO-1 a lo largo del mismo periodo (n=292) son de -2.34 ± 0.15 para el $\delta^{18}\text{O}$ y de 2.55 ± 0.05 para el $\delta^{13}\text{C}$. Estos valores se comparan relativamente bien con los valores certificados de -2.42 y 2.49 para el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^{13}\text{C}$, respectivamente. Los valores obtenidos para el patrón LSVEC a lo largo del mismo periodo (n=292) son de -26.78 ± 0.16 para el $\delta^{18}\text{O}$ y de -46.59 ± 0.07 para el $\delta^{13}\text{C}$. Estos valores se comparan bien con los valores certificados de -46.63 y -26.76 para el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^{13}\text{C}$, respectivamente.

Además, se corrieron referencias internas al laboratorio para asegurarnos de la estabilidad en las mediciones a lo largo de todas las corridas. Estos son un

mármol de Carrara LIE-4 (n=366), una caliza microcristalina Ibérica LIE-5 (n=366), y un carbonato sintético Merck (n=366), cuyas desviaciones a lo largo del período fueron de ± 0.15 para el $\delta^{18}\text{O}$ y de ± 0.06 para el $\delta^{13}\text{C}$. Una segunda calibración se realizó sobre una referencia de agua de mar para determinaciones de CID y alcalinidad preparada por el laboratorio del Dr. Dickson Batch 100 (Bottled on November 13, 2009) para la que obtuvimos una desviación de ± 0.065 del valor nominal para el $\delta^{13}\text{C}$ a lo largo del período de los análisis.

Análisis de las muestras en el GasBench

Se utilizaron alícuotas de 0.75 ml por muestra que nos garantizaran un contenido de entre 50 a 100 μg de carbono inorgánico. Estas se inyectaron en viales Exetainer™ que previamente se secaron al menos por una noche en un horno a 90°C. Una vez secos, los Exetainers™ se semi-cerraron con una septa nueva de goma de clorobutilo-C. Aún semi-cerrados, se evacuaron con He ultrapuro durante 3 minutos tras lo cual se cerraron totalmente a la atmósfera. Después de esto se inyectó manualmente ácido ortofosfórico (100%, $\rho=1.92 \text{ g/cm}^3$) en cada Exetainer™ mediante una jeringa “gas tight” con cuidado de no dejar ningún residuo del ácido en la septa ya que este puede quedarse adherido y contaminar la aguja del auto-muestreador, lo cual puede contaminar los capilares del GasBench y a las trampas de Naphion™. Después de añadir el ácido a las muestras, se dejaron reaccionar al menos por un intervalo de 8 horas a la temperatura más baja que nos permite nuestro sistema de aire acondicionado en el laboratorio (aproximadamente 16°C) para minimizar la condensación de agua en las paredes del Exetainer™ y el fraccionamiento isotópico del CID. Después de este período de equilibración se inicia el muestreo automático del gas CO_2 que se ha generado por la reacción. Se analizan generalmente unas 60 muestras por corrida en la que se incluyen hasta 30 referencias y patrones.

Los valores isotópicos están expresados en la notación delta (δ), donde

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}\%, \text{CID}} = [(R_{\text{muestra}} - R_{\text{estándar}}) / R_{\text{estándar}}] * 1000$$

Donde R es la razón entre el isótopo pesado al ligero ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), y los datos están referidos por convención al estándar internacional V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite).

Análisis de la calidad de los datos

Para la asignación de estas etiquetas de calidad (quality flags) seguimos los criterios de asignación del programa de graficado de datos Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2002) ampliamente utilizado por la comunidad oceanográfica internacional y descritos en el informe final del proyecto XIXIMI-1 (Herzka et al. 2012). Estos criterios básicamente distinguen cuatro categorías, la etiqueta = 0 se asigna a datos de buena calidad, la etiqueta = 1 se asigna a datos con calidad desconocida, la etiqueta = 4 se aplica a datos de calidad cuestionable, y la etiqueta = 8 se asigna a datos de mala calidad. En nuestro caso, utilizamos solo dos etiquetas (0 y 4) y los criterios de asignación fueron los siguientes.

Detectamos al menos dos problemas que nos alteran de formas diferentes la composición isotópica original del CID en el agua. El primero tiene que ver con la toma de la muestra en el barco en el momento de ordeñar las botellas por contaminación con el aire, que introduce CO_2 de origen atmosférico en la muestra. El CO_2 de origen atmosférico tiene una composición isotópica mucho más ligera que la disuelta en el mar ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -8\text{‰}$). La contaminación por la incorporación no deseada de CO_2 de origen atmosférico también afecta a la composición isotópica del oxígeno en el mismo sentido, por lo que aquellas muestras cuyas composiciones isotópicas de C y O fueran más negativas que la media canónica para la profundidad a la que se colectaron se les asignó una etiqueta de 4. Este problema lo observamos y cuantificamos claramente en un set de muestras que habíamos tomado para mediciones de salinidad, y para las cuales se recolectó agua al final del muestreo de las botellas Niskin, para cuando se había dejado penetrar el aire atmosférico.

El segundo problema tiene que ver con el envenenamiento de las muestras, que a veces resultó insuficiente para detener la actividad de los microorganismos, especialmente en muestras de aguas ricas en nutrientes a pesar de que estas se almacenaron en la oscuridad en frigoríficos hasta el momento del análisis. En este caso, el efecto es en sentido contrario al descrito anteriormente ya que la actividad biológica fracciona los isótopos más ligeros y deja en solución una mayor proporción de los isótopos más pesados. Generalmente este efecto se refleja en valores isotópicos $>0.35\text{‰}$ que la media canónica, razón por lo que a estas muestras les asignamos etiquetas de calidad de 4.

En total, se analizaron 446 muestras de agua en las que se determinó la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto de las aguas colectadas a diferentes profundidades del total de 40 estaciones visitadas durante la campaña XIXIMI-2. De estas determinaciones asignamos un valor de 4 en la etiqueta de calidad, calidad dudosa, a 38 muestras que equivale a un 8.5% del total colectado. Para estas muestras que encontramos anómalamente negativas o positivas siempre se hacía una segunda, a veces hasta tercera determinación, para

asegurarnos que no había sido un error durante la manipulación de la muestra. Al 91.5% restante (408) de las muestras se les adjudicaron etiquetas de calidad de 0, que son con las que se elaboraron los mapas y el modelo bidimensional simple con el que se explican los patrones de la distribución del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en la región de aguas profundas del GM de la campaña XIXIMI-2 (Tabla 7).

Tabla 7. Clasificación de las determinaciones de las composiciones isotópicas del C en el CID en el agua para las muestras recolectadas durante la campaña XIXIMI-2. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 4.-Calidad Cuestionable.

QF	No. Muestras	%
0	408	91.5
4	38	8.5
	446	100

Resultados y discusión

Patrones de distribución en profundidad

En la Figura 31 se han graficado los valores medios y sus desviaciones estándar de todas las estaciones de la campaña XIXIMI-2 para cada una de las profundidades muestreadas. El comportamiento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ muestra un patrón de enriquecimiento en superficie (media 1.3‰), empobreciéndose en la subsuperficie hasta alcanzar los valores más ligeros entre 200-300 m de profundidad (media 0.63‰) para enriquecerse gradualmente en profundidad y estabilizarse de los 1,200 m hasta el fondo (media 1.18‰).

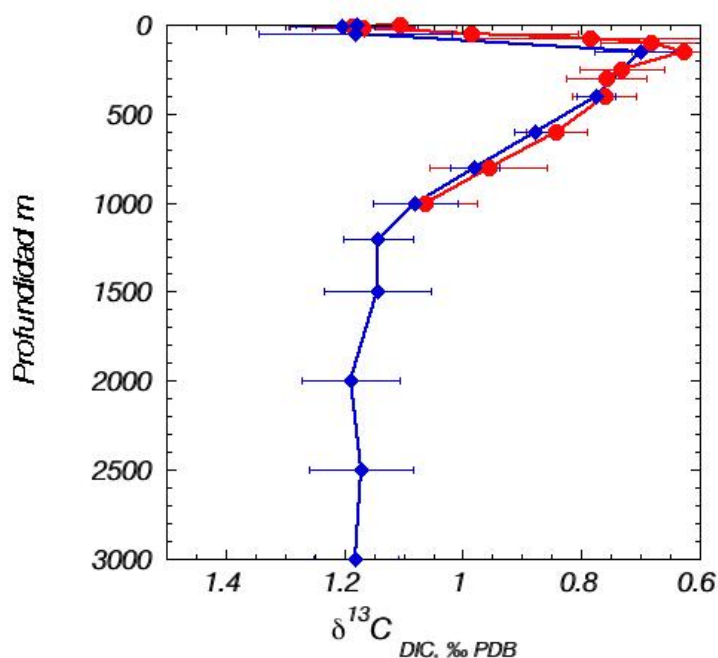


Figura 31. Valores medios y sus desviaciones estándar del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ obtenido de todas las estaciones de la campaña XIXIMI-2 para cada una de las profundidades muestreadas. En rojo se indican las estaciones someras (10-1,000 m), en azul las estaciones profundas (10-3,800 m).

El enriquecimiento en el isótopo más pesado en las aguas superficiales en principio es proporcional a la cantidad de nutrientes y de carbono utilizado en superficie por el fitoplancton, mientras que su empobrecimiento a profundidades intermedias en la columna de agua es debido al ciclado biológico que oxida la materia orgánica particulada (MOP), que vuelve a poner en solución este carbono como CID con una composición más ligera (mayor proporción del isótopo ligero, ^{12}C), típica de la MOP. Este mecanismo mantiene el gradiente observado entre los valores relativamente más positivos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ en superficie y los más negativos en profundidad.

Esta tendencia debería de ser similar a la que encontramos en el consumo aparente del oxígeno (CAO o AOU por sus siglas anglosajonas de apparent oxygen demand, Kroopnick, 1985). Sin embargo, en el GM el comportamiento vertical de los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y el CAO muestran diferencias importantes que pueden estar relacionados con el origen y mezcla de las masas de agua. En la Figura 32 se puede observar cómo los valores mínimos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ se encuentran a profundidades sustancialmente más someras (200 m) que el máximo consumo

aparente de oxígeno (500-700 m), que es donde esperaríamos encontrar el mínimo en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Esta relación la podemos observar en detalle cuando graficamos ambas variables en el espacio (Figura 33) en donde se puede apreciar la falta de correlación entre ambas variables, especialmente a profundidades menores de 500 m, mientras que a mayores profundidades sí se puede observar la correlación esperada para el océano (Kroopnick, 1985), aunque hay un nivel de dispersión importante.

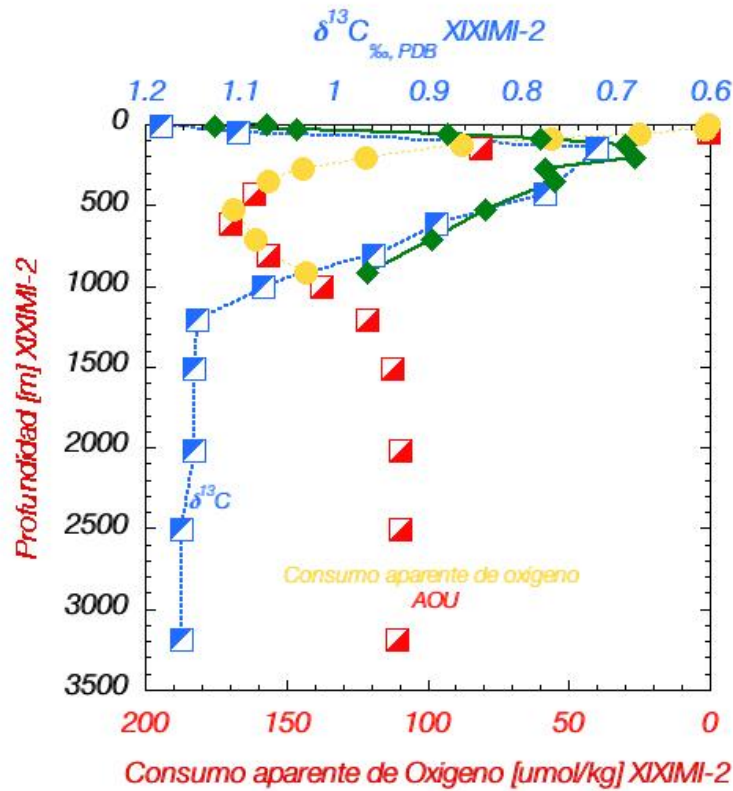


Figura 32. Perfiles en profundidad de los valores medios del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (escala en el eje X superior). Los símbolos azules y verdes unidos por línea de trazos representan los datos de las estaciones someras y profundas, respectivamente. Las estimaciones del consumo aparente de oxígeno se indican en símbolos rojos y amarillos (escala en el eje X inferior). Observar como los valores mínimos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se encuentran a profundidades sensiblemente más someras (200 m) que el máximo consumo aparente de oxígeno (CAO, 500-700 m).

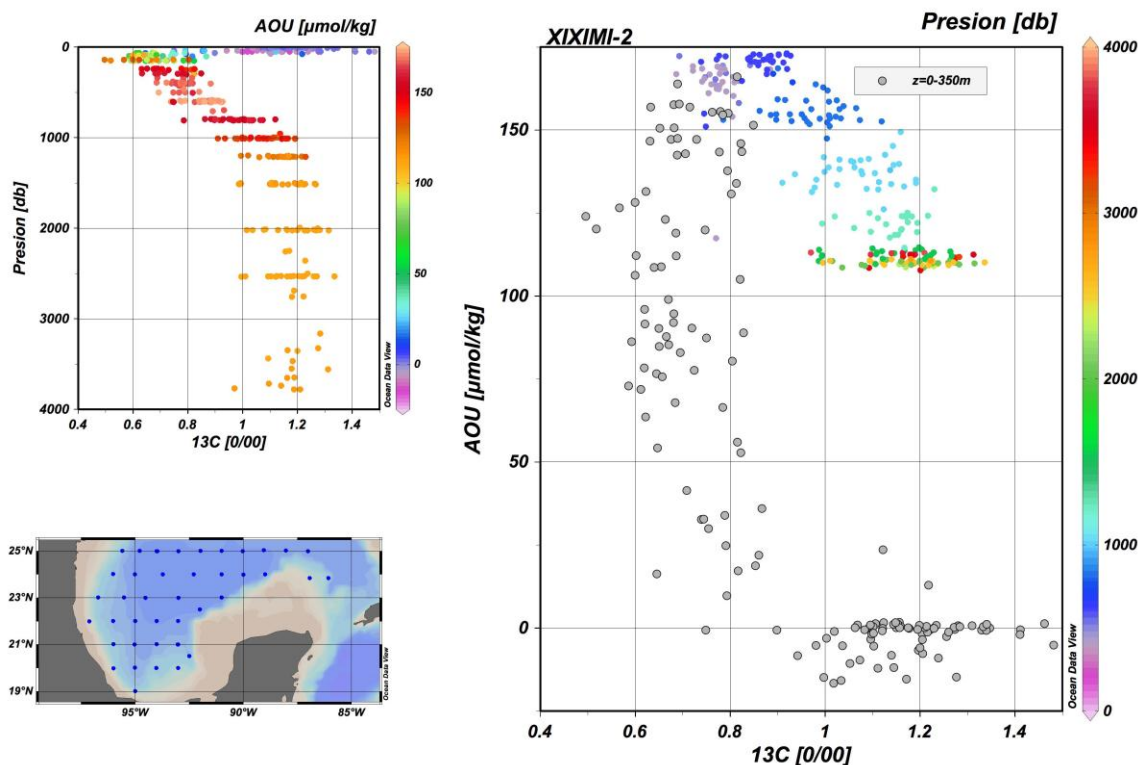


Figura 33. Valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ y consumo aparente de oxígeno (CAO) en el que se muestra la falta de correlación entre ambas variables para profundidades <350 m (panel derecho), mientras que para mayores profundidades (>400 m, panel izquierdo) sí se observa una correlación, que es lo esperado para aguas oceánicas.

En el perfil en profundidad que mostramos en la Figura 31 y Figura 32, hemos calculado la media de todos los valores para cada profundidad con el objetivo de obtener un perfil bidimensional del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ con la profundidad y poder observar sus patrones de distribución generales. Lo que podemos observar en este modelo es la “impresión” de la señal de los procesos biológicos sobre el patrón de distribución isotópica en profundidad, aunque esta señal está claramente separada del consumo aparente de oxígeno, y posiblemente también del patrón vertical en la concentración de nutrientes fosfatos y nitratos. Esta separación anómala entre estos índices del ciclo biogeoquímico en la columna de agua se puede interpretar al menos en dos sentidos: como consecuencia del intercambio de carbono en la superficie en su región de formación (i.e., donde se lleva a cabo el intercambio océano-atmósfera) y otra por procesos de mezcla.

Para las aguas relativamente someras (entre los 150-300 m de profundidad) que corresponden a las aguas modales de los 18°C cuyo origen se ha trazado hasta el Atlántico central por procesos de mezcla durante el invierno, sus valores más negativos, de hasta 0.3‰, podrían ser consecuencia de la incorporación de CO₂ atmosférico reciente (en escala de décadas). Esto es debido al efecto “Suess”, que es el cambio en la composición isotópica del CO₂ atmosférico como consecuencia de la quema de combustibles fósiles; se ha documentado un cambio de aprox. 1 ‰ durante los últimos 60 años . Esta señal más negativa se transmite al océano en los lugares donde hay invasión del carbono atmosférico al océano. Otra explicación posible de esta aparente ligereza en las composiciones isotópicas del carbono que se observa en el agua de entre 150-300 m, tiene que ver con la mezcla entre aguas de origen Atlántico y otras modificadas “Aguas Subsuperficiales Caribeñas” que circulan como una corriente subsuperficial paralela al norte del talud de Venezuela y Colombia en el Mar Caribe, y que se mezclan en diferentes proporciones dependiendo de las condiciones estacionales de vientos y circulación en la cuenca de Yucatán antes de entrar en el golfo a través del umbral del mismo nombre.

Para poder descartar alguna de las dos hipótesis de trabajo necesitamos contrastar y cruzar estos resultados con las concentraciones de nutrientes y del carbono inorgánico disuelto, que nos ofrecerá mayor información sobre su origen, y realizar una serie de tiempo de estos parámetros para documentar cual es la importancia de la estacionalidad en los procesos de mezcla de estas enigmáticas aguas intermedias superiores en la región de aguas profundas del GM.

Anteriormente, mencionamos cómo se ha observado una relación a escala oceánica entre el AOU y el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Esta relación se utiliza para extraer el componente biológico que la trama trófica imprime a la composición isotópica del carbono en la columna de agua, de forma que podamos quedarnos con la señal impresa como resultado del intercambio de carbono entre el océano-atmósfera. Este intercambio, denominado $\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$, es equivalente a la composición isotópica del carbono de la masa de agua antes de sumergirse en su lugar de origen, y lo comparamos con el perfil medio de la sal del GM en profundidad (Figura 34). Lo que podemos observar en esta figura es la gran similitud entre ambos perfiles. Se pueden diferenciar claramente al menos cuatro tipos de aguas intermedias y profundas. Primero, se reconocen las aguas subtropicales subsuperficiales del Atlántico central (SUW, 18°C mode waters) con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$ de entre 0 a 0.2‰ y salinidad entre 35.6 a 36 ups. Segundo, por debajo de SUW, encontramos a las aguas tropicales del Atlántico central (TACW) con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$ entre 0.2 a 0.4‰ y salinidades entre 35.1 a 35.5 ups. Tercero, a mayor profundidad se encuentran las aguas intermedias de la Antártida (AAIW) con los valores más positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$ de entre 0.45-0.6‰ y las menores salinidades encontradas en el GM <34.95 ups. Por último, y por debajo de los 1000 m encontramos las aguas profundas del Atlántico Norte (NADW) con valores muy uniformes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$ de

entre 0.45-04‰ y un rango de salinidades muy restringido de alrededor de 34.95 ups.

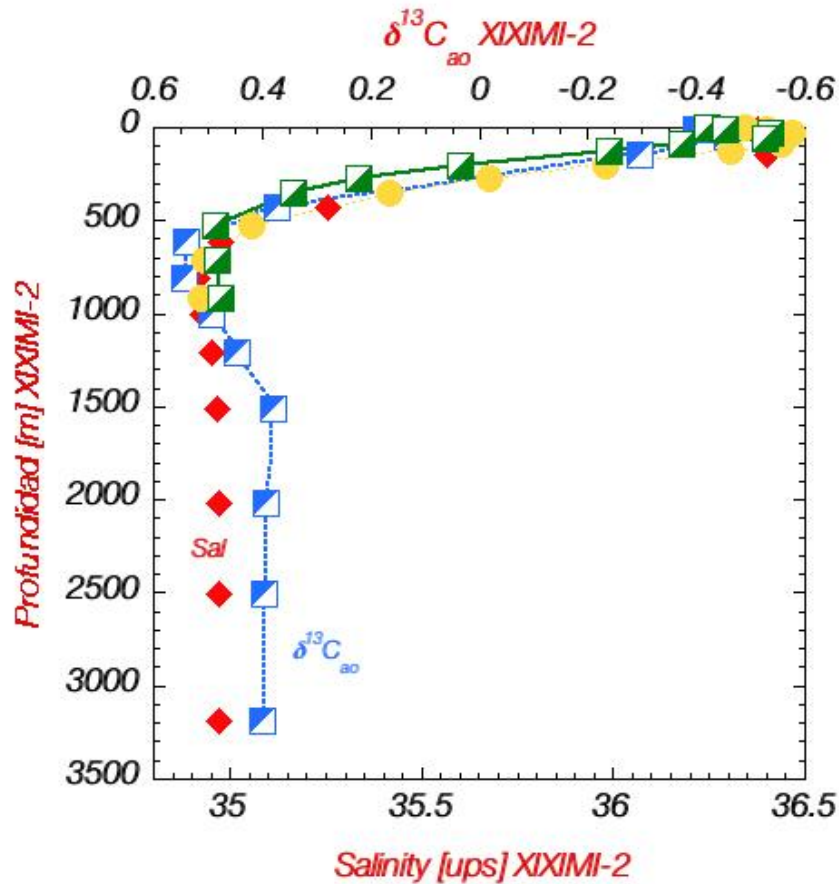


Figura 34. Composición isotópica del carbono inorgánico que resulta del intercambio océano-atmósfera del carbono ($\delta^{13}C_{ao}$) de muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2. Las esferas amarillas representan los datos de los lances someros (10-1000 m) y los cuadros azules los lances profundos (10m hasta el fondo). También se presenta el perfil medio de la sal del GM en cuadros verdes (lances someros) y rombos rojos (lances profundos).

Esta diferenciación entre aguas intermedias y profundas se puede observar claramente en un gráfico comparativo de la salinidad y los valores de $\delta^{13}C_{ao}$ (Figura 35). Se observa claramente cómo se diferencian las masas de agua y la alta correlación entre estos dos trazadores conservadores del origen y procesos de mezcla. Otra forma de resaltar el sello característico de estas masas de agua es en el espacio triple entre las anomalías potenciales de la densidad en el eje de

las Ys, el $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ en el eje inferior de las X y las salinidades en el eje superior de las X (Figura 36). En esta figura, pesar de la distorsión que supone el espacio de la densidad potencial y que amplifica la importancia de las profundidades más someras frente a las de mayor profundidad, se aprecia claramente cómo se diferencian las diferentes masas de agua y cómo sus valores isotópicos las diferencian aún mejor que sus valores de salinidad.

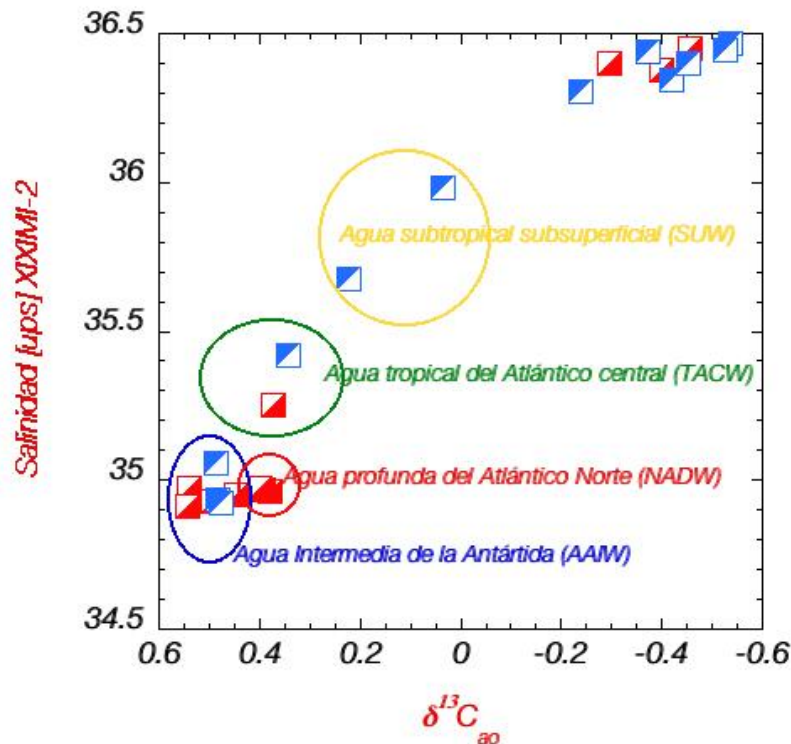


Figura 35. Comparación entre valores de salinidad y $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ de las muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2. Se diferencian claramente al menos cuatro tipos de aguas intermedias y profundas: las aguas subtropicales subsuperficiales del Atlántico Central (SUW, 18°C mode waters) con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ entre 0 a 0.2‰ y salinidades entre 35.6 a 36 ups, las aguas tropicales del Atlántico central (TACW) con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ entre 0.2 a 0.4‰ y salinidades entre 35.1 a 35.5 ups, las aguas intermedias de la Antártida (AAIW) con los valores más positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ entre 0.45-0.6‰ y las menores salinidades encontradas en el GM <34.95 ups, y por debajo de los 1000 m encontramos las aguas profundas del Atlántico Norte (NADW) con valores muy uniformes de $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ entre 0.45-0.4‰ y un rango de salinidades muy restringido alrededor de 34.95 ups.

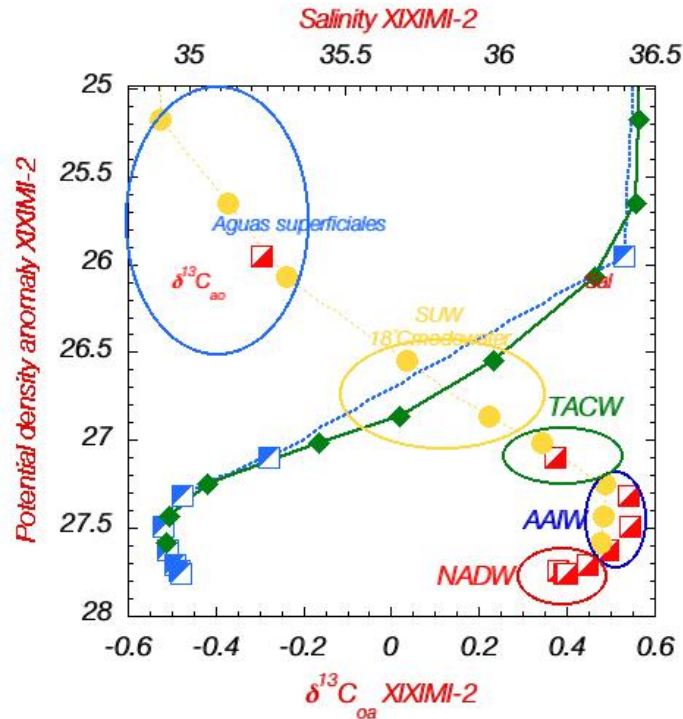


Figura 36. Espacio triple de las anomalías potenciales de la densidad (eje de la Y), el $\delta^{13}\text{C}_{\text{oa}}$ en el eje inferior de las X y la salinidad en el eje superior de las X, en el cual se especifican los espacios que ocupan las distintas masas de agua de la región de aguas profundas del GM.

Patrones espaciales y regionales en la región de aguas profundas del GM

La distribución espacial a escala regional de los isótopos estables de carbono muestra dos patrones espaciales diferentes en el cual se distingue la región del canal de Yucatán y el interior del golfo. Este patrón de empobrecimiento del $\delta^{13}\text{C}$ a profundidades intermedias se acentúa desde la región oriental cercana al canal de Yucatán y dentro del dominio de la Corriente del Lazo, hacia el margen continental entre Tamaulipas-Veracruz-Tampico, de una forma análoga aunque a una profundidad diferente que el CAO. La distribución de los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a lo largo de un transecto E-O sobre el paralelo 25°N es un ejemplo de este gradiente (Figura 37), en donde podemos observar valores relativamente más positivos en la superficie en la región de la Corriente del Lazo que se van haciendo relativamente más negativos hacia el oeste.

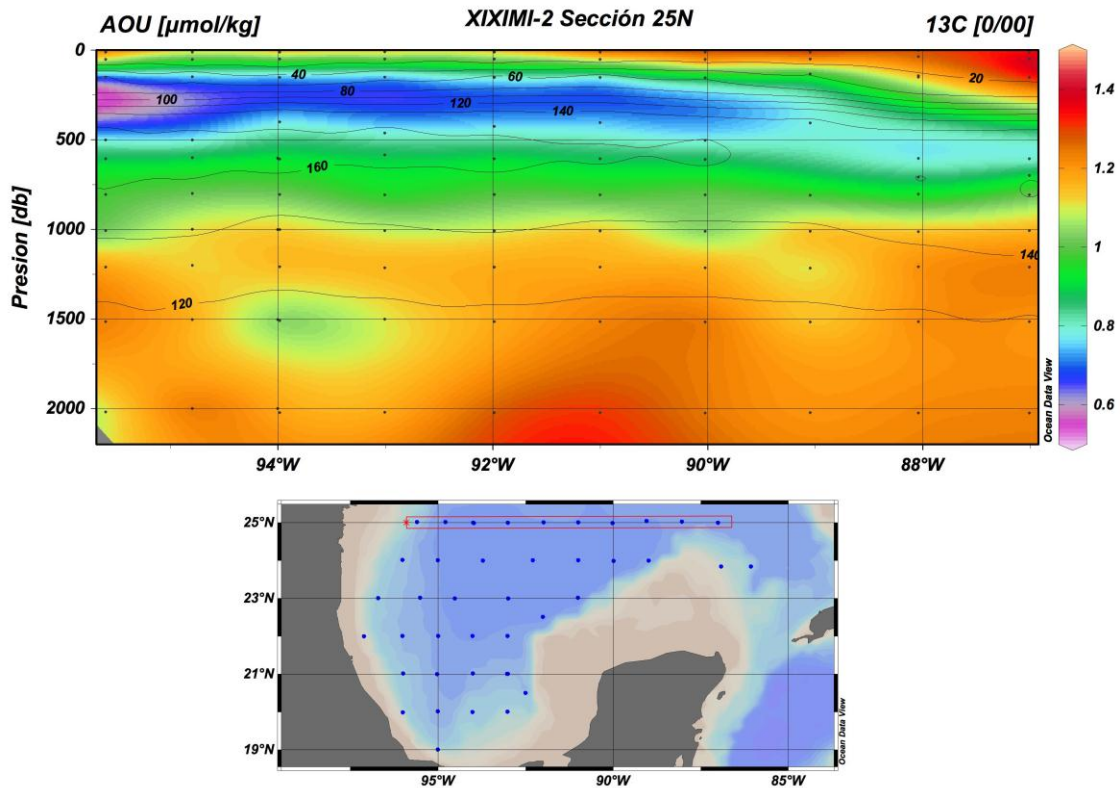


Figura 37. Distribución del $\delta^{13}C_{CID}$ a lo largo de un transecto E-O sobre el paralelo 25°N. La escala en color se refiere a los valores del $\delta^{13}C_{CID}$ mientras que los contornos se refieren al consumo aparente de oxígeno (CAO; $\mu\text{mol/kg}$). Se observa cómo el patrón de empobrecimiento de los valores $\delta^{13}C$ en el isótopo pesado a profundidades intermedias se acentúa desde la región oriental, cercana al canal de Yucatán hacia el margen continental entre Tamaulipas-Veracruz-Tampico de una forma análoga aunque a una profundidad diferente que lo que se observa en CAO.

Los valores de $\delta^{13}C_{CID}$ en superficie más positivos que se observan en la entrada del Golfo se pueden explicar como un efecto combinado de las altas temperaturas y de los procesos de degasificación en esta región. A profundidades intermedias se observan los valores más ligeros que se acentúan de nuevo frente al margen de Tamaulipas lo que puede interpretarse en principio como una masa de agua con una composición anómalamente negativa que se va empobreciendo a lo largo de su transporte por el interior del golfo y especialmente frente al margen de Tamaulipas por procesos de oxidación de la materia orgánica (posiblemente de origen terrestre) a estas profundidades intermedias superiores. Sin embargo, esta interpretación contradice el patrón observado en el CAO (Figura 37), donde podemos observar los valores de máximo consumo se encuentran consistentemente a una profundidad mayor (500-700 m) que los $\delta^{13}C_{CID}$ más ligeros observados entre los 200-400 m.

Esta discrepancia la hemos explicado parcialmente con el modelo bidimensional anterior como un efecto de procesos externos al golfo que tienen que ver con el origen de la masa de agua o los procesos de mezcla. En la figura podemos observar cómo la respiración biológica en la columna de agua se superpone a estos efectos, acentuando los valores más negativos en las regiones limítrofes con los márgenes continentales donde la actividad biológica es mayor. Como mencionábamos en la sección anterior, vamos a necesitar contrastar y cruzar estos resultados con las concentraciones de nutrientes y del carbono inorgánico disuelto para cuantificar la importancia relativa de cada uno de estos procesos para poder explicar el patrón de empobrecimiento en la composición isotópica del carbono a estas profundidades.

Por debajo de los 500 m, observamos cómo los valores isotópicos se van haciendo progresivamente más pesados hacia el fondo para todo el transecto 25°N, con una excepción en la longitud 94°O a 1,500 m de profundidad, donde observamos una ligera anomalía. En principio, esta anomalía puede implicar una mayor oxidación de carbono orgánico a esta profundidad, o los efectos de la oxidación de hidrocarburos o gases en columna de agua. Sin embargo, por encontrarse la magnitud de la anomalía muy cercana a los límites del error analítico de nuestra metodología, no podemos adjudicarle una fiabilidad muy alta a esta interpretación.

Otra sección E-O que captura unos patrones interesantes es la de los paralelos 20-21°N (Figura 38). En esta figura, además de los patrones que hemos descrito e interpretado anteriormente, podemos observar cómo en la zona media del transecto, entre las longitudes 94 a 96°O, desaparece parcialmente el mínimo en los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a profundidades intermedias. Además, en profundidad los valores son ligeramente más positivos que los del resto de las aguas del golfo en esta región. Esta observación se puede interpretar como el efecto de un bombeo vertical controlado por un giro ciclónico descrito e identificado en la circulación de esta región y denominado el giro ciclónico de la Bahía de Campeche (Pérez Brunius et al. 2012). Este es un remolino semipermanente confinado a la región más profunda de la Bahía de Campeche cuya estructura está generada y mantenida por (i) los remolinos que arriban a la zona procedentes del golfo oriental, (ii) el rotacional del viento (ciclónico la mayor parte del tiempo), (iii) la batimetría y la (iv) estructura termohalina de la zona. El desplazamiento en la vertical que observamos en la distribución de los isótopos de carbono puede ser un reflejo del bombeo vertical inducido por este vórtice ciclónico. Estas observaciones las volvemos a ver reflejadas en un transecto N-S a lo largo del meridiano 95°O (Figura 39), en la que se aprecia una intensificación de los valores más negativos cercanos a las zonas de talud a 19 y 25°N entre los 200-500 m, lo cual se encuentra consistentemente por encima de los valores máximos del consumo aparente de oxígeno. Por debajo de los 1,000 m se aprecian valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ relativamente uniformes de las aguas profundas del golfo, con la

relativamente pequeña excepción frente al talud frente a Coatzacoalcos, donde se aprecian unos valores relativamente más negativos que podrían implicar una oxidación de un flujo mayor de carbono orgánico, y/o una oxidación de hidrocarburos en esta región conocida por sus chapopoterías submarinas naturales.

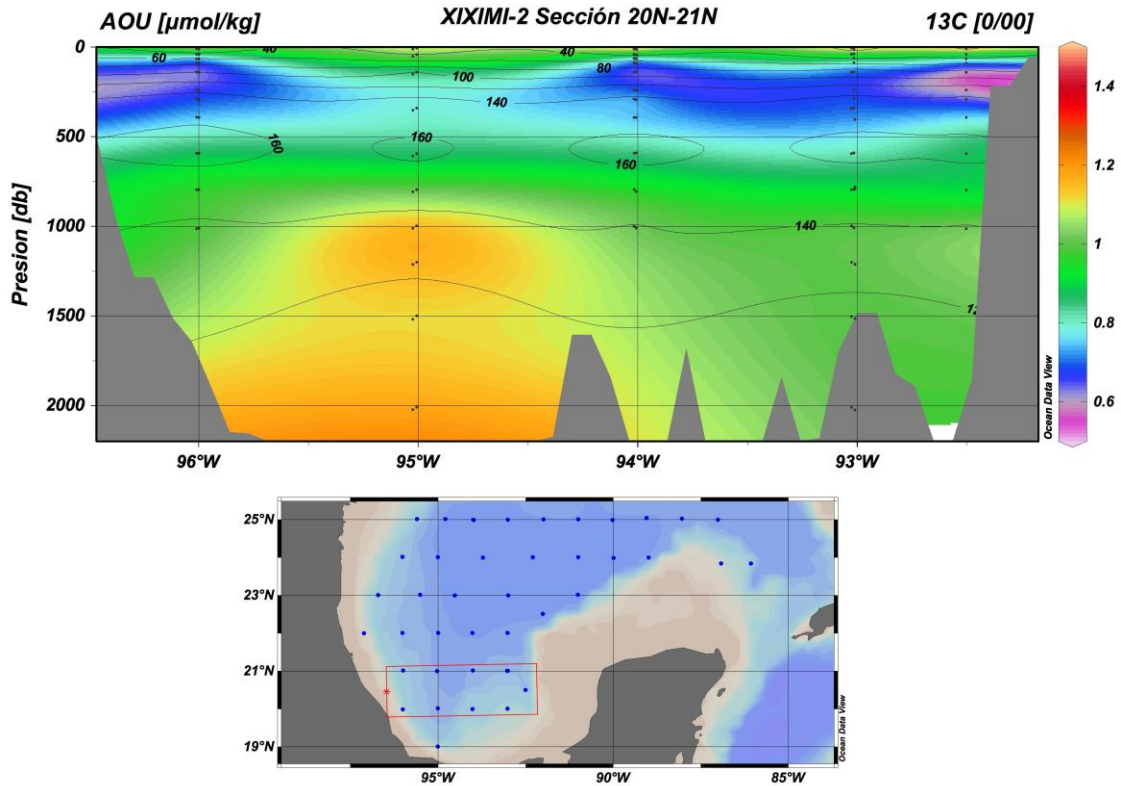


Figura 38. Sección E-O de los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a lo largo de los paralelos 20-21°N. La escala en color se refiere a los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mientras que los contornos se refieren al consumo aparente de oxígeno (CAO; $\mu\text{mol/kg}$). Observar cómo en la zona media del transecto, entre las longitudes 94 a 96°O, desaparece parcialmente el mínimo en los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a profundidades intermedias, y cómo en profundidad los valores son ligeramente más positivos que los del resto de las aguas del golfo en esta región.

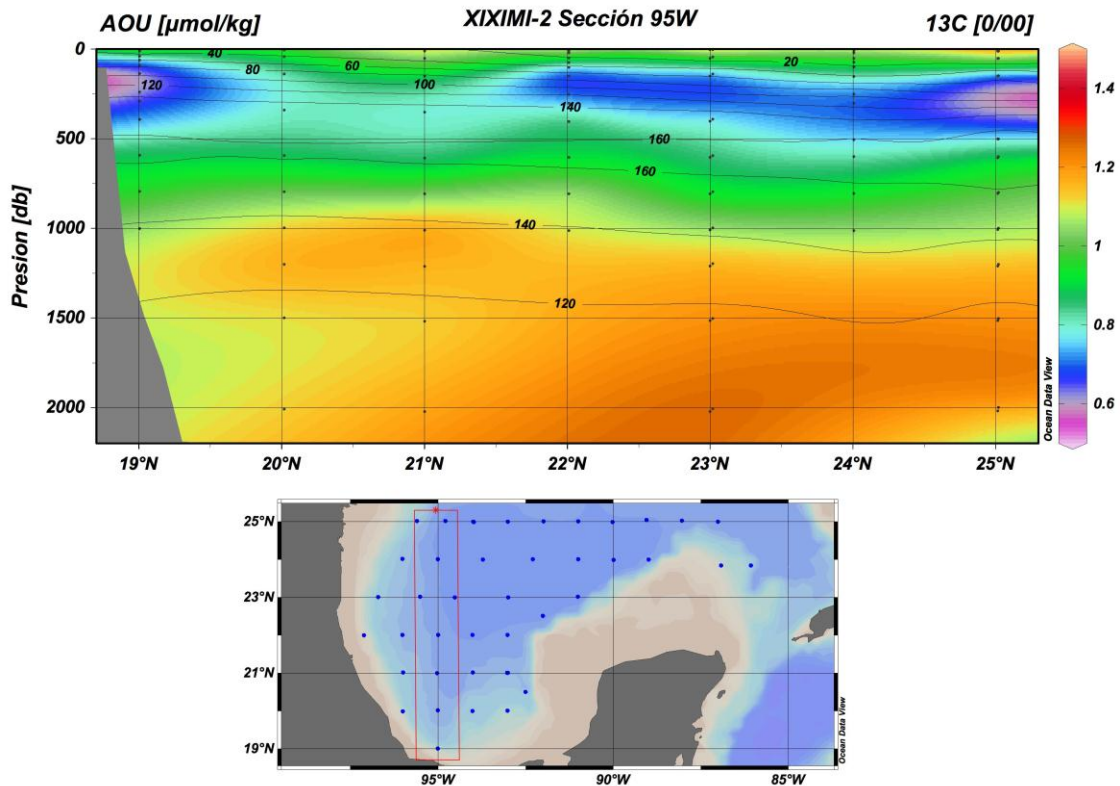


Figura 39. Perfil N-S de los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a lo largo del meridiano 95°W. La escala en color se refiere a los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ mientras que los contornos se refieren al consumo aparente de oxígeno (CAOI $\mu\text{mol/kg}$). Observar la intensificación de los valores más negativos cercanos a las zonas de talud, a 19°N y 25°N y entre los 200-500 m, lo cual se encuentra consistentemente por encima de los valores máximos del consumo aparente de oxígeno. Por debajo de los 1,000 m se aprecian valores relativamente uniformes de las aguas profundas del golfo, con la excepción relativamente pequeña frente al talud frente a Coatzacoalcos

Conclusiones

El comportamiento de los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ muestra un patrón en la vertical de enriquecimiento en superficie (media 1.3‰), empobreciéndose desde la subsuperficie hasta alcanzar los valores más ligeros entre 200-300 m de profundidad (media 0.63‰), y su enriquecimiento gradual en mayores profundidades. Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se estabilizan desde los 1,200 m hasta el fondo (media 1.18‰).

Los valores mínimos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se encuentran a profundidades sensiblemente más someras (200-350 m) que el máximo consumo aparente de oxígeno (500-700 m). Esta separación anómala entre estos índices se puede interpretar como consecuencia del intercambio de carbono en superficie en su región de formación o por procesos de mezcla de distintas masas de agua.

El patrón de empobrecimiento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a profundidades intermedias se acentúa entre la región oriental cercana al canal de Yucatán (dentro del dominio de la Corriente del Lazo, y el margen continental entre Tamaulipas-Veracruz-Tampico, de una forma análoga aunque a una profundidad diferente que lo hace el CAO.

En dos de los perfiles se observan valores ligeramente más negativos que los típicos de estas regiones profundas: uno a una profundidad de 1,500 m y el otro a profundidades desde los 1,000 a 2,000. Estas anomalías podrían ser explicadas por la intensificación de los procesos de oxidación de un pulso de carbono orgánico procedente de la superficie o de aguas en las que ha habido una oxidación de hidrocarburos. Sin embargo, al encontrarse estos valores en los límites de detección de la metodología empleada, carecen de fiabilidad a no ser que se confirmen con otros datos como la concentración de oxígeno disuelto, carbono orgánico disuelto, e hidrocarburos, así como las características de la comunidad microbiológica en la columna de agua.

Referencias

- Anderson L and Sarmiento J 1994 Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis, *Global Biogeochem. Cy.*, 8, 65–80.
- Broecker W and Peng TH 1982 *Tracers in the Sea*, Eldigo, Palisades, NY.
- Broecker WS and Maier-Reimer E 1992 The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea. *Global Biogeochem. Cycles* 6(3), 315–320.
- Craig H 1957 Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factor for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, 133–149.
- Finnigan-MAT, GasBench-II 1999 Universal on-line gas preparation and introduction system for IRMS. 03/99 Part Nr 1990620.
- Kroopnick P, 1985 The distribution of carbon-13 in the world oceans. *Deep-Sea Res.* 32, 57–84.
- Graber ER and Aharon P 1991 An improved microextraction technique for measuring dissolved inorganic carbon (DIC), $\delta^{13}\text{CDIC}$ and $\delta^{18}\text{OH}_2\text{O}$

from milliliter-size water samples. Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section) 94:137-144.

Mook WG 1986 ^{13}C in atmospheric CO_2 . Neth. J. Sea. Res. 20(2/3), 211–223.

Mook WG, Bommerson JC, Staverman WH 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. Earth Planet. Sci. Lett. 22, 169–176.

Perez Brunius P, Garcia Carrillo P, Dubranna J, Sheinbaum Pardo J y Candela Perez J 2012 Direct observations of the upper layer circulation in the southern Gulf of México. Deep Sea Research. Part II. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.07.020>

Salata GG, Roelke LA and Cifuentes LA 2000 A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon. Mar. Chem. 69:153-161.

Schlitzer R 2002 Ocean Data View. <http://www.awi-bremerhaven.de/Geo/ODV>.

Zhang J, Quay PD and Wilbur DO 1995 Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 . Geochim. Cosmochim. Acta 59(1), 107–114.

Recomendaciones

En próximas campañas se deberían de muestrear más densamente los primeros 500 m de la columna de agua para capturar espacialmente y de una forma coherente la mayor variabilidad que se observa a estas profundidades.

Debería de extenderse la colecta de aguas al Caribe para capturar las composiciones y concentraciones de las aguas que entran en el Golfo desde el Caribe con el objetivo de poder estimar las transformaciones que estas agua tienen en el GM.

Créditos

La colecta de las muestras y datos asociados en el barco estuvo a cargo de Arturo Siqueiros.

La preparación de las muestras y determinaciones isotópicas las realizaron Bertha Acosta, Nathalí Cordero Quirós y Jose Luis Abellá en el Laboratorio de Isótopos Estables del CICESE.

Las figuras están han sido realizadas por Vicente Ferreira-Bartrina, Nathalí Cordero Quirós y Lindsey Olson con ayuda del programa ODV.

CARBONO ORGÁNICO DISUELTO

Responsable: Dr. Víctor Camacho, IIO-UABC
Participantes: Eduardo Ortíz Campos, IIO-UABC

Antecedentes

En el informe de la campaña XIXIMI-1 se reportó que el carbono orgánico disuelto (COD) medido en las muestras de dicha campaña presentó perfiles verticales con la forma típica de esta variable. Sin embargo, las concentraciones estuvieron por encima de los valores esperados en agua de mar abierto. No fue posible establecer la causa de dichos valores elevados, sin embargo, se plantearon modificaciones para la obtención y manipulación de muestras para COD durante cruceros subsiguientes. Para la campaña XIXIMI-2 se extremaron las precauciones para la manipulación de todo el material que pudiera entrar en contacto con las muestras para COD, y para minimizar la manipulación de las muestras se eliminó el paso de filtración de las muestras recolectadas a más de 200 m de profundidad. Siendo el GM un mar oligotrófico es de esperarse que a más de 200 m de profundidad la concentración de partículas sea mínima, de tal manera que solo un porcentaje menor del carbono orgánico total medido correspondiera a carbono particulado. Como se muestra en los resultados, los protocolos utilizados durante XIXIMI-2 fueron adecuados, de tal manera que los resultados obtenidos han permitido obtener una línea base confiable para las concentraciones de COD en esta cuenca.

Ya que el COD en el mar suele presentar concentraciones relativamente estables y bajas en aguas con más de 1000 m de profundidad, en ambientes pelágicos lejanos a las costas se espera que las concentraciones de COD disminuyan monotónicamente con la profundidad (i.e., sin “picos”), como se ha reportado en diversas cuencas oceánicas (ver perfil Figura 40). Si existe un aporte por derrames de petróleo en alguna profundidad específica, se esperaría observar perfiles “anómalos” de COD.

La fuente primaria del COD en el mar abierto es el fitoplancton y los mecanismos que favorecen su liberación a la columna de agua incluyen: (a) autólisis y excreción extracelular por fitoplancton, (b) egestión, excreción y “sloppy feeding” por zooplancton, y (c) lisis viral o bacteriana de células fitoplanctónicas (Strom *et al.*, 1997; Mannino y Harvey, 2000; Nagata, 2000). Al ser generado por productores primarios en la zona eufótica, es de esperar que las concentraciones máximas de COD se encuentren en aguas superficiales y que a lo largo del año sigan el ciclo estacional de la producción primaria (Carlson *et al.*, 1994). Las concentraciones de COD en agua superficiales oceánicas comúnmente son

menores de $80 \mu\text{M}$ (ej. ver Sharp, 1997 y Hansell y Carlson, 2001). Para la zona eufótica (0 a 100 m) del Atlántico norte, Carlson et al. (2010) reportaron un intervalo de concentraciones entre 80 y $52 \mu\text{mol/kg}$. En contraste, en aguas intermedias y profundas las concentraciones de COD son relativamente bajas y constantes en el tiempo, obteniéndose perfiles “típicos” de esta variable con la forma que se muestra en la Figura 40 (Dai et al., 2009). Carlson et al. (2010) reportaron para aguas intermedias (100 a 1000 m de profundidad) de la cuenca del Atlántico norte un intervalo de concentraciones de 42 a $51 \mu\text{mol/kg}$, mientras para aguas profundas (1000 a 3000 m) reportan un intervalo de 40 a $47 \mu\text{mol/kg}$.

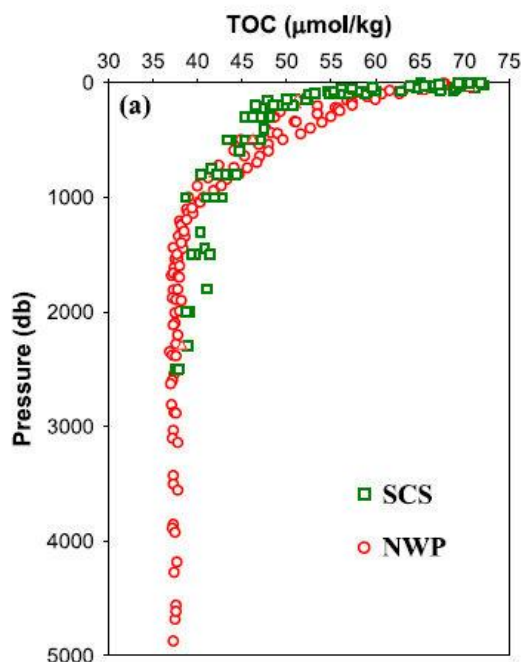


Figura 40. Ejemplo de perfiles “típicos” de COD oceánico en ambientes profundos. En la figura se incluyen perfiles para el sur del Mar de China (SCS) y el Pacífico noroccidental (PNW) reportados por Dai et al. (2009).

En el caso del GM, no existen estudios en los que se haya reportado la distribución vertical y horizontal de COD a lo largo de toda la cuenca. Sin embargo, en estudios más locales como en el de Guo et al. (1995) para la zona noroeste del golfo, se han reportado perfiles con concentraciones “altas” de entre 70 y $75 \mu\text{M}$ en agua cercana a la superficie y concentraciones bajas y constantes de alrededor de $45 \mu\text{M}$, entre 800 y 1600 m de profundidades (Figura 41). Para las aguas mexicanas del GM no conocemos antecedentes sobre estudios que reporten perfiles verticales de COD para aguas profundas.

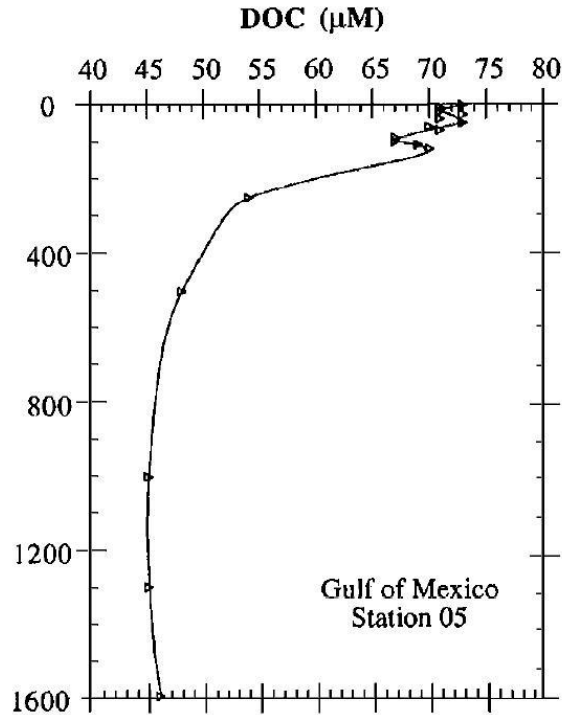


Figura 41. Perfil de la concentración de carbono orgánico disuelto en una estación del GM cercana a la costa de Texas (tomada de Guo et al., 1995).

Objetivos

El objetivo de los análisis de COD en las muestras obtenidas durante la campaña XIXIMI-2 es establecer la línea base para las concentraciones de esta variable en aguas profundas del GM, y evaluar si hay anomalías que pudiesen estar relacionadas con la degradación de hidrocarburos en la columna de agua.

Metodología

Estrategia de muestreo

Las muestras para la determinación de COD se recolectaron en las 40 estaciones y en todas las profundidades cubiertas durante la campaña XIXIMI-2, de tal manera que se realizarán un total de 468 determinaciones de esta variable. Hasta la fecha del presente informe, se han realizado un total de 210

determinaciones correspondientes a 25 estaciones (Figura 42), siguiendo el protocolo que a continuación se describe.

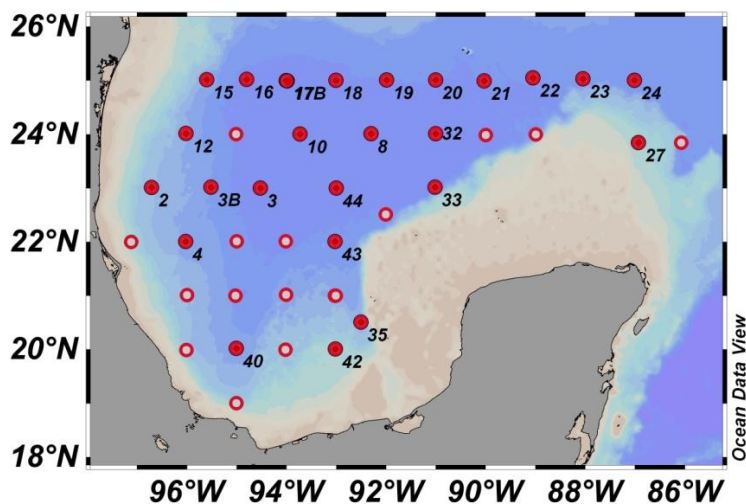


Figura 42. Mapa en el que se localizan el total de las estaciones muestreadas durante la campaña XIXIMI-2 para las que se cuenta con muestras para análisis de COD. Los puntos rojos rellenos muestran las posiciones de las 25 estaciones para las que se reportan resultados en este informe.

Una vez que el lance de la roseta llegó a cubierta, se colocaron mangueras de silicón dedicadas para cada profundidad en su correspondiente botella Niskin/GoFlo (12 botellas totales). Frente a cada botella Niskin/Go-Flo se colocó una botella de HDPE de 500 mL y tanto la manguera como la botella se enjuagaron con agua de mar de su profundidad correspondiente. Se llenó cada botella a la mitad o $\frac{3}{4}$ partes y transportó cerrada al laboratorio en el barco.

Para evitar la contaminación de las muestras, a lo largo de todo el protocolo de muestreo se puso especial cuidado en evitar el contacto del material con superficies potencialmente sucias. Además, para minimizar la manipulación de las muestras se decidió no filtrar las muestras recolectadas a profundidades de 300 m y mayores. Este procedimiento es utilizado de rutina en programas de monitoreo oceanográfico en aguas oligotróficas (Hansell, 2007).

Métodos de laboratorio

Preparación de las muestras a bordo del barco

En el laboratorio del barco las muestras recolectadas entre 0 y 250 m para análisis de COD se filtraron a través de filtros Whatman GF/F previamente calcinados (450°C / 2 hrs). El agua de mar filtrada y el agua de las muestras profundas no filtradas se recolectó en botellas oscuras de HDPE de 125 ml previamente descontaminadas. Cada muestra de agua fue acidificada con H₃PO₄ (50%) e inmediatamente congelada para su análisis en el laboratorio.

Análisis de COD en laboratorio

Principio del método

El método para la determinación de COD en muestras de agua de mar utilizado en el presente estudio es esencialmente el descrito por Hansell (2007). Las muestras de agua de mar se acidifican a pH < 3 con el fin de convertir todas las especies de carbono inorgánico (i.e., del sistema de los carbonatos) en bióxido de carbono (CO₂). Las muestras acidificadas se purgan con aire ultrapuro, libre de CO₂ para eliminar el carbono inorgánico de las muestras. Las muestras son inyectadas en una columna de combustión empacada con un catalizador (perlas de óxido de aluminio revestidas con platino), a una temperatura de 680 °C. Los compuestos de carbono orgánico no purgable son convertidos a CO₂, el cual es medido en un detector de infrarrojo no dispersivo (NDRI por sus siglas en inglés).

Determinación de COD

El contenido de COD en las muestras se determinó con un analizador de carbono orgánico Shimadzu TOC-5000 que funciona bajo el principio de oxidación catalítica de alta temperatura, después de la descarbonatación de la muestra por una vigorosa agitación con aire “zero” por 5 minutos. El número de inyecciones de la muestra puede variar entre 3 y 5 inyecciones, lo cual depende de la reproducibilidad del valor en la concentración del COD. El volumen de inyección es de 160 microlitros.

Antes de correr muestras, el equipo se calibra con 8 puntos de calibración en un intervalo de concentraciones de 15 a 240 µM de C, usando como estándar ftalato ácido de potasio en agua desionizada. El equipo utiliza un automuestreador (ASI-5000A) con capacidad para 24 viales. Inmediatamente después de correr la curva de calibración, se analizan lotes de 12 muestras de agua de mar. Para el análisis de muestras de agua de mar profundo es necesario verificar con cuidado el desempeño del método, lo cual se realiza lote a lote. La verificación incluye el análisis de material de referencia conocido como “Consensus Reference Water” (<http://www.rsmas.miami.edu/groups/biogeochem/CRM.html>), agua acidificada de

mar profundo (DSW por sus siglas en inglés) con un valor “consensado” de COD de 41-44 μM . Entre los materiales de referencia se incluye agua baja en carbono (LCW por sus siglas en inglés) con una concentración acordada de 1 a 2 μM que se utiliza para evaluar el blanco del instrumento.

Con cada lote de 12 muestras de agua de mar se incluyen: (a) 2 blancos de reactivos (agua desionizada acidificada) al inicio, en medio y al final de la corrida (total de 6 blancos por lote); (b) agua certificada DSW al inicio, en medio y al final de la corrida (total de 3 muestras de DSW por lote); (c) agua LCW en medio de la corrida (1 muestra por lote).

Resultados

En esta sección se reporta primero un análisis de la calidad de los datos y posteriormente se reporta el perfil vertical promedio para el total de las muestras analizadas hasta el momento (60% de las estaciones; Figura 42, Anexo 7). Se reportan los perfiles verticales individuales en algunas estaciones y la sección vertical E-O (Transecto 1). Finalmente, se compara el perfil vertical promedio con el perfil del Atlántico norte y se discuten brevemente los resultados.

Análisis de calidad de los datos

Hasta el momento se han realizado un total de 210 análisis de COD correspondientes a las 25 estaciones indicadas en la Figura 42. Como es común en campañas oceanográficas, el primer paso del análisis de los resultados correspondió a la “limpieza” de datos, para lo cual se utilizó el criterio de asignación de etiquetas de calidad (Quality Flags) aplicado con el programa Ocean Data View (ODV). En ODV, la etiqueta = 0 se asigna a datos de “buena calidad”; la etiqueta = 1 se asigna a datos con “calidad desconocida”; la etiqueta = 4 se aplica a datos de “calidad cuestionable”; y la etiqueta = 8 se asigna a datos de “mala calidad”.

De las 210 muestras analizadas, únicamente 2 de ellas se han considerado como de calidad cuestionable (QF 4) o de mala calidad (QF 8). Hasta esta etapa del análisis de los datos, consideramos que 99% es de buena calidad (Tabla 8).

Tabla 8. Clasificación de muestras de COD XIXIMI-2. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 1.-Calidad desconocida, 4.-Calidad Cuestionable y 8.-Mala calidad

QF	No. Muestras	%
0	208	99.0
1	0	0
4	1	0.5
8	1	0.5
Σ(25 estaciones)	210	100

Línea base: perfil promedio de COD en el GM durante XIXIMI-2

Los 25 perfiles verticales de COD de las muestras de la campaña XIXIMI-2 analizadas hasta el momento se presentan en la Figura 43. En las muestras cercanas a la superficie las concentraciones máximas no exceden el valor de 95 μM y en la mayoría de los casos es menor que 80 μM . De la superficie a los 200-400 m las concentraciones de COD decrecen rápidamente, alcanzando un intervalo de valores entre 40 y 50 μM . A partir de dicha profundidad y hasta el fondo (ca. 3700 m) la mayoría de los datos se mantiene en el intervalo de 35 a 50 μM . Por debajo de los 800 m, solo un número pequeño de muestras (11 muestras) excede el valor de 50 μM .

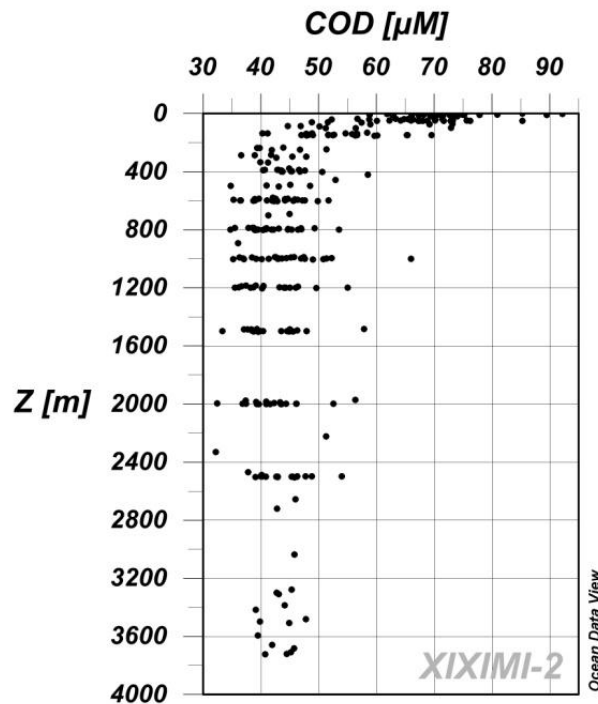


Figura 43. Distribución vertical de las concentraciones de COD medidas en muestras de 25 estaciones del GM durante la campaña XIXIMI-2 (ver localización de las estaciones en la Figura 42).

Con el fin de establecer la línea base de la distribución de concentraciones de COD en aguas profundas del GM y poder identificar posibles anomalías, se generó el perfil promedio con errores estándar asociados (Figura 44). El perfil se generó con los datos de los 25 perfiles verticales de COD de las muestras de la campaña XIXIMI-2 analizadas hasta el momento. El valor promedio superficial de COD es 75 μM , y disminuye hasta un promedio de 45 μM entre los 300 y 400 m. A partir de los 1200 m el COD promedio es aproximadamente 40 μM ; es decir, con base en los resultados de esta campaña podemos concluir que la concentración típica de las aguas profundas del GM es 40 μM . Esta concentración es menor que la reportada en el perfil promedio de la campaña XIXIMI-1 (Figura 44). Las concentraciones en los perfiles de la campaña XIXIMI-2 son parecidas a los valores esperados para esta región (ver comparación con la base de datos de la estación BATS en la Figura 45), lo que confirma la hipótesis que se tuvo un problema de blancos durante el manejo de las muestras de XIXIMI-I.

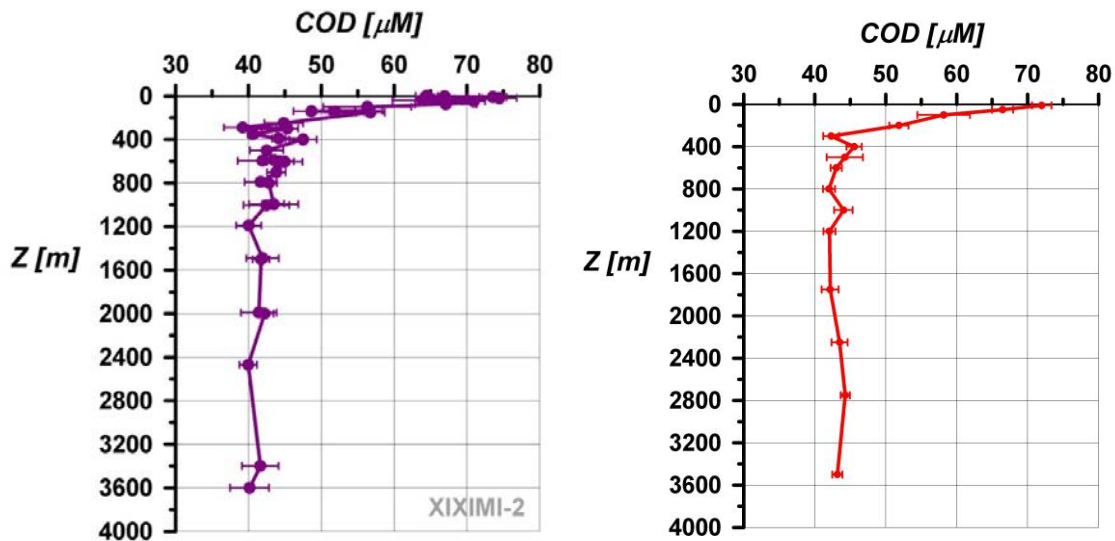


Figura 44. A la derecha se presenta el perfil promedio (línea base) de COD para el GM obtenido con los datos de muestras de 25 estaciones del crucero XIXIMI-2 (ver localización de las estaciones en la Figura 42). A la izquierda se presenta el perfil promedio de COD obtenido con los datos con QF = 0 para el crucero XIXIMI-1.

Comparación del perfil promedio para el GM con el perfil promedio para la estación BATS en el Atlántico norte

Las concentraciones más elevadas de COD para aguas someras del GM reportadas en el estudio de Guo et al. (1995) oscilan entre 70 y 75 μM , mientras que en aguas por debajo de los 1000 m las concentraciones se estabilizan alrededor de 45 μM . Estos valores son similares a los observados para las muestras recolectadas durante la campaña XIXIMI-2. Por otro lado, Carlson et al. (2010) reportan concentraciones de COD $\sim 42 \mu\text{M}$ en aguas entre 1000 y 3000 m en el Atlántico norte afuera del GM (alrededor de 25°N y 66°O), mientras que Hansell et al. (2004) reportan un valor similar para aguas profundas de un transecto en el Atlántico a lo largo de 24.5°N . En síntesis, los valores de COD que estamos reportando para las muestras recolectadas en el crucero XIXIMI-2 son similares no solo a los de otros estudios en el GM, sino también a los que se pueden considerar “típicos” de aguas profundas en la región del Atlántico norte. Esta similitud se enfatiza al comparar el perfil promedio obtenido en el presente estudio, con los datos disponibles en la base de datos de COD para la estación BATS (Figura 45).

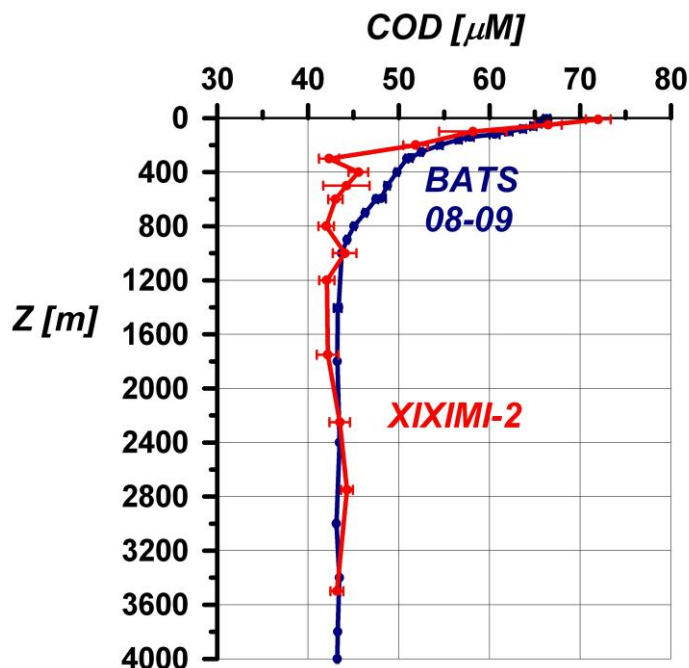


Figura 45. Comparación de los perfiles verticales promedio de la concentración del COD medida durante la campaña XIXIMI-2 en el GM con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos de la estación BATS (Bermuda Atlantic Time-Series Study) en el Atlántico norte.

La comparación entre el perfil vertical de COD en el GM y el de la estación BATS permite concluir que el agua profunda en ambas cuencas tiene concentraciones similares. Esta observación es de esperarse ya que el COD en las cuencas profundas de los océanos varía en el orden de pocas unidades de micromolar como se constata al comparar los datos de la Figura 45 con los de la Figura 40 que corresponden a la región del Pacífico nororiental.

En contraste con otras variables como los nutrientes inorgánicos que muestran una diferencia notoria entre aguas profundas del Atlántico norte y aguas profundas del GM (ver sección de nutrientes en este informe), si existe una diferencia en el contenido de COD entre ambas cuencas, ésta debe ser muy sutil y se requeriría de un estudio ad-hoc y con la más alta precisión disponible para análisis de COD en agua de mar para poder determinarla. En el estudio de Carlson et al. (2010) se observa que a lo largo de la línea A22 del proyecto CLIVAR, existe una ligera diferencia en el contenido de COD entre el Atlántico y el Mar Caribe del orden de 2 a 3 μM . El menor contenido de COD en el Caribe se debe muy probablemente a que el agua profunda de dicha cuenca es más vieja (ver Figura 45 en Carlson et al., 2010) que la del Atlántico norte, lo cual también explica el mayor contenido de nutrientes inorgánicos en el Caribe. No es

totalmente obvio con nuestros resultados si es que el empobrecimiento con COD continua durante el tránsito del agua profunda del Mar Caribe hacia el GM.

Transecto estándar

En la Figura 46 se muestra un transecto de este a oeste a lo largo de los paralelos 24 y 25°N.

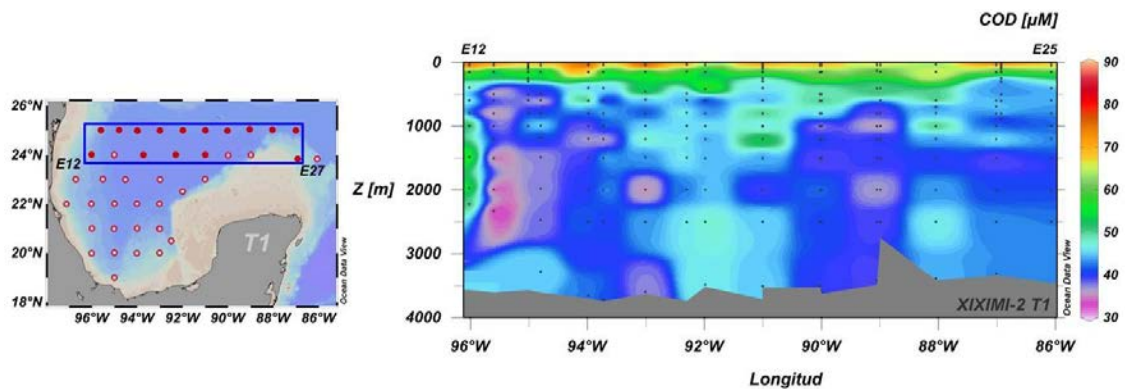


Figura 46. Sección vertical de las concentraciones de COD a lo largo de los paralelos 24 y 25 °N durante el crucero XIXIMI-2.

En aguas profundas a lo largo del Transecto 1 no se observa una tendencia del todo clara en la distribución espacial de COD en las aguas profundas del GM. Algunas de las estaciones alrededor de 95 °O presentan los valores más bajos de COD. Estos valores bajos debieran coincidir con una mayor edad de esta agua, sin embargo, es necesario conocer con mayor detalle la circulación profunda del golfo para saber cuáles aguas en esta cuenca son más viejas. Por otro lado, la estación más cercana a la costa (E12) en este transecto presentó los valores profundos más elevados. Este incremento puede estar relacionado con un efecto de plataforma que se tendrá que confirmar cuando se concluyan los análisis del transecto norte-sur.

Como en el caso de la campaña XIXIMI-1, durante la campaña XIXIMI-2 algunas estaciones muestran máximos de COD en aguas de profundidad intermedia. Sin embargo, en los casos observados para XIXIMI-2 las estaciones no muestran un patrón espacial muy definido. En la Figura 47 se muestran ejemplos de cuatro estaciones con máximos entre 800 y 1,200 m que pudieran

corresponder a aportes de hidrocarburos. Estas estaciones no son específicas de las líneas más norteñas sino parecen estar más relacionadas con su cercanía a las costas.

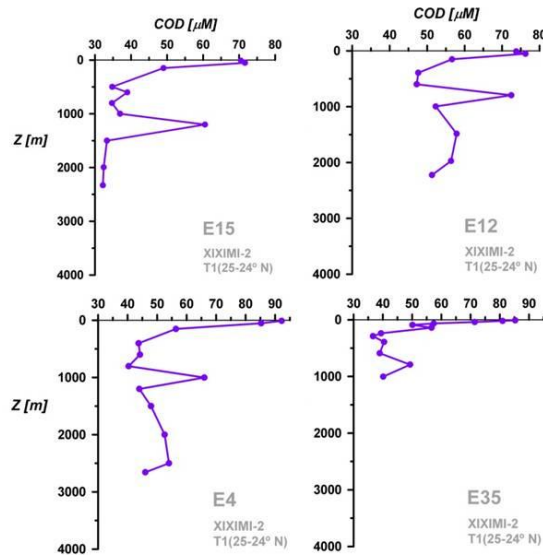


Figura 47. Perfiles verticales de las concentraciones de COD en cuatro estaciones que presentaron valores máximos "anómalos" en aguas profundas durante el crucero XIXIMI-2.

Conclusiones

Los datos generados para muestras del GM recolectadas durante la campaña XIXIMI-2 permiten concluir que las aguas de mar profundo (>1,200 m) del GM al sur de 25°N tienen concentraciones naturales de carbono orgánico disuelto de entre 40 y 50 μM . El establecimiento de ésta línea base permite sugerir que valores por encima del intervalo anterior pueden indicar aportes por derrames naturales o accidentales de hidrocarburos.

Solo se observaron anomalías en algunas profundidades de 4 estaciones; hubo concentraciones de DOC mayores que las que observó a esas profundidades en el resto de las estaciones. Sin embargo, estas anomalías puede deberse a su cercanía a la costa oeste del GM.

Referencias

- Bermuda Atlantic Time-Series Study http://odv.awi.de/en/data/ocean/bats_bottle_data/
- Carlson CA, Hansell DA, Nelson NB, Siegel DA, Smethie WM, Khatiwala S, Meyers MM, Halewood E 2010 Dissolved organic carbon export and subsequent remineralization in the mesopelagic and bathypelagic realms of the North Atlantic basin. *Deep-Sea Research II* 57, 1433–1445.
- Dai M, Meng F, Tang T, Kao SJ, Lin J, Chen J, et al. 2009 Excess total organic carbon in the intermediate water of the South China Sea and its export to the North Pacific. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 10, Q12002, doi:10.1029/2009GC002752.
- Guo L, Santschi PH, Warnken KW 1995 Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments. *Limnology and Oceanography* 45, 1392-1403.
- Hansell DA, Carlson CA 2001 Marine dissolved organic matter and carbon cycle. *Oceanography* 14, 41-49.
- Hansell DA, Ducklow HW, Macdonald AM, O’Neil Baringer M 2004 Metabolic poise in the North Atlantic Ocean diagnosed from organic matter transports. *Limnology and Oceanography* 49, 1084-1094.
- Hansell DA 2007 Determination of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen in seawater. In: Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. PICES Science Report No. 34.*
- Mannino A, Harvey HR 2000 Biochemical composition of particles and dissolved organic matter along an estuarine gradient: Sources and implications for DOM reactivity. *Limnology and Oceanography* 45, 775-788.
- Nagata T 2000 Production mechanisms of dissolved organic matter. In: Kirchman, D.L., (Ed.), *Microbial Ecology of the Ocean*. John Wiley, New York, pp. 121-152.
- Sharp JH 1997 Marine dissolved organic carbon: Are the older values correct?. *Marine Chemistry* 56, 265-277.

Sharp JH, Carlson CA, Peltzer ET, Castle-Ward DM, Savidge KB, Rinker KR 2002
Final dissolved organic carbon broad community intercalibration and
preliminary use of DOC reference materials. *Marine Chemistry* 77, 239–253.

Strom SL, Benner R, Ziegler S, Dagg MJ 1997. Planktonic grazers are a potentially
important source of marine dissolved organic carbon. *Limnology and
Oceanography* 42, 1364-1374.

Glosario de Términos

COD = carbono orgánico disuelto

DSW = Deep Sea Water (agua de mar profundo)

LCW = Low Carbon Water (agua baja en carbono)

μM = micromoles por litro

QF = Quality Flag (etiqueta de calidad bajo el criterio de Ocean Data View)

Créditos

El reporte fue elaborado por Víctor F. Camacho Ibar

Los análisis en laboratorio de COD fueron realizados por el M. en C.
Eduardo Ortíz Campos.

Las figuras fueron realizadas por el Ocean. Armando Félix Bermúdez.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONO ORGÁNICO PARTICULADO (COP)

Responsables: Dr. Juan Carlos Herguera, Dra. Sharon Herzka, CICESE

Participantes: M.C. Reyna Barradas, CICESE

Antecedentes

La composición isotópica del carbono orgánico particulado (COP) en suspensión en la columna de agua es una de las herramientas que además de ayudarnos a trazar su procedencia continental u oceánica (Kennicutt et al., 1987; Prah1 et al., 1998), es también indicativo del tipo de mecanismo bioquímico de fijación del carbono utilizado por las plantas C3 o C4, así como de otros factores que afectan su composición isotópica aunque de menor importancia, como son la intensidad de la luz, la tasa de crecimiento o la geometría de las células. De forma que los distintos procesos que sintetizan la materia orgánica particulada (MOP) a su vez controlan el fraccionamiento isotópico del carbono y le imprimen la variedad de firmas isotópicas características que tienen los diferentes reservorios de carbono marinos y terrestres (Figura 48 y Figura 49).

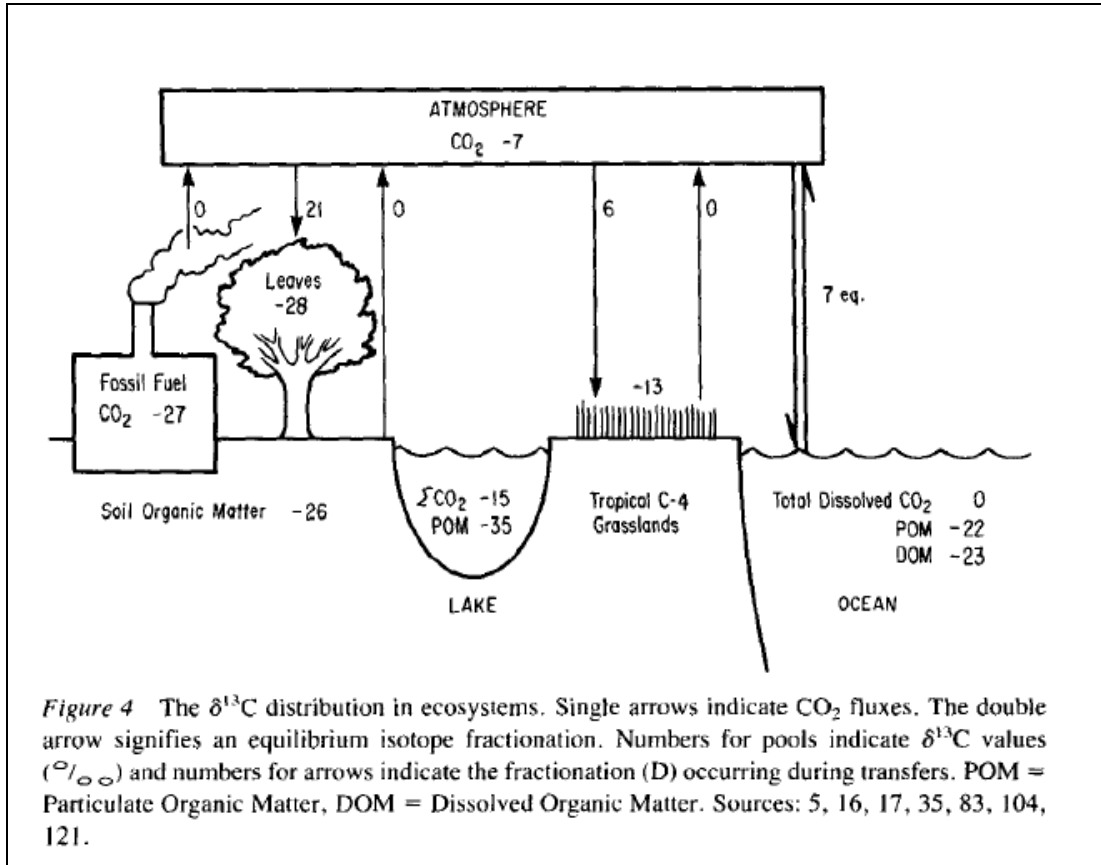


Figura 48. Esquema simplificado en los que se indica la composición isotópica de carbono orgánico en distintos reservorios terrestres y marinos. Cabe resaltar los valores más negativos de la composición isotópica de las plantas terrestres con ruta fotosintética C-3, y los combustibles fósiles (hidrocarburos) cuyo origen es una mezcla entre materia orgánica marina y continental. Fuente: Peterson y Fry (1987).

Variations in Carbon Isotopes

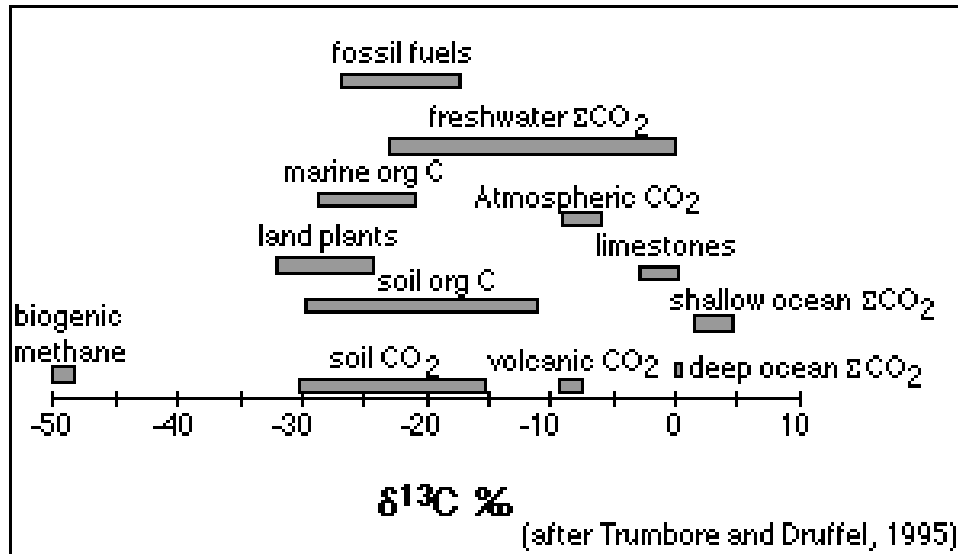


Figure 7.17 Different pools of carbon and different forms of carbon are characterized by widely varying $\delta^{13}\text{C}$ ‰ values, as a result of different fractionation processes. Methane can be produced in two main ways — biogenically (by microbes), and through the thermal breakdown of marine organic matter deposited in sedimentary rocks. The biogenic process is a multi-step process with each step involving a preference for lighter carbon, making the methane exceptionally light.

Figura 49. Intervalo de valores isotópicos de carbono típicos de diferentes reservorios en sistemas terrestres, geológicos, marinos y atmosféricos. Fuente: Trumbore y Druffel (1995), citado en Sharp (2006).

En aguas marinas, el carbono orgánico particulado se obtiene al filtrar un volumen de agua a través de un filtro con una luz de malla de $0.7\mu\text{m}$ y está compuesto por un agregado de células de fitopláncton en suspensión, virus y bacterias, el microzoopláncton y los pellets que estos excretan, por lo que la información que proporciona la composición isotópica del COP representa una integración de los fraccionamientos introducidos por varios niveles tróficos y sus fuentes de alimentación. Una de las implicaciones de esto último es que en principio los isótopos estables del carbono del COP nos podrían servir como indicador para evaluar la asimilación de hidrocarburos, bien por la comunidad microbológica o el microzoopláncton junto con observaciones sobre la composición microbológica y otros marcadores moleculares que precisen sobre el origen biológico del COP.

El alto número de grandes reservorios de gas e hidrocarburos en el GM y las fugas de éstos, bien de origen natural o por su explotación, le dan el carácter de “chapotera natural” que este mar tiene. A pesar de que estas emisiones de

gas e hidrocarburos sean muy pequeñas en comparación a la masa total de carbono en las aguas del Golfo, se ha observado como en zonas cercanas a las chapopoterías naturales, la composición de los isótopos estables del carbono del COP en suspensión en la columna de agua, en los sedimentos, y el de los organismos marinos que consumen materia orgánica, se hace significativamente más negativa (Carney et al. 2010). En el caso de emanaciones naturales de metano, la composición isotópica de los organismos que contienen endosimbiontes que usan el metano como fuente energética, tienen una composición isotópica de carbono aún más negativa (e.g., Becker et al 2010). Razones por las que el aporte de carbono fósil en las aguas del GM es un tema abierto que requiere de una atenta evaluación.

Área de estudio

El GM es una pequeña cuenca oceánica con una extensión de 1.5×10^6 km². Está rodeada por el continente excepto en sus dos umbrales: el Canal de Yucatán al sureste, por donde fluyen las aguas del Caribe de y hacia el Golfo, y el estrecho de la Florida al noreste, por donde las aguas solo salen hacia el Atlántico Norte. Esta situación geográfica, junto con el tamaño de las cuencas hidrológicas que aportan de sedimentos al Golfo, y los patrones de precipitación que lo caracterizan, le confiere el marcado carácter continental en los balances de sal y nutrientes de sus aguas superficiales y en los patrones de sedimentación, especialmente en las plataformas y zonas del talud, en los que predominan los materiales litogénicos.

En el norte, el río Mississippi drena una superficie que dobla en extensión a la del GM (cerca de 3.3×10^6 km²) y transporta cerca de 210×10^6 TM de sedimentos al año (Milliman y Meade, 1983) lo que supone una contribución de cerca de las 2/3 partes del agua dulce al GM. Estos sedimentos de origen continental transportan a su vez materia orgánica terrestre en suspensión alimentando de carbono orgánico a las plataformas y zonas de talud continental de una forma importante. Este aporte de COP proveniente de los continentes va disminuyendo en importancia hacia las llanuras abisales y la región de aguas profundas del GM, donde la fuente de COP de la zona fótica cobra mayor importancia.

Las aguas superficiales del GM muestran un marcado ciclo estacional en los pigmentos capturados en las imágenes satelitales, con valores máximos desde diciembre a febrero y mínimos desde mayo a julio (Müller-Karger et al., 1991; Biggs y Raessler, 2001). Los trabajos de modelación muestran la importancia de la profundidad de la capa de mezcla para explicar esta estacionalidad (Walsh et al., 1989), que se encuentra fuera de fase en relación al ciclo de temperaturas superficiales. Las primeras estimaciones de la productividad primaria del GM, basadas en las técnicas de radiocarbono 14, establecieron valores entre 0.1 a

0.15 gC/m²d (Koblenz-Mishke et al., 1970). Estos experimentos originales con ¹⁴C se consideran subestimaciones debido a problemas de contaminación con elementos traza durante la colección e incubación de las aguas oligotróficas en la región de aguas profundas del GM. Posteriormente, las estimaciones de la productividad se revisaron a la alza a 0.1 a 0.5 gC/m²d (Smith y Hollibaugh, 1993), valores que se asemejan a los de otras regiones oligotróficas del océano, y establecen los límites inferior y superior de las determinaciones de productividad primaria neta (PPN) determinadas más recientemente para la región de aguas profundas entre 0.3-0.4 gC/m²d (Biggs et al., 2008). Este último rango de valores se utilizará en el modelo de transferencia del carbono orgánico a lo largo de la columna de agua.

Objetivos

1. Caracterizar los patrones de distribución de la concentración y composición isotópica del carbono orgánico particulado en la región de aguas profundas del GM al sur del paralelo 25°N para establecer la línea base y evaluar en la columna de agua para entender los procesos de la producción y reciclado de la materia orgánica particulada en la columna de agua.

2. Evaluar el impacto potencial que pudo tener el derrame de hidrocarburos por asimilación en la trama trófica en las aguas profundas del GM al sur del paralelo 25°N.

Metodología

Selección de las profundidades de muestreo

Para obtener el material orgánico particulado de la columna de agua, se filtró agua de casi todas las estaciones y profundidades siguiendo los protocolos y volúmenes descritos en el informe de la campaña XIXIMI-2 (Herguera et al., 2011). Dada la baja concentración de materia orgánica particulada en las aguas oligotróficas del GM, fue necesario integrar volúmenes de agua de varias profundidades para obtener suficiente material orgánico particulado para ser analizado posteriormente y obtener determinaciones isotópicas fiables. Por lo general, se filtraron 8-12 L de agua de tres o cuatro profundidades contiguas (Tabla 9; el volumen filtrado para cada muestra se especifica en la base de datos).

Tabla 9. Profundidades nominales de recolecta de muestras de agua para análisis isotópicos de materia orgánica en la columna de agua. Los niveles indican las profundidades contiguas que se agruparon al filtrar el agua con el fin de obtener suficiente carbono orgánico para los análisis isotópicos.

Botellas Niskin (pares) o GoFlo (impares)		
		NIVEL
Estaciones Someras (10-1000 m)		
10	GF1	1
20	N2	1
50	N4	1
75	N6	2
100	N8	2
150	GF3	2
250	N10	2
300	N12	3
Min [O2]	GF5	3
600	GF7	3
800	GF9	3
1000	GF11	3
Estaciones profundas (10-3000+m)		
10	GF1	1
50	N2	1
150	GF3	1
Min[O2]	GF5	2
600	GF7	2
800	N4	2
1000	GF9	3
1200	N6	3
1500	N8	3
2000	N10	3
2500	N12	3
FONDO	GF11	3

Las muestras fueron filtradas a bordo sobre filtros GFF de fibra de vidrio previamente quemados a 500°C por cuatro horas para eliminar contaminantes orgánicos y almacenadas bajo congelación hasta llegar al laboratorio en el CICESE. Una vez en el CICESE, los filtros fueron colocados en frascos de vidrio pre-quemados a 500°C por cuatro horas, fueron secados por 48 h en un liofilizador. Los filtros secos fueron expuestos a vapor de HCl 1N por 24 h en una campana de extracción para disolver el carbonato. Esto elimina la contaminación de la composición isotópica de carbono del MOP con los valores más positivos típicos de los carbonatos. Esta disolución altera de una forma importante el

contenido de N y su composición isotópica razón por la que no se reportan estos resultados. Luego se secaron en la campana de extracción antes de remover la superficie de cada filtro y encapsularla en cápsulas de estaño en preparación para los análisis isotópicos.

Las muestras fueron enviadas para su análisis al Stable Isotope Facility (SIF) de la Universidad de California Davis, el cual se realizó utilizando un analizador elemental VarioEiCube or Micro Cube elemental analyzer (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Germany) acoplado a un espectrómetro de masas PDZ Europa 20-20 (Sercon Ltd., Cheshire, UK). La metodología que se siguió para las determinaciones isotópicas de estas muestras incluye la combustión de los filtros a 1000°C en un reactor empacado con óxido de cobre y cromato de plomo. Después de la combustión, se separan los óxidos en una cámara de reducción (cobre reducido a 650°C). El gas acarreador empleado en este sistema, helio de alta pureza, fluye por una trampa de agua (perclorato de magnesio). Las moléculas de CO₂ que resultan de este proceso se separan mediante una trampa de absorción de tamiz molecular antes de entrar al espectrómetro de masas de relaciones isotópicas.

Los valores isotópicos son expresados en la notación delta (δ):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}} (\text{‰}) = [(R_{\text{muestra}} - R_{\text{estándar}}) / R_{\text{estándar}}] * 1000$$

Donde R es la razón del isótopo pesado al ligero (¹³C/¹²C). Por convención, los datos se expresan relativos al estándar internacional V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite).

Durante los análisis isotópicos de las muestras se intercalaron estándares secundarios internos al SIF (Nylon G-11 $\delta^{13}\text{C} = -27.81\text{‰}$; Hígado bovino: $\delta^{13}\text{C} = -21.69\text{‰}$; Ácido glutámico USGS-41 $\delta^{13}\text{C} = 37.63\text{‰}$; Hojas de durazno: $\delta^{13}\text{C} = -26.12\text{‰}$). Los promedios de los valores isotópicos de los estándares secundarios fueron -27.81 (n=67), -21.68 (n=5), 37.63 (n=10) y -26.15‰ (n=20), respectivamente. Para todos los estándares secundarios, la precisión fue $\leq 0.046\text{‰}$ (± 1 desviación estándar).

Los resultados que se obtienen de SIF también incluyen estimaciones de la cantidad de carbono en cada muestra ($\mu\text{g C}$). La concentración de carbono contenido en cada filtro fue calculada como $\mu\text{g C/L}$, donde L es volumen filtrado. Tanto los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ como las concentraciones de carbono orgánico se graficaron con respecto a la profundidad media filtrada para cada muestra (ver base de datos y Figura 50).

Análisis de la calidad de los datos

Se realizaron 120 determinaciones de la composición isotópica y contenido de C orgánico de las aguas recolectadas a diferentes profundidades del total de 40 estaciones visitadas durante la campaña XIXIMI-2. Debido a las bajas concentraciones del COP en las aguas oligotróficas de la región de aguas profundas del GM, tuvimos que filtrar agua de distintas profundidades contiguas con la finalidad de obtener la cantidad suficiente de carbono en cada muestra para realizar una determinación fiable (peso mínimo por determinación 100 µg). De las 120 muestras enviadas a SIF, hubo 41 determinaciones, aproximadamente 34% del total, cuya precisión es dudosa por no alcanzar el peso mínimo por muestra, por lo que optamos por clasificar estos valores isotópicos como dudosos y se les asignó una etiqueta de calidad 4. En los análisis detallados de los datos, los valores con etiqueta de calidad 4 se omitieron al examinar los patrones espaciales así como en los modelos bidimensionales que utilizamos en la discusión.

Para la asignación de estas etiquetas de calidad (quality flags) seguimos los criterios de asignación del programa de graficado de datos Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2002) ampliamente utilizado por la comunidad oceanográfica internacional y descritos en el informe final de la campaña oceanográfica XIXIMI-1 (Herzka et al. 2012). Estos criterios básicamente distinguen cuatro categorías, la etiqueta = 0 se asigna a datos de buena calidad, la etiqueta = 1 se asigna a datos con calidad desconocida, la etiqueta = 4 se aplica a datos de calidad cuestionable, y la etiqueta = 8 se asigna a datos de mala calidad. En nuestro caso, utilizamos solo dos etiquetas (0 y 4) y el criterio de asignación fue el que tuvieran el peso adecuado de muestra para obtener una determinación isotópica fiable (Tabla 10).

Tabla 10. Clasificación de las determinaciones de las concentraciones del COP y sus composiciones isotópicas del C para las muestras colectadas durante la campaña XIXIMI-2. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 4.-Calidad cuestionable y 8.-Mala calidad

QF	No. Muestras	%
0	79	66
4	41	34
total	120	100

Resultados

Concentración del carbono orgánico particulado (COP) en la columna de agua y determinaciones isotópicas del carbono

La concentración del COP en las muestras de la columna de agua muestran un comportamiento conocido en la biogeoquímica del océano como una

tendencia exponencial a disminuir en los primeros 500 m de la columna de agua (Suess, 1980). Por debajo de esa profundidad, las concentraciones son relativamente constantes hasta la llanura abisal. Cerca de la superficie, los valores medios de la concentración del COP fueron de $25 \pm 5 \mu\text{gC/L}$, y disminuyen de $11 \pm 5 \mu\text{gC/L}$ por debajo de los 500 m a $6.7 \pm 2.7 \mu\text{gC/L}$ a profundidades mayores de 2000 m (Figura 50).

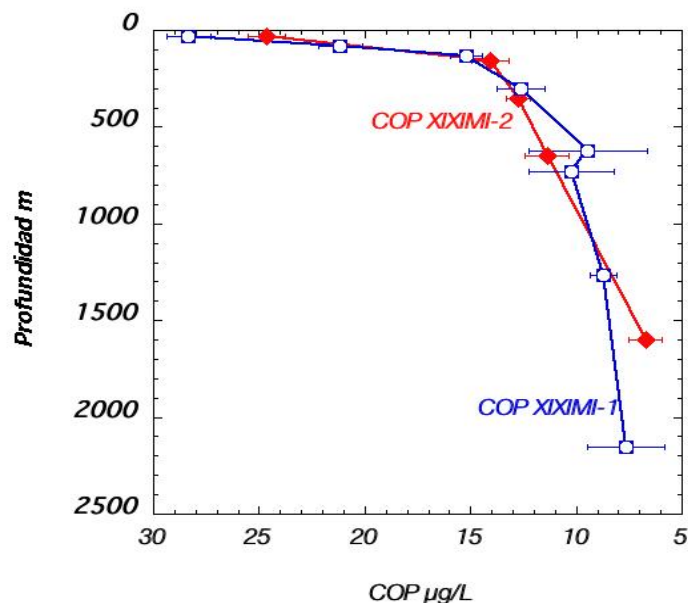


Figura 50. Perfil en profundidad de las concentraciones medias \pm desviación estándar de carbono orgánico particulado ($\mu\text{gC/L}$) de las muestras de agua recolectadas durante la campañas oceanográficas XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Los valores están graficados con respecto a la profundidad media filtrada para cada muestra, y por lo tanto representa la integración de la materia orgánica particulada recolectada en distintos niveles de la columna de agua.

La tendencia de la concentración del COP a disminuir con la profundidad es un efecto conocido desde hace más de tres décadas, originalmente descrita empíricamente como una función directamente proporcional a la productividad primaria neta en superficie e inversamente proporcional a la profundidad que regula su consumo (Suess, 1980). Esta estimación, que relaciona las tasas de degradación de la materia orgánica en profundidad con la respiración del zoopláncton, comunidad microbológica en la columna de agua y del bentos, fue modificada en estudios posteriores, en los que se introducía la no-linealidad con respecto a la productividad neta (Betzer et al., 1984; Martin et al., 1987). Posteriormente se consideró la presencia de dos tipos de carbono orgánico, uno

más lábil y otro más refractario, para explicar los distintos comportamientos del COP en la columna de agua en diferentes regiones oceánicas (Berger et al., 1989).

En la figura podemos observar cómo la mayor parte de la materia orgánica que se exporta de las aguas superficiales a las aguas intermedias y profundas se transforma a sus componentes inorgánicos constituyentes por los organismos heterótrofos en los primeros cientos de m por debajo de la zona eufótica y los sedimentos. Este patrón, consecuencia de un proceso que denominamos remineralización, refleja el consumo de oxígeno disuelto por la degradación de la materia orgánica que sustenta a la red trófica de heterótrofos a estas profundidades.

En esta Figura 50 hemos graficado las concentraciones del COP correspondientes a XIXIMI-2 con las obtenidas para XIXIMI-1 para comparar los resultados de la estación de verano y otoño respectivamente. No se observan diferencias significativas entre ambos perfiles, lo que implica bien una baja estacionalidad en la exportación de carbono a las aguas profundas del GM, y/o un reciclado más eficiente del COP en las profundidades más someras, donde se observa su mayor reducción. La disminución en la concentración del COP en función de la profundidad está acompañado de un consumo aparente de oxígeno entre los 100 a los 500 m de profundidad ver (Herguera et al., capítulo sobre los patrones de distribución de oxígeno en el GM en este reporte).

Esta remineralización de 1 a 2 $\mu\text{mol/Kg}$ de COP a profundidades entre los 200 a 600 m que implica una utilización entre 1.5 a 3 $\mu\text{mol/Kg}$ de $[\text{O}_2]$. Esta estimación se encuentra por debajo del consumo de 5 a 10 $\mu\text{mol/Kg}$ de $[\text{O}_2]$ observados entre el umbral y el talud de Tamaulipas, lo que implica la importancia de al menos otros dos procesos que no hemos considerado en este informe; por un lado la remineralización del carbono orgánico disuelto y por otro la ventilación de estas aguas intermedias superiores en el GM.

Distribución de la composición isotópica del carbono del COP

El promedio de las determinaciones isotópicas por profundidad para todas las estaciones nos muestra valores de $-22.9 \pm 0.9\%$ (promedio \pm DE) para la zona eufótica que se hacen ligeramente más negativos por debajo de los 100 m (-23.4 a -24.2%) y que permanecen relativamente constantes hasta el fondo (Figura 51). En contraste, los valores isotópicos observados para las muestras de XIXIMI-1 fueron consistentemente más negativos que los correspondientes al crucero XIXIMI-2. El valor promedio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en superficie para XIXIMI-1 fue de $-23.9 \pm 1.5\%$, y se observó un gradiente hacia valores aún más negativos en

profundidad de alrededor de -26.6‰ con dispersiones variables entre $2.8\text{-}1.5\text{‰}$ dependiendo de la profundidad y del número de muestras (Figura 51).

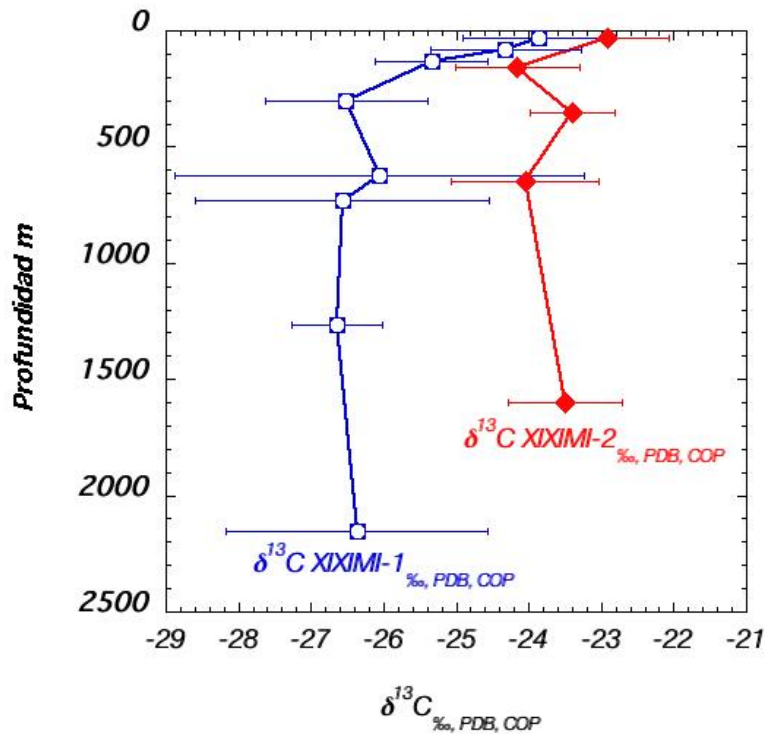


Figura 51. Composición isotópica del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$; promedio \pm DE) obtenidos en las muestras de la campaña oceanográfica XIXIMI-1 (cuadrados azules) y XIXIMI-2 (rombos rojos). Solo se incluyen los valores isotópicos con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad).

De una forma paralela a la disminución en la concentración del COP en función de la profundidad, observamos una tendencia hacia valores más negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en profundidad, aunque en menor grado que la observada para XIXIMI-1. Este patrón no se observa comúnmente en las aguas oceánicas profundas, con la excepción del estudio de Gonzalez Ocampo et al. 2007), quienes reportan diferencias entre los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ de la superficie y por debajo de la termoclina en un transecto en el sur del GM. El patrón y los valores que reportaron González Ocampo et al. (2007) son similares a los que observamos para XIXIMI-2.

Para entender el o los controles que pueden explicar el patrón hacia valores isotópicos más ligeros (más negativos) en función de la profundidad y la

dispersión en los valores isotópicos, comenzamos por hacer un modelo bidimensional de la región de aguas profundas del GM a partir de los perfiles verticales promediados y sus desviaciones estándar.

Proponemos aquí varios modelos para explicar este patrón que intentaremos ir descartando con los datos que tenemos. Por un lado, la tendencia puede ser debida a la combinación de dos características que definen el GM. Primero, la baja productividad exportada de la zona fótica en un mar fundamentalmente oligotrófico, y segundo, el ser un mar rodeado prácticamente por continentes con un aporte fluvial muy importante. Asociado a estos aportes de agua dulce, documentamos un aporte sustancial de materiales de origen continental, como son la arcillas, que dominan la sedimentación pelágica y abisal (Capítulo: Composición Elemental Sedimentos). Junto con este componente litogénico, los aportes fluviales aportan una cantidad importante de COP de origen continental, cuya composición isotópica está sustancialmente empobrecida en el isótopo mas pesado (^{13}C) por estar dominado por plantas que utilizan la ruta fotosintética C3 (ca. -25 a -30%). Una característica de esta materia orgánica de origen continental es que es relativamente más refractaria a la remineralización que la de origen marino, lo nos puede ayudar a explicar su diferente preservación e importancia relativa mayor en profundidad.

Este modelo de mezcla lo definimos básicamente como la suma de la transferencia de dos tipos de materia orgánica a través de la columna de agua: el carbono orgánico particulado de origen marino y la materia orgánica de origen continental. En el caso de COP_{mar} , el carbono orgánico particulado de origen marino, su concentración es directamente proporcional a la productividad primaria neta en superficie e inversamente proporcional a la profundidad:

$$\Phi_{\text{COP}_{\text{mar}}}(z) = f (n\text{PP}) (z/z_0)^{-b} \quad (1)$$

donde $\Phi_{\text{COP}_{\text{mar}}}$ es el flujo de COP marino en profundidad (z), $n\text{PP}$ es la producción primaria neta y b es un exponente que puede adquirir diferentes valores en función de la región oceánica y el tipo de mecanismos de transferencia que sean dominantes. Por otro lado, el flujo de materia orgánica de origen continental es función de la materia orgánica aportada por los ríos, y $\Phi_{\text{COP}_{\text{cont}}}$ es el flujo de materia orgánica de origen continental (P_{cont}) y b es un exponente $>-2 <-4$.

$$\Phi_{\text{COP}_{\text{cont}}}(z) = f (P_{\text{cont}}) (z/z_0)^{-b} \quad (2)$$

Combinando ambas ecuaciones e integrando las composiciones isotópicas de ambas fuentes (continental y oceánicas) tendríamos:

$$\Phi \cdot \text{COP}(z) * \delta_{\text{TCOP}} = \Phi_{\text{TCOPmar}}(z) * \delta_{\text{TCOPmar}} + \Phi_{\text{TCOPcont}}(z) * \delta_{\text{TCOPcont}} \quad (3)$$

donde $\Phi \cdot \text{COP}(z)$ es el flujo total de COP y δ_{TCOP} , δ_{TCOPmar} y δ_{TCOPcont} son las composiciones isotópicas del COP marino (-21‰) y del COP continental (-27‰) y referidas a PDB. Los resultados de este modelo se pueden observar en la Figura 52.

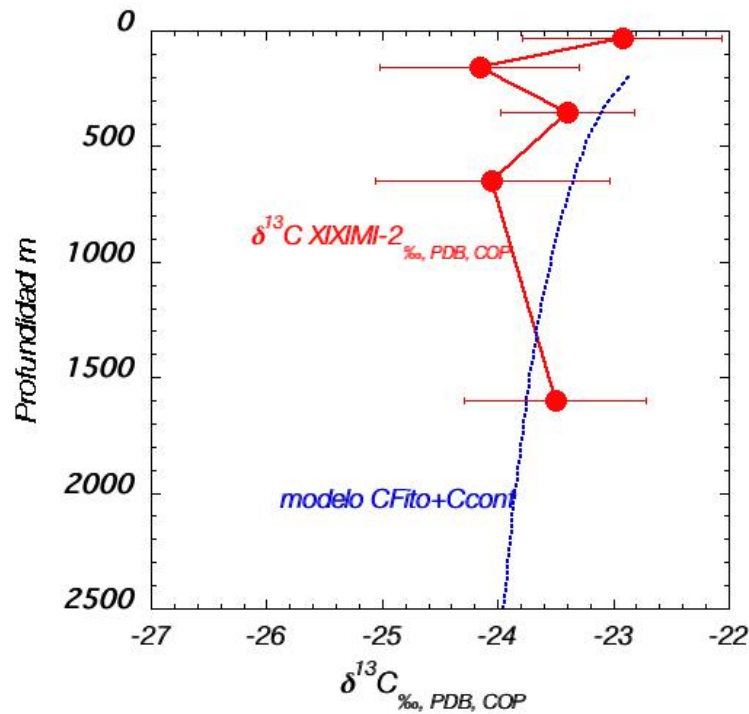


Figura 52. Resultados del modelo simple de mezcla de materia orgánica de origen marino (Cfito) y continental (Ccont) en comparación con el perfil isotópico de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ correspondiente al cruceo XIXIMI-2. Las esferas rojas unidas por línea continua representan los promedios de los valores isotópicos por profundidad y la línea azul punteada es el resultado del modelo, en el que se combinan las diferentes tasas de preservación del COP de origen marino y continental.

Se puede observar cómo este modelo de mezcla simple puede reproducir con cierta fiabilidad la diferencia entre las composiciones isotópicas de carbono entre la superficie y los 2000 m (Figura 52), aunque en las profundidades intermedias sus valores no sean tan negativos como los observados. En la Figura 53 graficamos el resultado del modelo que muestra cómo varía el porcentaje de COP de origen marino frente al de COP de origen continental entre los 200 m y los

2500 m. A 200 m, domina claramente el COP de origen marino, contribuyendo hasta un 70% del carbono orgánico particulado, y por debajo de esta profundidad disminuye su importancia y preservación hasta llegar a ser casi el 50% del total.

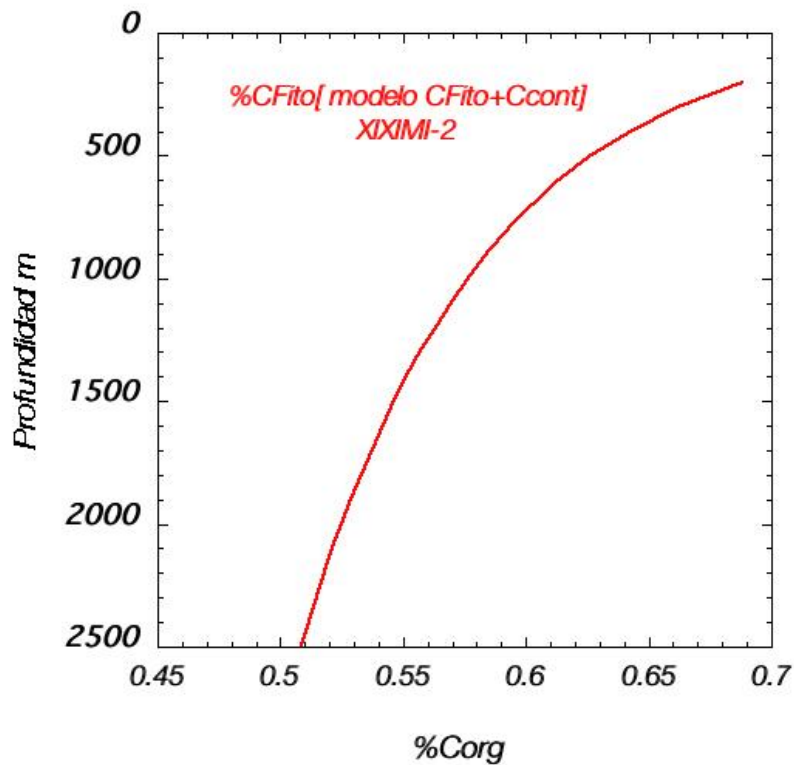


Figura 53. Resultado del modelo de mezcla que muestra como varía el porcentaje de COP de origen marino con respecto al total. El porcentaje de carbono orgánico está referido al 1. Observar la creciente importancia del COP de origen continental en profundidad como consecuencia de su mejor preservación relativa.

Existe otra posibilidad a explorar, y es que durante el proceso de transferencia de la materia orgánica por la columna de agua, ésta haya sido colonizada por la comunidad microbológica, y que estas colonias de bacterias y virus hayan fraccionado la composición isotópica del carbono empobreciéndola en el isótopo más pesado (^{13}C). Sabemos poco de este tipo de fraccionamiento a cargo de la comunidad microbológica, aunque sí se conoce su función e importancia en el reciclado y oxidación del COP. En cualquier caso, este reciclado se produce fundamentalmente en los primeros 300 metros de la columna de agua, que paradójicamente se encuentra por encima de la zona del mínimo de oxígeno

en las aguas del GM, profundidad a la que encontramos la mayor tasa de oxidación de la materia orgánica.

Como la colecta de muestras cubrió fundamentalmente toda la región de aguas profundas del GM al sur del paralelo 25°N, podemos examinar el comportamiento de los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en función de la latitud y longitud, y considerando superficies de igual densidad. Este ejercicio nos puede ayudar a visualizar su comportamiento en el espacio y fundamentar una de las hipótesis planteadas en los modelos descritos.

Distribución espacial de la concentración y composición isotópica del COP

Observando los patrones superficiales de las concentraciones del COP a partir de una integración de los primeros 100 m de la columna de agua, vemos como en general sus concentraciones son bajas para todo el GM, excepto en la Corriente del Lazo y la región cercana al talud y plataforma occidentales y sur del GM. En estas últimas, la concentración del COP fue hasta dos veces el valor medio, particularmente en la zona que delinea el remolino ciclónico de la bahía de Campeche (Figura 54). Los patrones espaciales en los primeros 100 m son los que esperaríamos teniendo en cuenta los patrones de circulación en el sur del GM, la interacción de la circulación con la batimetría en los bordes de talud y la dinámica de la Corriente del Lazo en el NE del GM.

Los patrones de la distribución espacial del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ muestran un patrón de valores típicos del fitoplancton (-21 a -22.5‰) en el centro del GM, sobre la llanura abisal, y este de la cuenca, y en el borde de la Corriente del Lazo (Figura 54). En contraste, los valores más negativos se observan sobre los bordes de la plataforma cercanas a Veracruz y Tamaulipas, y en menor grado cerca a la desembocadura del río que desemboca en Tuxpam y al norte sobre el paralelo 25°N (Figura 54). En principio esta distribución espacial de las composiciones isotópicas más negativas cercanas a las costas, especialmente los indicios de aportes de materia orgánica de origen continental al sur del GM y de la zona de Tuxpam unos días después del arribo de una tormenta tropical, apoyan parcialmente el modelo que explica las composiciones isotópicas en profundidad en función de la preservación diferencial del COP de origen continental.

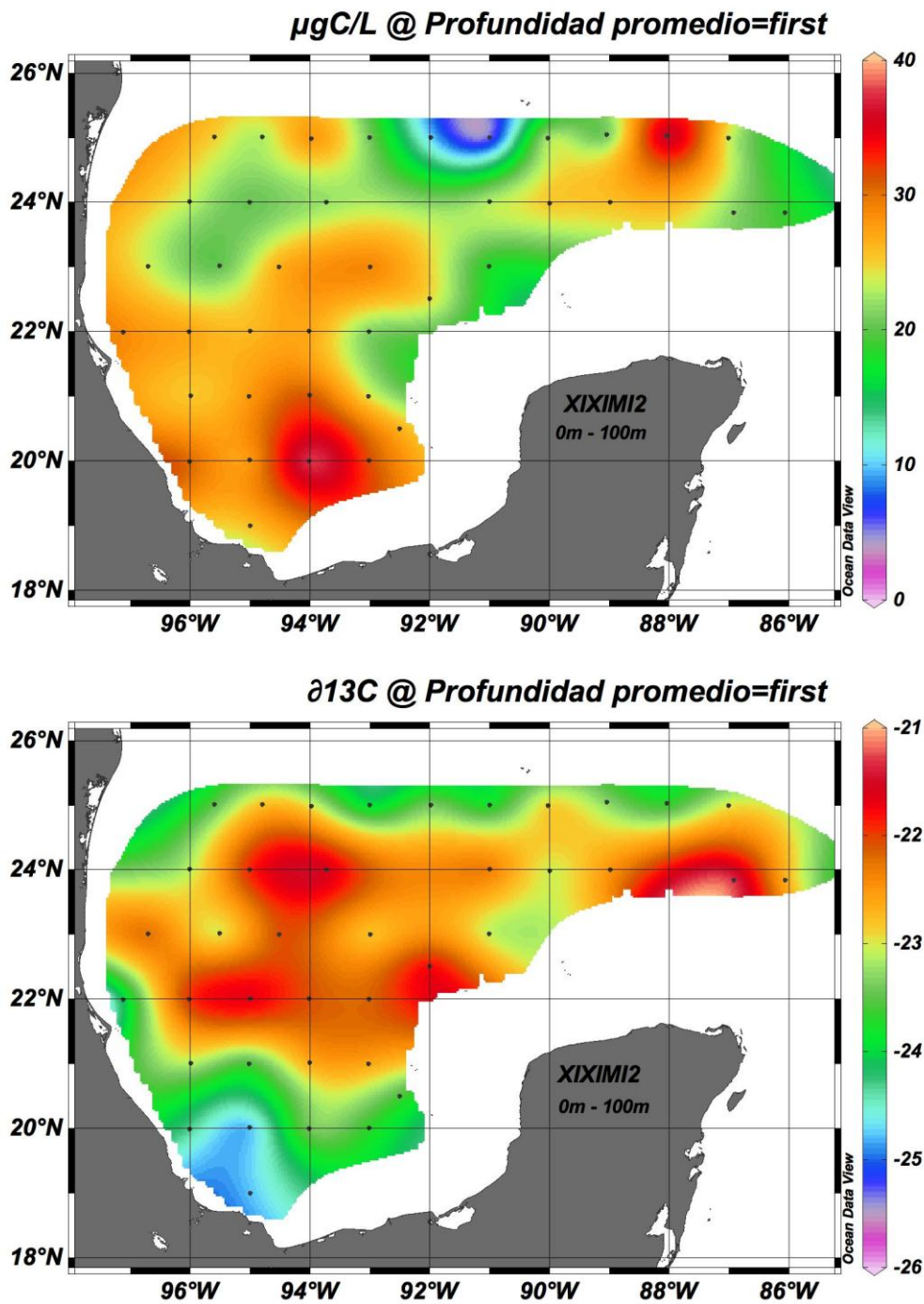


Figura 54. Panel superior: Concentración del COP en $\mu\text{g/L}$. Panel inferior: Composiciones isotópicas del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en %) de los primeros 100 m de la columna de agua en muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Solo se incluyen los valores con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad).

En el siguiente nivel, que representa una integración entre los 600 hasta los 800m, el número de valores isotópicos que se obtuvieron es muy reducido debido a las muy bajas concentraciones de COP en la columna de agua que limitaron la obtención de determinaciones fiables (Figura 55). A pesar de la importante reducción en la cobertura de los datos, podemos observar un gradiente de mayores concentraciones de COP cercanas al talud hacia menores concentraciones hacia la llanura abisal. Esto implica un mayor aporte en la vertical a estas profundidades cerca del talud, posiblemente por el efecto combinado de la frontera del talud junto con la presencia de materia orgánica más refractario de origen continental.

Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ muestran un gradiente latitudinal con valores sustancialmente más negativos frente al talud de Veracruz y Tamaulipas en el sur, valores ligeramente más positivos a lo largo del paralelo 22°N, y más negativos en el talud hasta 23°N (Figura 55). Estas composiciones isotópicas consistentemente más negativas que las típicas del COP marino proveniente del fitoplancton, implican o bien la presencia cada vez más importante de materia orgánica de origen continental, o el efecto de procesos de degradación microbiológica relativamente desconocidos (Figura 55).

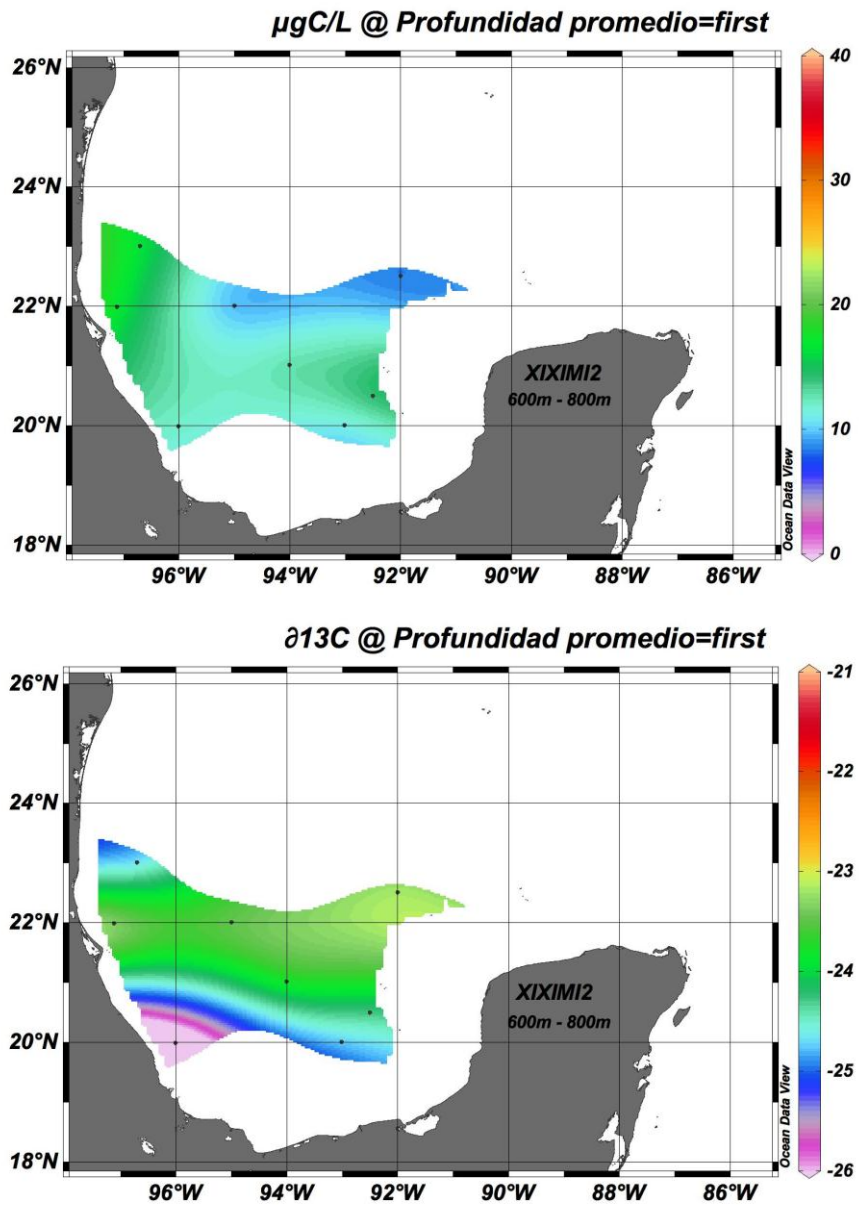


Figura 55. Panel superior: Concentración del COP en $\mu\text{g/L}$. Panel inferior: Composición isotópica del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en ‰) de 600-800 m de la columna de agua en muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Solo se incluyen los valores con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad).

En el nivel de integración más profundo, entre los 1000 y 3500 m de profundidad, las concentraciones de COP son las más bajas de las registradas. Se observa un patrón espacial inverso a las que observábamos a profundidades más someras, de forma que en la cercanía a las zonas de talud y a lo largo del paralelo 25°N estas son más bajas, aumentando ligeramente hacia la llanura abisal y por debajo de la Corriente del Lazo (Figura 56). Esta observación la podemos interpretar como un mayor nivel de remineralización del COP precisamente en las zonas donde su exportación desde la superficie es mayor.

La distribución espacial del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ nos muestra un patrón en el que los valores más positivos se encuentran sobre la llanura abisal y los más negativos cercanos al talud, lo que confirmaría el modelo de la preservación diferencial de la materia orgánica de origen continental en relación a la marina con la profundidad. Notamos una excepción en el centro de la llanura abisal (24°N-91°O), donde las mayores concentraciones relativas del POC van acompañadas de unos valores más negativos en su composición isotópica, observación para la que en este momento no tenemos una buena explicación.

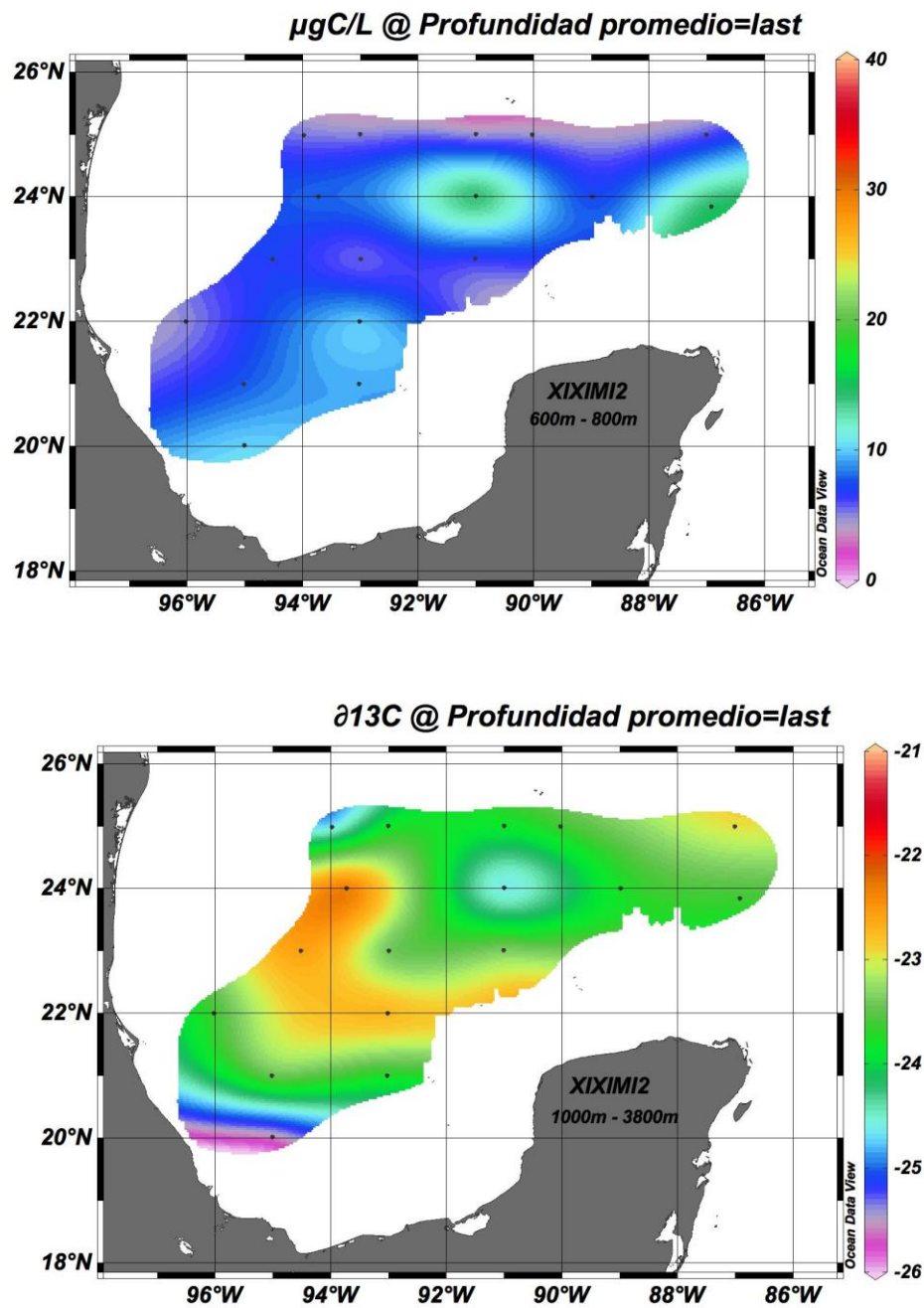


Figura 56. Panel superior: Concentración del COP en $\mu\text{g/L}$. Panel inferior: Composición isotópica del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en ‰) de 1000-3800 m de la columna de agua en muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-2. Solo se incluyen los valores con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad).

Conclusiones

* La concentración del carbono orgánico particulado (COP) en las muestras de la columna de agua muestran un comportamiento a disminuir exponencialmente en los primeros 300 m de la columna de agua. Estos valores permanecen semi-constantes hasta las profundidades abisales, similar a lo observado en los datos correspondientes a las muestras de XIXIMI-1.

* El valor medio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ muestra valores de $-22.9 \pm 0.9\text{‰}$ cerca de la superficie. Estos valores se hacen más negativos por debajo de los 100 m (-23.4 a -24.2‰) y permanecen relativamente constantes hasta el fondo.

* La combinación de dos características que definen el GM, la baja productividad exportada de la zona fótica característico de un mar oligotrófico, y el estar rodeado prácticamente por continentes con un aporte fluvial muy importante, puede ayudar a explicar la concentración del carbono orgánico y su composición isotópica. El aporte de los ríos acarrea una contribución considerable de materia orgánica de origen continental cuya composición isotópica está sustancialmente empobrecida en el isótopo más pesado (valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ más negativos), ya que por estar dominado por plantas que utilizan la ruta fotosintética C3. Esto puede explicar parte del empobrecimiento observado en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en profundidad.

* Una segunda posibilidad es que durante el proceso de transferencia de la materia orgánica por la columna de agua, ésta haya sido colonizada y procesada por la comunidad microbiológica, y que estas colonias de bacterias y virus hayan fraccionado la composición isotópica del carbono, empobreciéndola en el isótopo más pesado.

* Las observaciones de los patrones espaciales de las tres profundidades (superficie a 100m, 600-800m, y 1000-3800m) en general apoyan el modelo de la preservación diferencial de la materia orgánica de origen continental en relación a la marina en función de la profundidad. Los patrones de distribución de la composición isotópica del COP indican que la materia orgánica marina es más importante sobre la llanura abisal y la Corriente del Lazo, mientras que en las cercanías de los taludes continentales el COP continental cobra una mayor importancia. Nuestras observaciones muestran cómo se va remineralizando preferentemente el componente marino en profundidad, enriqueciendo el residual en el componente más refractario de origen continental.

Recomendaciones

En próximas campañas se debería de filtrar como mínimo 5 l por nivel para obtener el peso mínimo de muestra que produzca una determinación fiable.

Se deberían de hacer un mínimo de 5 estaciones en las que se colecte agua únicamente para filtrar COP que permita obtener un peso suficiente de muestra para otros estudios adicionales, como son la composición relativa y abundancia de los componentes del COP desde los microbiológicos, al fito y zooplancton y el componente de origen continental para evaluar como las variaciones de estos componentes afectan su composición isotópica.

Referencias

- Becker EL, Lee RW, Macko SA, Faure BM, & Fisher CR 2010 Stable carbon and nitrogen isotope compositions of hydrocarbon-seep bivalves on the Gulf of Mexico lower continental slope. *Deep-Sea Research Part II*, 57(21-23), 1957–1964.
- Berger WH, Smetacek V, Wefer G 1989 Productivity of the ocean: Present and Past. Dahlem Conference. Wiley-Interscience. 471 pp.
- Betzer PR, Showers WJ, Laws EA, Winn CD, Di Tullio GR, Kroopnick P M 1984 Primary productivity and particle fluxes on a transect of the equator at 153°W in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, v. 31, 0. 1-11.
- Biggs DC, Hu C, Müller-Karger F 2008 Spatial and temporal variations in SeaWiFS chlorophyll concentration at Deep Gulf of Mexico Benthos sampling stations. *Deep-Sea Research II (Special Issue)*, v. 55, p. 2555–2562 [doi:10.1016/j.dsr2].
- Biggs DC, Ressler PH 2001 Distribution and abundance of phytoplankton, zooplankton, ichthyoplankton, and micronekton in the deepwater Gulf of Mexico. *Gulf of Mexico Science* 19, 7–35.
- Carney RS 2010 Stable isotope trophic patterns in echinoderm megafauna in close proximity to and remote from Gulf of Mexico lower slope hydrocarbon seeps. *Deep-Sea Research Part II*, 57, 1965–1971.

- Emerson S and Hedges JI 1988 Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* 3, 621–634.
- Gonzalez Ocampo M, Escobar-Briones E y Morales-Puente P 2007 Composición y caracterización isotópica ^{13}C de carbono orgánico particulado en aguas oceánicas del suroeste del Golfo de México. En *Carbono en los ecosistemas acuáticos de México*, eds, B. Hernández de la Torre, G. Gaxiola Castro, SEMARNAT-INE, p. 75-100.
- Goñi M, Ruttenberg KC, Eglinton TI 1998 A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62,3055–3075.
- Kennicutt MC, Barker C, Brooks JM, DeFreitas DA and Zhu GH 1987 Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas. *Org. Geochem.* 11, 41–51.
- Koblentz-Mishke OJ, Volkovinsky VK, Kabanova JC 1970 Plankton primary production of the world ocean. In: Wooster, W.W. (Ed.), *Scientific Exploration of the South Pacific*. National Academy of Science, Washington, DC, pp. 183–193.
- Lochte K, Turley CM 1988 Bacteria and cyanobacteria associated with phytodetritus in the deep sea. *Nature* 333, 67–69.
- Martin JH, Knauer GA, Karl DM and Broenkow WW 1987 VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Res.* 34, 267–285.
- Milliman JD and Meade RH 1983 World-wide delivery of river sediment to the oceans. *J. Geol.* 91, 1–21.
- Müller-Karger FE, Walsh JJ, Evans RH, Meyers MB 1991 On the seasonal phytoplankton concentration and sea surface temperature cycles of the Gulf of Mexico as determined by satellites. *Journal of Geophysical Research* 96(12), 645–665.
- Müller-Karger FE, Varela R, Thunell R, Luerssen R, Hu C, Walsh JJ 2005 The importance of continental margins in the global carbon cycle. *Geophysical Research Letters* 32,L01602.
- Pace M, Kanauer G, Karl D, Martin J 1987 Primary production, new production, and vertical flux in the eastern Pacific Ocean. *Nature* 325, 803–804.

- Peterson BJ & Fry B 1987 Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 18, 293–320
- Prahl FG, Small LF and Evesmeyer B 1997 Biogeochemical characterization of suspended particulate matter in the Columbia River Estuary. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 160, 173–184.
- Prahl FG, Small LF, Sullivan BA, Cordell J, Simenstad CA, Crump BC and Baross CA 1998 Biogeochemical gradients in the lower Columbia River. *Hydrobiologia* 361, 37–52.
- Reddy, et al. 2012 Composition and fate of gas and oil released to the water column during the Deepwater Horizon oil spill. *PNAS*. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1101242108
- Smith S, Hollibaugh JT 1993 Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. *Reviews of Geophysics* 31, 75–89.
- Suess E 1980 Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288, 260–263.
- Walsh JJ 1989 *On the Nature of Continental Shelves*. Academic Press.

Créditos

El reporte fue elaborado por Juan Carlos Herguera y Sharon Herzka.

La colecta de las muestras y datos asociados en el barco estuvo a cargo de Sharon Herzka.

La preparación de las muestras la realizó Maria Reyna Barradas en los laboratorios del CICESE.

Los análisis en laboratorio de la concentración y contenido isotópico del COP fueron realizados en el laboratorio de isótopos estables de la Universidad de California Davis.

Las figuras en ODV fueron realizadas por Vicente Ferreira-Bartrina.

METALES TRAZA (Ni, VA, Pb)

Responsable: Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes, CICESE

Participantes: Erica Gutiérrez Mejía, Isabel Hernández Candelario, Carlos Francisco Morales Sosa, Andrea Santa, Juan Carlos Pérez Rodríguez, CICESE

Antecedentes

En seguimiento al muestreo de metales e isótopos de Pb disueltos en la columna de agua del GM, realizado en noviembre de 2010 (campaña oceanográfica XIXIMI-1), se realizó un segundo muestreo en julio de 2011 (campaña oceanográfica XIXIMI-2). Esta segunda campaña se realizó con el propósito de comparar las distribuciones de estas variables en dos estaciones del año diferentes así como tratar de detectar el posible impacto del derrame de petróleo ocurrido el 22 de abril de 2010 en aguas mexicanas. Los metales propuestos son aquellos cuya abundancia es mayor en el petróleo, sin embargo, también se analizó el Cd, el cual presenta una distribución típica tipo nutriente con el propósito de comparar la distribución del Ni ya que se conoce que este último también presenta una distribución tipo nutriente en el océano.

Objetivos

Comparar las distribuciones de las concentraciones de V y Ni y de las relaciones de los isótopos estables del Pb (204, 206, 207 y 208) disueltos en el agua de mar de la zona profunda del GM en dos temporadas distintas (noviembre – julio).

Metodología

Estrategia de muestreo

La campaña oceanográfica se llevó a cabo del 2 al 16 de julio de 2011. Se tomaron muestras a 6 profundidades: superficie (10 m), mínimo de oxígeno (400 - 500 m) hasta las profundidades máximas posibles (máx. 3722 m) y en

profundidades intermedias, en un total de 39 estaciones. El total de muestras obtenidas fue de 223. Las muestras fueron tomadas con botellas Go-Flo las cuales fueron previamente lavadas con ácido nítrico 0.1 M y agua destilada y desionizada (ADD) para evitar contaminación. El agua fue bombeada de la botella Go-Flo a un cuarto provisto de presión positiva con aire filtrado Clase-100 por medio de la inyección de nitrógeno gas ultrapuro. Todos los procedimientos para la toma de muestras, manejo y análisis se llevaron a cabo siguiendo procedimientos de técnicas “limpias” para el análisis de metales traza (EPA, 1996). Allí las muestras fueron filtradas (0.4 μm), acidificadas con HNO_3 grado Ultra ($\text{pH} < 2$) y almacenadas en doble bolsa de plástico en contenedores apropiados para evitar la contaminación. Se tomaron 2 L para el análisis de Ni y Pb y 250 mL para el análisis de V.

Métodos de laboratorio y análisis

Las muestras están siendo pre-concentradas por medio de resinas de intercambio iónico (Chelex-100) a pH de 4.5 (Abbase et al., 2002; Wang y Sañudo-Wilhelmy, 2008) para V y 6.5 para Ni y Pb (Yang, 1993). Este procedimiento se lleva a cabo en un cuarto “ultralimpio” bajo una campana de flujo vertical laminar Clase 10. La determinación de V se realizará por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (EAA-HG) en el laboratorio de Biogeoquímica de Metales Traza del Departamento de Oceanografía Biológica del CICESE y la de Pb, Ni e isótopos estables de Pb (204, 206, 207 y 208) se llevarán a cabo por espectrometría de masas con plasma de inducción acoplado en el laboratorio del Dr. Sergio Sañudo Wilhelmy de la Universidad del Sur de California (EUA).

Al momento se han pre-concentrado todas las muestras para la determinación de vanadio (ph 4.5, 40 ml) y para la determinación de Ni, Cd, Pb y sus isótopos (ph 6.5, 2l). Conjuntamente se realizan pruebas de recuperación, blancos de procedimiento, así como análisis de material de referencia (Cass-5 y Nass-6 de National Research Council of Canada) para determinar el grado de contaminación de los procedimientos así como la exactitud de los resultados. Los límites de detección para los instrumentos utilizados son: 0.7 ppb para determinación de V por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito y 0.1 ppt para Ni y Pb por espectrometría de masas por plasma de inducción acoplado. Las muestras están siendo concentradas 15 veces para la determinación de V y 150 veces para la determinación de los isótopos de Pb.

Resultados

Las profundidades en que fueron tomadas las muestras en esta campaña no coincidieron en su totalidad con las tomadas en la campaña XIXIMI-1. En esta ocasión se procuró obtener muestras en el mínimo de oxígeno y lo más cercano al fondo. Ese cambio se debió a que las concentraciones de vanadio disuelto han mostrado tener una relación con las concentraciones de oxígeno disuelto (Wang y Sañudo, 2008). Por otro lado se pretende relacionar las concentraciones del fondo con las obtenidas para los sedimentos.

El intervalo de las concentraciones de vanadio obtenidas al momento es mayor que el obtenido en noviembre de 2010 (Anexo 1). Éste varió de 11 a 40 nM a diferencia de noviembre en el cual varió de 21 a 39 nM. Los datos extremos están siendo corroborados. Estos intervalos son más amplios que los reportados para el Atlántico Norte (30.0-36.9 nM; Middelburg, 1988) y para aguas de fondo de la plataforma de Louisiana (7-27 nM; Shiller y Mao, 1999). Sin embargo, el promedio se encontró dentro de este último intervalo (27 ± 5 nM). Las concentraciones de vanadio en los paralelos 23, 24 y 25 N (Figura 57, Figura 58 y Figura 59) mostraron concentraciones menores en la superficie en julio de 2011 con respecto a las de noviembre de 2010. A pesar de que varias estaciones del noroeste (E15, E17 y E18) presentaron sus concentraciones más bajas en el mínimo de oxígeno, esto no se presentó en las demás estaciones muestreadas.

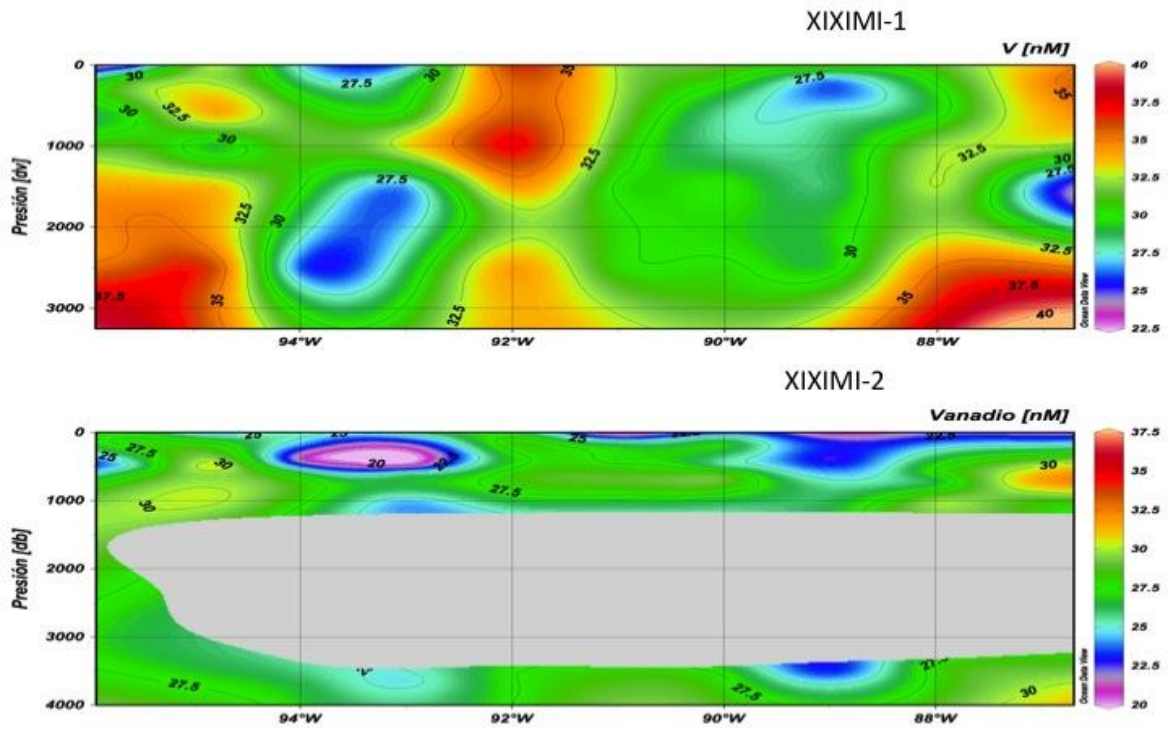


Figura 57. Distribución de las concentraciones de V disuelto en el paralelo 25°N durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1 y XIXIMI-2.

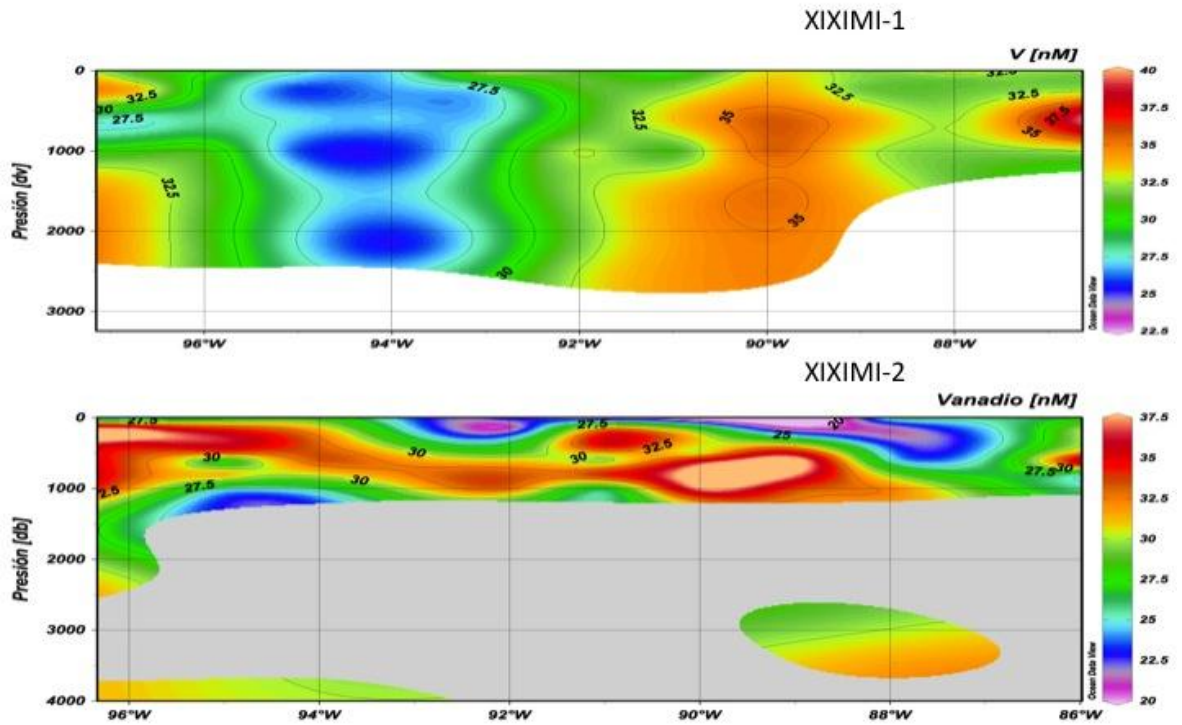


Figura 58. Distribución de las concentraciones de V disuelto en el paralelo 24°N durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1 y XIXIMI-2.

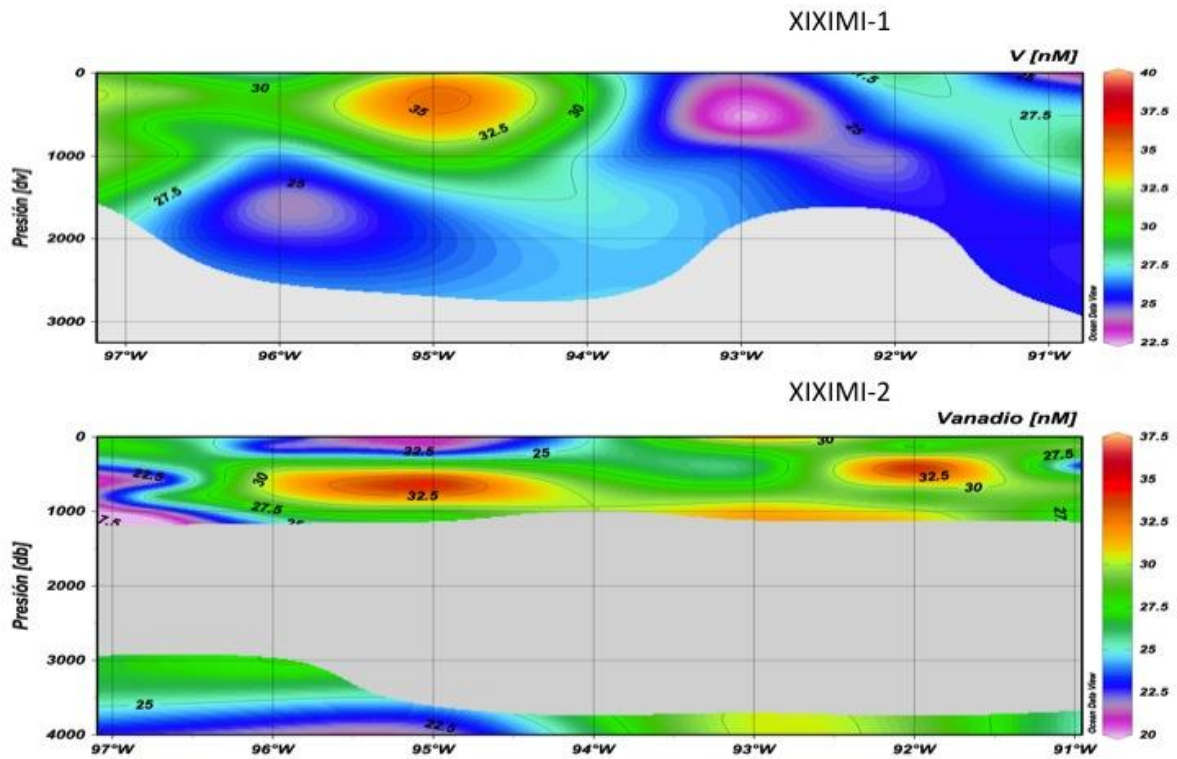


Figura 59. Distribución de las concentraciones de V disuelto en el paralelo 23°N durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1 y XIXIMI-2.

La correlación significativa con la salinidad y con el oxígeno reportada por algunos autores (Wang y Sañudo, 2008; 2009) no fue evidente en este trabajo (Figura 60, Figura 61 y Figura 62) y se necesitan más análisis para dilucidar cuál de estas variables físicas o variables biológicas, ya que es un metal esencial para algunos organismos, explica más la distribución de vanadio en el GM. En el océano Pacífico se ha reportado que este elemento presenta una distribución tipo nutriente dado su involucramiento con los procesos biológicos (Collier, 1984). Sin embargo, en el océano Atlántico no se observa esta distribución (Middelburg et al., 1988), por lo que sería importante determinar hasta qué grado los procesos biológicos determinan su distribución en el GM.

Fase II: Línea de base de aguas profundas del Golfo de México
Informe final

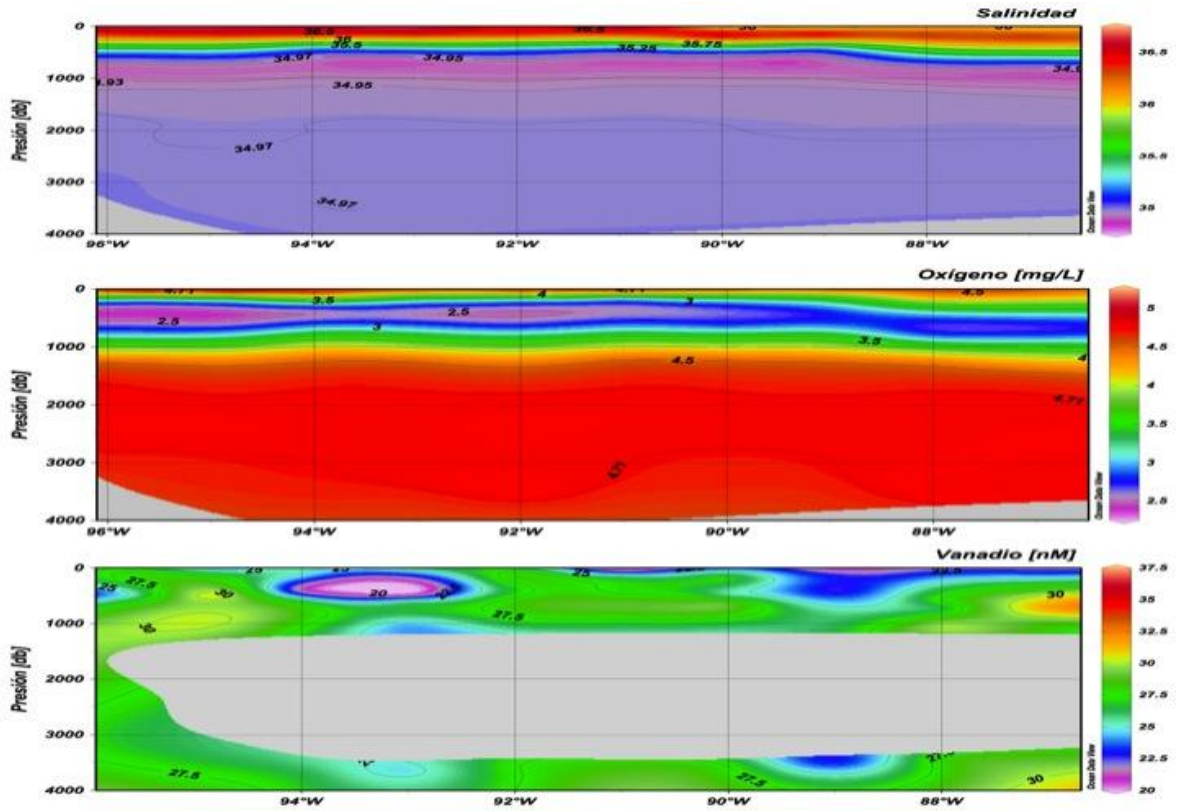


Figura 60. Distribución vertical de las concentraciones de salinidad, oxígeno y V disueltos en el paralelo 25°N.

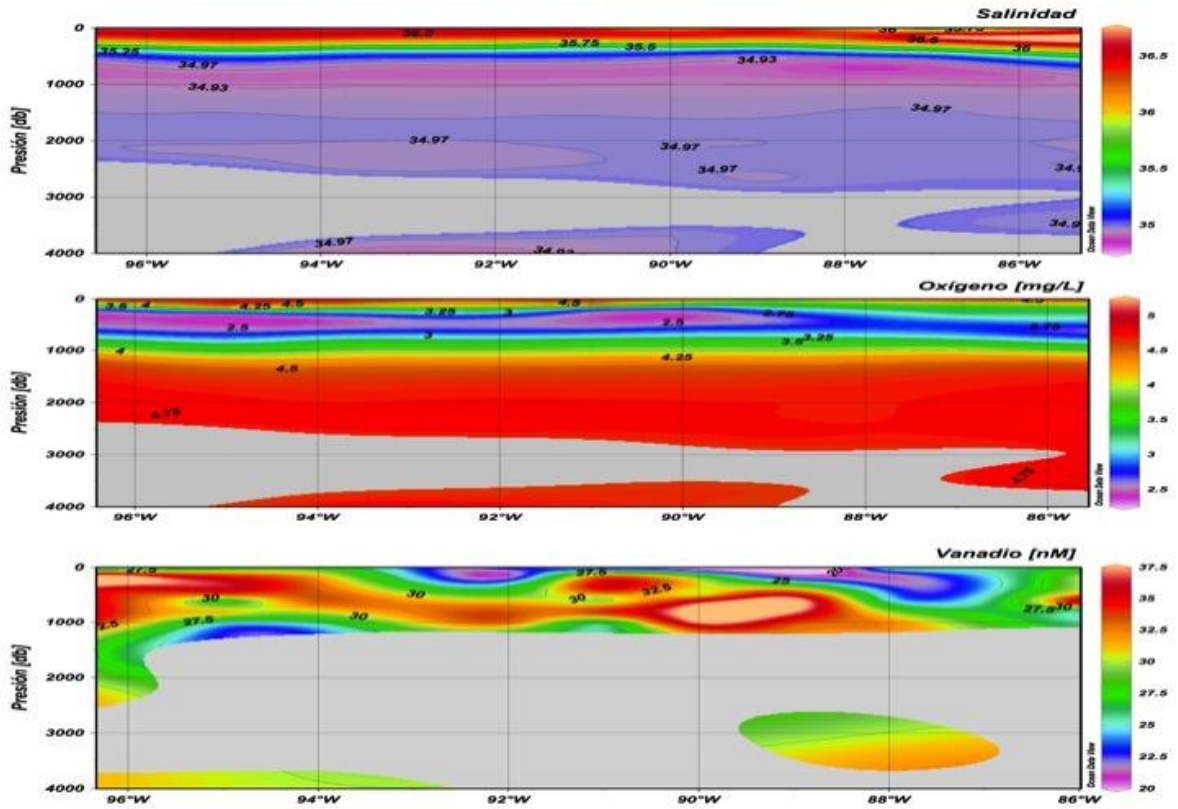


Figura 61. Distribución vertical de las concentraciones de salinidad, oxígeno y V disueltos en el paralelo 24°N.

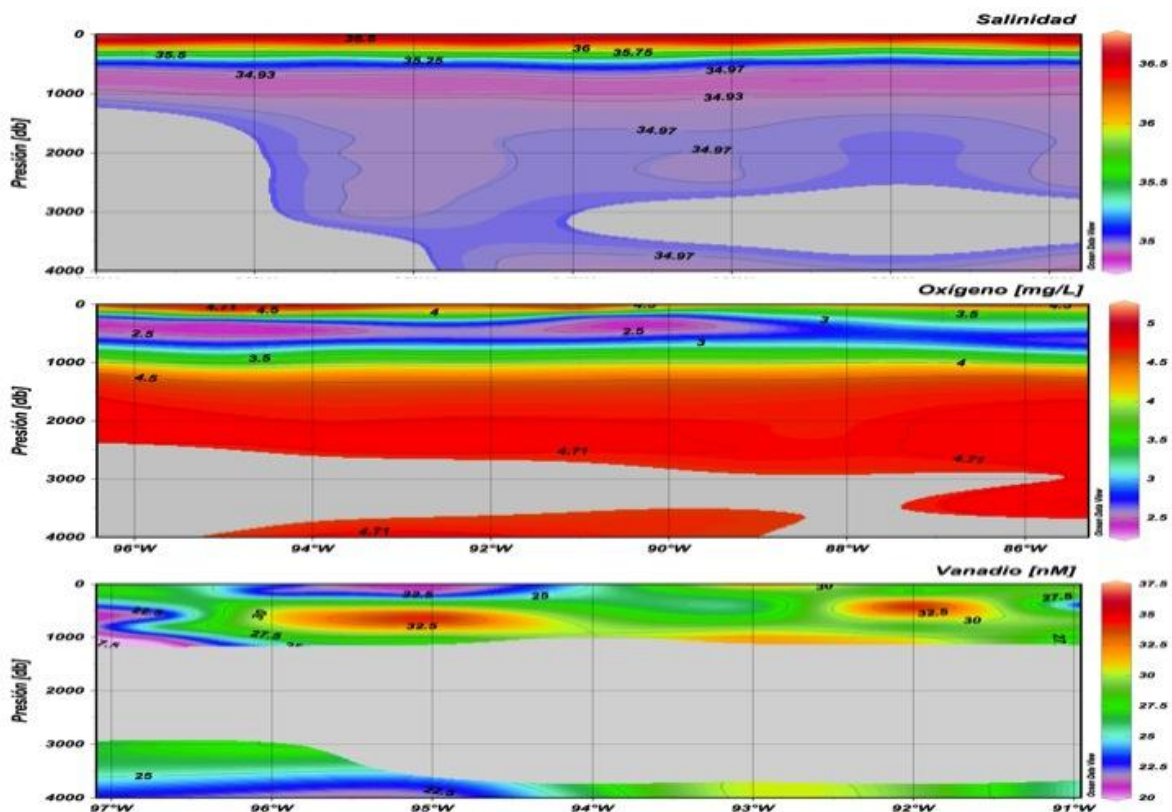


Figura 62. Distribución vertical de las concentraciones de salinidad, oxígeno y V disueltos en el paralelo 23°N.

En este momento se está terminando la determinación de V en el espectrofotómetro de absorción atómica del CICESE. También se ha terminado con la pre-concentración de todas las muestras para la determinación de Ni, Cd, Pb y sus isótopos. La determinación de los metales Ni, Cd, Pb y sus isótopos se llevará a cabo por espectrometría de masas (ICP-MS, por sus siglas en inglés) en el laboratorio del Dr. Sergio Sañudo de la Universidad del Sur de California en el mes de diciembre de este año o en enero del año próximo según me comunicó el Dr. Sañudo (Anexo 8).

Referencias

Abbase G, Ouddane B, Fisher JC 2002 Determination of trace levels of dissolved vanadium in seawater by use of synthetic complexing agents and inductively coupled plasma–atomic emission spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* 374: 873–878. DOI 10.1007/s00216-002-1532-3.

- Collier RW 1984 Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. Nature 309: 441-444.
- Middelburg JJ, Hoede D, Van Der Sloot HA, Van Der Weijden CH, Wijkstra J 1988 Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. Geochim. Cosmochim. Acta 52: 2871-287.
- Shiller AM, Mao L 1999 Dissolved vanadium on the Louisiana Shelf: effect of oxygen depletion. Cont. Shelf Res. 19: 1007–1020.
- Wang D, Sañudo-Wilhelmy SA 2008 Development of an analytical protocol for the determination of V (IV) and V (V) in seawater: Application to coastal environments. Mar. Chem. 112: 72–80. doi:10.1016/j.marchem.2008.05.011
- Wang D, Sañudo-Wilhelmy SA, 2009 Vanadium speciation and cycling in coastal waters. Mar. Chem. 117: 52–58. doi: 10.1016/j.marchem.2009.06.001
- Yang 1993 Determination of dissolved trace metals in the western North Pacific. M.Sc. Thesis. University of British Columbia. 104 pp.

HIDROCARBUROS DERIVADOS DEL PETRÓLEO

Antecedentes

En reportes previos se ha mencionado de manera mas amplia las características del GM que incluyen el ser un mar marginal, (Monreal-Gómez, Salas de León, 1997) ,localización geográfica, (entre los 18 a 30 grados latitud norte y entre los 82 a 92 grados longitud oeste) (Figura 1). Así como parte de su funcionamiento en términos de circulación, fuertemente ligada a la corriente del lazo, proveniente de centro y Suramérica que penetra al Golfo por el canal de Yucatán y que genera remolinos de grandes dimensiones y de amplia duración, que modulan circulaciones locales y transporte de materiales entre las zonas costeras y aguas mara adentro, así como la capacidad generadora de estas corrientes de producir procesos de surgencias (Woods, 1988).

Otros razgos característicos del GM lo representan los grandes depósitos de hidrocarburos que se manifiestan por extensas y numerosas chapopoteras que frecuentemente liberan hidrocarburos de origen petrogénico a las aguas del GM. Las liberaciones de chapopoteras o “oil seeps” , relativamente comunes en el GM han sido reportadas en observaciones satelitales (Mitchell, et al., 2000).

Estas características de frecuente presencia de hidrocarburos en la columna de agua hace imperioso el estudio continuo de esta agua debido a que poco se conoce sobre las características de los residuos de hidrocarburos que puedan encontrarse en la zona. Como mencionamos previamente, el estimado de liberación natural de hidrocarburos del petróleo se encuentra entre los 560,000 y hasta 1,400,000 barriles/año de petróleo (NRC, 2003). Adicionalmente, el mayor evento de derrame por descontrol del pozo petrolero Macondo operado por la British Petroleum en el Norte del GM ocurrido en abril del 2010, liberó cantidades aún en disputa de petróleo a aguas del GM.

Una vez en el medio marino, los hidrocarburos del petróleo, al igual que muchos otros compuestos tanto naturales como antropogénicos, van a iniciar el proceso de intemperismo (Jordan and Payne, 1980) típico a que se someten dichos compuestos. Esto es, procesos de disolución, evaporación, asociación con partículas, fotólisis, y una gran mayoría van a sufrir degradación por bacterias. Estos cambios que sufren los compuestos, hacen que la identificación de las fuentes potenciales sea un proceso complicado. Es por ello, que, en la búsqueda dual de identificar por una parte aquellos compuestos petrogénicos que sean de origen local y que representen las características típicas de hidrocarburos locales, y por la otra aquellos que, siendo de origen biológico, ya sea este de fuentes alloctonas como aquellos de origen local.

Adicionalmente, y una vez establecido el conjunto de compuestos típicos de la zona, la intención se vuelve una de identificar la posible presencia de compuestos que, aunque intemperizados, puedan provenir del derrame del pozo Macondo. En particular, hemos adoptado un enfoque múltiple inicialmente dicotómico (Figura 63) que ha sido propuesto previamente por otros autores (Faksness, et al., 2002) que considera como primer nivel, el análisis de los hidrocarburos alifáticos y de los aromáticos polinucleares para observar si las diferencias con la fuente original, pueden ser explicadas por procesos de intemperismo. Este proceso de identificación va entonces, desde el análisis de los hidrocarburos alifáticos, usualmente los n-alcenos desde el C-10 hasta el C-38, la presencia de los isoprenoides pristano y fitano, la presencia y composición de los hidrocarburos aromáticos policíclicos con especial énfasis en los homólogos alquilados ya que sus distribuciones y sus razones pueden usarse como diagnóstico de petróleo en el ambiente (Kennicutt, 1988; Wang, et al., 1999; Wang et al., 2002).

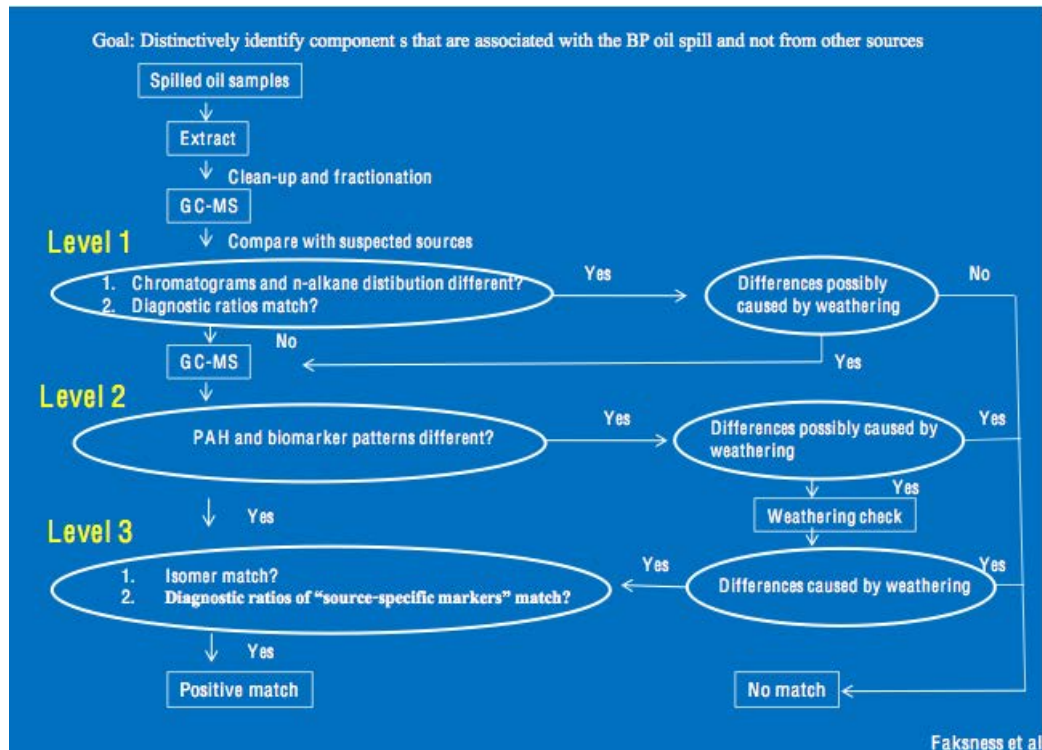


Figura 63. . Enfoque dicotómico para la identificación de petróleo del pozo macondo originalmente propuesto por Faksness et al, 2002.

Productividad en aguas del GM.

El GM se caracteriza por tener grandes aportes riverinos tanto en la zona de Estados Unidos como en la región de México. Esto se traduce en grandes aportes de nutrientes y materia orgánica así como material sedimentario. Una consecuencia natural es que las condiciones de productividad de las diferentes regiones del Golfo cubran distintos rangos de productividad. Zonas costeras pueden poseer condiciones eutróficas pero al mismo tiempo, regiones más profundas del Golfo son o poseen características definitivamente oligotróficas. Anteriormente mencionábamos que el gran aporte del río Mississippi resulta en aguas cargadas con nutrientes que son áreas de una intensa producción nueva que mantiene grandes poblaciones de diatomeas (Liu et al.1999). Estas condiciones de alta productividad han resultado también en condiciones de hipoxia y anoxia debido al consumo de oxígeno para la oxidación de la materia orgánica (Rabalais, et al., 2002) de hecho, estos mismos autores citan el caso de la llamada zona muerta del Mississippi como la segunda zona anóxica más grande del mundo. El Golfo es un ecosistema donde su productividad es considerada más bien baja. En los años del 1964-1971 se realizaron extensos muestreos de fitoplancton y de clorofilas así como de producción primaria. Estos análisis mostraron que la concentración de clorofila variaba, en aguas superficiales entre $0.06 - 0.32 \text{ mg m}^{-3}$ in en aguas centrales y del oeste del GM. La existencia de una zona subsuperficial de "Máximo de Clorofila Profundo" (DCM) por sus siglas en inglés, con valores de hasta 2-3 veces más alta, con valores de 21 mg m^{-2} integrados hasta la base de la zona fótica. La razón estimada de producción primaria por 300 días del año debido a su clima subtropical, resulta en valores de productividad primaria de $\text{aprox} < 36 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$. Estos valores ubican al GM como un ecosistema parecido al océano abierto que generalmente tiene productividades de $50-160 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ típicas de producciones primarias gruesas del océano abierto (Smith and Hollibaugh, 1993).

La presencia de hidrocarburos o derivados del petróleo en aguas profundas del GM puede tener varias fuentes como se ha reportado por otros investigadores. Las fuentes potenciales importantes de hidrocarburos sin orden de importancia incluyen a los grandes accidentes ocurridos, siendo el mayor el del pozo Macondo. Sin embargo, las imágenes de satélites han logrado identificar muchos sitios donde las chapopoterías liberan constantemente petróleo al medio ambiente. Una estimación realizada por el National Research Council en 2003 así como el reporte de 2009 por Dagmar Schmidt Etkin mostraban liberaciones promedio de manera natural hasta por 1,400,000 barriles por año en el Golfo. Este es un proceso natural que puede haber estado ocurriendo por miles de años. Comparativamente, mientras que duró, el derrame del pozo Macondo, ha liberado o liberó aproximadamente unas 10 veces más por día que lo que liberan las chapopoterías de manera natural.

De manera natural pues, también el GM presenta gran cantidad de chapopoterías que constantemente se encuentran liberando cantidades importantes de petróleo y representan lo que puede considerarse como “niveles de fondo “ de hidrocarburos en sus sitios de influencia. Adicionalmente, se debe considerar que han existido también accidentes con embarcaciones que han liberado petróleo en aguas del GM. Adicionalmente, los organismos vivos, tanto acuáticos como terrestres, producen y luego liberan, hidrocarburos particulares que, usados adecuadamente, pueden ayudar a identificar los orígenes de su presencia en el medio marino.

Finalmente, la presencia de materia orgánica de diferentes fuentes, tanto terrígenas como acuática, hace que la presencia de hidrocarburos tanto de origen petrogénico como biogénico sea complicado y desde varios orígenes en las mismas muestras.

Objetivos

Los objetivos fundamentales del trabajo ya descritos también previamente, son dos. Por una parte, requerimos de establecer los niveles típicos de concentración de hidrocarburos, su tipo y características de estos así como su distribución en las aguas profundas del Golfo desde la superficie hasta las zonas profundas cercanas al sedimento. De preferencia, y utilizando las diferentes razones indicadoras, se busca identificar los orígenes o fuentes de los hidrocarburos en el GM. Por otra parte, se intenta llevar a cabo los estudios de monitoreo necesarios para determinar la posible presencia, en aguas mexicanas de hidrocarburos derivados del derrame del descontrolado pozo Macondo que operó la compañías British Petroleum y que se convirtió en el peor desastre de liberación de hidrocarburos de la historia en el 2010.

De manera particular, los objetivos específicos incluyen la separación, identificación y cuantificación de los hidrocarburos más importantes para poder realizar el proceso de “fingerprinting” (Wang and Fingas, 2003. Raia et al., 2004). Para lograr esto, se busca en principio separar dos de los principales grupos de compuestos que constituyen el petróleo, por un lado, los hidrocarburos saturados, normales o alifáticos, dado que son el mayor componente del petróleo, y por el otro lado, separar, identificar y cuantificar los compuestos aromáticos poli-cíclicos mejor conocidos como PAHs por sus siglas en inglés.

En el caso de los hidrocarburos lineales, se identificaron los componentes que vayan desde hidrocarburo de 10 carbonos hasta el de 40 carbonos. En el caso de los hidrocarburos aromáticos polinucleares, se cuentan con

aproximadamente 36 compuestos individuales estándares que son buscados en cada una de las muestras.

Entre los parámetros importantes a determinar se incluyen la traza cromatográfica típica de los hidrocarburos del petróleo, su índice de preferencia del carbono (CPI), presencia o ausencia de C17, pristano, C18 y fitano, así como las relaciones entre estos compuestos. También hay que evaluar la presencia o ausencia de lo que se conoce como UCM o material de carbono sin resolver o sin separar. Cada uno de esos parámetros y otras relaciones tales como L/H, esto es, la relación que existe entre los hidrocarburos de bajo peso molecular (L) dividido por la sumatoria de los de alto peso molecular (H), son calculadas e interpretadas a la luz de las relaciones que otros autores han reportado en la literatura. Debemos enfatizar que este es un trabajo en progreso y que por lo tanto, un análisis mas detallado y/o mas completo puede hacer que algunas de las primeras indicaciones que se han obtenido a partir de este análisis mas bien general, pueden cambiar.

En el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, existen también una serie de parámetros que sugieren orígenes potenciales relacionados con su formación.

Metodología

El método analítico implica el proceso de extracción mediante la utilización de embudos de separación para extraer los compuestos orgánicos. La extracción se realiza de manera repetida con tres porciones de 60 mL de cloruro de metileno grado reactivo ACS. Las extracciones repetidas son luego combinadas en un solo recipiente. Se concentra por rota-evaporación hasta aproximadamente unos dos mililitros. El extracto es luego concentrado en tubos de concentración Kuderna-Danish en baño maría, hasta un volumen final de 1 mL. Cada extracto es luego procesado para eliminar impurezas a través de una columna cromatográfica de 30 cm de largo por 1 cm de diámetro que contiene silica gel y alúmina desactivadas al 3%. Las proporciones en que se usan son 12 cm de sílica por 6 cm de alúmina. Dos fracciones son obtenidas a partir del extracto. La fracción uno contiene normalmente los hidrocarburos lineales, saturados o alifáticos ya que son extraídos o eluidos utilizando 20 mL de n-hexano. La segunda fracción, que es extraída con una mezcla de n-hexano-diclorometano (70:30 v:v) y contiene, entre otros compuestos, los aromáticos polinucleares.

El petróleo en la columna de agua, es extraído mediante el método de extracción líquido-líquido, con la intención de eliminar la matriz acuosa. Una vez

extraídos los compuestos en una fase orgánica y tras someterse el extracto al proceso de limpieza en columna con silica y alumina como se describió previamente, se procede al análisis de las diferentes fracciones. La fracción apropiada (F1 o bien F2) es luego analizada mediante cromatografía de gases (GC) en columna capilar con detector de ionización de flama (GC-FID). El equipo utilizado es marca Agilent modelo HP 6890 plus. La columna capilar que utilizamos es la HP-5 de 30 m de longitud con una longitud de 30 m y con un diámetro de 0.32 μ m y un grosor de capa de 0.25 μ m. La rampa de temperatura es de 60 °C el cual es mantenido durante tres minutos. La rampa de temperatura fue de 8 °C/min con una temperatura final 300 °C la cual es mantenida durante 40 min. La temperatura del inyector fue de 275 °C y la del detector fue de 315 °C.

Para la separación identificación y cuantificación de los compuestos aromáticos poli-nucleares que se obtienen en la segunda fracción (F2), se analizaron utilizando un sistema gases masas (GC-MS) marca Agilent modelo 7890 equipado con modo de ionización de impacto electrónico y utilizando la técnica del ión común o SIM por sus siglas en inglés. En el modo SIM, se analizaron 11 grupos de compuestos en los que se incluyó un ión de cuantificación y dos iones de confirmación para cada compuesto. La columna empleada es la DB-5MS de 30 m de longitud y 0.25 μ m de diámetro interno y con 0.25 μ m de grosor de capa. La temperatura inicial fue de 70 °C mantenida durante 3 min con una rampa de temperatura 5 °C/ min hasta alcanzar una temperatura final de 300 °C y se la mantiene durante 11 min. Adicionalmente la temperatura del inyector fue de 280 °C y la de la fuente es de 250 °C y la del cuadrupolo se mantuvo a 150 °C. La inyección se realizó en el modo splittless y se inyectaron 2 μ L. Para controlar recuperaciones y en general la calidad del trabajo, para los hidrocarburos alifáticos se incluyeron dos estándares internos y dos compuestos surrogados. Los estándares internos fueron los alquenos 1-decene y el 1-eicosene. Los surrogados utilizados fueron 1-undecene y el 1-dococene. No sabemos de la existencia de un material estándar de referencia por lo cuál no se incluyó uno en el trabajo. Las calibraciones fueron externas utilizando al menos 5 niveles de concentración diferentes y utilizando estándares verdaderos.

Para los aromáticos polinucleares, se utilizaron los siguientes estándares deuterados y el estándar interno •Estándar surrogado: Acenafteno-d₁₀, Criseno-d₁₂, 1,4-diclorobenceno-d₁₄, Naftaleno-d₈, Perileno-d₁₂, Fenantreno-d₁₀; que corresponde a los compuestos Semi Volátiles de la mezcla de estándares internos. Y como estándar interno utilizamos el compuesto p-terfenil-d₁₄ que es un C.R.M. (Certified Reference Material).

Cada corrida consta de seis muestras y dos blancos:.

- Blanco de procedimiento: Que contiene únicamente el estándar surrogado.

- Blanco fortificado: Contiene estándares con todos los compuestos; para los hidrocarburos alifáticos TRPH Standard (Florida) (17 compuestos) y el Fuel Oil Degradation Mixture (4 compuestos). Para PAHS contiene el Standard Reference Material 2260a (32 compuestos) Standard Reference Material 1491a (18 compuestos).

Resultados

La tabla de resultados se anexa como archivo en Excel (Anexo 2). Hasta el día de hoy, se han analizado en laboratorio alrededor de 120 muestras individuales que corresponden al paralelo 25N de la zona profunda del GM de acuerdo a la distribución mostrada en la Figura 1, (ver Anexo 9)

La distribución de las concentraciones totales (la sumatoria de todos los hidrocarburos alifáticos presentes en cada muestra) se muestra en la Figura 64. Esta figura indica que las más altas concentraciones de hidrocarburos alifáticos se ubicaron en dos regiones, por un lado, como en el muestreo de XIXIMI1, cerca de la plataforma de Yucatán, y como cabe esperar, también hubo máximos relativos en las zonas más cercanas a la costa. Los máximos relativos importantes se ubicaron a los 1500 m y a los 2500 m de profundidad en la estación E16.

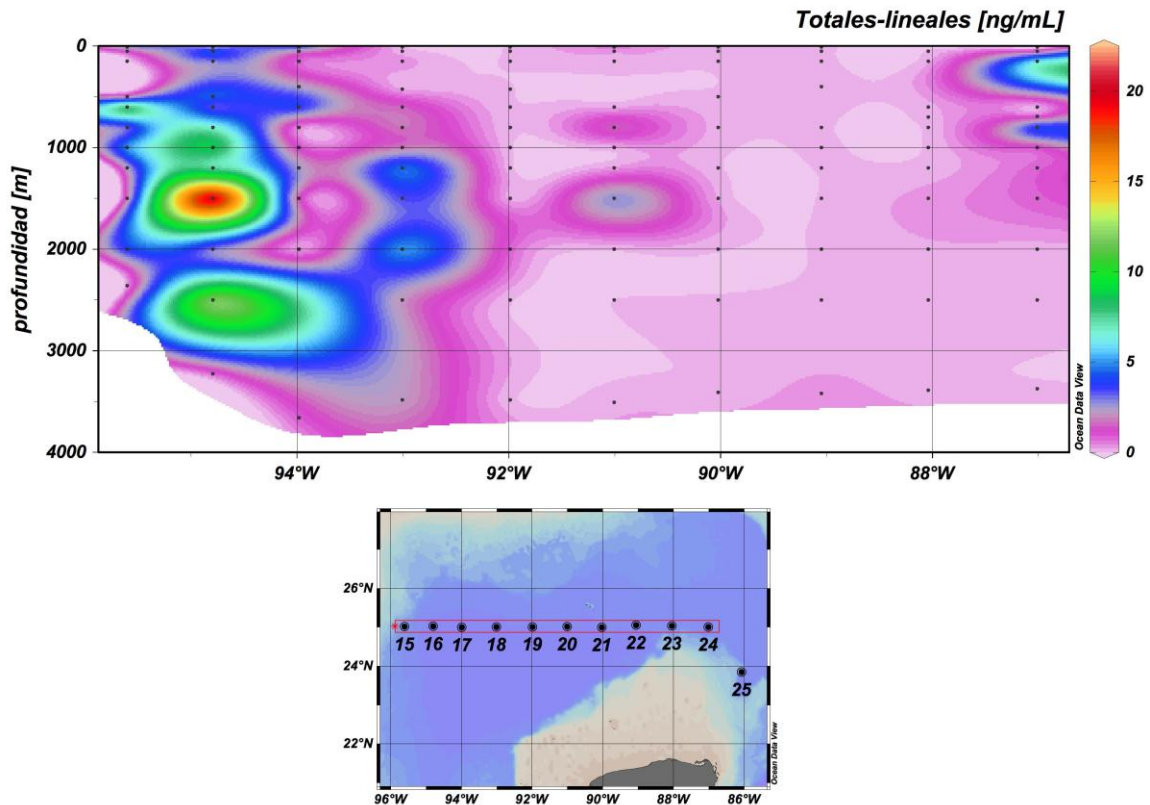


Figura 64. Distribución vertical de las concentraciones de hidrocarburos lineales totales encontrados en la línea correspondiente a la latitud 25 N. Las estaciones que se incluyen se encuentran en la figura inferior.

Un análisis cualitativo posterior de estos hidrocarburos puede arrojar información específica sobre su origen. En la Figura 65, solo se anexan, a la figura previa, los datos de la E25, que está cerca al canal de Yucatán y al borde de la Corriente de Lazo. Se observa un ligero incremento de los hidrocarburos, o presencia de estos, a profundidades de 2500 m; de nuevo, debemos investigar detalladamente la calidad de estos hidrocarburos para distinguir su origen potencial.

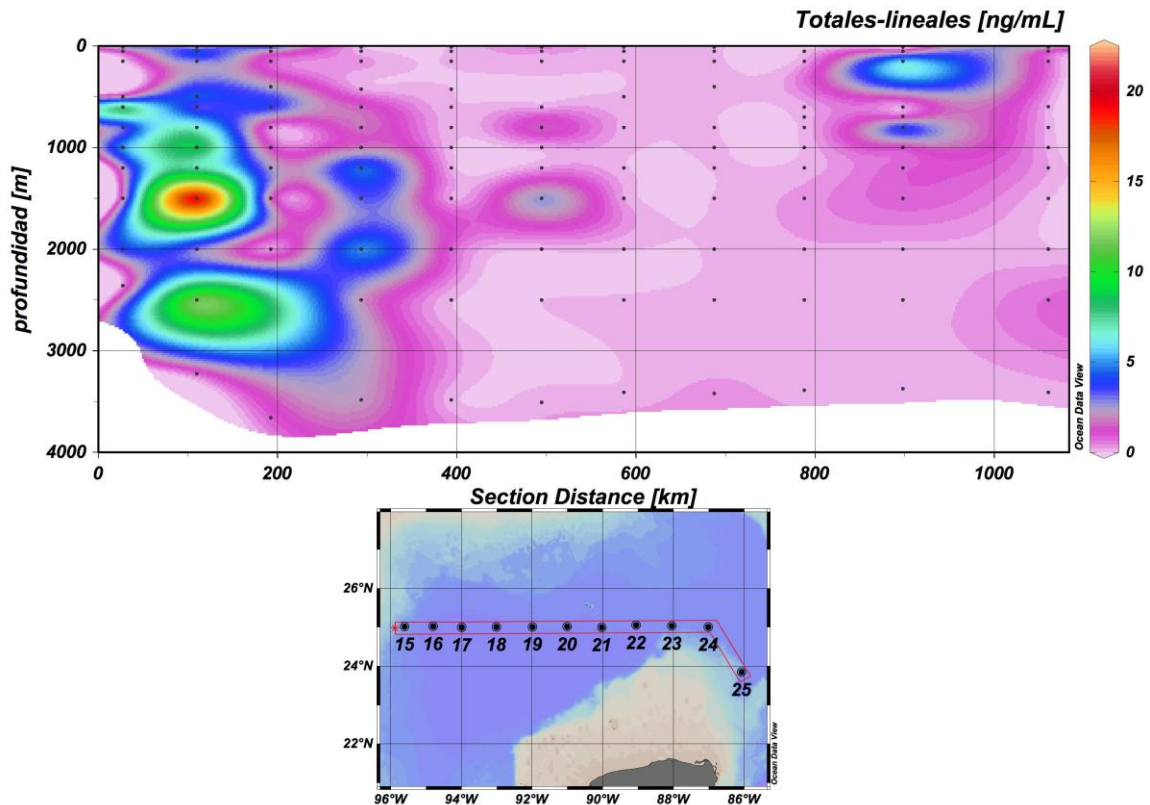


Figura 65. Distribución vertical de las concentraciones de hidrocarburos lineales totales encontrados en la línea correspondiente a la latitud 25 N. Solo se anexa la estación 25 como se muestra en la figura inferior.

De manera particular, la E24, cerca al canal de Yucatán y la E16, cercana a la plataforma de Tampico, son las estaciones con mayor presencia de hidrocarburos. Es interesante señalar que las concentraciones más altas se observan alrededor de los 1500 m en la estación E16, lo cual coincide con las profundidades donde el hidrocarburo y el dispersante fueron liberados durante el derrame del pozo Macondo. Sin embargo, dadas las grandes distancias y el tiempo transcurrido entre el derrame y el muestreo de XIXIMI-2, las posibilidades de encontrar una señal del pozo Macondo son muy reducidas. Es por ello que un análisis menos apresurado de los resultados se requiere para intentar dilucidar las características de los hidrocarburos y ver si las diferencias pueden ser atribuibles a intemperismo. Es por esa consideración que los diferentes parámetros ya mencionados, tales como CPI, C17/pristano, C18/fitano, UCM, L/H entre otros, deben ser calculados para tratar de comparar con la fuente original supuesta y determinar si existen diferencias entre ellos o si son iguales. Si existen diferencias, entonces se requiere saber si esas diferencias se pueden explicar solamente por procesos de intemperismo y/o degradación por bacterias.

“Fingerprinting” de los Aromáticos poli-nucleares.

La distribución de la sumatoria de los compuestos aromáticos poli-nucleares para el segmento ya analizado se muestra en la Figura 66. Es interesante notar que existe cierta coincidencia con la distribución de los hidrocarburos alifáticos, aunque no a las mismas profundidades. Los máximos tanto de lineales como de aromáticos ocurren en la E24 principalmente, que es la estación más al oeste del paralelo 25N. En la Figura 67, solo se agrega al perfil ya generado, las concentraciones encontradas para la estación E25.

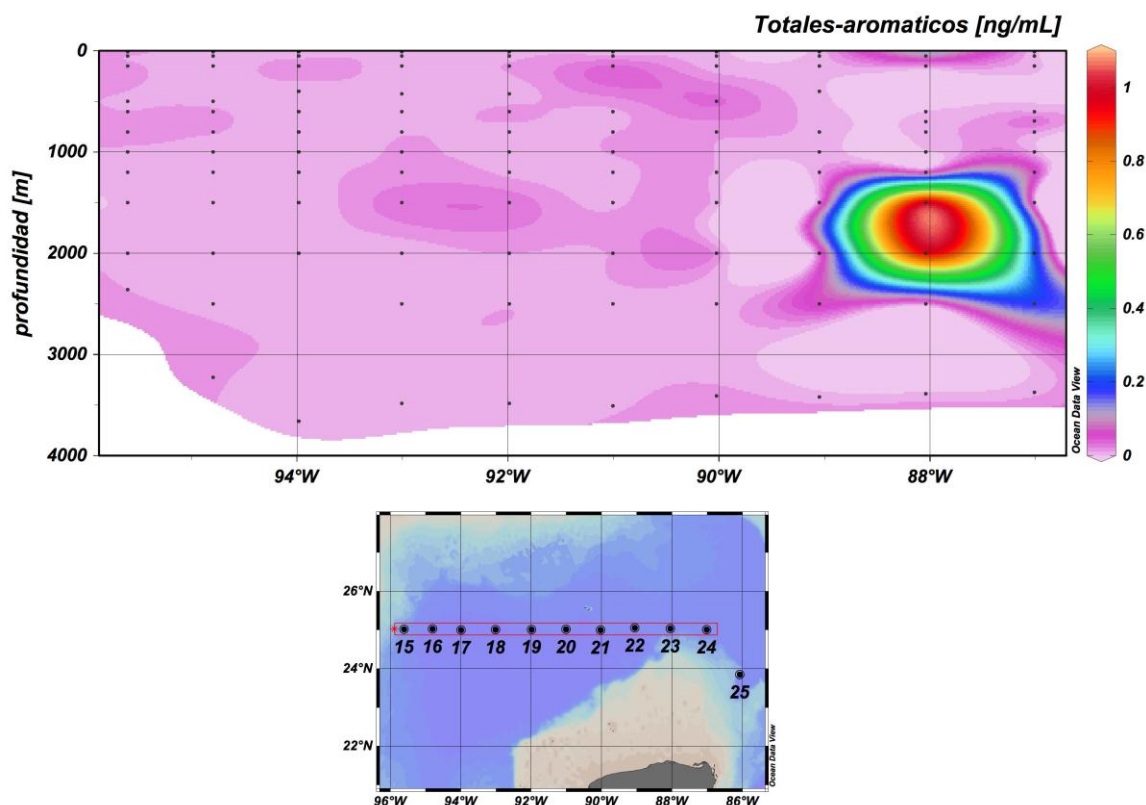


Figura 66. Distribución vertical de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares totales encontrados en la línea correspondiente a la latitud 25 N.

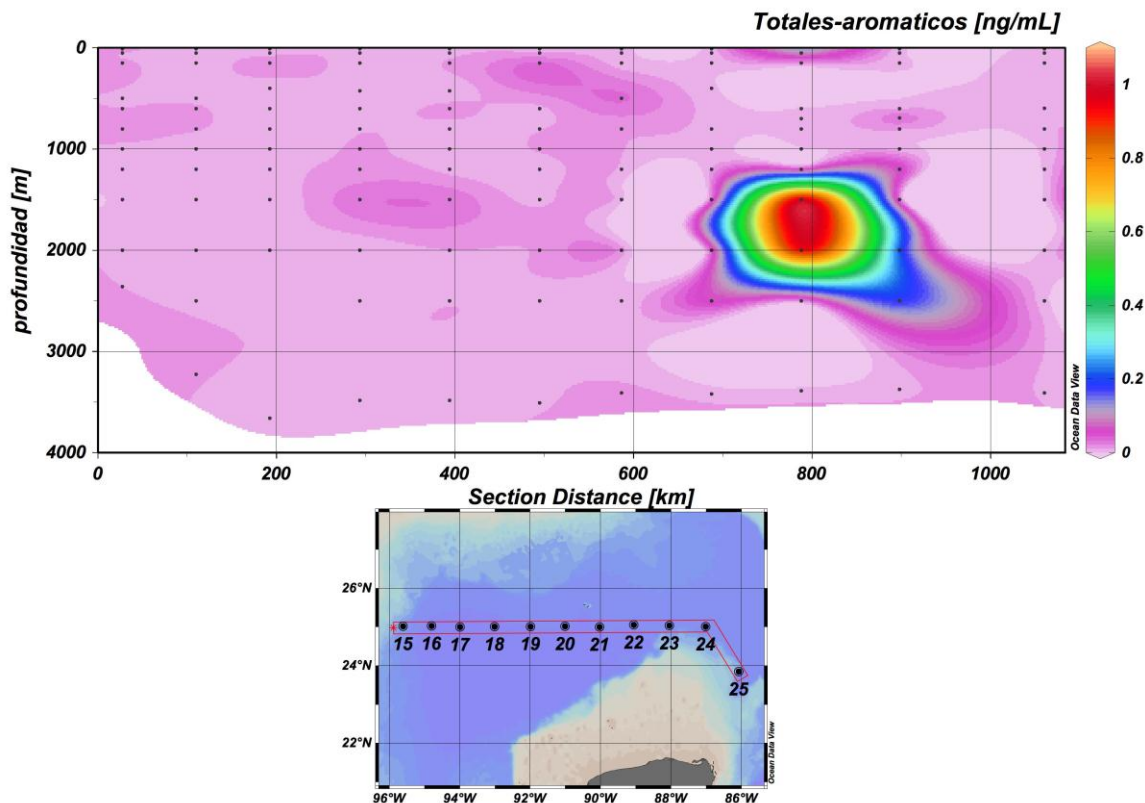


Figura 67. Distribución vertical de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares totales encontrados en la línea correspondiente a la latitud 25 N. Solo se ha agregado la estación 25.

Una de las primeras preguntas que debemos atender en el caso de la identidad de las posibles fuentes de hidrocarburos es la posibilidad de diferenciar entre un origen petrogénico de uno pirolítico (ver por ejemplo: Budzinski et al. 1997, Macías-Zamora et al., 2002, Bohem and Saba, 2008). Una de las diferencias es que durante la formación de estos compuestos, la temperatura de formación es importante; esta diferencia en la temperatura de formación se manifiesta por el grado de alquilación de los anillos. Por ejemplo, ha sido estipulado que existe una relación inversa entre el grado de alquilación (presencia de metilos y etilos) y la temperatura de formación de los compuestos. En otras palabras, entre más alta la temperatura, hay menos PAHs alquilados. De esta manera, la cantidad de PAHs con ramificaciones ayuda a discriminar entre posibles fuentes y muestras con diferentes orígenes.

También se sabe, por ejemplo, que la razón entre los PAHs (fenantreno/antraceno) y la razón (fluoranteno/pyreno) son a veces indicativas de sus posibles orígenes (Bohem and Saba, 2008). Por ejemplo, una razón (fenantreno/antraceno) > 10 sugiere un origen petrogénico de los compuestos,

por otra parte, un valor de la razón fenantreno/antraceno < 10 sugiere un origen pirogénico. Por desgracia, las concentraciones de PAHs se encuentran tan cercanos a los límites de detección que para efectos prácticos, frecuentemente no es posible diferenciar uno del otro en muchos casos y eso limita la aplicabilidad amplia de este enfoque para estas muestras particulares.

De cualquier manera, una primera comparación debe efectuarse contra lo reportado en cuanto al perfil y composición original de los PAHs del derrame original. Si hacemos esto, utilizaremos el perfil reportado por el Dr. S. Mitra quien ha mostrado la Figura 8 en su sitio de la red, con la composición relativa de los aromáticos poli-nucleares del pozo macondo y contra los que se hará la comparación. Si, a nuestros PAHs, los ordenamos en la misma secuencia, podremos realizar una inspección visual (relativa) de las abundancias presentes en nuestra zona de estudio.

Conclusiones

Es claro que esta es solo una primera interpretación y con una base de datos aún incompleta, por lo que las primeras conclusiones son solo de carácter tentativo y preliminares. Algunas de las cosas sobresalientes son que las concentraciones más altas encontradas hasta hoy se localizan en la región de la corriente de Lazo por o donde se espera que penetre la Corriente de Lazo corriente que proviene del Caribe y el Atlántico subtropical por el canal de Yucatán. Sin embargo, es posible que existan cambios de interpretación una vez que se analicen los datos de muestras mas cercanos a las regiones donde operan las torres de PEMEX en la plataforma de Campeche, o aquellas relativamente mas cercanas a zonas de influencia de ríos.

En relación a la composición de hidrocarburos encontrada, no existe evidencia aún, de que hayamos detectado residuos del derrame del pozo Macondo en aguas norteamericanas. Sin embargo hemos podido identificar la presencia de diferentes fuentes de alifáticos en la zona de aguas profundas del golfo, entre ellas dos fuentes biogénicas y una que parece provenir de petróleo, la cual muestra un perfil de concentración, entre los hidrocarburos C-22 al C-29, sin preferencia por carbonos pares o impares y que corresponde a la E16. Su máxima concentración corresponde al C-25, aunque el más abundante lo es el hidrocarburo con 34 carbonos. La composición de aromáticos no sugiere hasta ahora, que exista relación con los aromáticos originalmente reportados como abundantes en el petróleo del pozo Macondo. A la pregunta de que si las composiciones que hemos encontrado, sobre todo las de PAHs, pueden ser explicables tomando en consideración aquellos procesos que pudieran afectar únicamente las concentraciones relativas, la respuesta es difícil para el caso de

los PAHs. Sin embargo, en el caso de los alifáticos, no hay posibilidades de que algún proceso físico o biológico pudiera afectar la relación entre alifáticos pares y nones. En otras palabras, siempre que encontremos series de hidrocarburos en los que no hay evidencia de preferencia por pares o nones, estamos frente a un ensamblaje que pudiera provenir del petróleo. Esas muestras en particular, son las que vale la pena analizar a mayor profundidad buscando los biomarcadores mas específicos.

La Figura 68 muestra una comparación entre las medias, máximos y mínimos tanto de los hidrocarburos lineales como de los aromáticos y, podemos decir que los rangos corresponden a concentraciones parecidas que parecen diferir significativamente entre ellos. Esto a su vez parece fortalecer la idea de que no han existido entradas significativas de fuentes nuevas o diferentes a las que normalmente se encuentran presentes.

En relación a las concentraciones totales de n-hidrocarburos alifáticos, podemos ofrecer los siguientes valores reportados para comparación en otras áreas del mundo. Parker et al. (1972) reportaron promedios de 0.087 a 0.2 $\mu\text{g/L}$ en aguas superficiales (87 a 200 ng/L). Barbier et al. (1973) reportaron valores de 46 a 137 $\mu\text{g/L}$ (46,000 a 137,000 ng/L) en aguas del Mediterráneo. Para el GM, desde los 0 a los 500 m de profundidad, Iliffe and Calder (1974) reportaron valores que van desde trazas hasta 75 $\mu\text{g/L}$ (75,000 ng/L). Nuestros valores se encuentran dentro de los rangos reportados por otros.

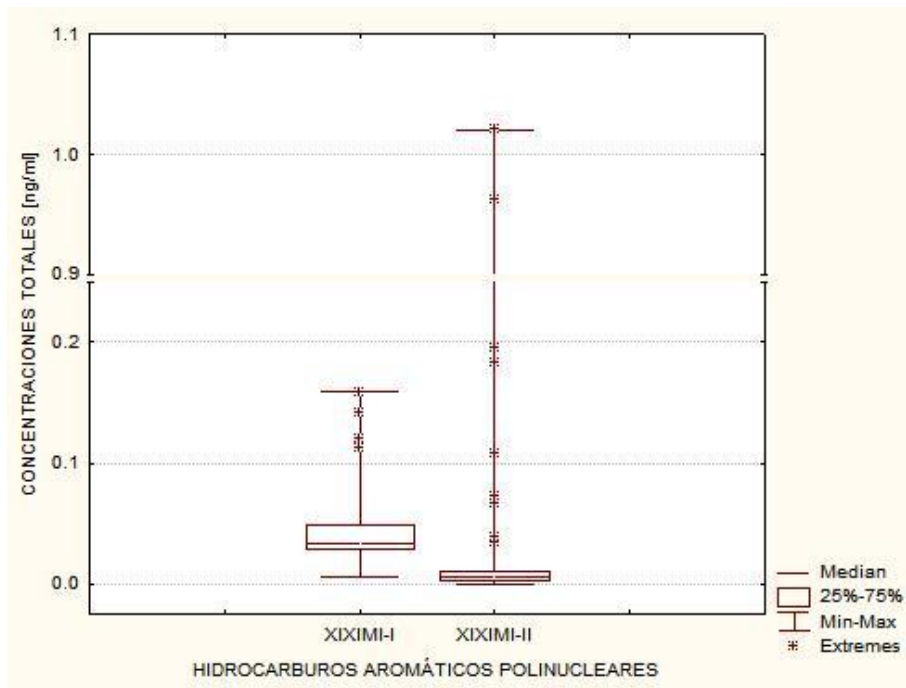
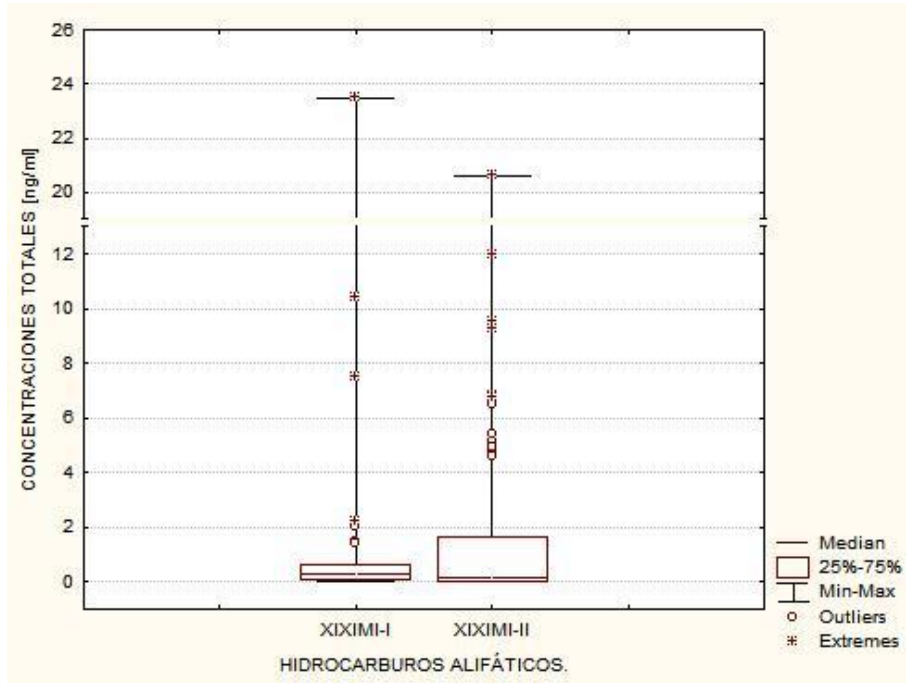


Figura 68. Comparación de medias, máximos y mínimos usando diagramas de cajas y bigotes para XIXIMI-1 vs XIXIMI-2

Referencias

- Barbier M, Joley D, Saliot A and Tourres D 1973 Hydrocarbons from seawater. *Deep Sea Research*. 20: 305-314.
- Boehm P and Saba T 2004 Identification and Allocation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Environmental Forensic Notes*. Vol 4:1-5.
- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Piereard C, Garrigues P 1997 Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58, 85-97.
- Cooper JE, Bray EE 1963 A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1113– 1127.
- Iliffe TM and Calder JA 1974 Dissolved hydrocarbons in the Eastern Gulf of Mexico Loop Current and the Caribbean Sea. *Deep-Sea Research*, 21:481-488.
- Kennicutt II MC 1988 The effect of biodegradation on crude oil bulk and molecular composition. *Oil Chem. Pollut.* 4, 89-112.
- Liu H, Landry MR, Vaultot D, Campbell L 1999 Prochlorococcus growth rates in the Central Equatorial Pacific: an application of the fmax approach. *J Geophys Res* 104: 3391 – 3399
- Macías-Zamora JV, Mendoza-Vega E, Villaescusa-Celaya JA 2002 PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B.C., Mexico. *Chemosphere* 46, 459–468.
- Makky AF, Basta JS, Mousa AS 2010 Genetic origin, maturation, paleoenvironment and classification of some crude oils from the western desert, Egypt by aid of organic and inorganic geochemistry. *International Journal of Academic Research*. 2(2): 249-263.
- Mitchell R, MacDonald IR, Kvenvolden K 2000 Estimates of Total Hydrocarbon Seepage into the Gulf of Mexico Based on Satellite Remote Sensing Images, American Geophysical Union Ocean Sciences Meeting.

- Monreal-Gómez MA, Salas de León DA 1997 Circulación y estructura termohalina del Golfo de México, in Lavin, M.F. (ed), Contribuciones a la oceanografía física de México: Unión Geofísica Mexicana, Monografía 3, 183–199.
- National Research Council Committee on Oil in the Sea 2003 Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects. National Research Council Ocean Studies Board and Marine Board Divisions of Earth and Life Studies and Transportation Research Board. National Academy Press, Washington, DC, USA. 265 pp.
- Parker PL, Behrens EW, Calder JA and Schultz D 1972 Stable carbon isotope ratio variations in the organic carbon from Gulf of Mexico sediments. *Contrib. Mar. Sci.* 16: 139-147.
- Rabalais NN, Turner RE and Wiseman Jr WJ 2002 Gulf of Mexico hypoxia, a.k.a. “the dead zone”. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 2002. 33:235–63.
- Rabalais NN, Turner RE and Wiseman WJ 1999 Hypoxia in the northern Gulf of Mexico: Linkages with the Mississippi River, p 297-322 in: Kumpf, H., Steidinger, K. and Sherman, K. (eds), *The Gulf of Mexico Large Marine Ecosystem – Assessment, Sustainability and Management*. Blackwell Science, Malden, U.S.
- Raia JC, Blakley CR, Fuex AN, Villalanti DC and Fahrenthold PD 2004 Evaluation of environmental samples containing heavy hydrocarbon components in environmental forensic investigations. *Environmental Forensics*, 5:21–32
- Rieley G, Collier RJ, Jones DM, Eglinton G, Eakin PA and Fallick AE 1991 Sources of sedimentary lipids inferred from carbon isotopic analysis of individual compounds. *Nature* 352, 425–427.
- Schmidt Etkin D 2009 Analysis of U.S. Oil Spillage, API Publication 356, American Petroleum Institute, August 2009, Washington, D.C.
- Steven LM, Schroeder WW, O'Brien JJ and Zavala-Hidalgo J 2003 The annual cycle of riverine influence in the eastern Gulf of Mexico basin. *Geophysical Research Letters*, vol. 30, no. 16, 1867,
- Wang ZD, Fingas M and Page D 1999 Oil spill identification: review. *J. Chromatogr.*
- Wang Z, Fingas M 2003 Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Mar. Pollut. Bull.* 47(9-12):423-52.

Woods JD 1988 Mesoscale upwelling and primary production, in Towards a Theory of Biological-Physical Interactions in the World Ocean, edited by B. J. Rothschild, Kluwer Acad., Norwell, Mass., 1988.

Glosario de términos

CPI. "Carbon preference index". Índice de preferencia del carbón. Representa una medida de la selectividad en la formación de los hidrocarburos. Normalmente puede calcularse un CPI para compuestos de bajo peso molecular y otro para aquellos de alto peso molecular.

$$CPI_L = \frac{1}{2} \left(\frac{C15 + C17 + C19}{C14 + C16 + C18} + \frac{C15 + C17 + C19}{C16 + C18 + C20} \right)$$

$$CPI_H = \frac{1}{2} \left(\frac{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C24 + C26 + C28 + C30 + C32} + \frac{C25 + C27 + C29 + C31 + C33}{C26 + C28 + C30 + C32 + C34} \right) \text{ (Cooper and Bray, 1963).}$$

UCM. "Unresolved Complex Mixture". Mezcla compleja sin resolver. Se refiere a compuestos orgánicos generalmente altamente ramificados y/o con anillos aromáticos en sus ramificaciones y que aparecen por debajo de la traza cromatográfica elevando la línea base. Estos compuestos no son separados por el sistema cromatográfico y generalmente se asocia a la presencia de derrames.

L / H. La razón L/H es otra manera de diferenciar orígenes de los hidrocarburos, aunque algunos autores se refieren a este parámetro como una medida de la "frescura" del derrame. Entonces, L/H menor a la unidad indica entradas biogénicas naturales de origen terrestre y marino y cerca de la unidad (1) de origen petrogénico. L frecuentemente se ubica desde C11 a C24 y H, normalmente incluye C25 a C35 (Duan, et al., 2010)

TAR. "Terrestrial to Aquatic Ratio". Razón de fuente Terrestre vs Acuático.
 $TAR = \frac{C27 + C29 + C31}{C15 + C17 + C19}$

Créditos

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a INE (SEMARNAT) por el soporte económico proporcionado para la realización de este proyecto. De igual manera, deseamos agradecer a la tripulación del B/O Justo Sierra de la UNAM por su tiempo y ayuda. Especial consideración y reconocimiento al Ocean. Arturo Siqueiros por su incansable apoyo durante la colecta de las muestras. Finalmente, nuestro reconocimiento al IIO por todo el apoyo con el equipo analítico con que se cuenta para el desarrollo de esta investigación

BACTERIOLOGÍA

Responsables: Dr. Alexei Licea, Dr. Leonardo Lizárraga, CICESE

Participantes: Ricardo González, Noemí Sánchez y Salvador Dueñas, CICESE

Antecedentes

Las bacterias son organismos procariontes, es decir, que carecen de núcleo celular. Dentro de los procariontes, tenemos dos grandes grupos, las Eubacterias y las Arqueobacterias. Las Eubacterias, o bacterias verdaderas, son las que encontramos en ambientes idóneos para la sobrevivencia del reino animal. Por otro lado, las Arqueobacterias no poseen paredes celulares con peptidoglicanos, poseen secuencias únicas en su ARN y lípidos de membrana diferentes a las de las eubacterias y los eucariontes. Pueden ser metanogénicas (que crecen en condiciones anaeróbicas oxidando el hidrógeno como sustrato) o halófilas (que se desarrollan en ambientes salinos), termófilas (a temperaturas de 80-100 °C) y a niveles de pH extremadamente bajos.

Dentro de las Eubacterias, tenemos a las Gram-Positivas y las Gram-Negativas. Dentro de las Gram-Negativas, encontramos a las proteobacterias; a su vez, este grupo está conformado por proteobacterias alfa, beta, gama, delta y épsilon. Dentro del grupo de las proteobacterias, se han registrado géneros capaces de degradar los hidrocarburos provenientes del petróleo, por lo que resulta de suma importancia el establecer la línea base de los diferentes tipos de bacterias que se encuentran en el GM. De esta manera, en caso de que se presentase un derrame de petróleo, se podría determinar si alguno de los grupos presentes en la zona es capaz de proliferar sobre los demás grupos al verse favorecido en relación a sus fuentes alimenticias.

El petróleo está compuesto de hidrocarburos que pueden utilizarse como fuente de alimento en el medio marino; incluso existen bacterias que evolucionaron y adquirieron la capacidad de degradarlos. Cada año se vierten aproximadamente 1,300,000 toneladas de petróleo en el mar, la gran mayoría a través de filtraciones naturales y en menor cantidad, como consecuencia del tráfico de embarcaciones marinas. Las filtraciones naturales de petróleo son lentas y permiten que las comunidades microbianas lo degraden conforme entra al ambiente. Sin embargo, cuando ocurren derrames causados por el hombre, el equilibrio se rompe y provoca cambios rápidos en la composición de la flora bacteriana natural, por lo que las bacterias degradadoras de petróleo que eran casi indetectables por su baja abundancia pueden convertirse en dominantes en un tiempo corto. De hecho, en el GM, los niveles de oxígeno bajos alrededor del

petróleo en mar abierto, indican proliferación bacteriana como respuesta a la presencia del crudo.

Se han utilizado distintos métodos para estudiar los mecanismos mediante los cuales las bacterias marinas degradan el petróleo. Uno de ellos consiste en cultivar bacterias directamente en petróleo. Bajo estas condiciones, las bacterias utilizan como su única fuente de alimento los compuestos orgánicos del petróleo. Kato y Watanabe (2009) observaron que el crudo se emulsificó y los alcanos fueron removidos después de 7 días de cultivo, y además notaron que las cepas predominantes fueron *Alcalinovorax spp.* e identificaron a *Maricaulis spp.* y *Marinobacter spp.* Ese mismo método de cultivo le permitió a Vila et al. (2010) identificar exactamente cuáles sustratos degradaron por completo cada una de las especies mencionadas anteriormente en un período de 60 días. En ese estudio, los autores utilizaron bacterias recolectadas de la arena de la costa española afectada por un derrame de crudo en el 2002.

Para estudiar la degradación de los componentes del petróleo de Túnez (de la zona petrolera de Zarzatine), Zrafi-Nouira et al. (2009) enriquecieron la microbiota indígena del agua costera contaminada aumentando la concentración de petróleo. Cultivaron la microbiota y evaluaron su capacidad biodegradadora y la dinámica poblacional de la microbiota cada semana durante 28 días (7, 14, 21, 28 días). Se demostró que la degradación del petróleo depende de la actividad de un consorcio bacteriano especializado y dinámico que está compuesto de diferentes taxones filogenéticos y que depende de la complejidad del sustrato. El análisis filogenético de la microbiota demostró la presencia de cuatro grupos filogenéticos: Proteobacteria, Firmicutes, Actinobacteria y Bacteroidetes, siendo las proteobacterias las predominantes (>80%) durante los días 7, 14 y 21.

Rosano-Hernández et al. (2009) evaluaron la diversidad bacteriana de los sedimentos someros (≤ 100 m) del sur del GM en zonas de emanaciones naturales de petróleo. Emplearon técnicas moleculares que incluyeron la extracción de DNA bacteriano, amplificación de rDNA 16S-23S, análisis de patrones de bandas mediante RISA (rDNA Intergenic Spacer Region Analysis), y clonación, secuenciación y análisis del rDNA para la identificación taxonómica. Con dichas técnicas, se identificó molecularmente la presencia de los géneros *Marinobacter*, *Idiomarina*, *Marinobacterium* y *Frateuria*, además, se determinó que la identificación de bacterias en sedimentos someros se puede usar como indicador de la presencia de hidrocarburos marinos en el sureste del GM.

Otra técnica molecular que ha sido utilizada para detectar la presencia de distintos grupos bacterianos en muestras de petróleo y de aguas cercanas a los pozos petroleros, es la llamada DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis). Esta técnica permite caracterizar el rRNA 16S bacteriano, y con esto se ha encontrado que las comunidades bacterianas son mucho más variadas en

muestras de agua sin petróleo que en las muestras que contienen petróleo (Liu et al. 2009).

Actualmente, se utiliza PCR en tiempo real (RT-PCR), el cual se emplea para identificar el ADN de una bacteria o célula eucariota. El RT-PCR es una técnica que no es dependiente del cultivo, y que se puede utilizar para identificar genes de interés en muestras ambientales (Pérez-de-Mora et al. 2010). Esta es una técnica molecular basada en la detección de señales fluorescentes emitidas por la síntesis de productos de PCR. Estas señales son monitoreadas utilizando un fluoróforo llamado SYBR Green que se une al DNA de doble cadena. A diferencia del PCR convencional, la cuantificación por RT-PCR está basada en el incremento continuo de la señal fluorescente, la cual se mide al terminar cada ciclo. Este método se ha utilizado para evaluar la presencia de hidrocarburos, que se consideran los principales contaminantes de suelos como resultado de derrames petroleros y de eliminación de desechos al ambiente. Por ejemplo, mediante su uso se puede identificar y cuantificar los genes involucrados en la degradación de hidrocarburos, tal como el operón Alk, que es de importancia crucial para la degradación de alcanos en diferentes suelos.

La técnica molecular de amplificación de DNA por PCR ha sido utilizada para detectar la presencia de genes específicos de bacterias degradadoras de hidrocarburos, como por ejemplo los genes que codifican la enzima alcano monooxigenasa (Alk). Esta aproximación permite estudiar la dispersión y diversidad de dichos genes en ambientes marinos. Se ha encontrado que hay una distribución diferenciada de bacterias en diferentes sitios de muestreo y se especificó la necesidad de hacer más estudios en el ambiente marino (Kuhn et al. 2009). Otro estudio (Wang et al. 2010) se enfocó en las aguas superficiales del Océano Atlántico y demostró una alta diversidad de genes de organismos procariotas capaces de degradar petróleo, así como variación en la distribución geográfica en ambientes marinos. Los autores mencionan la importancia de continuar con análisis que se enfoquen en la detección de las enzimas alcano monooxigenasas, especialmente en las áreas pelágicas.

Un estudio llevado a cabo en la zona costera del sur del GM destacó aspectos generales de las comunidades de bacterias que tenían la capacidad de degradar petróleo. También se evaluó el efecto que tenía el petróleo sobre la comunidad bacteriana y la respuesta de las bacterias de acuerdo a la magnitud de los aportes recibidos. Se observó que existe un patrón estacional con mayor presencia de dichas bacterias en la temporada de lluvias, no observando dicho patrón en las zonas cercanas a las plataformas petroleras (Lizárraga-Partida 1996). Sin embargo, se sabe que el género *Vibrio* forma parte de las comunidades bacterianas que habitan el GM, y se cree que se encuentra asociado a la degradación de petróleo (com. pers. Lizárraga y Coldwell).

Objetivos

Establecer la composición de los grupos bacterianos presentes en la zona de aguas profundas del GM a diferentes profundidades, así como en sedimentos marinos.

Metodología

Estrategia de muestreo

1. Toma de muestras en columna de agua.

Se recolectaron muestras de agua desde los 150 m hasta el fondo. Se filtraron 2 litros (L) de agua marina de cada una de las botellas oceanográficas, tanto Niskin como GoFlo. Para esto, se colocaron 2 L de agua marina de cada una de las botellas provenientes de la roseta, dentro de las botellas Nalgene de 2 L para microbiología, el contenido de cada botella fue filtrado mediante una bomba peristáltica Cole Parmer Easy Load Modelo 7518-00, colocando en el extremo de salida un filtro Sterivex de 0.22 μm de Millipore (Cat. No. SVGP01050), Una vez que los 2 L de agua marina de cada botella fueron filtrados, se les removió el agua que quedó dentro del filtro con ayuda de una jeringa cargada con aire. Cada uno de los filtros fue rotulado, se cubrió con parafilm en ambos extremos y se colocó de regreso en su empaque, el cual también fue rotulado. Todos los filtros se almacenaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Toma de muestras en sedimentos marinos.

En cada uno de los puntos de muestreo se tomaron muestras de sedimento con el multinucleador. Se tomaron cinco submuestras de uno de los núcleos introduciendo cinco cilindros de plástico (jeringas sin punta) de 10 mililitros. Una vez en el laboratorio, se tomó 1 ml de cada uno de los cilindros y se colocó en un tubo eppendorf de 1.5ml, y se rotularon y se almacenaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Métodos de Laboratorio

1. Diseño y síntesis de oligonucleótidos.

Se diseñaron oligonucleótidos específicos para cada uno de los grupos de proteobacterias con base en el gen del 16S ribosomal a excepción de los grupos *Vibrio* spp. e hidrocarbonoclasticas, cuyas secuencias fueron tomadas de la literatura (Liu et al. 2006 y Kuhn et al. 2009).

Para el diseño de los oligonucleótidos específicos, se utilizaron los programas de cómputo MacVector versión 11.1.2 y CLC DNA Workbench versión 6, para lo cual, se tomaron secuencias consenso de cada grupo de proteobacterias, provenientes de la base de datos de la NCBI. Por último, se mandaron sintetizar las secuencias de cada par de oligonucleótidos específicos para cada grupo de proteobacterias, las cuales se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Grupos bacterianos a identificar empleando oligonucleótidos específicos.

Grupos bacterianos	Secuencia de oligonucleotidos
Alfa proteobacteria	F 5'-ARCGAACGCTGGCGGCA-3' R 5'-TACGAATTTYACCTCTACA-3'
Beta proteobacteria	F 5'-GGGGAATTTTGGACAATGGG-3' R 5'-ACGCATTTCACTGCTACACG-3'
Gamma proteobacteria	F 5'-CMATGCCGCGTGTGTGAA-3' R 5'-ACTCCCCAGGCGGTCDACTTA-3'
Delta proteobacteria	F 5'-TTCCTTGGAAACAGGGAGTG-3' R 5'-TTCATGGAGTCGAGTTGCAG-3'
Epsilon proteobacteria	F 5'-ATGACGCATTTTCGGTGTGTA-3' R 5'-GTTTAGGGCGTGGACTACCA-3'
Hidrocarbonoclasticas (alk) alcano monooxigenasa	F 5'-GCI CAI GAR ITI RKI CAY AA-3' R 5'-GCI TGI TGI TCI SWR TGI CGY TG-3'
<i>Vibrio</i> spp.	F 5'-GGA TAA CT/TA TTG GAA ACG ATG-3' R 5'-CAT ATG AGT GTC AGT G/ATC TG-3'
<i>Alcanivorax</i> spp.	F 5'-GAG TAC TTG ACG TTA CCT ACA G R 5'-ACC GGA AAT TCC ACC TC
<i>Marinobacter</i> spp.	F 5'-TGG CTA ATA CCC ATG AGG R 5'-TAG GTG GTT TGG TAA GCG
<i>Methanomicrobiales</i>	F 5'-ATC GRT ACG GGT TGT GGG R 5'-CAC CTA ACG CRC ATH GTT TAC
<i>Methanomethylovorans</i> spp.	F 5'-GGGATAATTCCGGATAGAT R 5'-ATTTATACATATGGACAGCCAAC
<i>Methanosaeta</i> spp.	F 5'-TAGGTGTCGGCCACGGT R 5'-CGGCCATGCACCICICTC

2. Extracción de DNA bacteriano de las muestras de la columna de agua

Para la extracción de DNA se utilizó el “Wizard Genomic DNA Purification Kit” de Promega y para poder realizar la extracción de DNA en el interior de los filtros Sterivex de Millipore de 0.22 μm , se modificó el protocolo de lisis celular de la siguiente manera:

Se añadieron 600 μl de la solución de lisis nuclear (nuclei lysis solution) a los filtros Sterivex, se cubrieron con parafilm ambos extremos de cada filtro y se colocaron dentro de un horno de hibridación con carrusel UVP HL-2000 HybriLinker a una temperatura de 80°C durante 10 minutos. Posteriormente, se enfriaron hasta temperatura ambiente (23°C) y el líquido contenido en cada filtro se traspasó a tubos de 1.5 ml con ayuda de una jeringa. Se les añadieron 3 μl de “RNase Solution Mix” y se mantuvieron a 37°C durante 30 minutos en una incubadora SHEL LAB Modelo 1510E. Una vez transcurrido el tiempo de incubación, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se añadieron 200 μl de la solución precipitadora de proteínas del kit (Protein Precipitation Solution), se mezclaron mediante vórtex (IKA Works Modelo MS1-S1) y se incubaron en hielo durante 5 minutos.

Después, los tubos se centrifugaron a 13000 rpm, durante 3 minutos en una microcentrifuga Eppendorf, modelo 5414D. Se transfirió el sobrenadante a un tubo de 1.5 ml que contenía 600 μl de isopropanol a temperatura ambiente y se mezcló levemente. De nuevo se centrifugaron a 13000 rpm durante 2 minutos, pero esta vez se descartó el sobrenadante. Se añadieron 600 μl de etanol al 70% a temperatura ambiente y se mezcló levemente, después se volvieron a centrifugar a 13000 rpm durante 2 minutos y el etanol se aspiró con una micropipeta. El pellet de DNA se dejó secar durante toda la noche y a la mañana siguiente fue rehidratado con 80 μl de agua libre de nucleasas. Cada muestra fue congelada y mantenida a -20°C.

Una vez que las muestras se rehidrataron durante mínimo 24 horas, se les midió la concentración de DNA mediante un espectrofotómetro GE Nanovue 28924403 y posteriormente, todas las muestras fueron ajustadas con agua libre de nucleasas para alcanzar una concentración final de 2-3 ng/ μl de DNA.

3. Extracción de DNA bacteriano de las muestras de sedimento marino

Para la extracción de DNA se utilizó el “UltraClean Soil DNA Isolation Kit” de MoBio. Se añadieron 60 μl de Solución S1 y se mezcló por vortex, se añadieron 200 μl de Solución removedora de Inhibidores IRS y se colocaron en vortex por 10 minutos con las cuentas de vidrio. Una vez transcurrido el tiempo, se transfirió el sobrenadante a un tubo limpio y se le añadieron 250 μl de la Solución

S2, se colocaron en el vortex durante 5 segundos y se incubaron a 4°C durante 5 minutos para después centrifugarlos a 10,000 x g. Se transfirieron 450 µl del sobrenadante a un tubo limpio y se añadieron 900 µl de Solución S3 y se colocaron en el vortex durante 5 segundos. Se tomaron 700 µl de la solución, se colocaron en el filtro y se centrifugó por 1 min a 10,000 x g. Se añadieron 300 µl de la solución S4 y se centrifugó por 30 segundos, se desechó el líquido y se volvió a centrifugar el filtro a 10,000 x g por 1 minuto. Se colocó el filtro en un tubo nuevo y se añadieron 50 µl de agua libre de nucleasas y se centrifugó a 10,000 x g durante 30 segundos. Las muestras se almacenaron a -20 °C.

4. Estandarización de las amplificaciones de DNA por RT-PCR

Para poder llevar a cabo la amplificación del DNA bacteriano por RT-PCR, fue necesario estandarizar la concentración de DNA y de los oligonucleótidos. Se utilizó como estándar para pruebas una muestra de 2 L de agua de mar proveniente de la costa de Ensenada, BC, la cual fue filtrada del mismo modo que a bordo del barco en un filtro Sterivex. Se le extrajo el DNA con la finalidad de simular una de las muestras, sin desperdiciar ninguna muestra de las originales en las pruebas de estandarización.

Se midió la concentración de DNA de la muestra utilizada como estándar con un espectrofotómetro GE Nanovue empleando una longitud de onda de 230 nm. Se prepararon 5 diluciones de la muestra: 1 ng, 0.1 ng, 0.01 ng, 0.001ng y 0.0001 ng de DNA, cada una de las cuales fue utilizada por triplicado para llevar a cabo reacciones de amplificación de DNA por medio de la técnica de RT-PCR en un StepOnePlus de Applied Biosystems. Posteriormente, se calculó la concentración de DNA en cada una de las muestras estándar con la siguiente fórmula (1) obtenida mediante la ecuación de la recta en el programa de cómputo MatLab (Figura 69).

$$[\text{DNA}] \text{ en la muestra} = 9.7654\text{E}+31 * \text{VALOR (CT)}^{-21.849} \quad (1)$$

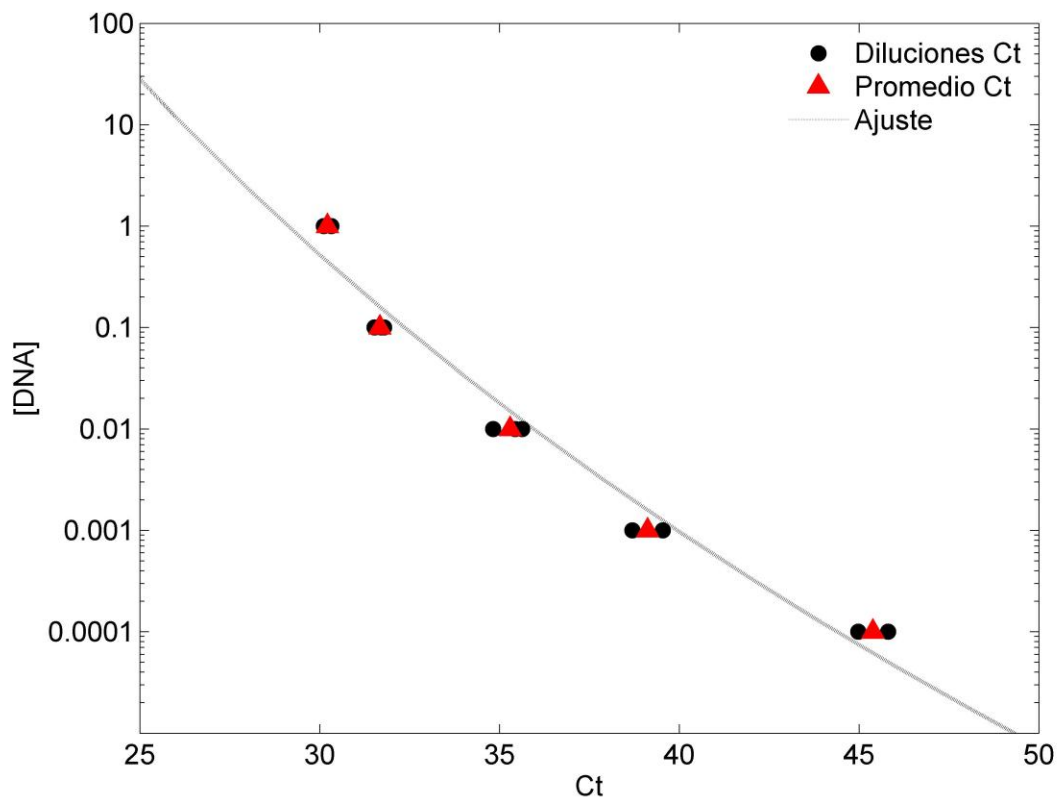


Figura 69. Amplificaciones de las diluciones del DNA de proteobacterias de la muestra estándar por triplicado, obtenidas mediante RT-PCR, utilizadas para determinar la concentración de DNA de cada dilución, por medio de la aplicación de una ecuación logarítmica.

5. Amplificaciones de DNA de los grupos bacterianos por RT-PCR

Las amplificaciones de DNA de cada grupo bacteriano se llevaron a cabo mediante RT-PCR en placas ópticas de 96 pozos MicroAmp de Applied Biosystems, utilizando 5 μ l del reactivo Fast SYBR Green Master Mix, también de Applied Biosystems, 0.3 μ l de cada oligonucleótido a una concentración de 20 μ M y una concentración de 10 ng de DNA de muestra por cada reacción. Después, cada placa fue centrifugada en una Multifuge 1S-R de Heraeus durante 2 minutos a 4400 rpm, a 23°C y finalmente colocada en el RT-PCR para realizar la reacción de amplificación del DNA.

Las condiciones de amplificación, consistieron en una desnaturalización inicial a 95°C durante 5 minutos y 50 ciclos de 95°C por 30 segundos, 55°C por 1.5 minutos y 72°C por 1 minuto.

Métodos de Análisis

1. Grupos bacterianos presentes en la columna de agua

Para identificar los grupos bacterianos que estuvieron presentes en las muestras de la columna de agua del GM, el valor de CT obtenido de cada una de las muestras, se sustituyó en la fórmula 1 para calcular la concentración de DNA.

En la primer parte, se normalizaron y graficaron las concentraciones de DNA de las 5 subclases de proteobacteria (Alfa, Beta, Gamma, Delta y Epsilon). En la segunda parte, las concentraciones de DNA de las bacterias Hidrocarbonocásticas y metanomicrobiales, así como géneros representativos de estos grupos bacterianos (Alcalinovorax, Marinobacter, Vibrio, Methanomethilovorans y Methanosaeta) se normalizaron y se graficaron.

2. Grupos bacterianos presentes en el sedimento marino

Para determinar qué grupos bacterianos están presentes en el sedimento marino del GM, los valores de CT de cada una de las muestras de sedimento también fueron sustituidos en la fórmula 1. Sin embargo, se analizaron diferente que en el caso de las muestras de agua, ya que en este caso, las concentraciones de DNA de todas las estaciones se normalizaron y graficaron juntas.

Resultados

Una vez realizadas las amplificaciones de DNA de cada una de las estaciones a las diferentes profundidades, se procedió a determinar la cantidad de DNA de cada uno de los grupos taxonómicos, tal como se menciona en métodos de laboratorio y de análisis.

Se analizaron todas las profundidades para las cuales se recolectaron muestras (150 m hasta 1000 m en estaciones someras y cerca al fondo en las estaciones profundas). Sin embargo, para fines del texto de este informe y simplificar la presentación de los resultados, se decidió graficar solo cuatro profundidades: 400, 1200, 2000 m y Fondo (botella disparada a aproximadamente

40 m del fondo marino). En esta sección se muestran solo resultados representativos.

Se optó por no coleccionar muestras de superficie a 150 m, esto debido a que en este rango existe una gran cantidad de macrofauna y de bacterias. En el primer crucero de XIXIMI, nos percatamos de que en este rango no era posible detectar la presencia de bacterias por medio de biología molecular, lo anterior debido probablemente a la presencia de inhibidores de la reacción de amplificación de ácidos nucleicos, por lo cual, este rango de columna de agua no fue considerado para este segundo crucero.

Se seleccionó la profundidad nominal de 400 m/mínimo de oxígeno como una de las profundidades para las cuales se presentarían los resultados gráficos en este informe. Como se detalla en el informe del crucero XIXIMI-2 (Herguera et al. 2011), la profundidad a la cual se disparó la botella fue o 400 m o en el mínimo de oxígeno; la botella se disparó a 400 m si esta profundidad coincidía con el mínimo de oxígeno (ver sección sobre distribución de oxígeno en este reporte). Ésta es una zona de un alto nivel de actividad biológica en la columna de agua. Para simplificar la presentación de resultados, nos referimos a la muestra del mínimo en la concentración de O₂ como "400 m".

La profundidad de 1,200 m fue seleccionada debido a que está muy cercana a la profundidad en la cual se registró el derrame del pozo Macondo. Las profundidades de 2,000 m y fondo fueron seleccionadas debido a que de existir emanaciones naturales de petróleo en el fondo del GM, la comunidad bacteriana de esta masa de agua podría verse afectada por este fenómeno natural.

Identificación de Alfa, Beta, Gama, Delta y Epsilon Proteobacterias

Dentro de los diferentes grupos que conforman a las proteobacterias, se pueden encontrar géneros con capacidad para degradar los hidrocarburos provenientes del petróleo, específicamente de los grupos gama y delta, por lo que en caso de encontrar la presencia de petróleo en alguna de las muestras, se podría esperar que estos dos grupos incrementen en abundancia.

Una vez analizados los resultados de esta campaña, se observó que los grupos de bacterias predominantes en la columna de agua reportados para el crucero XIXIMI-2 son las alfa y las beta proteobacterias para la mayoría de las estaciones y profundidades analizadas al igual que en la campaña XIXIMI-1..

Los resultados obtenidos para las 40 estaciones a la profundidad de 400 m indican una predominancia de la subclase alfa proteobacteria con 65% del total del DNA, mientras que la subclase beta y épsilon mostraron un 23% y 11% del total, respectivamente. Por otra parte las subclases gamma y deltaproteobacteria mostraron una baja presencia, con menos del 1% (Figura 70). En la Figura 71 se pueden ver algunos ejemplos de diferentes estaciones a 400m donde la subclase alfa predomina ampliamente sobre las demás subclases.

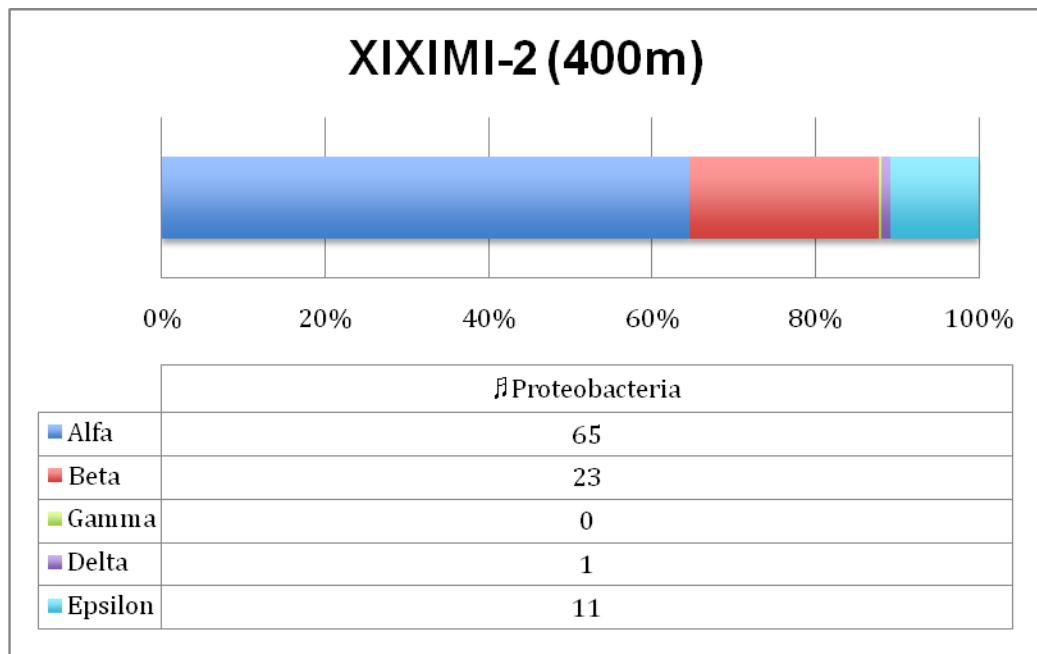


Figura 70. Porcentaje de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad de 400m (dentro de la zona de mínimo de oxígeno) en el GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 65% del DNA.

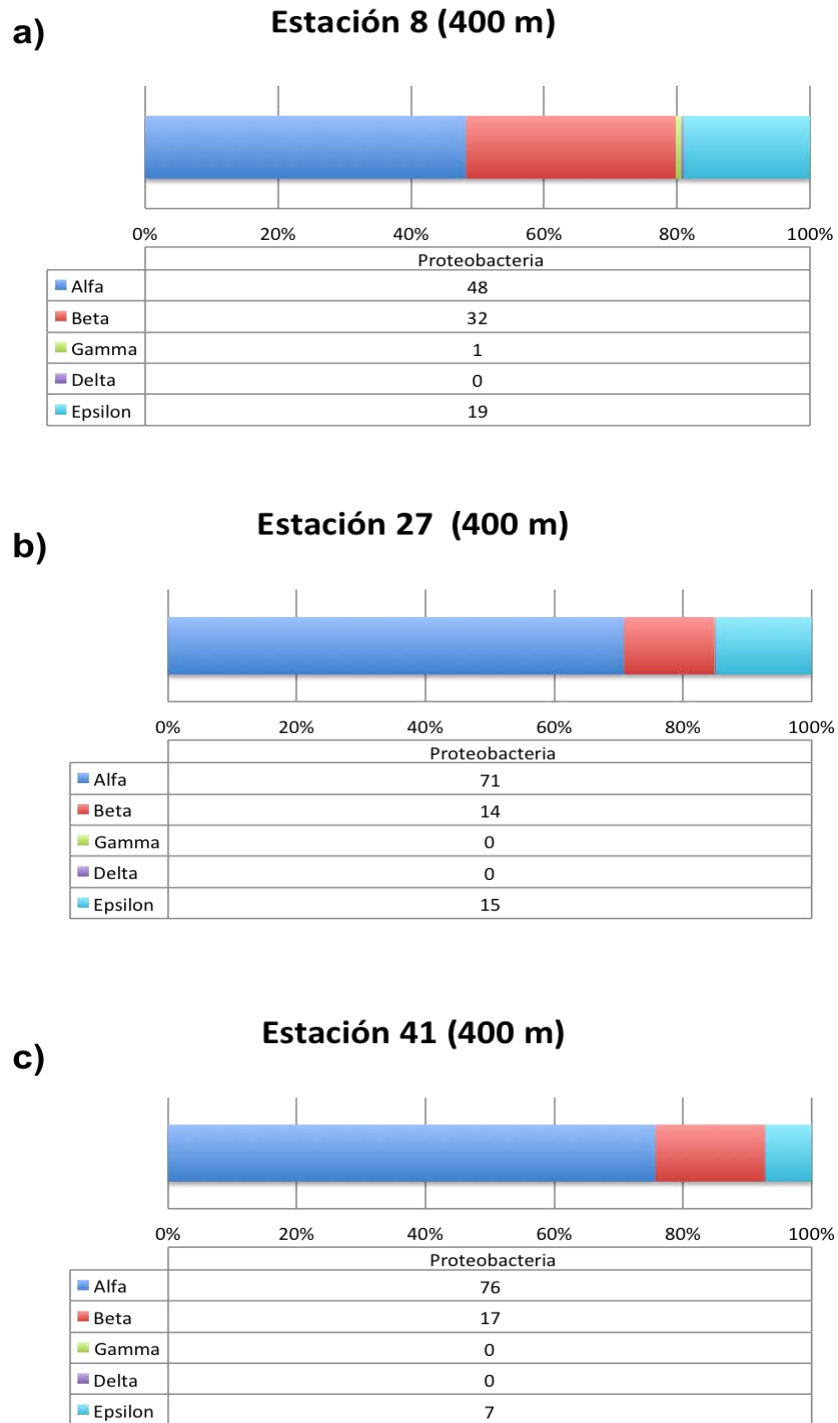


Figura 71. Ejemplos de las estaciones donde predominó la subclase alfa proteobacteria a una profundidad de 400 metros (dentro del mínimo de oxígeno). a) Estación 8. b) Estación 27. c) Estación 41.

A una profundidad de 1200 m y considerando el total de estaciones, se observó la dominancia de la subclase alfa con 60% del total de DNA, seguido de beta y épsilon con 18% y 12% del total, respectivamente. A esta profundidad la subclase delta estuvo presente con un 8%, mientras que la subclase gamma presento un 2% (Figura 72). La Figura 73 muestra ejemplos de diferentes estaciones a 1200m donde se puede apreciar la dominancia de la subclase alfa.

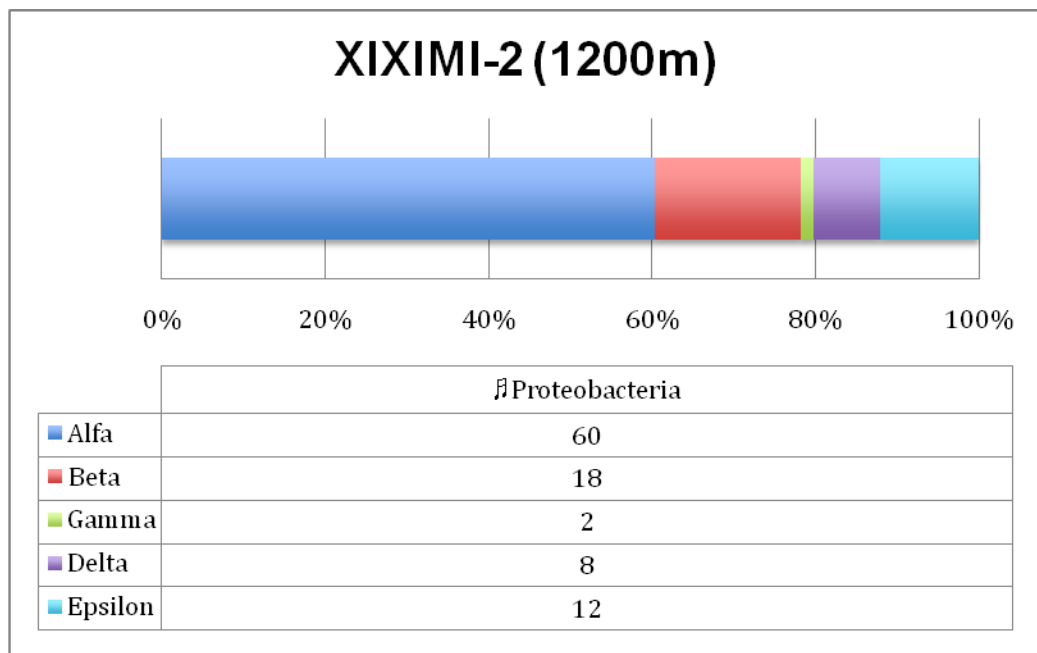


Figura 72. Porcentaje de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad de 1200m en el GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 65% del DNA.

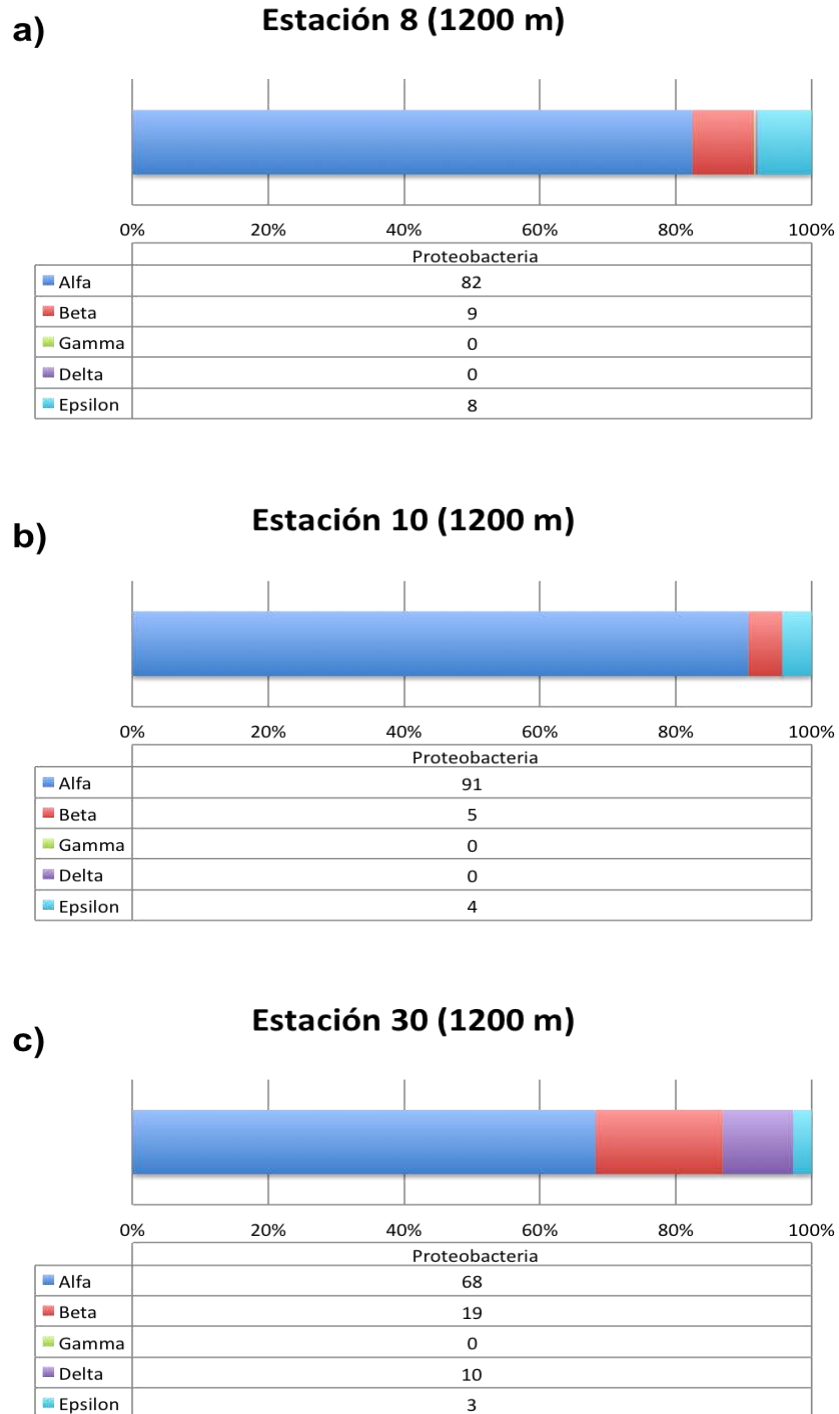


Figura 73. Ejemplos de las estaciones donde predominó la subclase alfa a una profundidad de 1200 metros. a) Estación 8. b) Estación 10. c) Estación 30.

Los resultados del total de muestras recolectadas a 2000 m, mostraron una predominancia de la subclase alfa. El 50% del DNA corresponde a esta subclase. A esta profundidad la dominancia de dicha subclase está representada en menor proporción, y se observó un aporte de las subclases épsilon y beta con 22% y 20% respectivamente, así como un 5% para la subclase delta y 3% para la subclase gamma. Esta profundidad es la más variada en cuando a su diversidad bacteriana, como se puede apreciar en la Figura 74 y en el ejemplo (c) de la Figura 75.

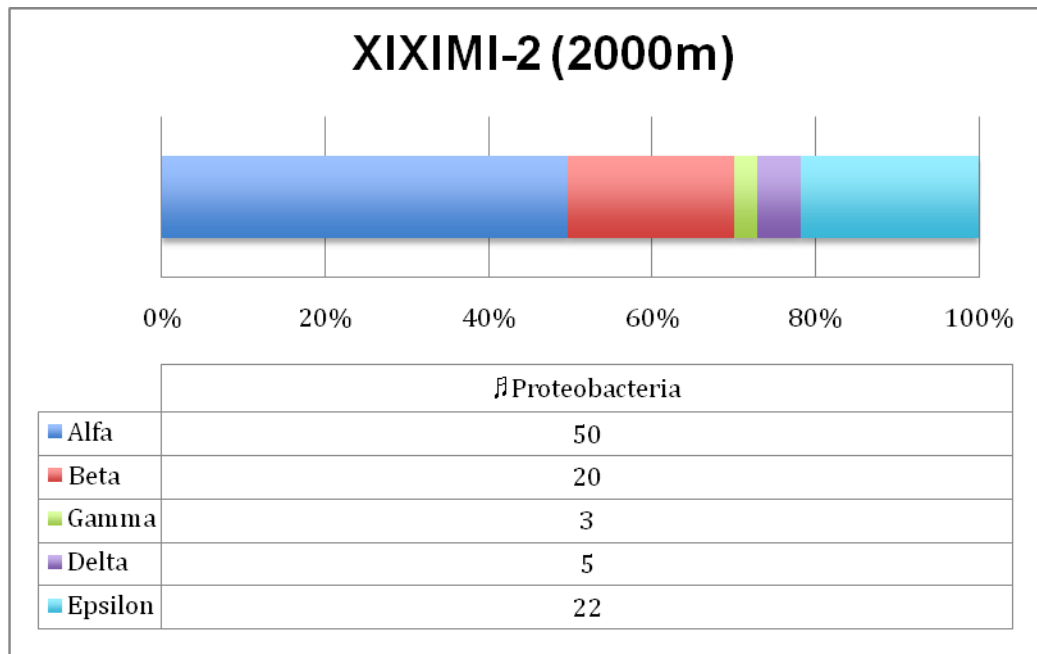


Figura 74. Porcentaje de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad de 2000m en el GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 50% del DNA, aunque se observó una mayor diversidad bacteriana que en los 400 y 1200 m.

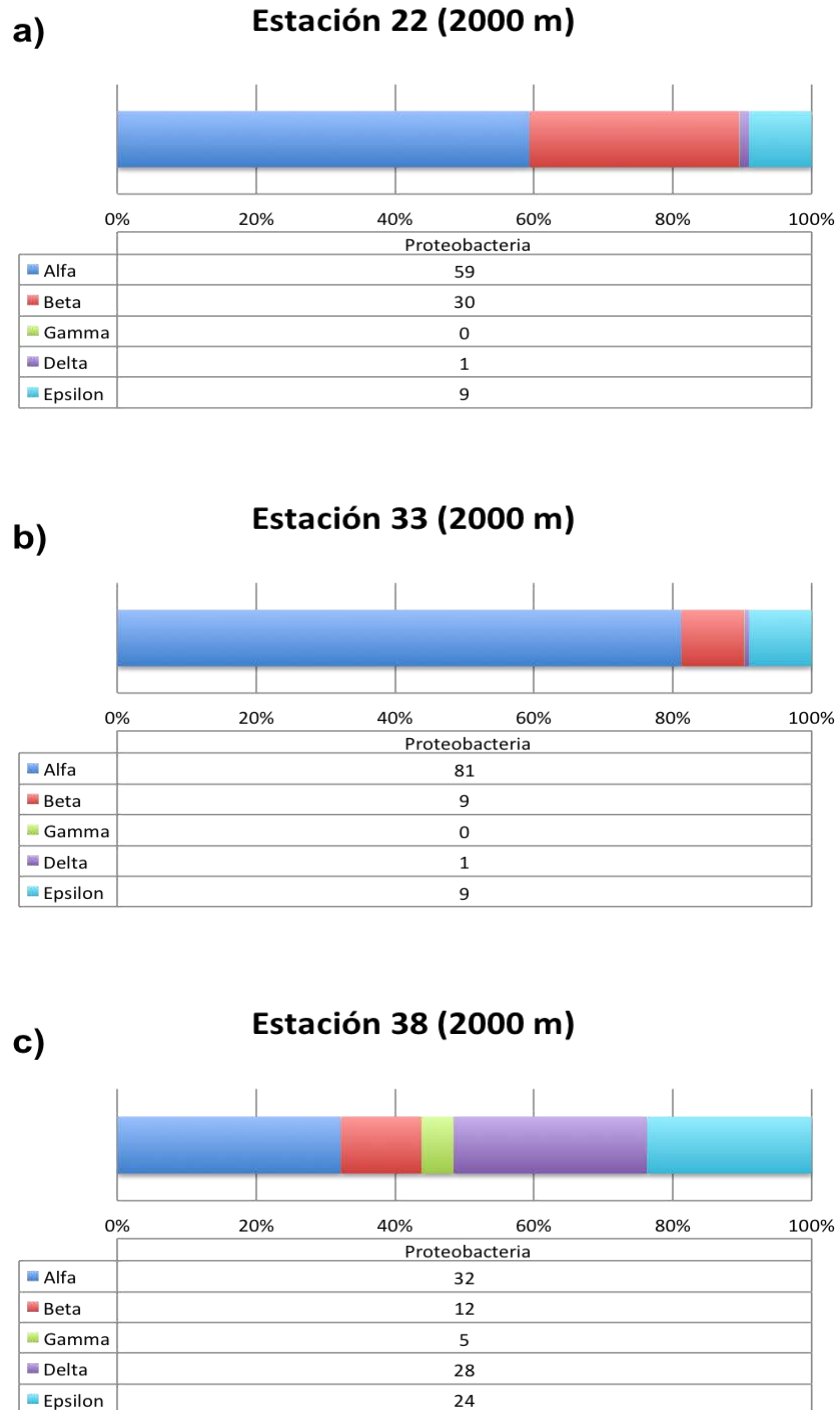


Figura 75. Ejemplos de las estaciones donde predominó la subclase alfa a una profundidad de 2000 metros. a) Estación 22. b) Estación 33. c) Estación 38.

Los resultados obtenidos en el total de las estaciones a 40 metros del fondo marino (fondo) mostraron una predominancia de la subclase alfa con un 74% del DNA total, mientras que las subclases beta y épsilon mostraron una proporción similar, con 14% y 12% respectivamente. Por otro lado, la presencia de las subclases gamma y delta fueron menores al 1% cerca al fondo marino (Figura 76). La Figura 77 muestra ejemplos de la predominancia de la subclase alfa y la baja presencia de las subclases delta y gamma.

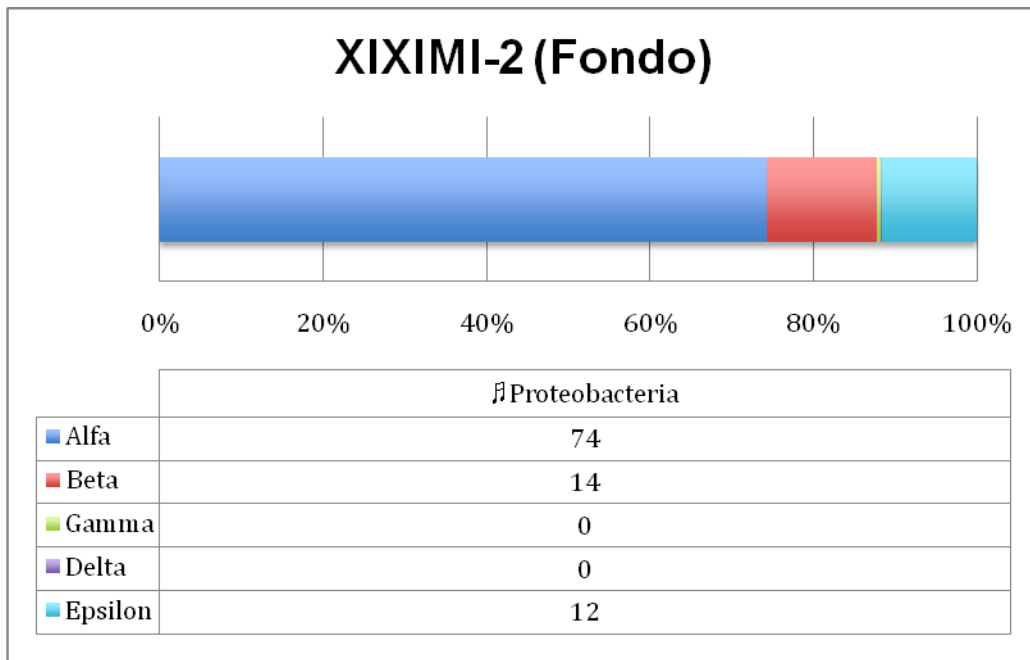


Figura 76. Porcentaje de DNA de distintos grupos bacterianos a 40 m del fondo marino del GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 74% del DNA.

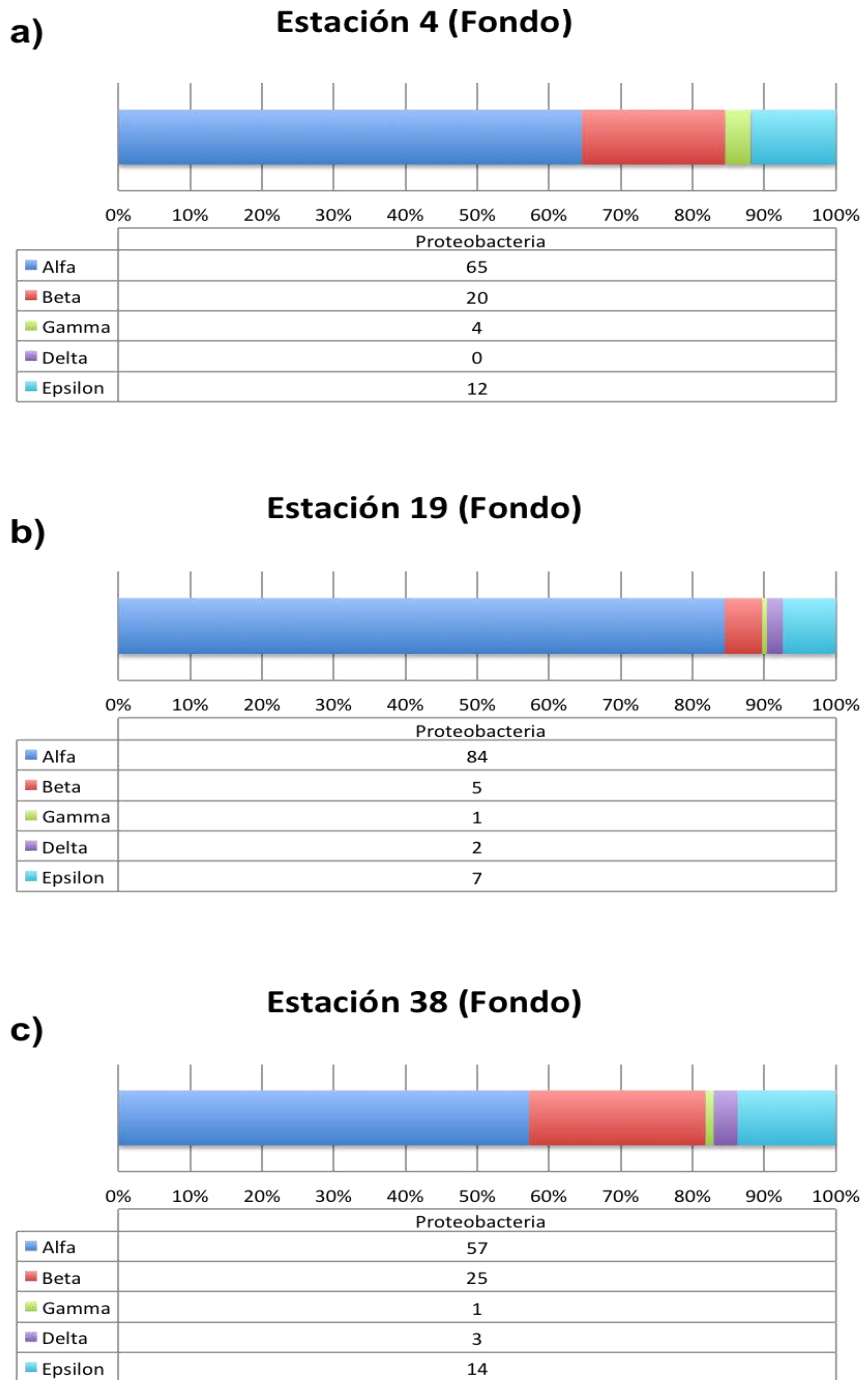


Figura 77. Ejemplos de las estaciones donde predominó la subclase alfa a 40 metros del fondo marino. a) Estación 4. b) Estación 19. c) Estación 38.

En este crucero, el grupo menos representado fue el de las gamma proteobacteria, sin embargo, se puede observar en algunas estaciones la dominancia de éstas, principalmente a la profundidad de 2000 m (Figura 78). También, en varias de las estaciones y profundidades, se pudo detectar la presencia de los cinco grupos en proporciones similares (Figura 79).

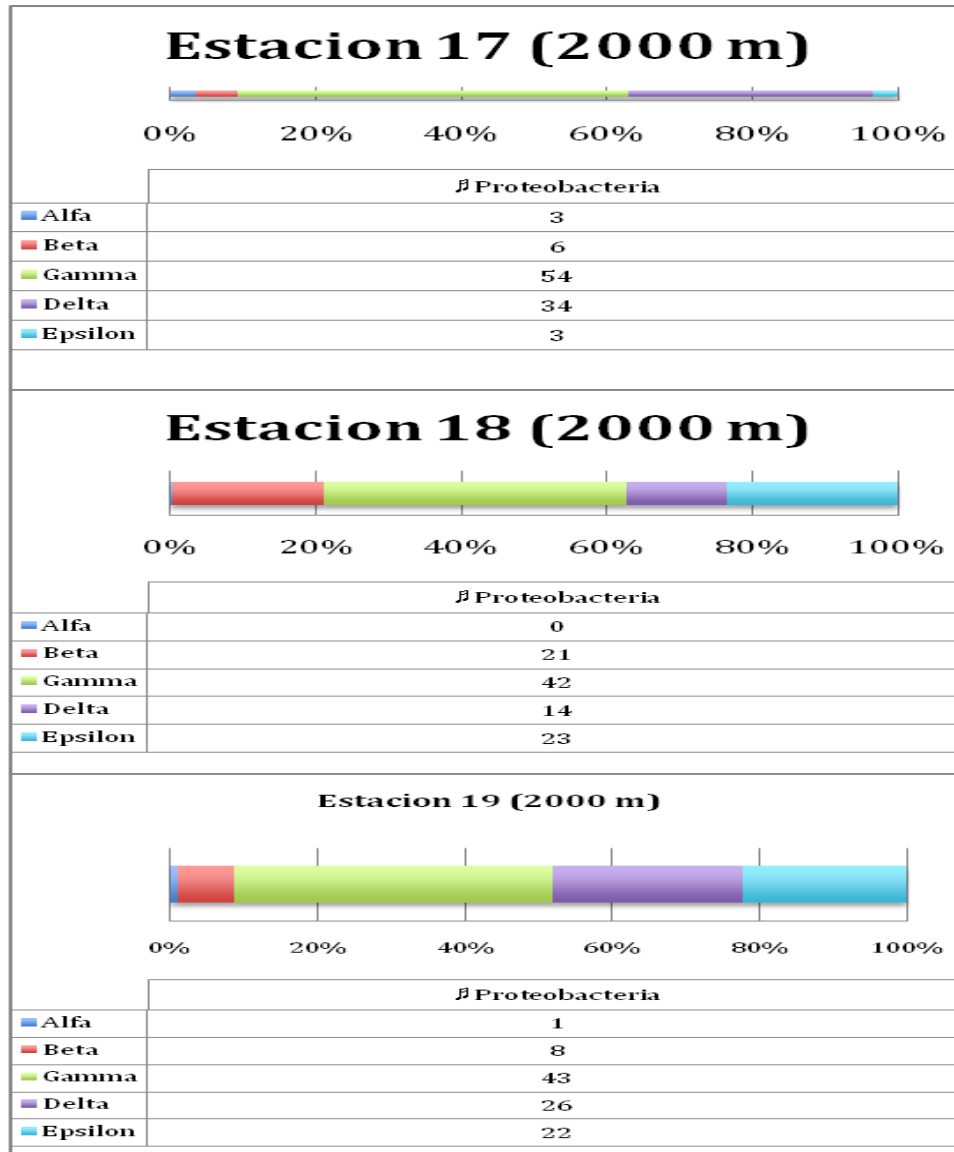


Figura 78. Ejemplos de las estaciones en donde predominan las proteobacterias del grupo Gamma a 2000 m.

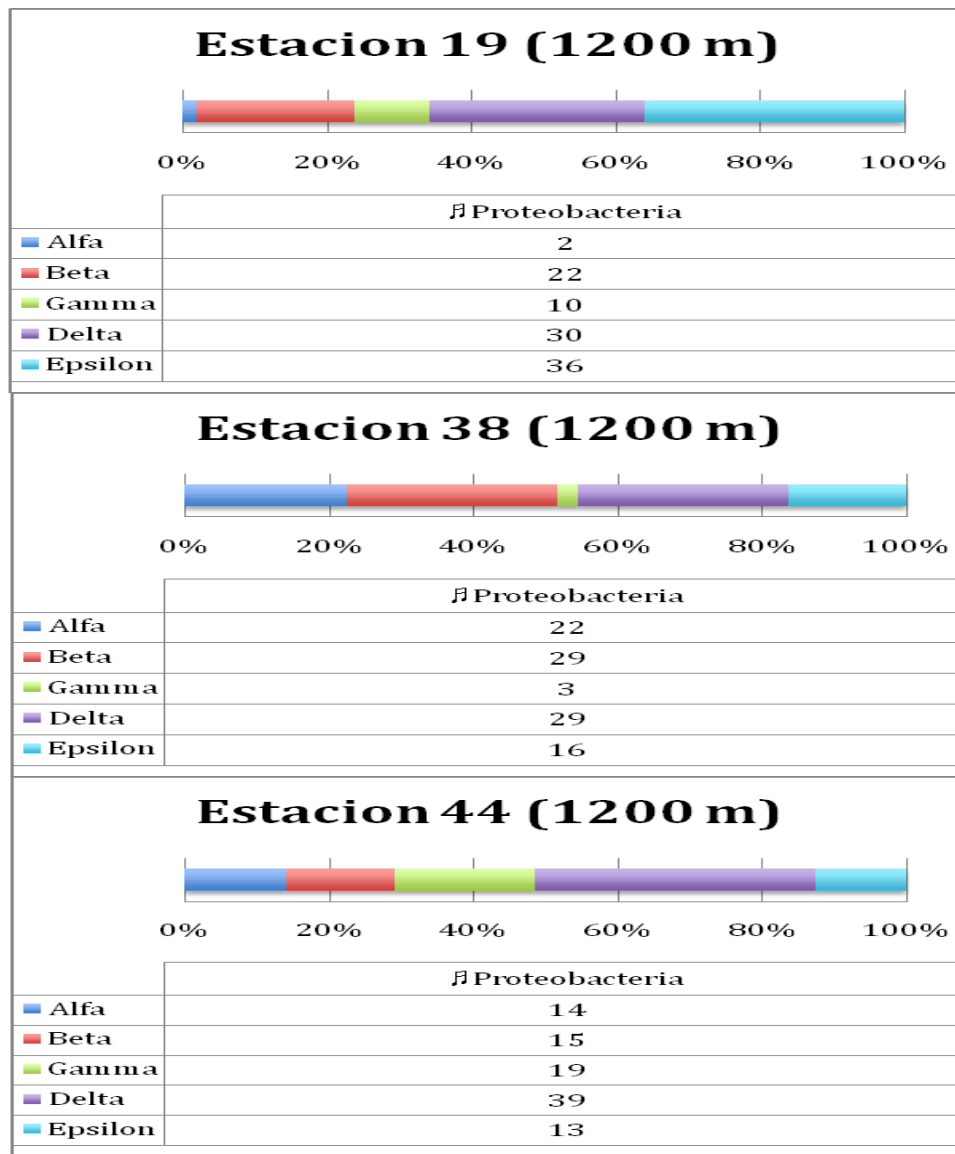


Figura 79. Ejemplos de las estaciones en donde se observó la presencia de los cinco grupos de proteobacteria. Estas gráficas se seleccionaron una vez que se analizaron todas las estaciones y todas las profundidades.

Una vez analizados los resultados, se decidió dividir el GM en 3 sectores para simplificar la presentación de los resultados (Figura 80), esta sectorización es arbitraria y las coordenadas correspondientes son:

Sector 1= del paralelo 22°N al 19°N y del 97°O al 92°O

Sector 2= del paralelo 25°N al 23°N y del 97°O al 92°O

Sector 3= del paralelo 25°N al 23°N y del 91°O al 86°O

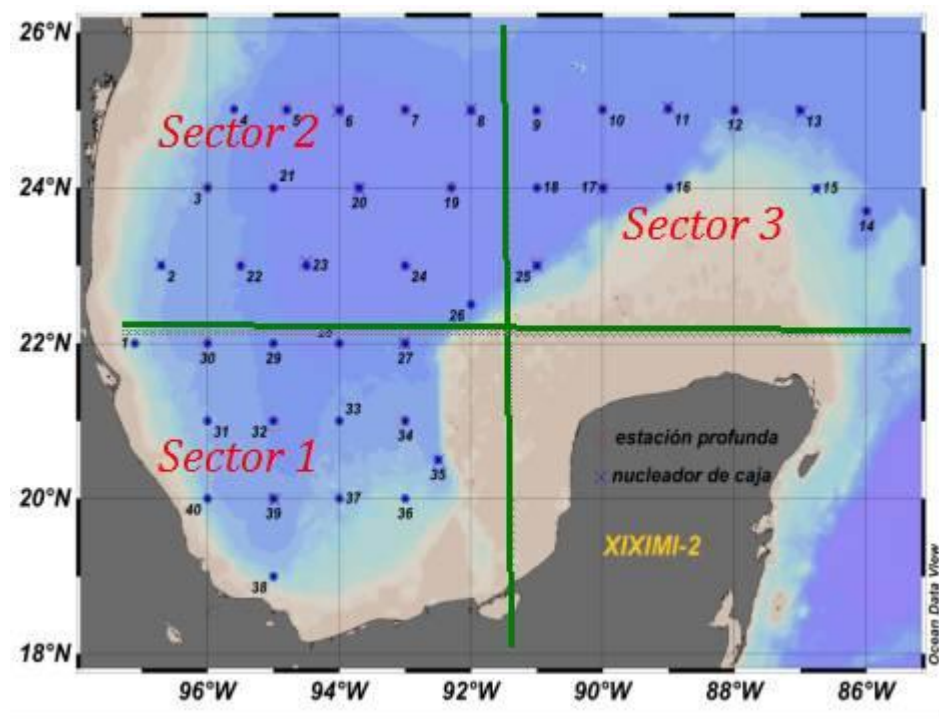


Figura 80. División por sectores que se empleó para el análisis de los datos correspondientes a la campaña oceanográfica XIXIMI-2.

La Figura 81, Figura 82 y Figura 83 muestran lo encontrado en estos sectores.

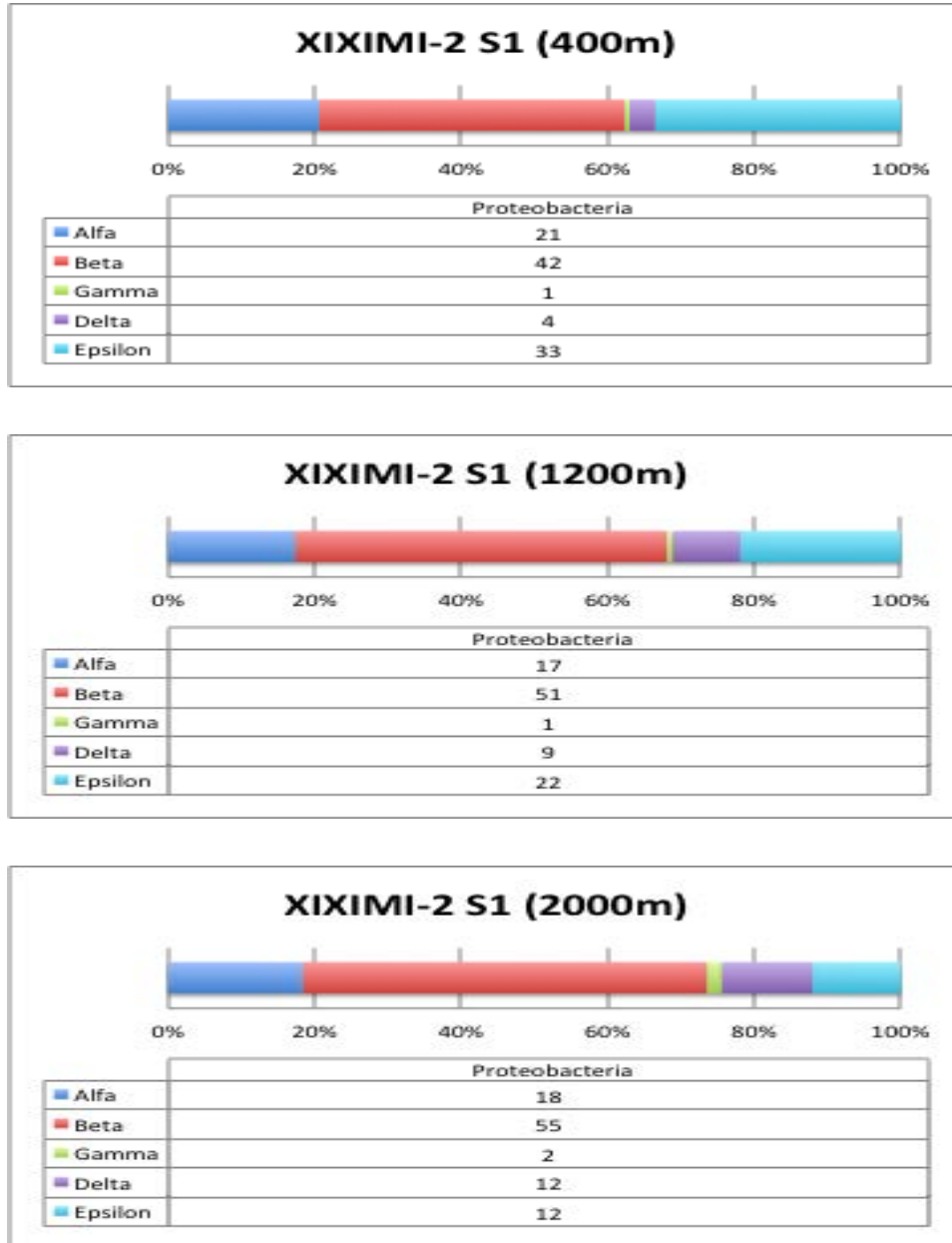


Figura 81. Sector 1 (suroeste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra una dominancia de Beta proteobacterias, seguido de la subcalse Alfa.

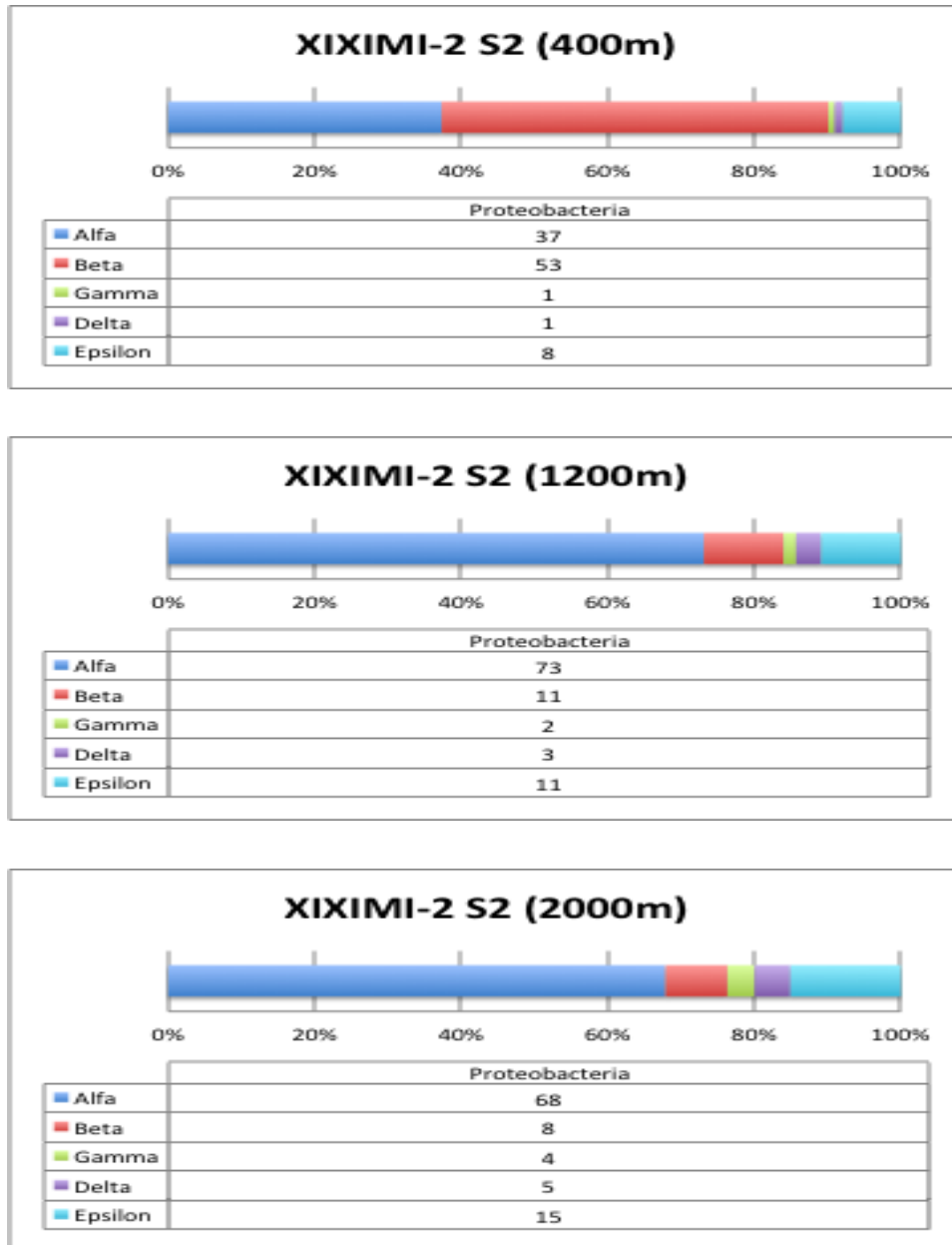


Figura 82. Sector 2 (noroeste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra una dominancia de Alfa proteobacterias, con presencia de las clases beta, delta y gamma.



Figura 83. Sector 3 (noreste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra una marcada dominancia de Alfa proteobacteria

Se observó una clara dominancia de Alfa proteobacterias en las aguas cercanas a su entrada al GM por el canal de Yucatán (zona noreste); dicha dominancia disminuyó de este a oeste, hasta llegar al talud frente a Tampico. Así mismo, se observa una dominancia de Beta proteobacteria y una recesión de Alfa proteobacteria en el Sector 1 (zona suroeste) de la zona de aguas profundas del GM.

Identificación de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales

Dentro de las gamma proteobacterias podemos encontrar bacterias que presentan la capacidad de degradar hidrocarburos, tal es el caso de organismos como el género *Vibrio*, *Alcanivorax* y *Marinobacter*. Por otra parte, también se pueden encontrar organismos que utilizan como fuente de carbono al metano (Metanomicrobiales); tal es el caso de los géneros *Methanosaeta* y *Methanomethylovorans*. A continuación se muestran algunos ejemplos de estaciones profundas en aguas del GM en las cuales se puede observar la presencia de éstos organismos que tienen la capacidad de degradar hidrocarburos y metano (Figura 84, Figura 85, Figura 86, Figura 87). Estos análisis aún están en proceso (Anexo 10)

Estación 1

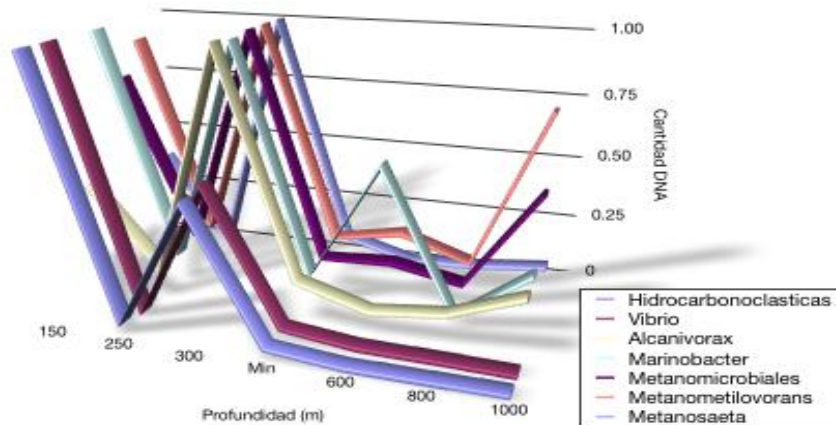


Figura 84. Abundancia relativa de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación 1.

Estación 2

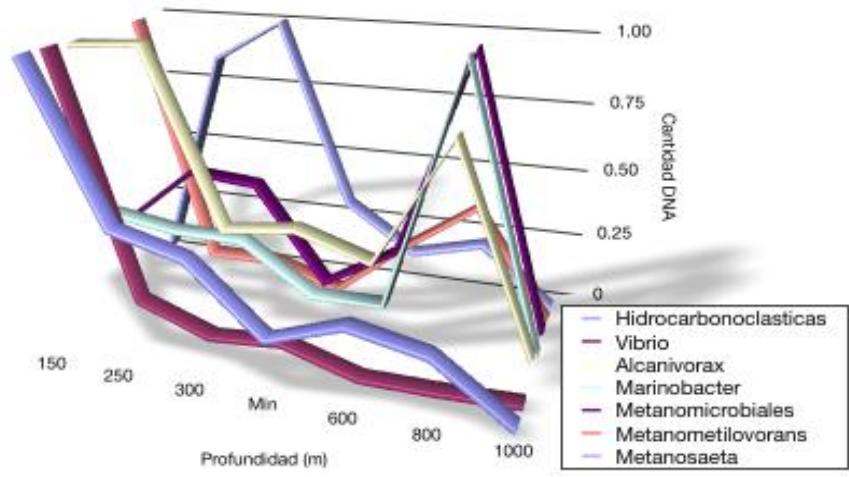


Figura 85. Abundancia relativa de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación 2.

Estación 3

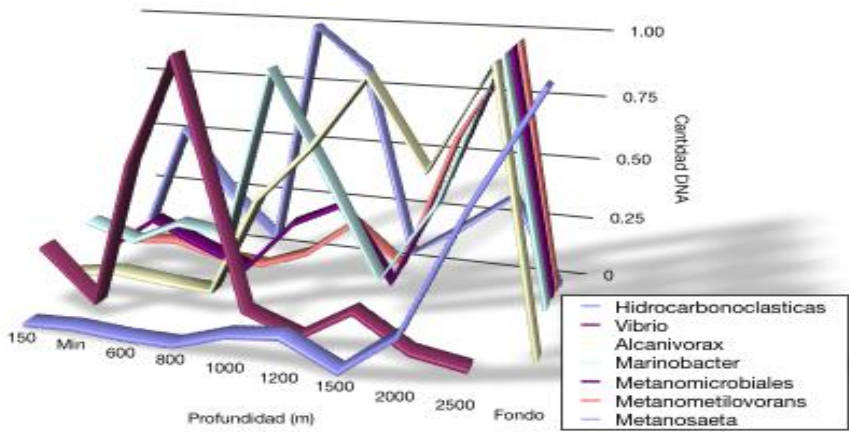


Figura 86. Abundancia relativa de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación 3.

Estación 3B

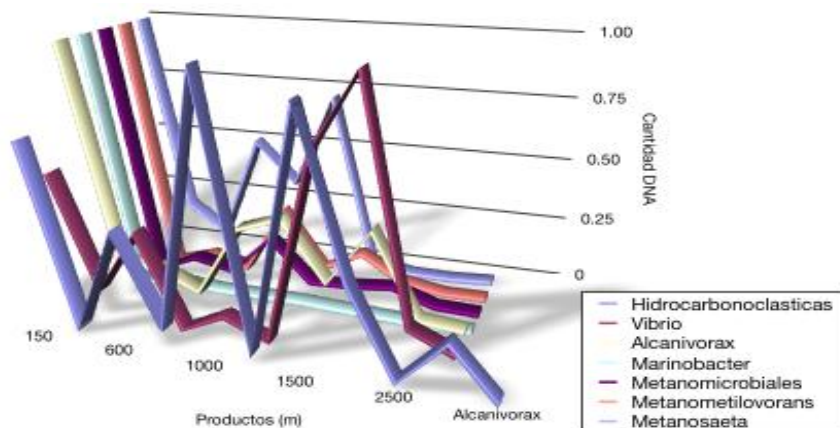


Figura 87. Abundancia relativa de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación 3B.

Conclusiones

A manera de confirmación de la información generada en el crucero anterior (XIXIMI-1) los grupos predominantes de proteobacteria reportados en el crucero XIXIMI-2 también son las subclases alfa y las beta en la mayoría de las estaciones y para la mayoría de las profundidades analizadas. Sin embargo, se observó la presencia de los cinco grupos de proteobacterias a lo largo de la columna de agua.

En trabajos previos realizados en agua profunda del Atlántico norte, se han reportado la dominancia de las Alfa proteobacterias en profundidades que van de los 500 a los 4,100 m (Lauro y Bartlett 2008). Ellos mencionan que existen diversos factores fisicoquímicos que influyen sobre el crecimiento y en la supervivencia de los procariontes que habitan en las profundidades del mar. Esto mismo se ha podido constatar en los 2 cruceros realizados en la zona de aguas profundas del GM, donde hasta el momento se ha visto una dominancia de las Alfa y Beta proteobacterias con pequeños parches en la distribución de las bacterias a lo largo y ancho del golfo, dependiendo de la masa de agua, de las corrientes, ríos o probable presencia de chapopoterías que aporten carbono o nutrientes a la columna de agua.

Por otra parte, también se puede observar una tendencia al momento de dividir el GM en 3 sectores, notando una mayor predominancia en la importancia de alfa proteobacterias en la zona noreste del Golfo cerca al canal de Yucatán,

con la presencia de las 5 subclases en el sector 2 (noroeste) y una dominancia de beta proteobacterias en el sector 1 (suroeste), que está cercana a la zona de explotación petrolera actual y es una zona que se caracteriza por emanaciones naturales de hidrocarburos.

Recomendaciones

Continuar con el procesamiento de las muestras.

Continuar con el análisis de las muestras y la identificación de algunos géneros de bacterias con propiedades para degradar hidrocarburos y metano.

Analizar la presencia de los grupos bacterianos antes mencionados en los sedimentos recolectados durante la segunda campaña del XIXIMI.

Referencias

- Kato S y Watanabe K 2009 Analysis of gene transcripts in a crude oil degrading marine microbial community. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry* 73:1665-1668.
- Kuhn E, Bellicanta GS y Pellizari VH 2009 New *alk* genes detected in Antarctic marine sediments. *Environmental Microbiology* 11(3): 669-673.
- Lauro FM y Bartlett DH 2008 Prokaryotic lifestyles in deep sea habitats. *Extremophiles*. 12(1):15-25.
- Liu Y, Yang G, Wang H, Chen J, Shi X, Zou G, Wei Q y Sun X 2006 Design of *Vibrio* 16S rRNA gene specific primers and their application in the analysis of seawater *Vibrio* community. *Journal of Ocean University of China, Oceanic and coastal sea research* 5(2): 157-164.
- Liu YJ, Chen YP, Jin PK y Wang XC 2009 Bacterial communities in a crude oil gathering and transferring system (China). *Anaerobe* 15:214-218.
- Lizárraga-Partida ML 1996 Microbiología del petróleo en el sur del Golfo de México. En: Botello AV, Rojas-Galaviz JL, Benítez JA y Zárata-Lomelí D

(eds) Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. Universidad Autónoma de Campeche, EPOMEX Serie Científica 5. 666 pp.

Nature Editorial 2010 Oil spills: microorganisms to the rescue. Nature Reviews Microbiology 8:462-462.

NCBI 2011 Consultada el 7 de febrero. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>

Pérez-de-Mora A, Schulz S y Schloter M 2010 MPN-and real-time-based PCR methods for the quantifications of alkane monooxygenase homologous genes (*alkB*) in environmental samples. Bioremediation, Methods in molecular biology. Ed. S. P. Cummings. Capítulo 4, 59-68 p.

Rosano-Hernández MC, Fernández-Linares LC y Xoconostle-Cáceres B 2009 Bacterial diversity of marine seeps in the southeastern Gulf of Mexico. Pakistan Journal of Biological Sciences 12(9):683-689.

Seth-Smith H 2010 "Slick" operation. Nature 8:538-538 p.

Tunnell JW Jr, 2011. An Expert opinion of when the Gulf of Mexico will return to pre-spill harvest status following the BP Deepwater Horizon MC 252 oil spill. Corpus Christi (Texas): Harte Research Institute for Gulf of Mexico Studies, Texas A&M University.

Vila J, Nieto JM, Mertens J, Springeal D y Grifoll M 2010 Microbial community structure of a heavy fuel oil-degrading marine consortium: linking microbial dynamics with polycyclic aromatic hydrocarbon utilization. FEMS Microbiology Ecology 73(2):349-362.

Wang L, Wang W, Lai Q y Shao Z 2010 Gene diversity of CYP153A and AlkB alkane hydroxylases in oil-degrading bacteria isolated from the Atlantic Ocean. Environmental Microbiology 12(5):1230-1242.

ZrafiNouira I, Guerhazi S, Chouari R, Safi NMD, Pelletier E, Bakhrouf A, Saidane-Mosbahi D y Sghir A 2009 Molecular diversity analysis and bacterial population dynamics of an adapted seawater microbiota during the degradation of Tunisian zanzarine oil. Biodegradation 20:467-486.