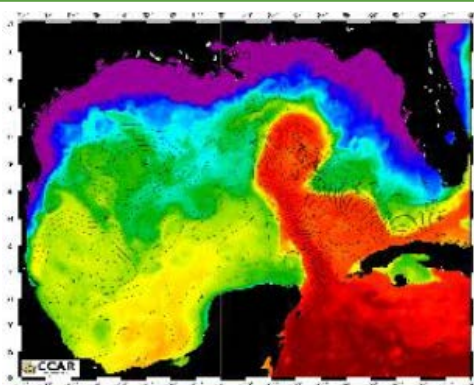
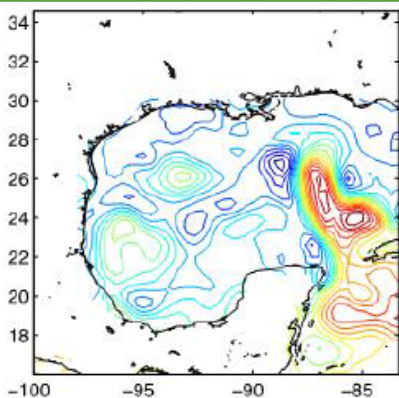


XIXIMI FASE III: MONITOREO AMBIENTAL EN AGUAS PROFUNDAS DEL GOLFO DE MÉXICO EN RESPUESTA AL DERRAME PETROLERO ASOCIADO A LA PLATAFORMA DEEPWATER HORIZON

Reporte Final



2014

Coordinación General de Adaptación al Cambio Climático

Coordinado por:

Coordinación General de Adaptación al Cambio Climático

Elaborado por:

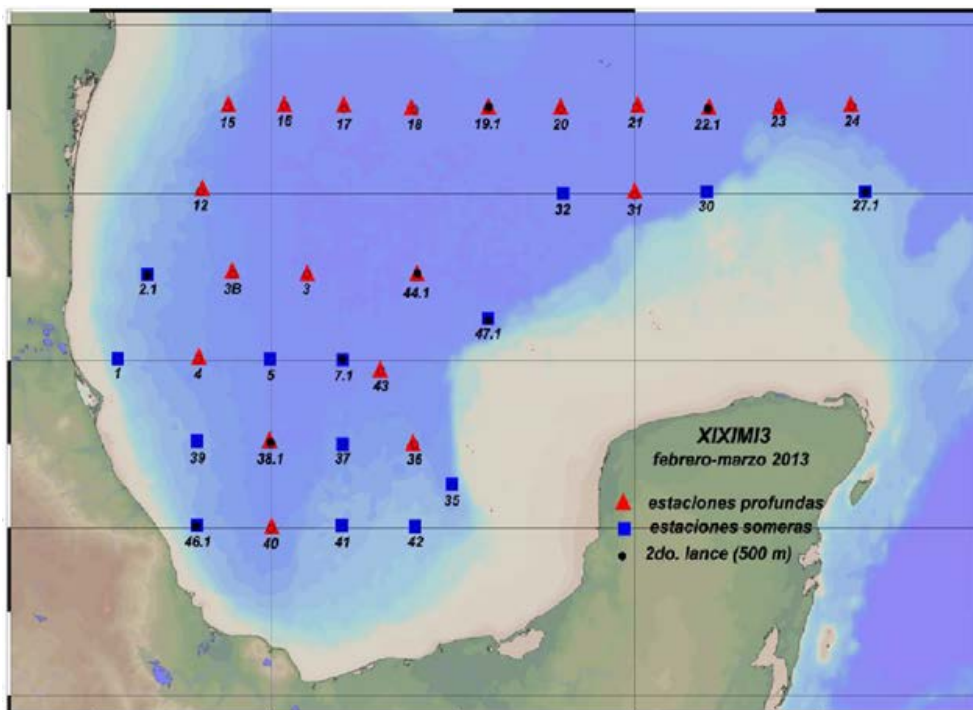
Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

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

Mayo 2014



**FASE III PARA EL MONITOREO AMBIENTAL EN
AGUAS PROFUNDAS DEL GOLFO DE MÉXICO
EN RESPUESTA AL DERRAME PETROLERO
ASOCIADO A LA PLATAFORMA DEEPWATER
HORIZON**

INFORME FINAL

Fecha de entrega 28 de mayo, 2014

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 Axayácatl 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	5
LISTADO DE FIGURAS	8
RESUMEN EJECUTIVO	25
EXECUTIVE SUMMARY	40
INTRODUCCIÓN	53
OBJETIVOS	55
Objetivos generales.....	55
Objetivos específicos.....	55
ANTECEDENTES	56
RESULTADOS	63
Hydrografía y condiciones físicas, CTD (Temperatura, salinidad, O₂, fluorescencia, clorofila-a)	63
Oxígeno disuelto	79
Concentración de Nutrientes (NO ₃ , PO ₄ , SiO ₂)	97
Carbono inorgánico disuelto	110
Composición isotópica de carbono $\delta^{13}\text{C}$ del CID	120
Carbono Orgánico Disuelto	141
Composición isotópica del carbono orgánico particulado	155
Composición isotópica del zooplancton	174
Metales traza (Ni, V, Pb)	198
Hidrocarburos derivados del petróleo	211
Bacteriología.....	229
Taxonomía del macrofitoplancton.....	262
Distribución y abundancia de picoplancton y bacterias heterotróficas ...	284
Variabilidad bio-óptica del fitoplancton	300
Ictioplancton	323
Zooplancton.....	332
Composición elemental e isotópica de los sedimentos en los taludes y llanura abisal	355
Metales traza en los sedimentos	378
Estudio faunístico de la meiofauna (taxonomía)	396
Estudio faunístico de la macrofauna (taxonomía).....	419
Monitoreo de hongos en sedimentos marinos	434
Base de datos de XIXIMI-3	453

CONCLUSIONES.....	458
REFERENCIAS.....	459
RECOMENDACIONES	460
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	461
CRÉDITOS.....	462
ANEXOS	465

LISTADO DE CUADROS

- Tabla 1. Mediciones oceanográficas, geoquímicas, ecológicas y biológicas que se presentan a partir de datos y muestras recolectadas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013) que se llevó a cabo en la zona de aguas profundas (>1000 m) del GM. 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 54
- Tabla 2. Posición geográfica de las estaciones de CTD y roseta ocupadas durante la campaña XIXIMI-3. Las estaciones están numeradas usando la misma nomenclatura que en los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-3. Se muestra el número secuencial del lance de CTD, su hora y fecha (UTC), y la profundidad del fondo (metros). Se hicieron lances someros (superficie hasta los 1000m) y profundos (superficie hasta cerca del fondo). En algunas estaciones, se llevó a cabo un segundo lance desde la superficie hasta los 500 m..... 59
- Tabla 3. Posición geográfica de las estaciones en las cuales se recolectaron muestras de sedimentos durante la campaña XIXIMI-3. Las estaciones están numeradas usando la misma nomenclatura que en los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-3..... 60
- Tabla 4. Profundidades pre-establecidas para los muestreos de agua durante la campaña XIXIMI-3. Se usaron 12 botellas de 10 L de capacidad (6 Niskin, 6 GoFlo). Las botellas GoFlo (GF) son especiales para la recolecta 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. Max Chl: máximo de clorofila profundo identificado con base en el perfil vertical de fluorescencia registrados con el CTD. Por lo general se encontraba entre los 75-100 m. FONDO: muestra recolectada a aproximadamente 40 m del fondo. 62
- Tabla 5. Valores medidos de nitrato+nitrito, fosfato y silicato en material de referencia para nutrientes BTS-5 m y BTS-750 m. Se reportan las recuperaciones para las 3 corridas. Se incluye el valor promedio para todos los análisis con el intervalo de confianza y los valores medidos en cada corrida con su desviación estándar (se realizaron un mínimo de 7 mediciones del material de referencia por corrida). También se incluye el límite de detección..... 98
- Tabla 6. Número total de datos obtenidos para cada nutriente durante la campaña XIXIMI-3 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..... 99
- Tabla 7. Clasificación de las determinaciones de las composiciones isotópicas del C en el CID en el agua para las muestras colectadas durante la campaña XIXIMI-3. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 4.-Calidad Cuestionable..... 126
- Tabla 8. Clasificación de muestras de COD de la campaña XIXIMI-3. Quality Flag (QF): 0-Buena calidad, 1-Calidad desconocida, 4-Calidad cuestionable y 8-Mala calidad. 143
- 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.	159
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-3. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 4.-Calidad cuestionable y 8.-Mala calidad.....	161
Tabla 11. 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 \pm DE representan las mediciones de los estándares que se llevaron a cabo durante cada corrida. En negritas se resalta el estándar interno con mayor similitud a los valores isotópicos del zooplancton.	179
Tabla 12. Número de muestras isotópicas de copépodos o eufáusidos con etiquetas de calidad (QF)= 0, 4 u 8. Se agrupan los resultados de los tres cruceros.....	180
Tabla 13. 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).....	181
Tabla 14. . Resultados de los análisis de varianza de dos vías para evaluar diferencias en la composición isotópica de carbono y nitrógeno de los copépodos y eufausidos capturados durante XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3.....	181
Tabla 15. Resultados de las comparaciones múltiples de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (triángulo superior derecha) y de $\delta^{15}\text{N}$ (triángulo inferior, resaltado en gris) de copépodos y eufáusidos recolectados durante XIXIMI-1 (otoño), XIXIMI-2 (verano) y XIXIMI-3 (invierno). Se uso una prueba Tukey HSD de comparaciones múltiples y un $\alpha = 0.05$. En negritas se resaltan las diferencias significativas.	182
Tabla 16. Grupos bacterianos a identificar empleando oligonucleótidos específicos..	234
Tabla 17. Abundancia relativa (estandarizada a la concentración de DNA) de grupos bacterianos por estación de la campaña XIXIMI-3. Se presentan los resultados siguiendo la secuencia de muestreo durante el crucero. En la casilla se indica el grupo más abundante y el porcentaje de abundancia de este. (X) Indica que no se recolectó esa muestra en esa estación.....	239
Tabla 18. Relación de estaciones y profundidades muestreadas en el crucero XIXIMI-3 (19 de febrero al 11 de marzo del 2013) realizado en el GM.	264
Tabla 19. Recomendaciones para el tiempo de sedimentación para las muestras preservadas con lugol (Edler 1979).	266
Tabla 20. Recomendaciones del objetivo para cuantificar la clase de fitoplancton de diferente tamaño (Edler 1979).	266
Tabla 21. Comparativa de los rangos de abundancia de fitoplancton (células L^{-1}) reportados para los cruceros de XIXIMI-1 (noviembre del 2010), de XIXIMI-2 (julio del 2011) y de XIXIMI-3 (febrero y marzo del 2013) realizados en el GM.....	276
Tabla 22. Rangos y abundancias totales de los organismos del plancton cuantificados de los cruceros de 2010, 2011 y 2013, realizados en el GM.	277
Tabla 23. Promedio \pm desviación estándar de la abundancia estandarizada de larvas de peces capturadas durante los cruceros XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3. Se incluyen	

la abundancia mínima y máxima obtenida para cada crucero, el número de muestras que se procesó y el coeficiente de variación.....	325
Tabla 24. Resumen de estudios de abundancia estandarizada ictioplancton en el GM.	329
Tabla 25. Promedio \pm desviación estándar de los biovolúmenes del zooplancton recolectado durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3 en la zona de aguas profundas del GM.	335
Tabla 26. Abundancias (total, media, error estándar y porcentaje de abundancia con respecto al total) de los diferentes grupos taxonómicos estudiados del crucero XIXIMI-1 (n=44 estaciones).....	336
Tabla 27. Abundancias (total, media, error estándar y porcentaje de abundancia con respecto al total) de los diferentes grupos taxonómicos estudiados del crucero XIXIMI 2 (n=40 estaciones).	337
Tabla 28. Abundancias (total, media, error estándar y porcentaje de abundancia con respecto al total) de los diferentes grupos taxonómicos estudiados del crucero XIXIMI-3 (n=20 estaciones).	338
Tabla 29. Grupos principales del zooplancton, del crucero XIXIMI 1 que componen el 89.89% de la abundancia del zooplancton recolectado en las zonas de aguas profundas del GM.....	339
Tabla 30. Grupos principales del zooplancton, del crucero XIXIMI 2 que componen el 94.79% de la abundancia del zooplancton recolectado en las zonas de aguas profundas del GM.....	340
Tabla 31. Principales grupos del zooplancton del crucero XIXIMI 3, que componen el 95.34% de la abundancia del zooplancton recolectado en las zonas de aguas profundas del GM.....	340
Tabla 32. Límites de detección para los diferentes metales traza en las fracciones HCl y pirita medidos en absorción atómica a la flama y con horno de grafito (para vanadio) para las tres diferentes campañas oceanográficas.....	380
Tabla 33. Posición y profundidad de los núcleos sedimentarios.	421
Tabla 34. Densidad de la macrofauna béntica por núcleo.	424
Tabla 35. Concentración de ADN genómico de muestras de sedimentos de la campaña XIXIMI 2 y campaña XIXIMI 3.	440
Tabla 36. Número de secuencias por muestra de sedimento obtenido en las campañas XIXIMI 2 y 3.	441
Tabla 37. Número de OTUs observado e índices de riqueza y diversidad.....	443
Tabla 38. Filotipos identificados por estación en las campañas XIXIMI 2 y 3. El color indica presencia del filotipo en la estación.	446
Tabla 39. Nombres de los archivos que conforman la base de datos correspondiente al crucero oceanográfico XIXIMI-3.....	454

LISTADO DE FIGURAS

- Figura 1. Mapa de las estaciones cubiertas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-3 que duró 20 días (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). Los números representan el nombre de cada estación y concuerdan con las estaciones de los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Los cuadrados azules indican las estaciones en las cuales los lances con la roseta se llevaron a cabo desde la superficie hasta los 1000 m y los triángulos rojos indican lances desde la superficie hasta el fondo (más de 3500 m en algunos casos). Los círculos rojos indican las estaciones en las cuales se llevó a cabo un segundo lance desde la superficie hasta 500 m. Las estaciones E25, E33, E8, E10, E11 y E45, cubiertas durante los cruces XIXIMI-1 y XIXIMI-2, no fueron cubiertas en XIXIMI-3 y no aparecen en el mapa..... 57
- Figura 2. Mapa de las estaciones en las cuales se recolectaron muestras de sedimentos con un multinucleador durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3. E# representa el nombre de cada estación. En algunas estaciones, se recolectaron muestras durante diferentes cruceros con el fin de evaluar diferencias temporales (E2, E3, E27, E31, E33, E36, E40, E43). 58
- Figura 3. Estaciones hidrográficas realizadas durante la campaña XIXIMI-3. 64
- Figura 4. Datos satelitales de nivel del mar producidos por AVISO para las fechas que se indican sobre cada uno de los cuadros. Colores amarillos-rojos indican crestas con circulación anti-ciclónica asociada mientras que colores azules indican valles con circulación ciclónica asociada. 65
- Figura 5. Temperatura superficial del mar y contornos (los punteados indican valores negativos) de anomalías de nivel del mar para 4 fechas diferentes (indicadas sobre cada figura) durante el crucero XIXIMI-3. Notar que en la bahía de Campeche no es fácil distinguir estructuras de la circulación con base en su temperatura superficial. 66
- Figura 6 Temperaturas superficiales, anomalías de nivel del mar y corrientes geostroficas el 20 de febrero de 2013 producidos por el Colorado Center for Astrodynamics Research (CCAR). Con las corrientes es mas sencillo identificar los diferentes patrones de circulación. 66
- Figura 7. Concentración de clorofila (color del océano) y contornos de anomalías de nivel del mar para 4 fechas diferentes (indicadas sobre cada figura) durante el crucero XIXIMI-3. La mayor productividad se observa cerca de a la costa. Es clara también la baja productividad de la corriente del Lazo y aguas del Caribe. 67
- Figura 8 Profundidad de isopicnas potenciales (valores indicados en cada panel) que muestran consistencia con los giros identificados en los datos de altimetría y que reflejan su estructura vertical. 69
- Figura 9. Hidrografía diversa del crucero XIXIMI3. Los paneles de la izquierda muestran la relación entre "spiciness" (Jacket & McDougall, 1987, Flament, 2001,) y salinidad y la variación de la sal con la profundidad. Los colores de las líneas indican diferentes estaciones (ver mapa): línea verde: E38; Línea morada: E40; línea gris:E23; línea café: corriente del Lazo. Al centro se presenta el diagrama T-S (color gris-negro) de

- todas las estaciones. A la derecha tenemos el mapa de la profundidad de la isopícnica de 27.42 en la que aproximadamente se encuentra el mínimo de sal. Finalmente, se muestra una sección zonal vertical a lo largo de 23N. El origen (0) está en el extremo oeste de la sección; a 320-240 km de distancia se ve el hundimiento de isotermas asociado al anticiclón Jumbo. 70
- Figura 10 Propiedades hidrográficas del agua subtropical sub-superficial (SUW por sus siglas en inglés) que representa el máximo de sal en toda la columna de agua. La gráfica de presión vs salinidad muestra la diferencia entre la masa de agua de la corriente del Lazo (con el máximo de sal a los 200m) mientras que el agua interior del golfo (Agua Común del Golfo) se caracteriza por un perfil de sal uniforme hasta los 100-150 m. Ver texto para discusión de las otras gráficas. 72
- Figura 11 Características hidrográficas del Agua Intermedia Antártica (AAIW) representativa del mínimo de sal. El panel (en medio, a la izquierda) en el que se grafica salinidad contra presión muestra la diferencia entre aguas de la corriente del Lazo y del interior del golfo: Las aguas de la corriente del Lazo tienen el mínimo de sal a una profundidad de 1000-1100 m y valores un poco menores (34.9-34.95 vs 35-35.1 del Agua del Golfo). El agua del Golfo tiene el mínimo de sal entre 750-800m. El mínimo se encuentra entre valores de 27-27.5 de densidad potencial... 73
- Figura 12 Diferentes paneles ilustrando las diferencias y similitudes en las condiciones hidrográficas encontradas durante las campañas XIXIMI-2 (color negro/gris, verano) y XIXIMI-3 (color rojo, invierno). Llama particular atención las diferencias en las aguas cercanas a la superficie, donde durante el invierno, no se encuentran aguas de densidades potenciales menores a 24.6. Durante XIXIMI-2, estas densidades se encuentran entre 50 y 100 metros de profundidad..... 74
- Figura 13 Hidrografía histórica junto con datos de XIXIMI-2 y XIXIMI-3. Panel al extremo derecho muestra el diagrama T-S histórico donde los datos de XIXIMI-2 y XIXIMI-3 se indican en negro. Los otros cuadros muestran la distribución de oxígeno sobre diferentes isopícnas (25,26,26.5). Como puede verse, en la isopícnica de 25, se tiene menos oxígeno en el Caribe (corriente del Lazo) y más en el Golfo. Lo contrario ocurre en la isopícnica de 26.5. Sobre la isopícnica de 26 la distribución es más homogénea. En el Caribe los valores de oxígeno sobre estas isopícnas son bastante similares entre sí. Notar diferencias de escalas entre paneles. 75
- Figura 14 Diagrama T-S (panel derecho) y mapas de oxígeno a diferentes profundidades (50, 100 y 150 m). Cerca de la superficie hay mayor concentración de oxígeno en el GM que en el Caribe (50 m). Lo opuesto ocurre a 150 m, aunque hay una distribución más homogénea en el oxígeno a 100 m de profundidad, salvo por la bahía de Campeche donde hay valores bajos debido a la circulación ciclónica con isopícnas elevadas..... 76
- Figura 15 Diagrama T-S y distribución de oxígeno sobre isopícnas (25,26,26.5) con datos de la campaña XIXIMI-3. Notar la diferencia de escalas. El Caribe mantiene valores similares sobre estas isopícnas mientras que el Golfo muestra ventilación y consumo a profundidad (como en el caso general, ver Figura 13). 77
- Figura 16. En la figura superior izquierda se muestran las concentraciones de OD en ml/l entre las isopícnas de 27.86 y 27.9, que aproximadamente corresponden a profundidades comprendidas entre los 1200 a 4000 m de profundidad, para mostrar los datos antes de las correcciones sugeridas por el fabricante y responsable de la

calibración electrónica SEABIRD™. En este gráfico se puede apreciar la existencia de un offset cuasiconstante con la profundidad –aunque en realidad es no lineal cuando consideramos todas las profundidades- entre las mediciones de algunas estaciones durante XIXIMI-3 y XIXIMI-2. En el gráfico inferior derecho mostramos los resultados después de las correcciones, donde se puede apreciar claramente el gran traslape que existe entre los perfiles obtenidos durante ambas campañas después de introducir las correcciones. 83

Figura 17. Mapa de las estaciones ocupadas durante la campaña XIXIMI-3, del que se muestran los perfiles de OD con respecto a las isopícnas (gráfico de la derecha). Las símbolos de colores sobre el mapa muestran las estaciones de muestreo de la campaña y las líneas continuas en ambos gráficos representan los valores del OD para esa estación. En el panel superior izquierdo se representan las temperaturas potenciales en °C con la profundidad en la columna de agua. Observar en el gráfico de la derecha cómo entre las isopícnas 24.5-25.7 σ_0 (kg/m³) hay dos trayectorias dominantes claramente diferenciadas: una mostrando un mayor contenido en OD que corresponde a las aguas típicas del GM, y la otra mostrando un menor contenido en OD que corresponden a las estaciones más cercanas a la entrada de aguas del Caribe (corriente del Lazo). Observar cómo esta relación se invierte entre las isopícnas de 25.7-27.3 σ_0 (kg/m³) aproximadamente entre los 200 a los 700 m de profundidad para converger ambas trayectorias en las aguas más profundas del GM. 85

Figura 18. Sección zonal a lo largo del paralelo 25N del contenido en OD representado en colores (escala a la derecha) para los primeros 200 m de la columna de agua, al que se han sobrepuesto las isotermas para mostrar la importancia de la mezcla vertical en la columna de agua que afecta hasta la isoterma de los 22°C, y cómo la columna de agua se encuentra saturada en OD con valores cercanos al equilibrio con la atmósfera a la temperatura de las aguas superficiales. 86

Figura 19. Mapa de la distribución del máximo de fluorescencia profunda a lo largo del paralelo 25N y hasta 200 m de profundidad, escala de colores a la izquierda de la sección, Sobrepuestas sobre los perfiles, se observan las concentraciones de OD en contornos blancos (unidades de $\mu\text{mol/kg}$). Observar cómo los máximos en fluorescencia por lo general se encuentran por debajo de los valores más elevados de OD en el agua. 87

Figura 20. El panel superior izquierdo: concentración de OD en $\mu\text{mol/kg}$ en función de la profundidad; las estaciones E27 y E24 corresponden a la corriente del Lazo con aguas típicas procedentes del Caribe relativamente enriquecidas en OD entre 200 a 700m. Las estaciones E3B y E40 muestran desviaciones de las concentraciones en OD en profundidad debido a procesos de circulación que se discuten en el texto. Panel derecho superior: utilización aparente de oxígeno con la profundidad para las mismas estaciones. Panel izquierdo inferior: muestra la utilización aparente del oxígeno en función de las isopícnas indicando una utilización aparente de oxígeno más alta para todas las estaciones interiores del GM y menor para las aguas del Caribe que se muestrearon en la corriente del Lazo. Observar como solo una estación, E23, muestra valores intermedios entre ambos patrones de consumo aparente. 89

- Figura 21. Panel superior: sección a lo largo del paralelo 25N hasta los 1000 m de profundidad en el que se representan las temperaturas del agua (escala de colores a la derecha de la sección), los contornos de líneas continuas representan los valores de densidad de las isopicnas. Las ondulaciones observadas en las temperaturas están reflejadas en las isopicnas y como estas muestran una profundización importante por debajo la corriente del Lazo en la zona del umbral. En el panel inferior derecho se representan los valores de OD para esta misma sección. 90
- Figura 22. Panel superior: sección a lo largo de una sección oblicua del GM hasta los 1000 m de profundidad en el que se representan las temperaturas del agua (escala de colores a la derecha) de la sección, los contornos de líneas continuas son los valores de densidad de las isopicnas. Las ondulaciones observadas en las temperaturas están reflejadas en las isopicnas. En el panel inferior derecho se representan los valores de OD para esta misma sección. 91
- Figura 23. Panel superior: sección a lo largo de una sección S-N del GM hasta los 1000 m de profundidad paralela a la región del talud entre Tamaulipas y Veracruz en el que se representan las temperaturas del agua (escala de colores a la derecha de la sección). Los contornos de líneas continuas son los valores de densidad de las isopicnas. En el panel inferior derecho se representan los valores de OD para esta misma sección. 92
- Figura 24. Distribución vertical de nutrientes y oxígeno disuelto en las muestras clasificadas con etiqueta 0 y 1 para el crucero XIXIMI-3. 100
- Figura 25. Perfil vertical promedio de nitrato, fosfato, silicato y de oxígeno disuelto durante la campaña XIXIMI-3. 101
- Figura 26. Comparación de los perfiles verticales promedio de nitrato, fosfato, silicato durante las campañas XIXIMI-2 y XIXIMI-3. 101
- Figura 27. Comparación de los perfiles verticales promedio de los nutrientes medidos durante la campaña XIXIMI-3 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. 103
- Figura 28. Transecto 1. Concentración de nutrientes (nitrato, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad a lo largo de los paralelos 24 y 25°N. 105
- Figura 29. Transecto 2. Concentración de nutrientes (nitrato, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad a lo largo de 95 y 96°O. 106
- Figura 30. Transecto 3. Concentración de nutrientes (nitrato, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad de suroeste a noreste a partir de 20°N- 96°O. 107
- Figura 31. Estaciones de la región del Caribe del transecto A22 del programa WOCE realizado en 1997. Estaciones utilizadas como referencia en datos de temperatura, salinidad y CID con fines de comparación. 113
- Figura 32. Comparación de perfiles de salinidad y temperatura de los cruceros XIXIMI-2 y 3 (panel superior). Ambos perfiles se sobreponen por debajo de los 2000 m, observándose ligeras diferencias de salinidad entre los 200 hasta los 500m. Los gráficos del panel inferior de salinidad y temperatura muestran en círculos negros los datos del XIXIMI-1 y en color a los del WOCE; los colores de los datos del WOCE

- corresponden a diferentes latitudes. El corchete derecho en azul en el gráfico de salinidad enmarca las latitudes comprendidas entre los 10 a 20°N la región de las aguas fuente que alimentan el GoM. 114
- Figura 33. Transecto de salinidad generado sobre la Longitud 25°N. Observar el hundimiento de la isohalina de 35.25 entre los 87 y 88W por efecto de la corriente del Lazo. 115
- Figura 34. Comparación de perfiles de oxígeno de los cruceros WOCE (panel izquierdo; la escala en colores representa Latitud) y XIXIMI-3 (panel derecho). Notar que la forma y concentración del perfil de oxígeno del XIXIMI-3 es similar al perfil formado entre los 10 y 18 grados que corresponden a la Región del Caribe. 116
- Figura 35. Perfiles de CID de XIXIMI-1, 2 y 3 vs WOCE. Los círculos negros representan los datos de este trabajo y en color los datos del WOCE en los gráficos inferiores. Los colores en los datos del WOCE corresponden a la región entre las latitudes 11 y 18N..... 117
- Figura 36. Transecto de Carbono Inorgánico Disuelto, pH y Oxígeno generado sobre la Longitud 25°N. Observar el hundimiento de las isoclinas de las tres variables en la región entre los 87 y 88°W donde se detectó la corriente del Lazo. 118
- Figura 37. Perfil en profundidad de los valores promedio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en ‰, V-PDB para todas las estaciones y profundidades, los cuadrados azules corresponden a los lances hasta 1000 m de profundidad, y los rombos rojos corresponden a los lances hasta 3500 m de profundidad. Las barras alrededor de cada punto representa la desviación estándar de todas las muestras consideradas para cada profundidad. 127
- Figura 38. Perfiles del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ‰, V-PDB rombos rojos, y consumo aparente de oxígeno (CAO o AOU en inglés) en $\mu\text{mol/kg}$ cuadrados azules. Observar como a profundidades comprendidas entre los 100 hasta los 600 metros ambos perfiles muestran un comportamiento independiente, mientras que para profundidades entre los 600 m hasta el fondo ambos perfiles muestran un paralelismo mayor..... 128
- Figura 39. Espacio de las isopícnas σ_0 (kg/m^3), eje de las ordenadas, y de los valores promedio por isopícnas del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ‰, V-PDB en el eje de las abcisas, los cuadrados azules conectados por línea continua corresponden a los lances de 1000 m y los rombos rojos corresponden a los lances más profundos; los cuadrados verdes unidos por línea continua son los valores del consumo aparente de oxígeno (AOU) $\mu\text{mol/kg}$ 129
- Figura 40. Espacio de las isopícnas σ_0 (kg/m^3), eje de las ordenadas; en el eje horizontal inferior de las abcisas los valores promedio por isopícnas del $\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$, mientras que en el eje horizontal superior de las abcisas se representan los valores promedios de salinidad en ups. Los cuadrados azules conectados por línea continua corresponden a los valores de salinidad. Los cuadrados rojos medio-sombreados corresponden a los valores promedio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{Oa}}$ para los lances de 1000 m y los rombos rojos corresponden a los lances más profundos. Sobreimpuestas al gráfico las masas de agua identificadas para el GM. 131
- Figura 41. Espacio de las isopícnas σ_0 (kg/m^3), eje de las y, y de los valores promedio por isopícnas del $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ en el eje inferior de las x, y del consumo aparente de oxígeno CAO en el eje superior de las x. Los cuadrados azules conectados por línea punteada corresponden a los valores del CAO para los lances de 1000 m, y los

- rombos azules corresponden con los lances profundos. Los cuadrados rojos medio-sombreadados corresponden a los valores promedio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ para los lances de 1000 m y los rombos rojos corresponden a los lances más profundos. 133
- Figura 42. Sección vertical E-W a lo largo del paralelo 25°N con los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ obtenidos de las muestras de agua colectadas. La escala de colores a la derecha representa los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Las isolíneas en negro representan los valores del consumo aparente de oxígeno en $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 135
- Figura 43. Sección vertical N-S a lo largo de los meridianos 95-96°W con los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ obtenidos de las muestras de agua colectadas. La escala de colores a la derecha representa los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ 136
- Figura 44. Sección vertical NE-SW entre el norte de la Península de Yucatán y la bahía de Campeche con los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ obtenidos de las muestras de agua colectadas. La escala de colores a la derecha representa los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Las isolíneas en blanco representan los valores del consumo aparente de oxígeno en $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 137
- Figura 45. Concentración calculada de COD en agua certificada de mar profundo (DSW) a lo largo de las 35 corridas analíticas. Las flechas indican la corrida en la que se realizó el cambio del catalizador. A lo largo de cada corrida se analizaron tres muestras de DSW (DSW 1, DSW 2 y DSW 3). 144
- Figura 46. Perfiles verticales de las concentraciones de COD medidas en muestras de 34 estaciones del GM recolectadas durante la campaña XIXIMI-3 (solo se incluyen datos con QF 0 y QF 1; no se incluyen los datos de la estación E7). 145
- Figura 47. A la izquierda se presenta el perfil vertical promedio de las concentraciones de COD medidas en muestras de 34 estaciones del GM durante la campaña XIXIMI-3. A la derecha el perfil vertical promedio de XIXIMI-3 (rojo) se compara con el perfil vertical promedio de XIXIMI-2 (morado). 146
- Figura 48. Comparación entre el perfil vertical promedio de COD medido durante la campaña XIXIMI-3 en el GM y el perfil vertical promedio generado a partir de la base de datos de la estación BATS (Bermuda Atlantic Time-series Study) en el Atlántico norte. 147
- Figura 49. Sección vertical de las concentraciones de COD a lo largo de los paralelos 24 y 25 °N durante la campaña XIXIMI-3. 148
- Figura 50. Sección vertical de las concentraciones de COD a lo largo de las líneas 96 y 95 °N durante la campaña XIXIMI-3. 149
- Figura 51. Sección vertical de las concentraciones de COD de suroeste a noreste a partir de 20°N-96°W durante la campaña XIXIMI-3. 150
- Figura 52. Perfiles verticales someros de las concentraciones de COD de muestras recolectadas durante la campaña XIXIMI-3. Los datos con símbolo de color rojo son de calidad cuestionable (QF=4). El perfil completo de la estación E7 se consideró como de calidad cuestionable (QF=4). 151
- Figura 53. Perfiles verticales profundos de la concentración de COD de muestras recolectadas durante la campaña XIXIMI-3. Los datos con símbolo de color rojo son de calidad cuestionable (QF=4). 152
- Figura 54. Esquema de 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: de Vries (2001) IAEA..... 156
- Figura 55. Intervalo de valores isotópicos de carbono típicos de diferentes reservorios en sistemas terrestres, geológicos, marinos y atmosféricos. Fuente: Trumbore y Druffel (1995)..... 156
- Figura 56. Perfil en profundidad de las concentraciones medias \pm desviación estándar de carbono orgánico particulado ($\mu\text{gC/l}$) de las muestras de agua colectadas durante la campañas oceanográficas XIXIMI-1 (rombos y línea magenta) y XIXIMI-2 (cuadrados medio-sombreados y línea verde) y XIXIMI-3 (cuadrados y línea azul). 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. 162
- Figura 57. Composiciones isotópicas promedio del carbono orgánico particulado COP ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$; promedio \pm DE) obtenidos en las muestras de las campañas oceanográfica XIXIMI-2 (rombos rojos) y XIXIMI-3 (cuadrados azules). Las medias se calcularon a partir de los valores isotópicos con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad). 165
- Figura 58. Composiciones isotópicas del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en ‰, PDB) de los primeros 100 m de la columna de agua en muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-3. Solo se incluyen los valores con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad). 166
- Figura 59. Comparación de los resultados del modelo simple de mezcla de materia orgánica de origen marino (COPMAR) y continental (COPCONT) (línea discontinua verde) con los perfiles isotópicos promedio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ correspondientes a las campañas oceanográficas XIXIMI-2 y XIXIMI-3. Los rombos rojos unidas por línea continua representan los promedios de los valores isotópicos por profundidad de XIXIMI-2 y la línea y cuadrados azules representan los promedios de los valores isotópicos por profundidad de XIXIMI-3. 168
- Figura 60. 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 debido a tratarse de compuestos más refractarios a la remineralización. 169
- Figura 61. 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 $N' > 0 \mu\text{m}$ 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 $\delta^{15}\text{N}$ del nitrato. Los valores más ligeros $< 1000 \text{ m}$ son consistentes con aportes de nitrógeno proveniente de la fijación por cianobacterias. Fuente: Altabet 2005. 177
- Figura 62. Valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) 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). 184
- Figura 63. Valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) 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). 185

Figura 64. Valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (febrero-marzo 2014). Hay que considerar que el área de cobertura fue más restringida durante XIXIMI-3.	186
Figura 65. 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).	187
Figura 66. 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).	188
Figura 67. 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-3 (febrero-marzo 2013).	189
Figura 68. 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, XIXIMI-2 y XIXIMI-3.	190
Figura 69. 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, XIXIMI-2 y XIXIMI-3. La línea punteada indica una relación 1:1.	191
Figura 70. 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.	193
Figura 71. Distribución vertical de las concentraciones medias de V en la región de la zona profunda del GM en febrero-marzo de 2013 (XIXIMI-3) comparadas con la obtenidas en julio de 2011 (XIXIMI-2). Las barras horizontales representan \pm un error estándar.	200
Figura 72. Distribución horizontal de las concentraciones de V en las diferentes profundidades muestreadas durante febrero-marzo de 2013.	202
Figura 73. Distribución vertical de las concentraciones de V disuelto en los paralelos 25-24 °N (superior e inferior, respectivamente) en febrero-marzo de 2013.	202
Figura 74. Distribución vertical de las concentraciones de V disuelto en los paralelos 23-22 °N (superior e inferior, respectivamente) en febrero-marzo de 2013.	203
Figura 75. Distribución de las concentraciones de V disuelto en el paralelo 21-20 °N en febrero-marzo de 2013.	203
Figura 76. Distribución vertical de las concentraciones medias de Ni en la región de la zona profunda del GM en febrero-marzo de 2013 (XIXIMI-3) comparadas con la obtenidas en julio de 2011 (XIXIMI-2). Las barras horizontales representan \pm un error estándar.	204
Figura 77. Distribución horizontal de las concentraciones de Ni en las diferentes profundidades muestreadas durante febrero-marzo de 2013.	206
Figura 78. Distribución vertical de las concentraciones de Ni disuelto en los paralelos 25 y 24-23 °N (superior e inferior, respectivamente) en febrero-marzo de 2013.	207

Figura 79. Distribución vertical de las concentraciones de Ni disuelto en los paralelos 22 y 21-20 °N (superior e inferior, respectivamente) en febrero-marzo de 2013.	208
Figura 80. Distribución vertical de las líneas combinadas de latitud 25 N y 24 N. Las unidades de concentración se encuentran indicadas.....	216
Figura 81. Distribución vertical de las línea de latitud 25Tab. Las unidades de concentración se encuentran indicadas. XIXIMI 1, 2 y 3 respectivamente.	217
Figura 82. Distribución superficial de la suma de hidrocarburos lineales medidos en muestras cercanas a la superficie. Las unidades de concentración se encuentran indicadas.....	218
Figura 83. Distribución superficial de la suma de hidrocarburos aromáticos o PAHs medidos en muestras cercanas a la superficie. Las unidades de concentración se encuentran indicadas.	219
Figura 84. Distribución de la suma de la concentración de hidrocarburos lineales saturados a 1200m en la parte superior y a 800 m en la figura de la parte inferior.	220
Figura 85. Distribución de la suma de la concentración de los hidrocarburos aromáticos polinucleares a 1200 m en la figura superior y a 800 m en la figura de la parte inferior.	221
Figura 86. Diagrama de cajas y bigotes para hidrocarburos lineales saturados en los consecutivos muestreos de 2011, 2012 y 2013.	222
Figura 87. Diagrama de cajas y bigotes para hidrocarburos aromáticos policíclicos en los muestreos consecutivos de 2011, 2012 y 2013.	223
Figura 88. Cromatograma típico de hidrocarburos lineales saturados. La traza en azul corresponde a la de la muestra. La traza en negro sobrepuesta, corresponde a la serie de estándares verdaderos utilizados para identificación y cuantificación de los componentes encontrados en cada muestra.	224
Figura 89. Gráfica de las relaciones de biomarcadores pristano y fitano con los hidrocarburos asociados C17 y C18 respectivamente. Esta figura muestra en los diamantes de color verde (XIXIMI 3), diferentes estaciones con combinaciones de estos parámetros sugiriendo orígenes distintos.	225
Figura 90. 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.	237
Figura 91. Porcentaje promedio de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad nominal de 400m (en el mínimo de oxígeno) en el GM. La subclase alfa fue la predominante, con un promedio del 71% del total del DNA en las 34 estaciones.	241
Figura 92. Ejemplos de las estaciones donde predominó la abundancia de DNA de la subclase alfa proteobacteria a una profundidad nominal de 400 metros (en el mínimo de oxígeno).	242
Figura 93. Porcentaje promedio de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad nominal de 1200 metros en el GM. La subclase beta fue la predominante, con un 61% del total del DNA en las 34 estaciones.	243
Figura 94. Ejemplos de las estaciones donde predominó la abundancia de DNA de la subclase beta proteobacteria a una profundidad nominal de 1200 metros	244

Figura 95. Porcentaje promedio de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad nominal de 2000 metros en el GM. La subclase alfa fue la predominante, con un 56% del total del DNA en las 34 estaciones	245
Figura 96. Ejemplos de las estaciones donde predominó la abundancia de DNA de la subclase alfa proteobacteria a una profundidad nominal de 2000 metros.	246
Figura 97. Porcentaje promedio de DNA de distintos grupos bacterianos a la profundidad nominal de 40 metros sobre el fondo marino del GM. Las subclases alfa y beta fueron predominantes, con un 43% y 42% del total del DNA en las estaciones muestreadas.	247
Figura 98. Ejemplos de las estaciones donde predominó la abundancia de DNA de la subclase alfa y beta proteobacteria a una profundidad nominal de 40 metros sobre el fondo marino.	248
Figura 99. División por sectores que se empleó para el análisis de los datos correspondientes a la campaña oceanográfica XIXIMI-3.....	249
Figura 100. Sector 1 (suroeste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra un incremento en la presencia de la subclase gamma conforme aumenta la profundidad, y la disminución de la subclase alfa. Por otro lado la subclase beta se mantiene constante a lo largo de la columna de agua.	250
Figura 101. Sector 2 (noroeste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra una dominancia de las subclases alfa y beta, sin presencia significativa de las subclases gamma, delta y épsilon, esto independientemente de la profundidad a la que se analice la distribución bacteriana.	251
Figura 102. Sector 3 (noreste de la zona de aguas profundas del GM). Se muestra una marcada dominancia de Alfa proteobacteria, sin embargo este decrece en aguas profundas, dando lugar a un incremento de la presencia de la subclase beta.....	252
Figura 103. Abundancia relativa respecto a la cantidad máxima de DNA que un grupo presenta en la columna de agua, donde podemos apreciar la presencia de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación E1, desde 150 hasta 1000mts, incluyendo la región de mínimo de oxígeno. En este punto, la diversidad máxima de estos grupos se encuentra entre 150 y 250 m.....	253
Figura 104. Abundancia relativa respecto a la cantidad máxima de DNA que un grupo presenta en la columna de agua, donde podemos apreciar la presencia de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación E2, desde 150 hasta 1000 m, incluyendo la región de mínimo de oxígeno. En este punto, podemos encontrar el máximo de concentración bacteriana entre 150 y 300 m.....	254
Figura 105. Abundancia relativa respecto a la cantidad máxima de DNA que un grupo presenta en la columna de agua, donde podemos apreciar la presencia de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación E3, desde 150 m hasta 40 m antes del fondo. En esta estación, la diversidad máxima de estos grupos se encuentra en tres profundidades 150, 800 y 2000m.	254
Figura 106. Abundancia relativa respecto a la cantidad máxima de DNA que un grupo presenta en la columna de agua, donde podemos apreciar la presencia de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación E3B, desde 150 m hasta 40 m antes del fondo. En esta estación, la diversidad máxima de estos grupos se encuentra en 150m, en 2500 m podemos apreciar presencia de Alcanivorax, Metanomicrobiales y Metanoseata.....	255

- Figura 107. Abundancia relativa respecto a la cantidad máxima de DNA que un grupo presenta en la columna de agua, donde podemos apreciar la presencia de bacterias hidrocarbonoclasticas y metanomicrobiales de la estación E4, desde 150 m hasta 40 m antes del fondo. En esta estación, la diversidad máxima de estos grupos se encuentra en 150 m, presencia considerable de Alcanivorax y Marinobacter en el mínimo de oxígeno, y Marinobacter, Metanometilovorans y Metanomicrobiales en 2500 m. 255
- Figura 108. Abundancia relativa respecto a la cantidad de DNA de los diferentes grupos bacterianos en las estaciones donde se muestreó sedimentos marinos. Podemos observar que en la estación E38 predominan las proteobacterias Delta y Epsilon, mientras que en la estación E43, predominan las proteobacterias Alfa, Beta y Gama 257
- Figura 109. Abundancia relativa respecto a la cantidad de DNA de Géneros bacterianos degradadores de metano e hidrocarburos en sedimentos marinos. Al igual que la figura anterior, en las estaciones 38 y 43, se observa una mayor presencia de bacterias, en este caso degradadoras de metanol e hidrocarburos, todos los grupos analizados se encuentran en estas estaciones, lo que podría hacer pensar que cerca del punto de colecta existía una emanación natural de hidrocarburos..... 257
- Figura 110. Distribución espacial de la abundancia total del fitoplancton en células L⁻¹: a) superficie, b) 10 m, c) 50 m y d) 75 m en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo 2013. 269
- Figura 111. Distribución espacial de la abundancia de dinoflagelados (células L⁻¹): a) en superficie, b) a 10m, c) a 50m y d) 75m, en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo 2013. 271
- Figura 112. Distribución espacial de la abundancia de diatomeas (células L⁻¹): a) en superficie, b) a 10 m, c) a 50 m y a d) 75 m en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo del 2013. 272
- Figura 113. Distribución espacial de la abundancia de nanoflagelados (células L⁻¹): a) en superficie, b) a 10 m, c) a 50 m y a d) 75 m en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo 2013 273
- Figura 114. . Distribución espacial de la abundancia de ciliados (Organismos L⁻¹): a) superficie, b) a 10 m, c) a 50 m y d) 75m en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo del 2013. 274
- Figura 115. Ejemplo de una gráfica de la distribución de las diferentes poblaciones de picofitoplancton y bacterias heterotróficas analizadas por citometría de flujo (SOEST Flow Cytometry Facility, Manoa, Hawaii). (Campaña oceanográfica XIXIMI-2). 287
- Figura 116. Diistribución horizontal de la abundancia (células x L⁻¹ x 10⁶) de *Prochlorococcus* spp., a 10 (a), 50 (b) y 75 (c) metros de profundidad en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo del 2013..... 289
- Figura 117. Distribución horizontal de la abundancia (células x L⁻¹ x 10⁶) de *Synechococcus* spp., a 10 (a), 50 (b) y 75 (c) metros de profundidad en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo del 2013..... 291
- Figura 118. Distribución horizontal de la abundancia (células x L⁻¹ x 10⁶) de los Picoeucariontes a 10 (a), 50 (b) y 75 (c) metros de profundidad en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo del 2013..... 293

Figura 119. Distribución horizontal de la abundancia de bacterias heterotróficas (células $\times L^{-1} \times 10^6$) a 10 (a), 50 (b) y 75 (c) metros de profundidad en el GM durante el crucero XIXIMI-3 realizado en febrero-marzo del 2013.....	295
Figura 120. Curvas espectrales del coeficiente de absorción de luz por material particulado en muestras recolectadas cercanas a la superficie durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). La flecha marca la posición de las estaciones en relación a las curvas.....	304
Figura 121. Curvas espectrales del coeficiente de absorción de luz por detritus ó material no pigmentado en muestras recolectadas cercanas a la superficie durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). La flecha marca la posición de las estaciones en relación a las curvas.....	305
Figura 122. Curvas espectrales del coeficiente de absorción de luz por fitoplancton en muestras recolectadas cercanas a la superficie durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). La flecha marca la posición de las estaciones en relación a las curvas.	306
Figura 123. Curvas espectrales del coeficiente específico (normalizado por la concentración de clorofila) de absorción de luz por fitoplancton en muestras recolectadas cercanas a la superficie durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). La flecha marca la posición de las estaciones en relación a las curvas.	307
Figura 124. Curvas espectrales del coeficiente de absorción de luz por material particulado en muestras recolectadas a 50 m durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). La flecha marca la posición de las estaciones en relación a las curvas.	308
Figura 125. Curvas espectrales del coeficiente de absorción de luz por detritus ó material no pigmentado en muestras recolectadas a 50 m durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). La flecha marca la posición de las estaciones en relación a las curvas.	309
Figura 126. Curvas espectrales del coeficiente específico de absorción de luz por fitoplancton en muestras recolectadas a 50 m durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). La flecha marca la posición de las estaciones en relación a las curvas.	310
Figura 127. Curvas espectrales del coeficiente específico de absorción de luz por fitoplancton en muestras recolectadas a 50 m durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). La flecha marca la posición de las estaciones en relación a las curvas.	311
Figura 128. Distribución espacial del coeficiente de absorción de luz por fitoplancton (a_{ph440} nm) en muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013): a) superficie y b) 50 m de profundidad.	313
Figura 129. Distribución espacial del coeficiente específico de absorción de luz por fitoplancton a^*_{ph440} en muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013): a) superficie y b) 50 m de profundidad.	314
Figura 130. Distribución espacial de la razón de magnitud entre dos longitudes de onda a_{ph440}/a_{ph674} en muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013): a) superficie y b) 50 m de profundidad.	315

Figura 131. Distribución espacial de clorofila-a en muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013): a) superficie y b) 50 m de profundidad.....	316
Figura 132. Conjunto de curvas espectrales normalizadas en muestras recolectadas en superficie durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013): a) a_{phn} y b) $a_{phn}/440$ nm.	317
Figura 133. Curvas patrón ó forma espectral normalizada $a_{phn}/440$ en muestras recolectadas durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013): a y b) superficie y c, d, e, f) a 50 m.	318
Figura 134. Conjunto de curvas espectrales normalizadas en muestras recolectadas a 50 m durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013): a) a_{phn} y b) $a_{phn}/440$ nm.....	319
Figura 135. Distribución biogeográfica de fitoplancton. a) superficie y b) 50 m.	320
Figura 136. Abundancia estandarizada (ind 1000 m ⁻³) de larvas de peces durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 (otoño), XIXIMI-2 (verano) y XIXIMI-3 (invierno).	326
Figura 137. Abundancia estandarizada (ind 100 m ⁻³) de larvas de peces recolectadas en el estudio de Sanvicente-Añorve et al. (2000). Las mayores abundancias se registraron cerca de la boca del sistema Grijalva-Usumacinta y en la boca de la laguna de Términos.	328
Figura 138. Temperatura a) y salinidad b) superficial de la zona de estudio durante el crucero XIXIMI 1 en el GM durante noviembre del 2010.	334
Figura 139. Concentración de clorofila-a en aguas superficiales del GM durante noviembre del 2010 (promedio mensual). La imagen fue generada con datos del satélite Aqua MODIS (resolución 4 x 4 km). Fuente: NASA (http://gdata1.sci.gsfc.nasa.gov/daac-bin/G3/gui.cgi?instance_id=ocean_month).	335
Figura 140. XIXIMI 1: Distribución de los biovolumenes del zooplancton en la zona de estudio (ml/1000 m ³).	341
Figura 141. Abundancias XIXIMI 1. a) Total del zooplancton (ind/1000 m ³), incluyendo los 30 grupos taxonómicos estudiados. b) Copépodos. c) Quetognatos.	342
Figura 142. Abundancias de XIXIMI 1 a) Ostrácodos b) Pterópodos c) Sifonóforos... ..	343
Figura 143. Abundancias de XIXIMI 1. a) Eufásidos. b) Apendicularios.	344
Figura 144. Temperatura y salinidad superficial de la zona de estudio durante el crucero XIXIMI 2 en el GM durante julio del 2011.....	345
Figura 145. a) Biovolumenes de zooplancton con macrozooplancton (en rojo el valor más alto). b) Biovolumenes de zooplancton sin macrozooplancton (se sobreponen, en rojo, los valores, en mililitros, incluyendo el macrozooplancton).....	346
Figura 146. Abundancias del crucero XIXIMI 2. a) Abundancia total. b) Copépodos. c) Quetognatos.	347
Figura 147. Abundancias de XIXIMI 2. a) Ostracoda. b) Apendicularia. c) Salpidae. .	348
Figura 148. Abundancias de XIXIMI 2. a) Sifonóforos. b) Eufásidos.....	349
Figura 149. Distribución de los biovolumenes del zooplancton del crucero XIXIMI 3.	349
Figura 150. Salinidad y temperatura superficial durante el crucero XIXIMI 3.....	350
Figura 151. Distribución de la abundancia total del zooplancton del crucero XIXIMI 3.	350

Figura 152. XIXIMI-3 a) Distribución de Chaetognata b) Copépodos c) Ostrácodos. .	351
Figura 153. XIXIMI 3 a) Distribución de sifonóforos. b) Eufásidos	352
Figura 154. 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 y XIXIMI-3.....	357
Figura 155. Contenido relativo de carbonatos en los sedimentos de aguas profundas del GM. Para fines comparativos se muestran los resultados de las muestras recolectadas durante XIXIMI-2 y XIXIMI-3.	362
Figura 156. Mapas de los patrones de distribución de distintos componentes sedimentarios en la región de aguas profundas del GM. Se presentan los valores promedio de los primeros 10 cm de sedimento de todos los núcleos recolectados durante las campañas XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3. Panel superior izquierdo: contenido en sedimentos terrígenos. Panel superior derecho: contenido relativo de carbonatos. Panel inferior derecho: contenido relativo del carbono orgánico. Panel inferior izquierdo: localización de los núcleos estudiados.	363
Figura 157. Perfiles en profundidad del contenido relativo en carbono orgánico en los primeros 10 cm por debajo de la interfase agua-sedimento. Para fines comparativos se muestran los resultados de las muestras recolectadas durante XIXIMI-2 y XIXIMI-3.	365
Figura 158. Mapas de los patrones de distribución de distintos componentes sedimentarios en la región de aguas profundas del GM. Se presentan los valores promedio de los primeros 10 cm de sedimento de todos los núcleos recolectados durante las campañas XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3. Panel superior izquierdo: contenido en sedimentos terrígenos. Panel superior derecho: composiciones isotópicas del carbono orgánico $\delta^{13}\text{C}_{\text{COs}}$ referido a PDB en ‰. Panel inferior derecho: contenido relativo del carbono orgánico. Panel inferior izquierdo: Localización de los núcleos estudiados.	366
Figura 159. Distribución de las edades estimadas a partir de mediciones de radiocarbono 14 en el primer cm de la columna de sedimentos obtenidas a partir de dataciones de AMS ¹⁴ C sobre los caparazones calcínicos de foraminíferos pláncnicos de los núcleos recolectados en las campañas XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3.	367
Figura 160. Edades estimadas a partir de mediciones radiocarbono 14 en años calendario antes del presente (AP) en función de la profundidad en cm de la columna de sedimentos obtenidas a partir de dataciones de AMS ¹⁴ C sobre los caparazones calcínicos de foraminíferos pláncnicos de los núcleos colectados en las campañas XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3.	368
Figura 161. Estado de saturación de la calcita Ω descrita 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 K_{sp} ; valores de $\Omega > 1$ denotan sobresaturación, $\Omega = 1$ denotan saturación, $\Omega < 1$ denota subsaturación y consiguientemente la disolución de los carbonatos.....	370
Figura 162. Gráfico de las velocidades de sedimentación en el eje de las abscisas en cm por 1000 años (ka), y en el eje de las ordenadas el contenido relativo en el componente terrígeno de los sedimentos.	373

- Figura 163. Perfiles de las concentraciones de metales asociados a la fracción HCl (Me_{HCl}) para sedimentos de las diferentes estaciones del GM correspondientes a las tres campañas oceanográficas (XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3). 382
- Figura 164. Perfiles de las concentraciones de metales asociados a la fracción pirita (Me_{pir}) para sedimentos de las diferentes estaciones del GM correspondientes a las tres campañas oceanográficas (XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3). 383
- Figura 165. 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 correspondientes a las tres campañas oceanográficas (XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3). 384
- Figura 166. 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 para todas las estaciones correspondientes a las tres campañas oceanográficas (XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3). 385
- Figura 167. 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 (campañas de XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3). 386
- Figura 168. 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 recolectadas durante los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-2 únicamente. Las barras de error se omitieron para una mayor claridad. Los datos fueron ordenados en orden de DOP creciente. 387
- Figura 169. 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 el talud de la Península de Yucatán se encuentran comprendidas dentro de las áreas demarcadas por las líneas discontinuas. 388
- Figura 170. 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. 389
- Figura 171. Valores promedio de Fe pirítico arreglados en orden creciente de concentración para todas las estaciones de las tres campañas oceanográficas (XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3). 390
- Figura 172. 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-Díaz et al., 2011); Green Canyon (derrame crónico de petróleo; Huerta-Díaz 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). El valor máximo mostrado para los sedimentos profundos del GM corresponde a la estación E27 (10.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$), recolectada en el crucero XIXIMI-1.	391
Figura 173. Red de estaciones estudiadas por Rowe y Menzel(1971) en su estudio seminal de la meiofauna profunda del G.M.....	397
Figura 174. Red de estaciones en la sección norte del GM del trabajo de Bagueley et al. (2006 y 2008).....	398
Figura 175. Localización de las estaciones del crucero XIXIMI-3 en donde se realizaron muestreos de sedimento.....	400
Figura 176. Abundancia de la meiofauna total en las estaciones del crucero XIXIMI-3.	402
Figura 177. Composición taxonómica de la meiofauna recolectada en la campaña XIXIMI-3. a) Composición total de la meiofauna, b) Composición de la meiofauna en cada estación visitada.....	404
Figura 178. Patrones de la meiofauna recolectada en la campaña XIXIXMI-3. a) Análisis de MSD de los datos de abundancia total de la meiofauna, b) Mapa del área de estudio con las estaciones de muestreo.	405
Figura 179. Abundancia de los tres principales taxa de la meiofauna profunda del GM. a) Diagramas de MDS en los que las estaciones se agrupan de acuerdo a su nivel de similitud. b) Mapas de patrones de abundancia de cada taxón.	406
Figura 180. Distribución vertical de la meiofauna en las 9 estaciones del crucero XIXIMI-3. Estratos de profundidad del 1 al 8: 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-6, 6-8, 8-10, 10-12 cm.	407
Figura 181. Análisis de MDS para los datos derivados de la composición de la meiofauna de las nueve estaciones muestreadas en el GM durante el crucero XIXIMI-3. a) Distribución espacial de acuerdo a los niveles con énfasis en los primeros (0-4cm).	408
Figura 182. Análisis de MDS para todas las estaciones muestreadas durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1, 2 y 3 en el GM.....	409
Figura 183. Variabilidad composicional y agregada de la meiofauna del GM encontrada en los cruceros XIXIMI-1, 2 y 3. a. Análisis considerando todos los grupos meiofaunales. b. Análisis excluyendo al grupo Nematoda.....	410
Figura 184. Mapa de las estaciones de muestreo de sedimentos de las campañas XIXIMI-1, 2 y 3.	411
Figura 185. Composición taxonómica del total de la meiofauna recolectada en las campañas XIXIMI-1, 2 y 3 en el GM.	412
Figura 186. Abundancia de la meiofauna de las estaciones revisitadas durante los cruceros XIXIMI-1, 2 y 3. a. Gráfico de barras de las abundancias para las estaciones revisitadas. b. Densidades meiofaunales de las estaciones revisitadas en función de su ubicación geográfica.	413

Figura 187. Distribución vertical de la meiofauna en las estaciones repetidas en los cruceros XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3 en el GM.	414
Figura 188. Porcentajes de los diferentes grupos.	422
Figura 189. Abundancia de la macrofauna (>350 um) macrofauna en los núcleos colectados.	423
Figura 190. Densidad (individuos m ⁻²) de la macrofauna (>350 um) por núcleo.	424
Figura 191. Abundancia de organismos por estratos sedimentarios.	426
Figura 192. Riqueza de taxones por estratos sedimentarios.	427
Figura 193. Abundancia de los diferentes taxones de la macrofauna (> 350 um) del GM (Wei <i>et al.</i> , 2012).	429
Figura 194. Mapa en el que se señalan las estaciones muestreadas con nucleador.	436
Figura 195. 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.	437
Figura 196. Curvas de rarefacción describiendo la riqueza fúngica observada entre muestras de la campaña XIXIMI 2.	442
Figura 197. Curvas de rarefacción describiendo la riqueza fúngica observada entre muestras de la campaña XIXIMI 3.	442
Figura 198. Análisis comparativo de composición taxonómica a nivel de clase en muestras de sedimento de la Campaña XIXIMI 2.	444
Figura 199. Análisis comparativo de composición taxonómica a nivel de clase en muestras de sedimento de la Campaña XIXIMI 3.	445
Figura 200. Análisis de escalamiento multidimensional no-métrico. Estaciones (E) en azul corresponden a Campaña XIXIMI 2. Estaciones en rojo corresponden a Campaña XIXIMI 3.	447

RESUMEN EJECUTIVO

El presente informe final se entrega en atención al Convenio de Colaboración “Fase III para el monitoreo ambiental de la línea de base en aguas profundas del Golfo de México en respuesta al derrame petrolero asociado a la Plataforma Deepwater Horizon”. Este convenio fue firmado entre el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC, entonces 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 8 de octubre del 2012. Los objetivos del proyecto eran continuar con el establecimiento de la línea base de las características oceanográficas, geoquímicas, ecológicas y biológicas de la zona profunda de la Zona Económica Exclusiva mexicana del golfo de México (GM), y evaluar si había evidencia de hidrocarburos provenientes del derrame asociado a la explosión de la plataforma *Deepwater Horizon* que ocurrió entre abril y julio del 2010 y sus posibles impactos sobre el ecosistema.

En el convenio se establece que el CICESE analizaría las muestras de agua y sedimentos recolectadas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-3. Esta se realizó en la región de aguas profundas del golfo de México del 9 de febrero al 10 de abril del 2011 a bordo del *Buque Oceanográfico 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.

La campaña oceanográfica XIXIMI-3 (*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 34 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 los 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 format Ocean Data View (ODV) que puede utilizarse para visualizar los datos.

Patrones hidrográficos y biogeoquímicos

Los condiciones hidrográficas en el golfo de México medidas durante una campaña oceanográfica están capturadas parcialmente por mediciones satelitales, particularmente en los datos de nivel del mar. Durante la campaña XIXIMI-3, el oeste del golfo se caracterizó por la presencia de dos estructuras anticiclónicas, remanentes del anticiclón *Jumbo* que se separó de la corriente de Lazo en julio de 2012. Además, se puede identificar una estructura ciclónica con orientación suroeste-noreste (SO-NE) cuyo extremo superior está conformado por un remolino ciclónico pegado a la corriente de Lazo. En la bahía de Campeche, puede verse el pequeño pero relativamente intenso remolino ciclónico que la caracteriza.

El golfo de México presenta una condición muy particular caracterizada por al menos dos masas de agua fundamentales: la masa de Agua del Caribe (o corriente de Lazo) con un máximo de salinidad sub-superficial bien definido (agua SUW) y aguas menos saladas en superficie. En profundidad, esta masa de agua tiene el menor valor de sal asociado al agua intermedia antártica (AAIW) a una profundidad entre 1000-1100 m. Por otro lado, el Agua Común de Golfo tiene una distribución bastante homogénea del máximo de sal, que se encuentra casi desde la superficie hasta la isopícnica de 26-26.3, con el mínimo de sal asociado al agua AAIW, aunque este mínimo de sal es un poco más salino que el del Caribe y se ubica a una profundidad de entre 700-800 m. El agua de fondo (1500-4000) es agua profunda del Atlántico norte con características similares en ambas masas de agua, salvo por pequeñas diferencias en el contenido de oxígeno dentro del golfo, aunque mayores si se compara con la misma masa de agua pero en el Caribe.

Aunque los diagramas T-S muestran gran dispersión en densidades menores a 26.5, la hidrografía del Golfo puede explicarse a partir de la combinación/mezcla de esta dos masas de agua fundamentales. La dinámica del golfo, con la presencia ubicua de remolinos, se ve reflejada en la hidrografía, de manera tal, que por ejemplo, las muestras hidrográficas dentro de un remolino anticiclónico en el occidente del golfo, todavía contienen características más parecidas al agua del Caribe/Lazo que a la Común del Golfo. Sin embargo, los procesos de mezcla que dan lugar a la conformación termohalina del Golfo no han sido muy estudiados. Aquí hemos mostrado evidencia que procesos de doble difusión pueden ser muy importantes para la mezcla en el golfo.

Se utilizó la variable “spiciness” para tratar de caracterizar a las masas de agua y los diferentes procesos que dan lugar a la estructura hidrográfica del golfo. No queda claro todavía si esta variable provee información diferente a la obtenida viendo sólo diferencias en salinidad, pero dado su carácter compensatorio en densidad, debemos

seguir explorando la importancia de esta variable para describir los procesos de mezcla al interior del golfo.

La distribución de oxígeno sobre diferentes isopícnas sub-superficiales, muestra un golfo de México muy activo en ventilación y consumo de oxígeno, muy diferente a las características del Caribe. Se tendrá que explorar con mayor detalle este proceso y deberán incorporarse otros trazadores no utilizados en estas campañas, que sean útiles para medir la edad de las masas de agua y con ello comprender mejor la hidrografía y dinámica de la región.

Los valores de oxígeno disuelto (OD) muestran los valores máximos en la concentraciones de OD (210-220 $\mu\text{mol/kg}$) en las aguas superficiales entre las isopícnas 24.5-25.7 σ_0 (kg/m^3). Este enriquecimiento en OD en las aguas superficiales del golfo es fundamentalmente debido al intercambio océano atmósfera, especialmente durante el invierno, período durante el cual se favorece la solución de oxígeno atmosférico en las aguas superficiales a temperaturas entre 21.5 a 22°C, al tiempo que este enfriamiento relativo de la capa de mezcla posibilita la mezcla de aguas al menos hasta la isopícnica de 25.2 σ_0 (kg/m^3). Por debajo de este máximo superficial en OD encontramos generalmente el máximo de clorofila profundo.

Este máximo superficial en las concentraciones de OD muestra una tendencia a disminuir en las aguas subsuperficiales entre las isopícnas de 25.7 hasta 27.2 σ_0 (kg/m^3), caracterizadas por un rango de temperaturas entre 6 a 20°C y profundidades entre los 120 hasta los 800 m de profundidad. Estas aguas corresponden con las aguas subsuperficiales subtropicales o aguas modales del Atlántico (SUW), las aguas Tropicales del Atlántico central (TACW), y las Aguas de la Antártida Intermedia (AAIW).

En las aguas intermedias superiores, entre las isopícnas de 25 hasta 26 σ_0 (kg/m^3), se establece un gradiente hacia valores menores de OD desde el umbral en el canal de Yucatán con valores promedio de 160 $\mu\text{mol/kg}$ hacia el interior del golfo con valores promedio de 120 $\mu\text{mol/kg}$ en la bahía de Campeche.

El consumo aparente promedio de oxígeno entre las isopícnas de 25.7 hasta 27.3 σ_0 (kg/m^3), de 40 a 50 $\mu\text{mol/kg}$, es debido a procesos de oxidación de la materia orgánica exportada desde la zona fótica del GM.

En la región de la bahía de Campeche se aprecian claramente dos patrones: por un lado la intensificación en los valores del mínimo de OD y por otro que este mínimo se expande a isopícnas de menor densidad. Esto implica un mayor consumo de oxígeno a profundidades más someras, posiblemente influenciadas también por procesos de circulación de mesoescala, en particular el remolino ciclónico semipermanente de la bahía de Campeche. La diferencia en las concentraciones de OD entre el GM y el Caribe se hace menos importante entre las isopícnas comprendidas entre 26 hasta 27.3 σ_0 (kg/m^3), en las que se observa una tendencia del OD a disminuir hasta los valores más bajos característicos del mínimo de oxígeno, con valores entre 105 a 110 $\mu\text{mol/kg}$

alrededor de la isopícnica de $27.2\sigma_0$ (kg/m^3) en las aguas Tropicales del Atlántico Central (TACW). A partir de esa isopícnica el OD muestra una tendencia a aumentar llegando hasta valores cercanos a los $210 \mu\text{mol/kg}$ en las aguas más profundas del GM, que son dominadas por las aguas profundas ventiladas recientemente procedentes del Atlántico Norte (NADW).

No se aprecian anomalías en el OD que impliquen la oxidación de hidrocarburos y gases asociados por el derrame del pozo Macondo acaecido dos años y medio antes del crucero.

Las concentraciones de nutrientes para aguas profundas ($> 1200 \text{ m}$) del golfo de México durante la campaña XIXIMI-3 son similares a las observadas durante las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Esta observación indica que no hay una variación estacional aparente en el contenido de nutrientes por debajo de 1200 m . Las concentraciones características de nutrientes en las aguas profundas de la zona exclusiva mexicana del GM varían entre 22 y $24 \mu\text{mol/kg}$ para el nitrato, entre 1.4 y $1.6 \mu\text{mol/kg}$ para el fosfato y entre 24 y $25 \mu\text{mol/kg}$ para el silicato.

En contraste con las aguas profundas, las aguas superficiales son más dinámicas por lo que se espera observar cambios temporales incluyendo variaciones en escala estacional. Las aguas superficiales durante la campaña XIXIMI-3 presentaron un mayor contenido de nitrato y silicato en comparación con la campaña XIXIMI-2. Este enriquecimiento durante el invierno se puede explicar como una variación estacional asociada por una reducción en la estratificación durante los meses de invierno que resulta del enfriamiento relativo de estas aguas superficiales y de los procesos de mezcla vertical con aguas subsuperficiales más ricas en nutrientes.

Reiteramos que las aguas del GM se encuentran notoriamente enriquecidas con 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), y que el enriquecimiento profundo parece ocurrir antes que las aguas subsuperficiales ingresen al golfo desde el Caribe. La concentración relativamente homogénea de nutrientes en las aguas profundas del GM refleja una escasa interacción por el flujo vertical de partículas orgánicas y de ópalo biogénico entre las aguas superficiales y las aguas profundas del golfo.

Como se indicó en el informe de la campaña XIXIMI-2, de la distribución de los nutrientes en este estudio de línea base en el golfo de México no nos es posible evaluar si existió algún efecto de contaminación por el derrame de petróleo de gran escala del pozo de BP acaecido en el 2010.

Se encontró en general una alta similitud en la estructura de los perfiles del carbono inorgánico disuelto CID y pH para los tres cruceros en las diferentes épocas del año. De manera general, se encontraron los valores más bajos en la superficie, con intervalos de CID entre 2000 a $2050 \mu\text{mol/kg}$, y pH entre 8.1 a 7.9 , respectivamente. Por debajo de los 200 m los valores de CID aumentan hasta alcanzar las concentraciones

máximas de $>2200 \mu\text{mol/kg}$ y mínimas de $\text{pH} < 7.7$ entre 500 y 1000 metros, las cuales se encuentran por debajo de las profundidades del mínimo de oxígeno. Se observó una ligera disminución de CID (aumento en el pH) en aguas intermedias por debajo de los 1500 metros hasta las aguas más profundas del golfo de México.

Con base en el análisis de la información de alcalinidad total (AT), del CID y pH de los tres cruceros y de la comparación con estas variables en la cuenca del Caribe, se resaltan las siguientes observaciones: el agua en el GM tiene características químicas similares de AT, pH y CID a las aguas del Atlántico que provienen de la cuenca del Caribe. Se observó que los datos medidos en XIXIMI-1, 2 y 3 siguen la misma forma del perfil por debajo de los ~ 100 m que las de las aguas del Caribe, tanto en las aguas intermedias como en las profundas. El intervalo de profundidades en las que se observan el máximo de CID y mínimos de pH son similares.

Se encontró una tendencia del CID a aumentar en más de 20 μmoles entre los 200 y 1000m en el interior del GM hacia la bahía de Campeche. Los cambios en los valores de ambas variables se atribuyen a procesos de respiración. Los resultados de CID, pH y AT de los tres cruceros no mostraron evidencias de aportes de carbono inorgánico por la biodegradación del petróleo.

Las concentraciones de carbono orgánico disuelto (COD) en las aguas profundas (>1200 m) de las muestras analizadas en la campaña XIXIMI-3 varían entre 38 y 50 $\mu\text{mol/kg}$. Con base en los resultados de esta campaña, del análisis del error analítico y de los resultados de la campaña XIXIMI-2, concluimos que la concentración típica de COD de las aguas profundas del GM se encuentra entre 42 y 45 $\mu\text{mol/kg}$.

Las concentraciones típicas de las aguas profundas de la región mexicana del GM son similares a las de los cuerpos de agua vecinos incluyendo el noroeste del GM y el Atlántico norte. Esto indica que las aguas profundas del GM, cuyo origen se encuentra en el Atlántico norte, no sufren una modificación notoria en su contenido de COD durante su viaje del Atlántico al Mar Caribe y su ingreso y distribución en el interior del GM.

Seis de los 34 perfiles mostraron un máximo de COD a 1000 m de profundidad que se podría considerar anómalo y que podría representar un aporte de hidrocarburos. Sin embargo, la distribución espacial de las estaciones donde se observaron dichos máximos es heterogénea y no es posible determinar un aporte puntual o la fuente de dichas anomalías.

El comportamiento de los isótopos de carbono en el carbono inorgánico disuelto $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ muestra un patrón en la vertical de enriquecimiento en superficie (media $0.85 \pm 0.15\text{‰}$), empobreciéndose en la subsuperficie hasta alcanzar los valores más ligeros entre 150-300 m de profundidad (media $0.45 \pm 0.15\text{‰}$) para enriquecerse gradualmente en profundidad y estabilizarse de los 1200 m hasta el fondo (media $1.05 \pm 0.1\text{‰}$). Los valores mínimos se encuentran a profundidades sensiblemente más someras (150-300 m) que el máximo consumo aparente de oxígeno, que está entre los

400-750 m. Este patrón de empobrecimiento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a profundidades intermedias superiores se acentúa entre la región oriental, cercana al canal de Yucatán, en el dominio de la corriente de Lazo y la región meridional del golfo.

Entre las profundidades de 200 a 1500 m se aprecia un patrón de distribución de los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ controlado por la circulación de mesoescala característica del golfo de México. Los giros anticiclónicos apilan aguas en su interior y aparentemente favorecen los valores más ligeros en su núcleo. En contraste, el giro ciclónico de la bahía de Campeche eleva las isopícnas subsuperficiales acercando las aguas ricas en nutrientes a la superficie y potencia un aumento de la productividad biológica en esta región. Este proceso posiblemente controla las propiedades biogeoquímicas de la columna de agua enriqueciéndola en nutrientes y carbono inorgánico disuelto y empobreciéndola en oxígeno disuelto y llevando a valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ más ligeros.

Por debajo de los 1500 m se aprecian valores relativamente uniformes en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de las aguas profundas del golfo, típicos de unas aguas profundas NADW recientemente ventiladas. La composición isotópica del carbono inorgánico disuelto no muestra evidencias de la oxidación de hidrocarburos y gases asociados al derrame de gran escala acaecido en el 2010.

La concentración del carbono orgánico particulado (COP) en las muestras de la columna de agua disminuyen exponencialmente en los primeros 300 m de la columna de agua. Por debajo de esa profundidad la concentración presenta una tendencia a disminuir hasta las profundidades abisales, aunque la tasa de cambio es menor. Este es un comportamiento muy similar al observado en los resultados obtenidos para las campañas de XIXIMI-1 y XIMIMI-2.

El valor promedio de la composición isotópica del carbono orgánico particulado en superficie es de $-23.5 \pm 0.65\text{‰}$. Estos valores se hacen más negativos por debajo de los 500 m (-24‰) y en promedio 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 característica 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.

Los resultados de un modelo de balance de masas simple pueden explicar el empobrecimiento en ^{13}C en los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en profundidad. Al incorporar un 5% de materia orgánica de origen continental en superficie e incrementarla en profundidad por su naturaleza más refractaria, se puede reproducir el patrón de empobrecimiento en ^{13}C en función de la profundidad.

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 en la corriente de 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.

La composición isotópica del carbono orgánico particulado no muestra evidencias de asimilación de hidrocarburos y gases asociados por los consumidores de la trama trófica como consecuencia del derrame de gran escala.

La composición isotópica del zooplancton refleja las fuentes de producción primaria (valores de $\delta^{13}\text{C}$) y nitrógeno (valores de $\delta^{15}\text{N}$) en los 200 m superficiales. La composición isotópica del carbono de los copépodos y eufáusidos capturados durante XIXIMI-3 es consistente con la importancia del fitoplancton como fuente de carbono en todas las estaciones cubiertas (-21.9 a -22.9‰). La comparación de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos bajo condiciones de invierno indican que la composición isotópica tanto de los copépodos como los eufáusidos fue aproximadamente 1‰ más ligera que durante el otoño (XIXIMI-1) y verano (XIXIMI-2). Esto probablemente refleja patrones estacionales relacionados a la composición isotópica del carbono inorgánico fijado por el fitoplancton o las características taxonómicas de la comunidad de productores primarios. No hubo evidencia de la asimilación de hidrocarburos derivados del petróleo por parte del zooplancton.

La composición isotópica de nitrógeno del zooplancton capturado durante XIXIMI-3 tuvo un alto nivel de variación espacial (intervalo de valores de 3.38 a 6.09 ‰). Los eufáusidos tuvieron valores isotópicos más enriquecidos en ^{15}N que los copépodos, lo cual es consistente con su nivel trófico superior. 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 GM.

Se midieron las concentraciones de dos familias de compuestos normalmente asociadas a petróleo crudo: los hidrocarburos lineales saturados y los compuestos aromáticos polinucleares. Se buscaron entre los hidrocarburos lineales aquellos con cadenas de carbono desde el C9 hasta el C35 o hasta el C40 en ocasiones y hasta 35 aromáticos polinucleares iniciando con el miembro más sencillo de la familia que posee solo dos anillos. Se logró determinar la presencia y concentraciones de ambos grupos de compuestos, aunque a valores relativamente bajos. Se confirmó la presencia de los hidrocarburos lineales saturados, medidos originalmente en GC-FID mediante el uso de un sistema GC-MS. La mediana de las concentraciones de hidrocarburos lineales

saturados fue de 0.17 ng/mL ($n= 292$). La mediana de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares fue muy baja (0.13 ng/mL). Los gradientes que se observan en las concentraciones de las moléculas pertenecientes a ambas familias de compuestos analizados sugieren entradas tanto desde el norte como del sureste y del sur. En cada caso, las cualidades del material son diferentes.

Se detectó la presencia de los pristano y fitano, que son biomarcadores propios del petróleo, en varias muestras de agua. Adicionalmente, se determinaron otros parámetros importantes para intentar diferenciar orígenes de los compuestos. De manera particular, se calcularon las relaciones de los biomarcadores pristano/fitano, las razones de pristano/C17 y la de fitano/C18 que son parámetros importantes que ayudan en la identificación de fuentes potenciales. De igual manera, también fue calculada la posible preferencia de síntesis biológica reflejada en la selección de hidrocarburos con número par de carbonos sobre números impares o viceversa usando el CPI como indicador. A diferencia de la no-preferencia, esta última se observa en la formación de hidrocarburos lineales durante la formación del petróleo.

A partir de esos resultados podemos determinar que existen muchas muestras sin preferencia por pares o nones (esto es, CPI cercano a 1), lo cual sugiere un origen a partir de la formación de petróleo y no como resultado de un proceso biológico. Sin embargo debemos advertir que estas evidencias no se pueden interpretar como una prueba del arribo de petróleo del derrame de gran escala procedente del pozo Macondo sino como parte de una línea base en la que se detecta presencia de hidrocarburos en las aguas profundas del GM en muy bajas concentraciones.

Las concentraciones de vanadio y níquel disueltos mostraron tener una alta variabilidad en el golfo de México, con intervalos de concentración dentro de lo reportado para el Atlántico norte, para las aguas de fondo de la plataforma de Louisiana y las aguas del río Mississippi (en el caso del Ni).

La distribución vertical promedio de vanadio en invierno de 2013 mostró, de forma general, al igual que en otoño de 2010 y verano de 2011, concentraciones menores en la superficie que incrementan hasta profundidades medias (400-600 m) y que se mantienen o incrementan con la profundidad. Esta distribución vertical se puede explicar tanto por el involucramiento del V en los procesos biológicos (mínimo en superficie por utilización de fitoplancton y máximo relacionado a la remineralización de la materia orgánica), así como por su relación con la salinidad (dado su comportamiento cuasi-conservativo).

Las mayores concentraciones de V se encontraron en la región norte cercanas al mínimo de oxígeno (400 m) lo que puede atribuirse en parte a la degradación de la materia orgánica que pone en solución el V que estaba incorporado al fitoplancton. En general, las concentraciones de vanadio disueltas son menores al sur que al norte con una distribución no homogénea (sin un gradiente definido en alguna dirección), lo que

sugiere que su distribución horizontal posiblemente esté relacionada a la presencia de remolinos de mesoescala.

El Ni presentó una distribución vertical promedio tipo-nutriente, característica de este metal. Además, mostró una variabilidad horizontal con concentraciones mayores al norte hasta los 400 m, excepto en algunas zonas cercanas a aportes de ríos en la capa superficial (10 m) y a los 400 m (zona del mínimo de oxígeno) en la región de la sonda de Campeche. En profundidades mayores (cercanas al fondo) se observó también un gradiente norte-sur posiblemente debido al aporte de la plataforma del norte del Golfo.

Características biológicas de la columna de agua

A manera de confirmación de la información generada en los cruceros anteriores (XIXIMI-1 y XIXIMI-2), los grupos predominantes de proteobacteria detectadas durante el crucero XIXIMI-3 (muestras desde los 150 m hasta cerca al fondo) también fueron las subclases Alfa y las Beta en la mayoría de las estaciones y para la mayoría de las profundidades analizadas. Se observó la presencia de los cinco grupos de proteobacterias a lo largo de la columna de agua.

En trabajos previos realizados en aguas profundas del Atlántico norte, se han reportado la dominancia de las Alfa proteobacterias en profundidades que van de los 500 a los 4100 m. Esto se relaciona a diversos factores fisicoquímicos que influyen sobre el crecimiento y en la supervivencia de los procariontes que habitan en las profundidades del mar. Esto mismo puede inferirse en los tres cruceros realizados en la zona de aguas profundas del golfo de México, 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, probablemente dependiendo de la masa de agua, de las corrientes, o posible presencia de chapopoterías que aporten carbono o nutrientes a la columna de agua.

Por otra parte, también se puede observar una tendencia espacial al dividir el golfo de México en tres sectores geográficos. Se observa una mayor predominancia en la importancia de Alfa proteobacterias en la zona noreste del golfo cerca al canal de Yucatán (sector 3), y la presencia de las cinco subclases en el sector 1 (suroeste) que está cercano a la zona de explotación petrolera actual y es una zona que se caracteriza por emanaciones naturales de hidrocarburos. Por otro lado se observó una dominancia de beta proteobacterias en el sector 2 (noroeste).

Las muestras provienen de profundidades por arriba de los 100 metros. En general, la mayor abundancia del macrofitoplancton se presentó a los 10 y 50 m de profundidad en la región frente a la Sonda de Campeche (96 y 91°O y 19-24°N) y en aguas oceánicas frente a la península de Yucatán (90-99°O y 23-25°N) alrededor del paralelo 25N. El valor máximo se registró a 10 m en la estación E23. Durante XIXIMI-3, la estructura de la comunidad del fitoplancton en las aguas oceánicas del GM se caracterizó por la dominancia de especies del grupo de dinoflagelados de tallas menores

a 20 μm . Las diatomeas fueron el grupo más abundante. Sin embargo, la media de la abundancia de los dinoflagelados fue mayor. Las mayores abundancias se registraron a 10 y a 50 m de profundidad, y la abundancia del grupo de las diatomeas fue representada por los géneros de diatomeas pennales como *Navicula* spp., *Nitzschia* spp. y *Thalassionema* spp., y la de los dinoflagelados por especies del género *Gymnodinium* spp.

Se encontró una mayor diversidad de géneros durante XIXIMI-2, realizado en julio del 2011 bajo condiciones de verano (50 géneros de dinoflagelados, 46 géneros de diatomeas). La menor cantidad de géneros fue registrada en el crucero realizado en noviembre 2010 (XIXIM-1, 23 géneros de dinoflagelados y 18 géneros de diatomeas) y en las muestras recolectadas durante XIXIMI-2, bajo condiciones de invierno, se registraron 32 géneros de dinoflagelados y 43 de diatomeas.

Se observó que el patrón de distribución de los diferentes grupos del picoplancton presentó núcleos en las diferentes profundidades. Las mayores abundancias de *Prochlorococcus* y *Synechococcus* se registraron a 10 y 50 m de profundidad, tendiendo a ser menores a los 75 metros. Sin embargo, para *Prochlorococcus* se registró un máximo de abundancia a esta profundidad en la estación 15 localizada en el paralelo 25N. En contraste, la abundancia para los picoeucariontes tendió a aumentar con la profundidad, registrando las mayores abundancias a 75 metros.

El patrón de abundancia de las bacterias heterotróficas (medidas por medio de citometría de flujo) presentó un patrón similar a los picoeucariontes, con máximos también a 75 m de profundidad. En general se observó que la abundancia de las bacterias heterotróficas fue mucho mayor que la de los otros grupos analizados: uno y dos órdenes de magnitud mayor en relación a los picoeucariontes y *Synechococcus*, aunque similar en el caso de *Prochlorococcus*.

Se determinaron provincias biogeográficas de fitoplancton en superficie y a 50 m de profundidad en la región suroeste asociadas con base en los pigmentos fotosintéticos y la forma espectral del fitoplancton (aphn/440 nm). Se identificaron cinco provincias fitogeográficas a través de la forma espectral del fitoplancton (aphn/440). En general, la región mostró características oligotróficas, excepto en el área de Tamaulipas y norte de la plataforma de Yucatán donde se observaron valores altos del coeficiente de absorción (aph440 nm) y clorofila-a (Clor-a). Asimismo, esta zona mostró valores bajos de a^{*}_{ph440} , lo que indica una abundancia de células de mayor tamaño. Los resultados de a^{*}_{ph440} y la razón de absorción azul/rojo (aph440 nm/aph674 nm) indican una tendencia de comportamiento inverso al tamaño de la comunidad, así como las principales formas espectrales del fitoplancton reflejaron en general una dominancia de células de picoplancton.

La distribución espacial y la estacionalidad de la abundancia estandarizada del ictioplancton (larvas de peces) recolectadas durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1 (otoño), XIXIMI-2 (verano) y XIXIMI-3 (invierno) se examinó de manera comparativa.

La abundancia promedio de las larvas de peces fue más alta durante XIXIMI-1 (590 ind/1000 m³), que se llevó a cabo bajo condiciones de otoño que durante XIXIMI-2 y XIXIMI-3 (441 y 316 ind/1000 m³ durante el verano e invierno, respectivamente). Este estudio cubrió la región al sur del paralelo 25N, pero a grandes rasgos el patrón estacional que se documentó coincide con los reportados para la región más norteña del golfo de México. Las abundancias más altas se encontraron en la zona este de la bahía de Campeche durante los tres cruceros.

Durante los tres cruceros que se llevaron a cabo en otoño (2010), verano (2011) e invierno (2013), se obtuvieron muestras con lances de redes bongo desde 200 a 0 m para caracterizar los biovolúmenes y la composición taxonómica del zooplancton. Se encontraron fuertes cambios estacionales mostrando un gran incremento en biovolumen durante el verano, después de un fuerte evento de lluvias. Un “bloom” de salpas estuvo presente en la bahía de Campeche durante condiciones de verano, acentuando aún más estas diferencias. Los más grandes biovolúmenes fueron encontrados en la misma área de la bahía de Campeche durante todas las estaciones del año muestreadas. Las condiciones hidrológicas muestran un giro quasi-permanente en la zona donde se encontraron biovolúmenes más elevados. Se encontró una diferencia significativa entre los biovolúmenes de las muestras obtenidas durante las tres épocas del año muestreadas, aun excluyendo las salpas. Los grandes grupos dominantes fueron los copépodos, seguidos de los quetognatos; los ostrácodos y los sifonóforos fueron los siguientes en abundancia en forma alternada. Los 7 primeros grupos constituyeron 89.89 %, 94.79 % y 95.34 % del total de la muestra para los cruceros de otoño, verano e invierno, respectivamente.

Geoquímica de los sedimentos

La composición promedio del contenido en carbonatos en los sedimentos abisales del golfo de México varía entre el 15 al 50% mostrando una gran uniformidad en los 10 primeros cm de cada núcleo, excepto en el talud al norte de la península de Yucatán, donde este porcentaje aumenta hasta el 80%. En general el contenido relativo de carbonatos aumenta en función de la distancia desde el talud occidental –Tamaulipas a Veracruz- y meridional hacia la llanura abisal de Sigsbee. Este aumento se hace más marcado en la región al norte del talud de la península de Yucatán. Los procesos de disolución del carbonato no juegan un papel en la columna de agua ni en los sedimentos, por lo que la disminución en su contenido se debe a la dilución por el incremento en el componente terrígeno. Este es el mecanismo principal que modula la abundancia relativa del componente carbonatado de los sedimentos.

Los sedimentos biogénicos de composición calcítica de la llanura abisal están compuestos fundamentalmente de placas de foraminíferos pláncnicos, cocolitos y fragmentos de foraminíferos. Las zonas del talud, tanto occidental como el meridional, muestran un mayor contenido en limos y arcillas de origen continental. Esto contrasta con la zona del talud al norte 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 las profundidades más someras de la vecina plataforma de Yucatán.

Los patrones de distribución de los contenidos en carbonatos y terrígenos junto con los obtenidos por análisis visual al microscopio delinean la importancia de cuatro grandes provincias de sedimentación en la región de aguas profundas. El talud y pie de talud de los márgenes de Tampico-Veracruz, 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 ($0.8 \pm 0.4\%$), en comparación con otras regiones profundas de talud y abisales del océano global. El patrón multimodal observado, la variabilidad en las concentraciones en los taludes orientales, región de los cañones de Coatzacoalcos y Campeche, llanura abisal y talud norte de Yucatán, coincide parcialmente con el descrito para los carbonatos, aunque con concentraciones de un orden de magnitud menores. Este cambio en las concentraciones relativas se puede explicar por el papel del carbono orgánico que alimenta y sostiene las redes tróficas por debajo de la zona fótica hasta las llanuras abisales.

La distribución del contenido en carbono orgánico en los sedimentos confirma la importancia de la dilución por terrígenos. Sin embargo, este patrón difiere sensiblemente al norte del cañón de Campeche donde se aprecian contenidos relativamente mayores de carbono orgánico en comparación con los valores que se extienden hacia el talud de Veracruz. Estas observaciones implican un balance entre el aporte de terrígenos y de la producción exportada de la superficie de carbono de origen fitopláctico y/o de un mayor aporte por los ríos de materia orgánica de origen continental.

El promedio de la composición isotópica del carbono orgánico sedimentario $\delta^{13}\text{C}_{\text{cos}}$ es de $-26.5 \pm 2.5\%$, Estos valores son mucho 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 la composición isotópica de carbono en los sedimentos muestra un patrón hacia valores más negativos desde el borde de la plataforma de Yucatán hacia la llanura abisal, extendiéndose hasta la región limítrofe entre los cañones de Campeche y Coatzacoalcos y la llanura abisal de Sigsbee hasta el talud occidental de Veracruz. Esta distribución implica un mayor aporte de carbono orgánico de origen continental, mezcla con fugas locales de hidrocarburos, y/o por procesos de asimilación biológicos aun relativamente desconocidos.

Los gradientes espaciales y en profundidad observados en el progresivo envejecimiento de las edades obtenidas por dataciones de radiocarbono 14 de los sedimentos al comparar las áreas más cercanas al continente (incluyendo el fondo de los cañones y los taludes continentales), hacia las más alejadas sobre la llanura abisal, indican una disminución en las tasas de sedimentación en función de la distancia del continente. Esto implica la importancia del aporte de materiales litogénicos como control principal de las tasas de sedimentación e indirectamente de las edades observadas.

La abundancia de metales traza reactivos (Me_R) en los sedimentos profundos, muy posiblemente limitados por materia orgánica lábil, sugiere que los aportes de petróleo podrían representar materia orgánica reactiva que en un momento dado podrían incrementar las concentraciones de pirita en estos sedimentos. Este incremento propiciaría un incremento en las concentraciones de metales traza (como Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V) asociados a este mineral (Me_{pir}) en sedimentos cuya producción sería una función del flujo de hidrocarburos a la interfaz agua sedimento. De esta manera la cuantificación de pirita (FeS_2) sedimentaria (y metales traza asociados) puede ser utilizada para el establecimiento de una línea base de elementos traza en sedimentos y su aplicación a una sedimentación de hidrocarburos de gran escala.

Los resultados obtenidos indican que los metales traza asociados a los sedimentos de las estaciones E31, E27 y E47 fueron los que, en promedio, estuvieron más asociados a la pirita sedimentaria, con algunos valores promedio cercanos al 100% (para el Fe, Pb, Cd y V). La presencia de estos elevados valores es una consecuencia de los valores bajos obtenidos en la fracción extraída con HCl 1 M (Me_{HCl}) y altos en la fracción asociada a la pirita (Me_{pir}) que consistentemente fueron medidos para estas tres estaciones. Estos valores elevados de Me_{pir} pudieron ser ocasionados por: (1) La presencia de concentraciones elevadas de materia orgánica lábil (*poco probable* dada la profundidad a la que fueron recolectados los sedimentos y la baja productividad exportada); (2) por falta de Fe reactivo; y (3) debido a la dilución por carbonatos o por aportes terrígenos al sedimento (*probable*). También se pudo observar como en general las concentraciones elevadas de pirita correspondieron con valores elevados de piritización de metales traza, indicando que la incorporación de estos elementos a la pirita aumenta conforme aumenta la piritización de los sedimentos, especialmente cuando estos valores son cercanos al 100%. Los resultados obtenidos sugieren que los valores medidos de Fe_{pir} y Fe_{HCl} (y metales traza asociados) corresponden a lo que podríamos denominar como línea base de elementos traza reactivos para los diferentes ambientes sedimentarios profundos del golfo de México. Los bajos valores medidos de pirita sedimentaria y sus metales asociados sugieren que no ha habido aportes importantes de hidrocarburos a los sedimentos objeto de este estudio.

Características biológicas de los núcleos de sedimentos

La diversidad taxonómica de la comunidad meiobentónica en los 12 cm superficiales estuvo dominada, en más del 80% de la comunidad total, por nemátodos de vida libre, seguidos por turbelarios y copépodos. Este patrón se observó en cuatro de las nueve estaciones muestreadas durante XIXIMI-3, mientras que en las estaciones restantes el segundo grupo dominante fueron los copépodos harpacticoideos. Un análisis de escalamiento multidimensional (MDS, por sus siglas en inglés) reflejó un leve patrón geográfico, formándose un conglomerado con las estaciones más cercanas (E47 y E44). El perfil vertical de abundancia representa el patrón típico de distribución de la meiofauna en sedimentos blandos, mostrando un máximo en los niveles superiores del sedimento, y un decremento rápido con la profundidad, el cual fue bastante heterogéneo en algunas estaciones como E7 y E44, en donde se presentaron máximos de abundancia en niveles profundos. El análisis MDS de las abundancias por nivel sedimentario tiende a agrupar

más claramente los mismos niveles del sedimento entre las distintas estaciones de muestreo en función de su abundancia. Dicho patrón es más conspicuo en los cuatro estratos superiores del sedimento.

Se encontraron diferencias en abundancia y composición de la comunidad en las estaciones de muestreo revisitadas durante los tres cruceros de investigación. La diversidad de los grupos meiofaunales aumentó desde XIXIMI-1 hasta XIXIMI-3, mientras que la abundancia total disminuyó. Asimismo, los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-3 presentaron una mayor heterogeneidad espacial en la abundancia comunitaria que XIXIMI-2, mientras que las diferencias entre las proporciones de los grupos meiofaunales disminuyeron. Estas diferencias pueden tener relación con cambios estacionales y, a su vez, con una dinámica de pequeña escala entre las estaciones de muestreo.

Se colectaron 1309 organismos de la macrofauna ($> 300 \mu\text{m}$) pertenecientes a siete filos. Los Mollusca fueron el grupo macrofaunal dominante (74.4%). Los moluscos (14 familias, 10 géneros) y poliquetos (10 familias, 7 géneros) fueron los grupos más diversos. Los grupos tróficos dominantes fueron los depositóvoros y carnívoros. Las densidades más altas se encontraron en las estaciones 27, 38 y las más bajas en las estaciones 7, 19 y 44. El valor más elevado de densidad y la mayor riqueza de taxones se encontraron en la estación 27, ubicada cerca al canal de Yucatán. La riqueza de taxones fue mayor en los tres primeros cm del sedimento, que presentaron valores de hasta 14 taxones/estrato, excepto E-27 en que los estratos 3-4 cm y 4-6 cm tuvieron 17 y 16 taxones respectivamente. Los poliquetos fueron más abundantes en los tres primeros cm del sedimento.

Aunque se sabe que en sedimentos marinos existen hongos, cuyo papel es de gran importancia en la comunidad microbiana, desconocemos en gran parte la composición de la comunidad fúngica y su posible actividad. Con el objetivo de identificar los diferentes filotipos fúngicos presentes en muestras de sedimentos marinos del golfo de México obtenidas durante las campañas XIXIMI 2 y 3, se llevó a cabo la extracción total de ADN de cada muestra, seguido de la amplificación de la región ITS (Internal Transcribed Spacer) del rADN y secuenciación masiva por el método de pirosecuenciación (454).

Comparando la metodología tradicional (genotecas y secuenciación Sanger) empleada anteriormente en las campañas XIXIMI 1 y 2 con la pirosecuenciación esta última permitió obtener mucha mayor información de diversidad fúngica en sedimentos marinos. De esta manera, se identificaron más de 20 órdenes y más de 40 filotipos de hongos. Dentro de los filotipos encontrados, *Candida albicans* sigue siendo el más común en las tres campañas XIXIMI 1, 2 y 3, y podría ser potencialmente importante por su capacidad para utilizar una fuente de hidrocarburos como sustrato. Estos resultados indican que la diversidad de hongos en sedimentos marinos es muy amplia (con base en los índices de diversidad calculados) y que algunos de los filotipos identificados puedan desarrollar potencialmente actividades específicas de interés, tales como degradar hidrocarburos, o mantener relaciones simbióticas con otros organismos marinos.

En los análisis realizados hasta la fecha en la región de aguas profundas de la ZEE mexicana del GM no se aprecian indicios claros o unívocos del derrame de gran escala de hidrocarburos y gases asociados provenientes del pozo Macondo. Sin embargo, sí se presentan anomalías en algunos de los análisis que se han generado a lo largo de este proyecto que aún requieren de explicación.

EXECUTIVE SUMMARY

This report is the result of a collaborative agreement between the National Institute of Ecology and Climate Change (INECC, previously the National Institute of Ecology) 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). The collaborative agreement signed on 8 October 2012 was titled “Fase III for the environmental monitoring of the baseline conditions in the deep waters of the Gulf of Mexico in response to Deepwater Horizon platform oil spill”. The objectives of the project were to continue with the characterization of the baseline conditions of the oceanographic, geochemical, ecological and biological conditions in the deep water region (those with depths > 1000 m) of Mexico’s Exclusive Economic Zone and to evaluate whether there was evidence of impacts due to the oil spill that resulted from the explosion of the *Deepwater Horizon* platform in the northern gulf. The oil spill took place between April and July 2010.

The agreement specifies that CICESE would analyze the water and sediment samples collected during the oceanographic research cruise XIXIMI-3, which took place the central Gulf of Mexico (GM) between February 19 and March 10 of 2013. The cruise took place on board the *R/V 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-3 (Xiximi is a Nahuatl term meaning spill) was conducted with the objective of characterizing a diverse suite of oceanographic, hydrographic, biogeochemical and ecological variables in the deep water region of the GM. A sampling station plan was designed accordingly for the region extending between 25°N to 19°N and 87°W to 95°W. Water samples were collected in 34 stations at preset depths and at 10 sediment-coring sites.

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 the 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-3, 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 conditions in the Gulf of Mexico (GM) during the XIXIMI-3 cruise can be mostly understood using satellite measurements over the same period, particularly sea level data. During the XIXIMI-3 campaign, the western gulf was characterized by the presence of two anticyclonic structures. Both were remnants of the *Jumbo* anticyclone that was liberated from the Loop Current during July of 2012. Additionally, there was a recognizable cyclonic structure with a southwest-northeast (SW-NE) orientation whose upper end was formed by a cyclonic eddy near the Loop Current. In the Bay of Campeche the small but relatively strong cyclonic eddy shows its typical signature in sea surface height as well as in SST and salinity fields.

The Gulf of Mexico has a very particular condition characterized by two main bodies of water, one is the Caribbean Water mass (or Loop Current water mass) with a well-defined sub-surface salinity maximum and which is fed by Subtropical Under Waters (SUW) and has fresher surface waters. This water mass shows the lowest salinity values associated with the Antarctic Intermediate Water (AAIW) at depths of 1000-1100 m. The other water mass is known as the Gulf Common Waters, with a fairly homogeneous distribution of its highest salinity values from the surface down to the 26-26.3 isopycnal range. The minimum salinity waters at depth, the AAIW, shows slightly higher salinity values than in the Caribbean and are typically found at a depth range of 700-800 m. Waters in the 1500-4000 depth range are the North Atlantic Deep Waters (NADW) and its characteristics are similar to those of the Caribbean, except for small differences in the oxygen content within the gulf proper, which is slightly higher if compared to NADW in the Caribbean.

Although TS diagrams show large scatter in densities lower than 26.5, the hydrography of the gulf can be explained by the combination/mix of the two fundamental water masses. The dynamics of the gulf, with the presence of ubiquitous eddies is reflected in the hydrography, so that for example water samples within an anticyclonic eddy in the western gulf still contain characteristics resembling the Caribbean/Loop Current water rather than the Gulf Common Water. However, the mixing processes leading to the thermohaline characteristics of gulf water have not been studied in detail. Our analysis suggests that double diffusion processes could be very important for explaining mixing processes within the gulf.

The variable "spiciness" was used to characterize the water masses and the different processes that lead to the hydrographic structure. It is not yet clear whether this variable provides different information to that obtained by differences in salinity, but given its compensatory properties in density, the possibility that this variable can become

important for describing the mixing processes within the gulf needs to be further investigated.

The oxygen distribution on different subsurface isopycnals, depicts a very active Gulf of Mexico in both ventilation and oxygen consumption, which is very different from the characteristic conditions found in the Caribbean. We need to explore in more detail the ventilation-consumption mechanisms by incorporating other useful tracers to measure the age of the water masses –tracers so far not used in XIXIMI campaigns- that undoubtedly will help us better understand the dynamics and hydrography of the region.

Dissolved oxygen (DO) showed the maximum concentrations (210-220 $\mu\text{mol/kg}$) in surface waters between the 24.5-25.7 σ_0 (kg/m^3) isopycnals. This surface water DO enrichment is mainly due to the ocean-atmosphere exchange of oxygen during winter, when surface waters equilibrate with atmospheric oxygen at temperatures between 21.5 and 22°C. This equilibration is coupled with mixed within the mixed layer down to at least the 25.2 σ_0 (kg/m^3) isopycnal. The deep chlorophyll maximum is usually found below this DO surface maximum.

The DO shows a decreasing trend in subsurface waters at depths of 120 to 800 m (corresponding to the gulf intermediate waters), corresponding to the 25.7 to 27.2 σ_0 (kg/m^3) isopycnals and temperatures that range from 20 to 6 °C. These depths are bathed by the Subsurface Subtropical Waters or Modal Atlantic Aaters (SUW), Tropical Atlantic Central Waters (TACW), and the Antarctic Intermediate Waters (AAIW) at depth.

In the upper intermediate waters, between the 25 to 26 σ_0 (kg/m^3) isopycnals, there is a marked horizontal spatial gradient towards lower DO values between the Loop Current, with typical values of 160 $\mu\text{mol/kg}$, and the Bay of Campeche, with mean values of 120 $\mu\text{mol/kg}$. The differences in DO concentrations between the GM and the Caribbean Sea become less important within the 26 to 27.3 σ_0 (kg/m^3) isopycnals, where a decreasing trend toward the lowest DO values measured is observed and the lowest values DO concentrations (105 to 110 $\mu\text{mol/kg}$) is observed at the 27.2 σ_0 (kg/m^3) isopycnal, within the Tropical Atlantic Central Waters (TACW). Below this isopycnal the DO values show an increasing trend towards higher values (close to 210 $\mu\text{mol/kg}$) in the GM deepest waters, dominated by the recently ventilated waters of North Atlantic origin, the North Atlantic Deep Waters (NADW).

A mean oxygen apparent utilization of 40 to 50 $\mu\text{mol/kg}$ is estimated for the upper intermediate depths between the 25.7 to 27.3 σ_0 (kg/m^3) isopycnals, and is attributed to oxidation processes of the organic matter exported from the GM photic zone.

Observations in the Bay of Campeche region reveal two patterns in DO concentrations. The first one shows an intensification of the minimum in DO values within the bay. The second one shows a shift in low DO values toward lower density isopycnals, implying higher oxygen consumption at shallower depths. Mesoscale circulation

processes, including the semi-permanent cyclonic gyre found in the Bay of Campeche, may control the pattern.

DO anomalies from hydrocarbons and gas oxidation processes related with the Macondo oil spill that took place two and a half years before the cruise are not observed.

Nutrient concentrations at depths > 1200 m measured during the XIXIMI-3 cruise are similar to those observed during XIXIMI-1 and XIXIMI-2, indicating a lack of seasonal variability in nutrient concentrations at depth. The typical nutrient concentrations at depths > 1200 m in the Gulf of Mexico south of 25°N range between 22 and 24 $\mu\text{mol/kg}$ for nitrate, 1.4 and 1.6 $\mu\text{mol/kg}$ for phosphate and 24 and 25 $\mu\text{mol/kg}$ for silicate. The relatively homogeneous concentration of nutrients in the GM's deep waters reflects little influence of vertical fluxes of organic particles and biogenic opal from surface waters.

In contrast with the deeper waters of the gulf, surface waters are more dynamic and show changes attributed to seasonal variability. Surface waters during the XIXIMI-3 cruise present higher nitrate and silicate concentrations when compared with XIXIMI-2. This enrichment in nutrient concentrations near the surface can be explained due to a decrease in surface water stratification during winter and cooling and mixing with subsurface waters that are richer in nutrients.

We reiterate that GM waters are relatively enriched in nitrate, phosphate and silicate, both at the surface and depth, when compared with North Atlantic values for the Bermuda region (BATS station). In the deeper layers of the water column, this seems to occur before these subsurface waters enter the gulf from the Caribbean.

As stated in the XIXIMI-2 cruise report, it is not possible to infer effects of contamination with hydrocarbons that resulted from the large scale 2010 BP oil spill based on this baseline study on nutrient distribution in the Gulf of Mexico waters.

The dissolved organic carbon (DOC) concentrations in deep waters (>1200 m) determined from XIXIMI-3 water samples ranged between 38 and 50 $\mu\text{mol/kg}$. Based on these cruise results, an analysis of the magnitude of analytical error, and the results obtained during the XIXIMI-2 cruise, we conclude that typical COD concentration found in the GM deep waters range between 42 and 45 $\mu\text{mol/kg}$.

The typical DOC concentrations in the deep water region of the Gulf of Mexico south of 25°N are similar to those reported for contiguous water bodies, including the northwestern GM and the North Atlantic. This indicates that the DOC content of the deepwaters of the GM, for which the source is the North Atlantic, does not undergo a noticeable change during its passage from the Atlantic through the Caribbean Sea and its entrance and spread within the GM.

Six of the thirty-four profiles presented a maximum in DOC at 1000 m depth. This could be possibly considered as an anomaly and most probably represents an hydrocarbon contribution. However, the heterogeneity of the spatial distribution of the sampling stations where these maxima are observed makes it nearly impossible to determine a point source region or the source of these anomalies.

The structure of DIC (dissolved inorganic carbon) and pH profiles were similar between the XIXIMI-1 (fall), XIXIMI-2 (summer) and XIXIMI-3 (winter), as well as in comparison to vertical profiles for Caribbean's waters generated during WOCE in 1994. In general, DIC concentrations were lowest near the surface, ranging between 2000 to 2050 $\mu\text{mol/kg}$ above 200 m. The pH within this layer was 7.9 to 8.1. Below 200 m, DIC values increased gradually to their maximum values between 500 and 1000 meters ($\text{DIC} > 2200 \mu\text{mol/kg}$) while pH decreased to its minimum ($\text{pH} < 7.7$). The maximum DIC concentration and minimum pH were found below the depth of the oxygen minimum (usually found around 400 m). Below 1500 m, there was a slight decrease in DIC (accompanied by an increased pH). Comparison of the data from the XIXIMI cruises with the WOCE data collected in 1994 for intermediate to deep waters in the Caribbea basin indicated the two regions have very similar TA (Total Alkalinity), pH and DIC values.

We found an increase in DIC concentrations of more than 20 $\mu\text{mol/kg}$ in intermediate waters between the Loop Current region and the Campeche basin. We attribute this difference to respirations processes occurring within the GM. Results from these analysis show no evidence of inorganic carbon inputs via biodegradation of petroleum.

The carbon isotope composition of the dissolved inorganic carbon pool ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) shows a vertical trend of surface enrichment (mean $0.85 \pm 0.15 \text{‰}$) that decreases in the subsurface layers and reaches isotopically lighter values at 150-300 m depths (mean $0.45 \pm 0.15 \text{‰}$). Below 300 m there is enrichment in ^{13}C at depth, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values are very consistent from 1200 m to the the bottom layer near the sea floor (mean $1.05 \pm 0.1 \text{‰}$). The minimum $\delta^{13}\text{C}$ values that were found at 150-300 m are shallower than those corresponding to the depths in which there is the maximum apparent oxygen utilization (400-750 m).

This depletion in ^{13}C in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values observed at upper and intermediate depths is most marked between in the oriental region of the gulf, in the region of Loop Current influence, and the southern region of the GM.

Between 200 to 1500 m, the distribution pattern of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values seems to be controlled by the mesoscale circulation of the GM. The convergence of water in the anticyclonic eddies apparently favors the lighter values at the gyre's core. In contrast, the Campeche Bay cyclonic gyre shows an elevation of its subsurface isopycnals, where upwelling processes enrich the nearsurface waters with nutrients thereby increasing the biological productivity in this region. This process possibly controls the water column biogeochemical properties, namely the enrichment in nutrients and dissolved inorganic

and depletion in dissolved oxygen and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Below 1500 m relatively uniform values in the Gulf deep waters are observed, typical of recently ventilated NADW waters

The dissolved inorganic carbon isotope composition does not show evidence of hydrocarbon and gas oxidation processes related to the large-scale Macondo oil spill.

The particulate organic carbon (POC) concentration in water column samples showed an exponential decrease in the first 300 m. Below this depth, POC concentration continued to decrease slightly to the abyssal depths. This is very similar to the results obtained from samples from XIMIMI-1 and XIXIMI-2.

The average isotopic composition of particulate organic carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$) in surface waters (< 100 m depths) was -23.50 ± 0.65 ‰, which is consistent with organic matter of marine origin. These values became more negative below depths of 500 m depths (ca. -24 ‰) and were relatively consistent throughout the rest of the water column.

The vertical pattern in organic carbon concentration and isotopic composition can be explained by the combined effect of two key characteristics of the Gulf of Mexico. First, there is a low level of export of biological production from the euphotic zone to deeper waters, which is characteristic of oligotrophic conditions in the surface layers. Second, organic matter of riverine origin has an isotopic composition substantially depleted in the heavier isotope (leading to more negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ values) due to the dominance of plants using the C3 photosynthetic pathway. The relative contribution of POC of continental origin increases with depth due to the recycling of organic matter of marine origin and the refractory nature of the C3 terrestrial plant carbon. The observed depletion in $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ values as a function of depth can be explained with a simple isotope mass balance model that considers marine production and a 5% contribution of continental origin POC in surface waters.

Observations of the spatial patterns in $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ values from water samples collected over three depth ranges (surface to 100m, 600-800m and 1000-3800m) supports the model of differential organic matter preservation of continental and marine origin as a function of depth. The isotopic composition of POC suggests that organic matter of marine origin is more important on the abyssal plain and below the Loop Current, whereas continental POC is apparently more important close to the continental slopes. Our observations reveal how the marine component of the organic matter is preferentially remineralized at depth, thereby enriching the residual in the more refractory component of continental origin.

The $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ values show no evidence of the assimilation of hydrocarbons and associated gases as a consequence of the Macondo oil spill.

Concentrations of two families of compounds normally associated with crude oil were measured in water column samples: linear saturated hydrocarbons (C9 and C35

linear chains, sometimes to C40) and polynuclear aromatic hydrocarbons (up to 35 polynuclear aromatic compounds starting with the simplest member of the family with two rings). It was possible to measure both families of compounds although they are present at relatively low concentrations.

The average linear saturated hydrocarbons concentration was 0.17 ng/mL (n = 292), and the average concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons was very low (0.13 ng / mL; n = 292). The presence of pristane and phytane biomarkers was also detected in several water samples. Spatial gradients were observed in the concentrations of both families of compounds, suggesting inputs from the north, south and southeast. In each case, the qualities (i.e., origin) of the inputs of hydrocarbons into the deepwater region of the Gulf of Mexico were different.

Important biomarker parameters that were additionally calculated to distinguish the source of hydrocarbons were pristane/phytane, pristane/C17 and phytane/C18 ratios, as well as the biological synthesis preference of even-numbered carbon chains vs odd-numbered carbon chains (CPI index). A non-preference for odd or even-numbered carbon chains is associated with oil formation processes.

Most of the samples analyzed during XIXIMI-3 did not exhibit preference for odd or even-numbered carbon chains (CPI index close to 1), suggesting a petroleum-based hydrocarbon source rather than a biological one. However, these results cannot be interpreted as evidence of the arrival of hydrocarbons from the large scale Macondo well oil spill, but is part of a baseline dataset. Overall, hydrocarbons are at very low concentrations in the deep waters of the GM. Additionally, specific biomarkers such as hopanes, norhopanes and steranes are necessary to be able to associate origin.

Vanadium and nickel dissolved concentrations showed high variability, although their concentration ranges are relatively similar to those reported for the North Atlantic, for waters from the platform off Louisiana, USA and for the Mississippi River waters (in the case of Ni).

The average vanadium vertical distribution for the XIXIMI-3 cruise (winter of 2013) showed a very similar pattern to that reported for XIXIMI-1 (fall of 2010) and XIXIMI-2 (summer of 2011). There were lower concentrations of V at the surface that increased gradually until intermediate depths (400-600 m) and were either constant or showed increased values with depth. This vertical distribution can be explained both by the V involvement in biological processes, with a surface minimum due to the phytoplankton use and maximum at intermediate depths related to the organic matter regeneration, and its further relation with salinity (due to its quasi-conservative behavior).

The highest concentrations of vanadium were found in the northern part of the sampling region at the depths of the oxygen minimum (400 m). This can be explained in part by the process of organic matter degradation, which puts back into solution the vanadium incorporated by phytoplankton in the surface layers. In general, dissolved

vanadium concentrations were lower in the southern GM than in the north and showed a heterogeneous distribution (without a well-defined spatial pattern), suggesting that its horizontal distribution may be related to the presence of mesoscale eddies.

Ni showed a nutrient-type average vertical distribution. The concentrations of this metal also showed spatial variability, with higher concentrations in the northern region and between the surface down to 400 m. In some areas such as the Campeche drilling region and near river inputs, the concentrations were lower, especially in the surface layer (10 m) and at 400 m (the depth of the oxygen minimum). At greater depths (near the seafloor) a north-south gradient was also observed, with a possible origin in the northern Gulf drilling operations.

Biological characteristics of the water column

Similar to what was found on the analyzed samples collected in the XIXIMI-1 and XIXIMI-2 cruises, the predominant bacteria in water samples from depths of 150 m to the bottom layer were the in the Alpha and Beta proteobacterial classes. When all samples are considered, however, bacteria from all five classes (Alpha, Beta, Gamma, Epsilon and Delta) were detected. Several taxa of hydrocarbon degrading bacteria were also found, such as *Vibrio*, *Alcanivorax*, *Marinobacter* spp., Methanomicrobials, *Methanomethylovorans* spp. and Methanosaeta. In previous studies in North Atlantic waters, Alpha proteobacteria dominate the community at depths of 500 to 4100 m. Their distribution has been attributed to various physicochemical factors and their influence of the growth and survival of deep sea prokaryotes. Likewise, the variation in the distribution of specific taxa of proteobacteria is probably related to local conditions.

Dividing the sampling region into three regions revealed a spatial pattern in the relative abundance of different taxonomic groups. There was a predominance of Alpha proteobacteria in the northeastern GM (north of the Yucatan Peninsula and closest to the Yucatan Channel). In the Bay of Campeche, all five subclasses of proteobacteria were found. This region is characterized by the presence of natural hydrocarbon seeps and petroleum exploitation. In the northwestern region of the sampling area, Beta proteobacteria were dominant.

Phytoplankton samples were collected within the first 100 m of the water column. High abundances of micro-sized cells of phytoplankton were mostly observed at depths of 10 and 50 in the Bay of Campeche (96 and 91°W and 19-24°N) as well as in offshore waters off the Yucatan Peninsula (90-99°W and 23-25°N). Maximum abundances were found at a depth of 10 m at station E23. During the XIXIMI-3 cruise, diatoms were the most abundant group of the large-celled phytoplankton community. However, on average dinoflagellates showed the highest abundances of the small cell-sized (<20 µm) phytoplankton community. Diatoms were mostly represented by pennate cells such as *Navicula* spp., *Nitzschia* spp. and *Thalassionema* spp., while dinoflagellates were mostly of the *Gymnodinium* genus.

In comparison with XIXIMI-2, which was conducted under summer conditions, there was lower diversity of micro-phytoplankton during XIXIMI-3, which took place during winter. Overall, the lowest diversity was found in the GM during the XIXIMI-1 cruise (fall conditions).

Pico-sized cells of phytoplankton, namely *Prochlorococcus*, *Synechococcus* and pico-eukaryotes had 3-fold higher abundances than the nano- and micro-sized cells of the phytoplankton community during the XIXIMI-3 cruise. Except for a high abundance of *Prochlorococcus* at 75 m depth at station E15, the maximum abundances of *Prochlorococcus* and *Synechococcus* were usually found at 10 and 50 m. Pico-eukaryotes, in contrast, had maximum abundances at 75 m.

The spectral characteristics of the phytoplankton community were evaluated based on samples collected at the surface and 50 m. In general, pigment concentrations were low, which is consistent with the oligotrophic characteristics of the study area and sampling during the winter months, except in the area off Tamaulipas and north of the Yucatan platform. In these more productive regions, the spectral characteristics indicated a predominance of large-sized cells, while the rest of the gulf was dominated by picoplankton.

The standardized abundance, seasonal variation and spatial distribution of the ichthyoplankton (fish larvae) collected with a bongo net during XIXIMI-1 (fall), XIXIMI-2 (summer) and XIXIMI-3 (winter) were examined in a comparative fashion. Average larval abundance was highest during the fall, followed by summer and winter (590, 441, and 316 ind 1000 m⁻³). This seasonal pattern in ichthyoplankton abundance is consistent with reports for the northern Gulf of Mexico. Within any one cruise, the highest abundances were found in the eastern region of the Bay of Campeche.

During three cruises that took place in fall (2010), summer (2011) and winter (2013), samples of zooplankton were taken with a bongo net with tows from 200 to 0 m, and analyzed for their total biovolumes and taxonomic composition. Seasonal changes were found, showing a great increase in zooplankton during summer, after a strong rain event. A bloom of salps was present in the Bay of Campeche during the summer sampling, which made these differences even greater. The highest biovolumes of zooplankton were present in roughly the same area of the Bay of Campeche during every season sampled. A significant difference was found between biovolume estimates for the three cruises, even when the salps collected during the summer cruise are excluded. The dominant zooplankton groups were the copepods followed by chaetognaths. The groups that followed in abundance were the ostracods and siphonophores. The seven most abundant taxa comprised 89.89 %, 94.79%, and 95.34 % of the total abundance during the autumn, summer and winter cruises, respectively.

Sediment geochemistry

The average composition of the Gulf of Mexico abyssal sediment carbonate content ranges between 15 to 50%, showing a great uniformity in each core for the first 10 cm, except in the samples collected in the northern slope of the Yucatán Peninsula, where this percentage increased to 80%. In general, the relative carbonate content increased from the western and southern slope regions –Tamaulipas and Veracruz– toward the Sigsbee abyssal plain. This increase is more marked when considering a transect from the Yucatan Peninsula's northern slope region to the abyssal plain.

In the Gulf of Mexico, water column and sediment conditions are not conducive to carbonate dissolution processes, and hence they do not affect the carbonate content in the sediments. The main mechanism that modulates the relative abundance of carbonates in sediments is therefore the dilution by the terrigenous component.

The biogenic carbonate component of the abyssal plain sediments is mainly composed of planktonic and benthic foraminiferal shells and fragments and coccoliths. Both the western and southern slope regions show higher silt and clay content derived from continental sources. In the northern Yucatan slope region sediments there was a higher microcrystalline calcite content than in the shallower Yucatan shelf, in addition to coccolithophores, foraminifera and pteropods.

The terrigenous and carbonate content distribution patterns, together with visual microscopic analysis, delineate four major sedimentation provinces in the deepwater region of Mexico's EEZ: the Tampico-Veracruz slope and foot slope margins, Coatzacoalcos and Campeche canyons, the Sigsbee abyssal plain and the northern slope of the Yucatan Peninsula.

GM sediments show exceptionally low average organic carbon values ($0.8 \pm 0.4\%$), compared to other deep slope and abyssal regions of the global ocean. The multimodal pattern that was observed and the variability in its concentration in the eastern slopes, Coatzacoalcos and Campeche canyons, northern Yucatan slope and Sigsbee abyssal plain (the four major provinces) is similar to the one described for carbonates, although the concentration of organic carbon is smaller by an order of magnitude. This spatial pattern in organic matter content can be explained by the limited flux of organic carbon that feeds and sustains the food web below the photic zone, which is smaller in the central Gulf of Mexico than closer to the platforms.

The spatial distribution patterns of organic carbon distribution in the sediments confirm the importance of dilution by terrigenous sediments. However, this pattern differs substantially in the northern Campeche canyon, where relatively higher organic carbon content was compared to those from the slope off Veracruz. These observations imply a balance between terrigenous supply and the export production from surface phytoplankton carbon and a higher contribution of continental organic matter by rivers.

The average isotopic composition of sedimentary organic carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$) for the samples collected during XIXIMI-3 was $-26.5 \pm 2.5\text{‰}$. This value is more negative than the isotopic composition of marine organic matter and is more similar to that of organic matter from continental sources. The spatial distribution of $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOC}}$ values in the sediments shows a trend toward more negative values between the edge of the Yucatan shelf to the abyssal plain extending to the boundary region between the Campeche and Coatzacoalcos canyons and the Sigsbee abyssal plain, and onto the western Veracruz slope. This spatial distribution implies a greater amount of continental organic carbon in the western Gulf of Mexico and/or inputs from natural hydrocarbon seeps. Although unlikely, the depletion in ^{13}C may be due to the effect of isotopic fractionation occurring during biological degradation or assimilation processes.

We observed a spatial and depth gradient in ages derived from the radiocarbon-14 dating method of sediments. There was a progressive increase in age estimates derived from sediments from the continental slopes, including the canyon floors, toward the stations located in the central GM in the abyssal plain. This sediment age pattern results from a decrease in sedimentation rates with distance from the continent, and highlights the importance of lithogenic material as the main control of sedimentation rates, which indirectly influences the age estimates.

Reactive trace metal (Me_R) abundance in deep sediments is limited by the abundance of labile organic matter. A high hydrocarbon flux to the sediments is a source of reactive organic matter that may increase pyrite concentrations. This increase would in turn promote a corresponding increase in the concentrations of trace metals (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V) associated with this mineral phase (Me_{pir}) in the sediments; their production is a function of the flux of hydrocarbons through the seawater/sediment interface. Hence, the quantification of sedimentary pyrite (FeS_2) and its associated trace metals can be used to establish background concentration values in sediments against which to compare the effects of massive inputs of hydrocarbons into the sediments in the case of oil spills.

Results obtained for samples collected during the XIXIMI-3 cruise indicate that the trace metals from the sediments from stations E31, E27 and E47 were, on average, strongly associated to sedimentary pyrite, with overall values close to 100% (for Fe, Pb, Cd and V). The presence of these high values is a consequence of the low values obtained in the fraction extracted with 1 M HCl (Me_{HCl}) and high values in the fraction associated with pyrite (Me_{pir}) that were consistently measured in these three stations. These high Me_{pir} values could have been caused by: (1) The presence of elevated concentrations of labile organic matter (*considered unlikely*, given the depth at which the sediments were collected and the low exported productivity); (2) the lack of reactive Fe; and (3) dilution by carbonates and/or by terrigenous inputs to the sediments (*most likely*). It was also observed that, in general, elevated pyrite concentrations corresponded to high trace metal pyritization values, indicating that the incorporation of these metals to pyrite increased as the amounts of pyrite in the sediments increased, especially when these values were close to 100%. Our results suggest that the measured Fe_{pir} and Fe_{HCl} values (and associated trace metals) correspond to what we can define as background values

for the different deep sedimentary environments of the Gulf of Mexico. The low measured values of sedimentary pyrite (and associated trace metals) suggest that no important hydrocarbon inputs have taken place.

Biological characteristics of the sediment cores

The meiobenthic community in the top 12 cm of nine deep-sea sediment cores was numerically dominated, by more than 80%, by free-living nematodes, followed by turbellarians and copepods. This pattern was observed in four of the nine sampling stations, whereas in the remaining stations the second dominant group consisted of harpacticoid copepods. A multidimensional scaling analysis (MDS), based on Bray-Curtis similarity index, revealed a slight geographical pattern, in which two nearby stations formed a cluster (E47 and E44). Vertical abundance profiles represent the typical pattern of distribution of meiofauna in soft sediments, showing a maximum in the superficial layers and a rapid decrease with depth. This pattern was spatially heterogeneous; in some stations, such as in E7 and E44, a maximum of abundance occurred in deeper levels. The MDS analysis of meiofaunal abundance applied to sedimentary levels grouped more closely samples from the same sedimentary depth from different stations instead of samples from the same station, which was driven by meiofaunal abundance patterns. This pattern was most conspicuous in the top four centimeters of sediment.

Differences in abundance and community composition were found between the three XIXIMI research cruises. The meiofaunal community increased in diversity but decreased in total abundance over time, from cruise XIXIMI-1 (fall of 2010) to XIXIMI-3 (winter of 2013). The samples from these two cruises had a higher spatial heterogeneity in community abundance, whereas differences in the proportion of meiofaunal groups also decreased chronologically from the first to the third cruise. Such differences may be related to seasonal changes and, also, to differences in small-scale dynamics among sampling stations.

A total of 1309 individuals from the macrofauna (> 300 µm) were collected. Seven phylla were identified. Mollusks were the dominant macrofaunal group (74.4% of the total number of individuals). Mollusks (14 families, 10 genera) and polychaetes (10 families, 7 genera) were the groups with the highest taxonomic diversity. The dominant trophic groups were the deposit feeders and carnivores. Highest macrofaunal density was found at stations E27 and E 38, and the lowest at E7, E19 and E44. The station with the highest density and diversity was closest to the Yucatan Channel (E27). Diversity was higher in the top 3 cm of the sediment cores (with as many as 14 taxa per cm), except for E27, where there were 17 and 16 taxa in the 3-4 cm and 4-6 layers. Polychaetes were most abundant in the top 3 cm of the sediments.

The different fungal phylotypes present in samples of deep sea sediments of the Gulf of Mexico that were obtained during the XIXIMI-2 and XIXIMI-3 cruises were characterized by extracting the total DNA from each sample, followed by the PCR amplification of the ITS (Internal Transcribed Spacer) and subsequent sequencing by 454

pyrosequencing. A comparison of the results obtained using traditional methodology (libraries and Sanger sequencing, which were used to process the samples from XIXIMI-1 and XIXIMI-2 with the pyrosequencing method showed that the latter yields a much larger amount of data on fungal diversity in deep sea sediments.

Overall, more than 20 fungal orders and 40 fungal phlotypes were identified. Within the phlotypes that were identified, *Candida albicans* was recovered from samples collected during the three research cruises (XIXIMI-1, 2 and 3); this taxa is particularly important given its ability to use hydrocarbons as a substrate. The results indicate that the fungal diversity in marine sediments is considerably high (based on the diversity indexes calculated) and that some of the phlotypes identified can potentially develop specific activities, such as hydrocarbon degradation, as well as establish symbiotic relationships with others marine organisms.

In summary, based on the analyses of the samples and data from the deepwater region of Mexico's EEZ, there is a lack of unequivocal evidence of the effects of the large-scale oil spill from the Macondo well. Nevertheless, there are specific anomalies in the data that do require further study and that are currently unexplained.

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 (ahora Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático -INECC) de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), con el objetivo de coordinar las acciones de monitoreo ambiental de los posibles efectos del derrame de petróleo. En este contexto, entre el 2010 y el 2013 se llevaron a cabo tres campañas oceanográficas en la zona de aguas profundas (> 1000 m) del GM. La campaña XIXIMI-1 fue del 6-22 de noviembre del 2010 (otoño), XIXIMI-2 fue del 2-16 de julio del 2011 (verano) y la tercera campaña, XIXIMI-3, fue del 19 de febrero al 10 de marzo del 2013 (invierno).

Estas expediciones proporcionan información fundamental para el establecimiento de una línea base de la circulación, biogeoquímica y ecología de la zona de aguas profundas del GM con la cual caracterizar la variabilidad típica del sistema y contrastar resultados a través del tiempo para evaluar los posibles impactos del derrame. La información generada a través de este proyecto apoyará medidas de prevención, mitigación y remediación, y sentará las bases técnicas en apoyo de acciones legales o diplomáticas en respuesta al derrame asociado al Deepwater Horizon.

El Convenio de Colaboración “**Fase III para el monitoreo ambiental de la 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 Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada y el Instituto Nacional de Ecología (INECC) de la SEMARNAT el 8 de octubre del 2012 y financiado a través del Fondo para la Biodiversidad de la Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO). En el convenio se establece que el CICESE analizaría las muestras de agua y sedimentos recolectadas durante la campaña XIXIMI-3 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 mexicana. De manera complementaria, el proyecto evaluaría si hay evidencia de la presencia de hidrocarburos asociados al derrame en la zona de trabajo, y de ser el caso, 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). Este informe presenta los resultados finales de análisis de los datos y muestras recolectadas durante el crucero. Los tipos de análisis que se incluyen, los responsables y su adscripción se listan en la Tabla 1.

Tabla 1. Mediciones oceanográficas, geoquímicas, ecológicas y biológicas que se presentan a partir de datos y muestras recolectadas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-3 (19 de febrero al 10 de marzo del 2013) que se llevó a cabo en la zona de aguas profundas (>1000 m) del GM. 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

Tipo de análisis	Matriz	Responsables y adscripción	
CTD (Temperatura, salinidad, O ₂ , fluorescencia)	Agua	Julio Sheinbaum, Joaquín García (CICESE)	joaquin@cicese.mx julios@cicese.mx
Oxígeno disuelto	Agua	Juan Carlos Herguera, Vicente Ferreira (CICESE)	herguera@cicese.mx paleoc@cicese.mx
Concentración de nutrientes (NO ₃ + NO ₂ , PO ₄ , SiO ₂)	Agua	Víctor Camacho (UABC)	vcamacho@uabc.edu.mx
Carbono inorgánico disuelto, pH. Cálculos de alcalinidad	Agua	Martín Hernández Ayón (UABC)	jmartin@uabc.edu.mx
Carbono orgánico disuelto (COD)	Agua	Víctor Camacho (UABC)	amacho@uabc.edu.mx
Composición isotópica carbono inorgánico (carbono)	Agua	Juan Carlos Herguera (CICESE)	herguera@cicese.mx
Composición isotópica materia orgánica particulada	Agua	Juan Carlos Herguera, Sharon Herzka (CICESE)	herguera@cicese.mx sherkza@cicese.mx
Composición isotópica zooplancton	Agua	Sharon Herzka (CICESE)	sherkza@cicese.mx
Metales traza (Ni, V)	Agua	Lucila Lares (CICESE)	llares@cicese.mx
Hidrocarburos	Agua	Vinicio Macías (UABC)	vmacias@uabc.edu.mx
Bacteriología (análisis molecular)	Agua y sedimentos	Alexei Licea y Leonardo Lizárraga (CICESE)	alicea@cicese.mx lizarra@cicese.mx
Fitoplancton (clorofila, taxonomía y citometría de flujo)	Agua	Rubén Lara (CICESE)	rlara@cicese.mx
Fitoplancton (espectro de absorción)	Agua	Eduardo Millán (CICESE)	Emillan@cicese.mx
Zooplancton (biovolúmenes, grandes grupos)	Agua	Jaime Farber (CICESE)	jfarber@cicese.mx
Ictioplancton	Agua	Sharon Herzka (CICESE)	sherkza@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	Juan Carlos Herguera (CICESE)	herguera@cicese.mx
Metales traza	Sedimento	Miguel Ángel Huerta (UABC)	mhuerta@uabc.edu.mx
Estudio faunístico de la meiofauna (taxonomía)	Sedimento	Axayácatl Rocha (CICESE)	arocha@cicese.mx
Estudio faunístico de la macrofauna (taxonomía)	Sedimento	Victoria Díaz (CICESE)	vidiaz@cicese.mx
Hongos (taxonomía, molecular)	Sedimento	Meritxell Riquelme (CICESE)	riquelme@cicese.mx

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

(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 invierno.

(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 mediano y largo plazo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Colectar información oceanográfica, incluyendo temperatura, salinidad, fluorescencia, y oxígeno disuelto.
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

La campaña oceanográfica XIXIMI-3 fue realizada del 19 de febrero al 10 de marzo del 2013 a bordo del *Buque Oceanográfico Justo Sierra* de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). La Figura 1 y la Figura 2 muestran la localización de las estaciones que cubrieron en la campaña recolectando muestras de agua y sedimentos, respectivamente. Los valores en negro representan los números de las estaciones y son los mismos que los utilizados durante los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-2. En el informe del crucero oceanográfico sometido al INECC en marzo del 2013 se detallan las actividades que se llevaron a cabo durante el crucero, y se listan las muestras que se recolectaron (Herzka et al. 2013). En resumen, durante el crucero se cubrieron exitosamente 34 de las 40 estaciones en las cuales se tenía programado hacer hidrocalas, se recuperaron 10 juegos de muestras con el multinucleador (algunos con menos de los 6 núcleos) (Tabla 2, Tabla 3). También se recolectaron muestras de zooplancton en 21 estaciones.

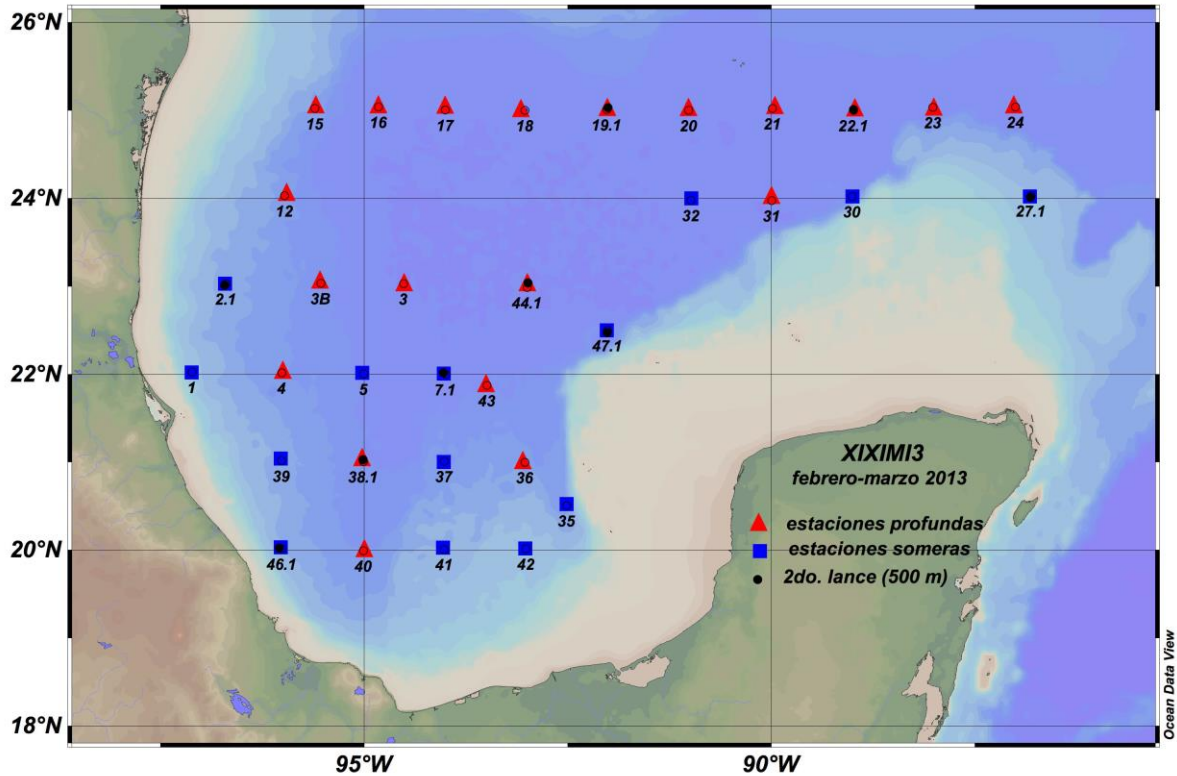


Figura 1. Mapa de las estaciones cubiertas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-3 que duró 20 días (19 de febrero al 10 de marzo del 2013). Los números representan el nombre de cada estación y concuerdan con las estaciones de los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Los cuadrados azules indican las estaciones en las cuales los lances con la roseta se llevaron a cabo desde la superficie hasta los 1000 m y los triángulos rojos indican lances desde la superficie hasta el fondo (más de 3500 m en algunos casos). Los círculos rojos indican las estaciones en las cuales se llevó a cabo un segundo lance desde la superficie hasta 500 m. Las estaciones E25, E33, E8, E10, E11 y E45, cubiertas durante los crucesos XIXIMI-1 y XIXIMI-2, no fueron cubiertas en XIXIMI-3 y no aparecen en el mapa.

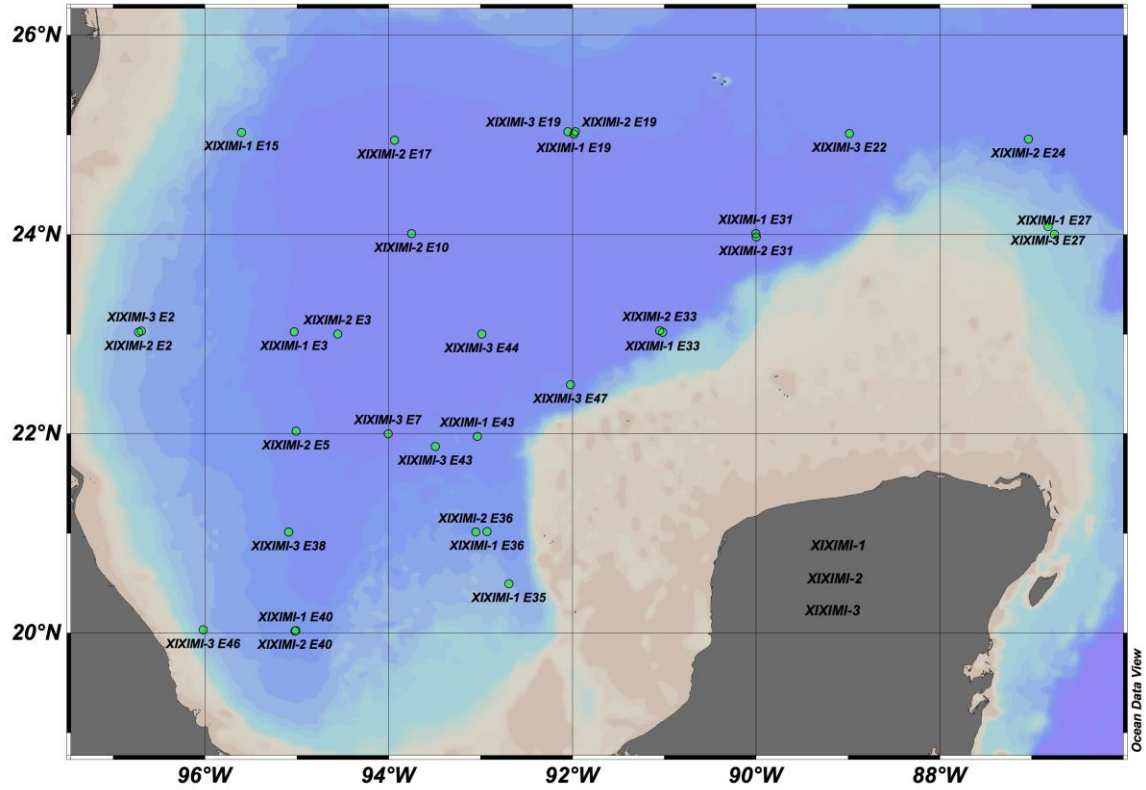


Figura 2. Mapa de las estaciones en las cuales se recolectaron muestras de sedimentos con un multinucleador durante las campañas oceanográficas XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3. E# representa el nombre de cada estación. En algunas estaciones, se recolectaron muestras durante diferentes cruces con el fin de evaluar diferencias temporales (E2, E3, E27, E31, E33, E36, E40, E43).

Tabla 2. Posición geográfica de las estaciones de CTD y roseta ocupadas durante la campaña XIXIMI-3. Las estaciones están numeradas usando la misma nomenclatura que en los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-3. Se muestra el número secuencial del lance de CTD, su hora y fecha (UTC), y la profundidad del fondo (metros). Se hicieron lances someros (superficie hasta los 1000m) y profundos (superficie hasta cerca del fondo). En algunas estaciones, se llevó a cabo un segundo lance desde la superficie hasta los 500 m.

Estación	Num. lance	Fecha-T-Hora (UTC)	Longitud (grados)	Latitud (grados)	Prof. fondo (metros)	Tipo de Lance
1	2	2013-02-20T13:21	-97.111	22.024	1043	SOMERO
2.1	3	2013-02-20T19:49	-96.695	23.030	1757	SOMERO
2.2	4	2013-02-20T23:45	-96.694	23.029	1748	500 m
12	5	2013-02-21T07:37	-95.977	24.032	1360	PROFUNDO
15	6	2013-02-21T15:30	-95.604	25.024	2403	PROFUNDO
16	7	2013-02-21T22:15	-94.825	25.038	3611	PROFUNDO
17	8	2013-02-22T06:46	-94.003	25.007	3696	PROFUNDO
18	9	2013-02-22T15:01	-93.025	25.000	3633	PROFUNDO
19.1	10	2013-02-22T23:14	-92.021	25.010	3530	PROFUNDO
19.2	11	2013-02-23T04:03	-92.047	25.028	3416	500 m
20	12	2013-02-23T10:17	-91.013	24.999	3536	PROFUNDO
21	13	2013-02-23T18:06	-89.986	25.023	3626	PROFUNDO
22.1	14	2013-02-24T01:15	-88.992	25.000	3490	PROFUNDO
22.2	15	2013-02-24T05:39	-88.983	25.010	3485	500 m
23	16	2013-02-24T11:22	-88.015	25.037	3426	PROFUNDO
24	17	2013-02-24T19:40	-87.000	25.038	3342	PROFUNDO
27.1	18	2013-02-25T04:56	-86.811	24.029	1185	SOMERO
27.2	19	2013-02-25T06:51	-86.821	24.076	1218	500 m
30	20	2013-02-25T18:40	-89.006	24.022	2986	SOMERO
31	21	2013-02-28T12:43	-89.995	23.974	3629	PROFUNDO
32	22	2013-02-28T21:01	-90.988	23.976	3710	SOMERO
47.1	23	2013-03-03T20:05	-92.010	22.498	3565	SOMERO
47.2	24	2013-03-03T23:00	-92.018	22.489	3540	500 m
44.1	25	2013-03-04T05:59	-92.996	22.985	3741	PROFUNDO
44.2	26	2013-03-04T10:14	-92.985	22.998	3741	500 m
3	27	2013-03-04T18:49	-94.513	23.029	3728	PROFUNDO
3B	28	2013-03-05T02:45	-95.531	23.033	3197	PROFUNDO
4	29	2013-03-07T03:06	-96.012	22.015	2725	PROFUNDO
5	30	2013-03-07T10:58	-95.004	22.001	3362	SOMERO
7.1	31	2013-03-07T17:25	-94.000	22.000	3568	SOMERO
7.2	32	2013-03-07T20:23	-94.004	21.997	3562	500 m
43	33	2013-03-08T02:18	-93.491	21.872	3092	PROFUNDO
36	34	2013-03-08T11:15	-93.026	20.996	2415	PROFUNDO

Tabla 2, continuación.

35	35	2013-03-08T17:20	-92.512	20.504	2346	SOMERO
42	36	2013-03-08T22:31	-93.011	20.012	1325	SOMERO
41	37	2013-03-09T04:34	-94.015	20.007	1370	SOMERO
37	38	2013-03-09T11:28	-94.018	21.010	2817	SOMERO
38.1	39	2013-03-09T17:29	-95.010	21.007	3169	PROFUNDO
38.2	40	2013-03-09T21:41	-95.086	21.013	3080	500 m
40	41	2013-03-10T04:19	-95.009	19.992	2723	PROFUNDO
46.1	42	2013-03-10T11:46	-96.008	20.015	1785	SOMERO
46.2	43	2013-03-10T13:36	-96.018	20.029	1729	500 m
39	44	2013-03-10T19:34	-96.016	21.013	2184	SOMERO

Tabla 3. Posición geográfica de las estaciones en las cuales se recolectaron muestras de sedimentos durante la campaña XIXIMI-3. Las estaciones están numeradas usando la misma nomenclatura que en los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-3.

Crucero	Estación	Fecha-T-Hora (UTC)	Longitud (grados)	Latitud (grados)	Prof-fondo [m]
XIXIMI-3	E2	2013-02-21 T01:25	- 96.69391	23.02876	1937
XIXIMI-3	E19	2013-02-23 T03:57	- 92.04657	25.0281	3484
XIXIMI-3	E22	2013-02-24 T05:36	- 88.98315	25.00999	3469
XIXIMI-3	E27	2013-02-25 T06:46	- 86.82068	24.07572	1240
XIXIMI-3	E47	2013-03-03 T22:56	- 92.01788	22.48894	3559
XIXIMI-3	E44	2013-03-04 T22:59	- 92.98535	22.99776	3715
XIXIMI-3	E7	2013-03-07 T18:23	- 94.00421	21.99697	3569
XIXIMI-3	E43	2013-03-08 T01:29	- 93.49142	21.87153	3234
XIXIMI-3	E38	2013-03-09 T21:30	- 95.08621	21.01251	3055
XIXIMI-3	E46	2013-03-10 T13:29	- 96.01813	20.02935	1598

En cada lance se hizo una hidrocala con una roseta equipada con 6 botellas Niskin y 6 GoFlo de 10L, CTD con sensores de salinidad, temperatura, oxígeno, fluorimetría. En todas las estaciones cubiertas se recolectó agua en cada una de 12 profundidades pre-seleccionadas (Tabla 4). En 20 estaciones, la caracterización se llevó a cabo desde la superficie hasta 40 m del fondo (denominadas como estaciones profundas), mientras que en las 14 estaciones restantes se colectaron muestras desde la superficie hasta los 1000 m (denominadas como estaciones someras; Tabla 4). 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 la región donde se esperaba un mayor nivel de variación como consecuencia del alto nivel de actividad biológica. En 9 estaciones se llevó a cabo un segundo lance desde la superficie hasta los 500 m.

Durante la navegación se hicieron mediciones continuas de parámetros meteorológicos y oceanográficos, incluyendo la magnitud y dirección del viento, temperatura del aire, humedad relativa y presión atmosférica (Estación meteorológica portátil), y temperatura y salinidad (termosalinómetro SBE); toma de agua ~ a 4 m en el casco del buque.

Tabla 4. Profundidades pre-establecidas para los muestreos de agua durante la campaña XIXIMI-3. Se usaron 12 botellas de 10 L de capacidad (6 Niskin, 6 GoFlo). Las botellas GoFlo (GF) son especiales para la recolecta 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. Max Chl: máximo de clorofila profundo identificado con base en el perfil vertical de fluorescencia registrados con el CTD. Por lo general se encontraba entre los 75-100 m. FONDO: muestra recolectada a aproximadamente 40 m del fondo.

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

RESULTADOS

HIDROGRAFÍA Y CONDICIONES FÍSICAS, CTD (TEMPERATURA, SALINIDAD, O₂, FLUORESCENCIA, CLOROFILA-A)

Responsables: M.C. Joaquín García, Dr. Julio Sheinbaum, CICESE.

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

Introducción

En esta sección presentamos un análisis de las condiciones físicas del GM durante la campaña oceanográfica (XIXIMI-3) realizada a bordo del B/O Justo Sierra del 19 de febrero al 10 de marzo de 2013. Para ello utilizamos el total de estaciones muestreadas (34 estaciones de las 40 originalmente planeadas) incluyendo las estaciones 2, 7, 19, 22, 27, 38, 44, 46 y 47 que fueron ocupadas en dos ocasiones. En la (Figura 3) se muestra la red de estaciones ocupada en XIXIMI-3. La numeración indica la secuencia de ocupación de la estaciones y los lances de CTD (Conductivity-Temperature-Depth measuring device); los símbolos denotan la denominación de la estación, somera si se caracterizó hasta los 1000 m de profundidad (●) y profunda si fue hasta los 3500 m de profundidad (◆). Cada lance de CTD se hizo conjuntamente con un multimuestreador de agua (Roseta SBE) para 12 botellas (6 Niskin y 6 Go-Flo) de 10 litros cada una y un perfilador de corrientes LADCP (Lowered Acoustic Doppler Current Profiler, RDI BB-WH300).

Además de estos datos, se utilizan datos y/o imágenes de satélite con información de nivel del mar, temperatura superficial del océano y color del océano (concentración de clorofila) para identificar procesos en la superficie que permitan entender o ayudar a interpretar las observaciones hidrográficas. Las siguientes secciones contienen: 1) descripción de los datos satelitales, 2) descripción de los datos hidrográficos y 3) discusión y análisis de los resultados.

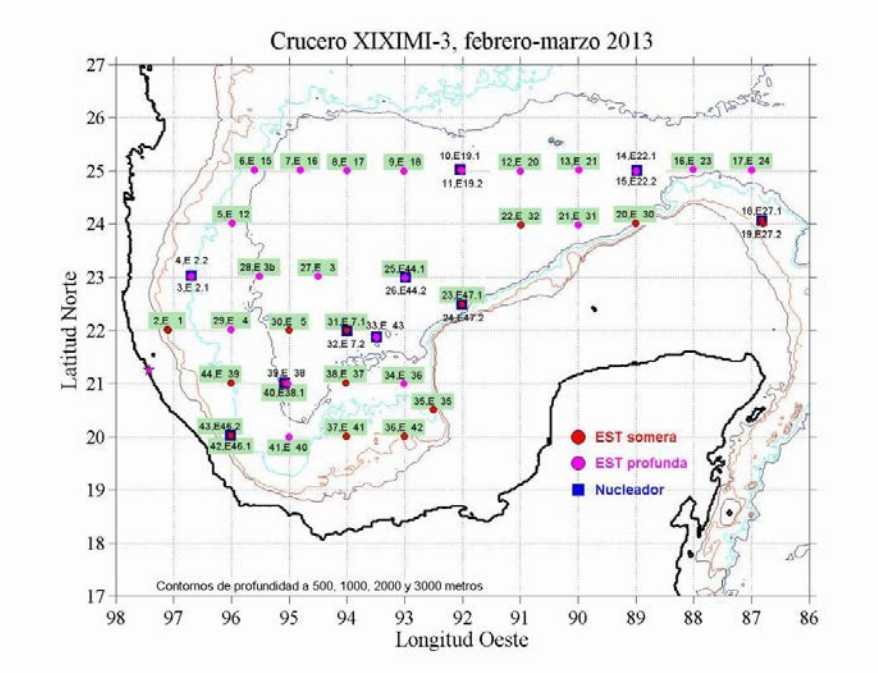


Figura 3. Estaciones hidrográficas realizadas durante la campaña XIXIMI-3.

Datos satelitales.

Datos de nivel del mar de AVISO (“los productos de altimetría satelital son producidos por Ssalto/Duacs y se distribuyen por AVISO, con apoyo de CNES (<http://www.aviso.oceanobs.com/duacs>)”) correspondientes a cuatro fechas diferentes durante la campaña nos muestran aspectos de la circulación claramente identificables: En el lado oeste del golfo vemos dos estructuras anticiclónicas que son remanentes del remolino de la corriente del Lazo denominado Jumbo que se separó de la misma en julio de 2012. Puede verse también una estructura ciclónica con orientación suroeste-noreste (SO_-NE) cuyo extremo superior está conformado por un remolino ciclónico pegado a la corriente del Lazo, que es la cresta de nivel del mar que se ve en las inmediaciones del canal de Yucatán. En la bahía de Campeche puede verse claramente al pequeño pero relativamente intenso remolino ciclónico que la caracteriza ubicado alrededor de los 20° N , 95° W.

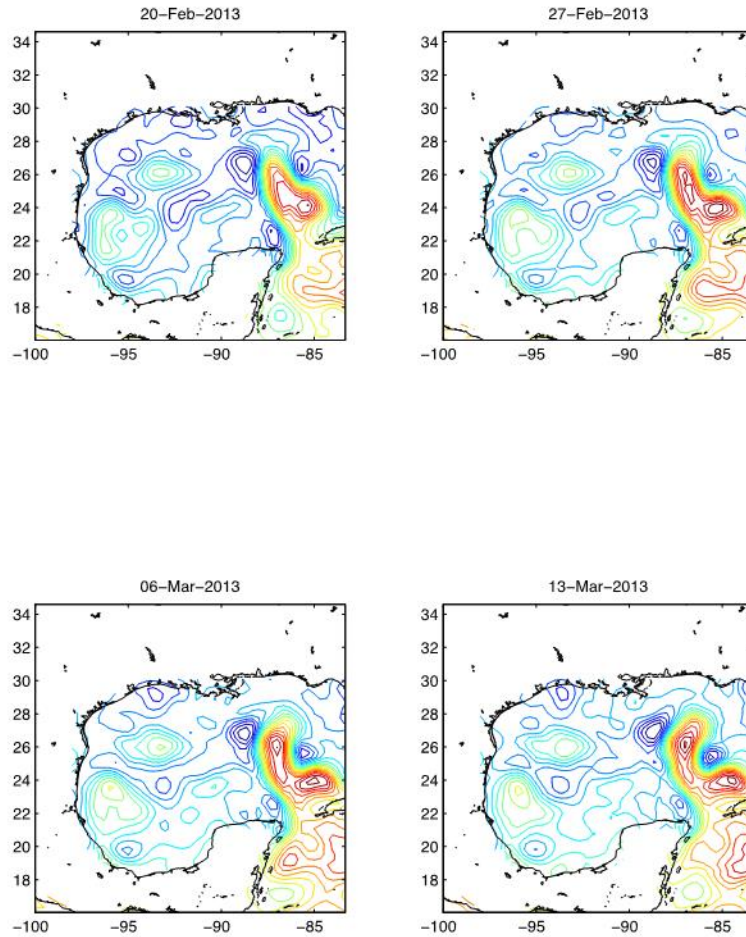


Figura 4. Datos satelitales de nivel del mar producidos por AVISO para las fechas que se indican sobre cada uno de los cuadros. Colores amarillos-rojos indican crestas con circulación anti-ciclónica asociada mientras que colores azules indican valles con circulación ciclónica asociada.

La Figura 5 contiene imágenes de temperatura superficial del mar junto con contornos de nivel del mar (en negro) generadas por CCAR (Colorado Center for Astrodynamics Research (<http://eddy.colorado.edu/ccar/>)). En ellas se aprecia claramente el agua cálida del Caribe y de la corriente del Lazo (colores rojos) y las aguas más frías del norte del GM. En el interior del golfo, la estructura ciclónica orientada SO-NE tiene temperaturas superficiales un poco más frías, pero en la bahía de Campeche, las estructuras ciclónicas y anticiclónicas no se diferencian de manera clara en su temperatura superficial. La Figura 6 contiene, además de temperaturas superficiales y anomalías de nivel del mar, las corrientes geostroficas en superficie para el 20 de febrero de 2013. Las corrientes permiten distinguir más fácilmente las características de la circulación asociada a las diferentes anomalías de nivel del mar, entre ellas las estructuras anticiclónicas y ciclónicas mencionadas anteriormente.

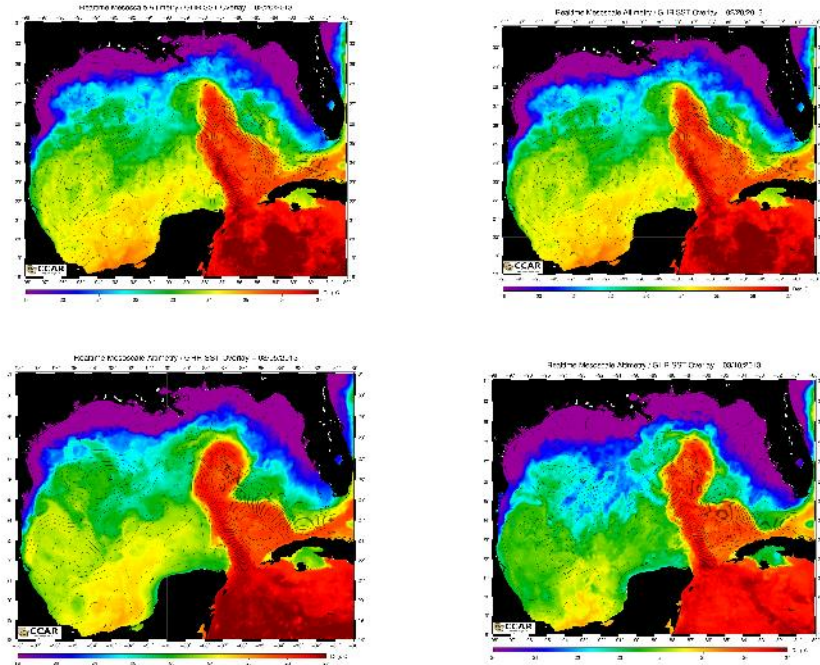


Figura 5. Temperatura superficial del mar y contornos (los punteados indican valores negativos) de anomalías de nivel del mar para 4 fechas diferentes (indicadas sobre cada figura) durante el crucero XIXIMI-3. Notar que en la bahía de Campeche no es fácil distinguir estructuras de la circulación con base en su temperatura superficial.

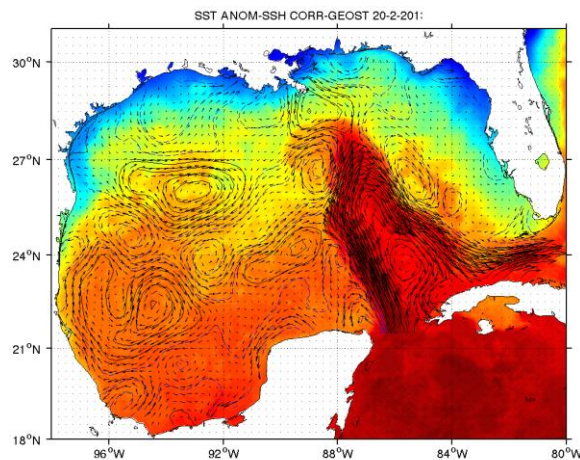


Figura 6 Temperaturas superficiales, anomalías de nivel del mar y corrientes geostroficadas el 20 de febrero de 2013 producidos por el Colorado Center for Astrodynamics Research (CCAR). Con las corrientes es más sencillo identificar los diferentes patrones de circulación.

Finalmente, la Figura 7 muestra imágenes de concentración de clorofila y contornos de anomalías de nivel del mar para cuatro fechas diferentes durante el crucero XIXIMI-3. Se puede apreciar la mayor productividad biológica cercana a la costa que contrasta con la baja productividad de aguas del Caribe y la corriente del Lazo. Las zonas de baja productividad (color azul más intenso) al interior del golfo podrían ser un indicador

del origen Caribeño (corriente del Lazo) reciente de dichas aguas (transportada por remolinos del Lazo) pero esto debe investigarse mas a fondo. Notar que tampoco es claro asociar ciclones (anticiclones) con alta (baja) productividad) en superficie, particularmente en la bahía de Campeche.

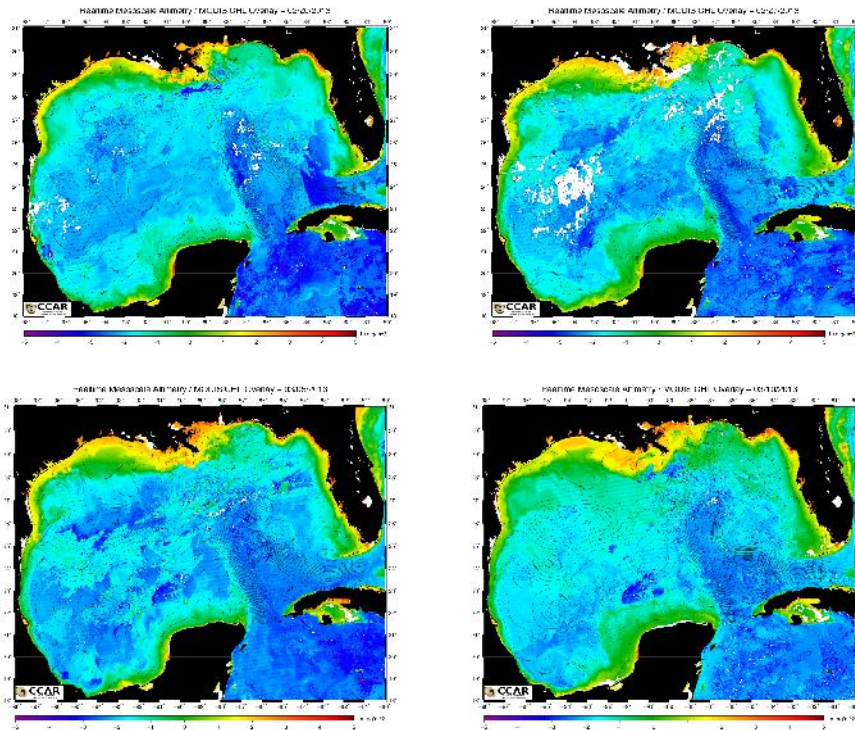


Figura 7. Concentración de clorofila (color del océano) y contornos de anomalías de nivel del mar para 4 fechas diferentes (indicadas sobre cada figura) durante el crucero XIXIMI-3. La mayor productividad se observa cerca de a la costa. Es clara también la baja productividad de la corriente del Lazo y aguas del Caribe.

Hidrografía

Durante el crucero XIXIMI-3 se utilizó un sistema CTD modelo SBE 9-11 *plus*, fabricado por Sea-Bird Electronics, INC, el cual consiste de una unidad submarina (SBE-9 plus) y una unidad de control en cubierta (SBE-11 plus). La unidad SBE-9 consta de una caja de presión (con capacidad hasta 6800 m de profundidad), conteniendo en su interior fuentes de poder y la electrónica para adquisición y telemetría de datos, además del sensor de presión. En su exterior tiene sensores modulares, los cuales son alimentados con flujo controlado de agua de mar por una bomba de velocidad constante (30 ml s^{-1}). La unidad provee hasta ocho canales de entrada para conectar sensores opcionales. Durante XIXIMI-3 se emplearon sensores duplicados (primarios y secundarios) de temperatura y conductividad, además de un sensor de oxígeno, dos

sensores de fluorescencia y un altímetro sónico. En el paquete se incluyó además un correntómetro acústico ADCP que va midiendo corrientes a diferentes profundidades.

La Figura 8 muestra la profundidad de diversas superficies de isopícnas potenciales. En ella puede identificarse claramente la señal de la corriente del Lazo (valores más profundos) en el extremo oriental, la presencia del remolino o estructura ciclónica a su lado izquierdo (valores más someros), el remolino Jumbo (valores profundos) en el extremo oeste del golfo centrado en 95° W y 22° N y el giro/circulación ciclónica (valores someros) en la parte sur de la bahía de Campeche. Estas estructuras se identifican hasta la isopícnica de 27.5 (alrededor de 1000-1200 m). Puede verse, por ejemplo, que la zona de isopícnas hundidas asociada al remolino Jumbo va disminuyendo su radio con la profundidad, sugiriendo que los remolinos tienen una forma más de tipo paraboloidal de revolución, que una forma cilíndrica. Esta estructura hidrográfica es consistente con las observaciones satelitales, particularmente las de altimetría (e.g. Figura 6). Es interesante notar la coherencia vertical en la forma de las isopícnas hasta los 1000 m de profundidad, la cual se pierde en isopícnas más profundas (isopícnica de 27.75 panel inferior derecho).

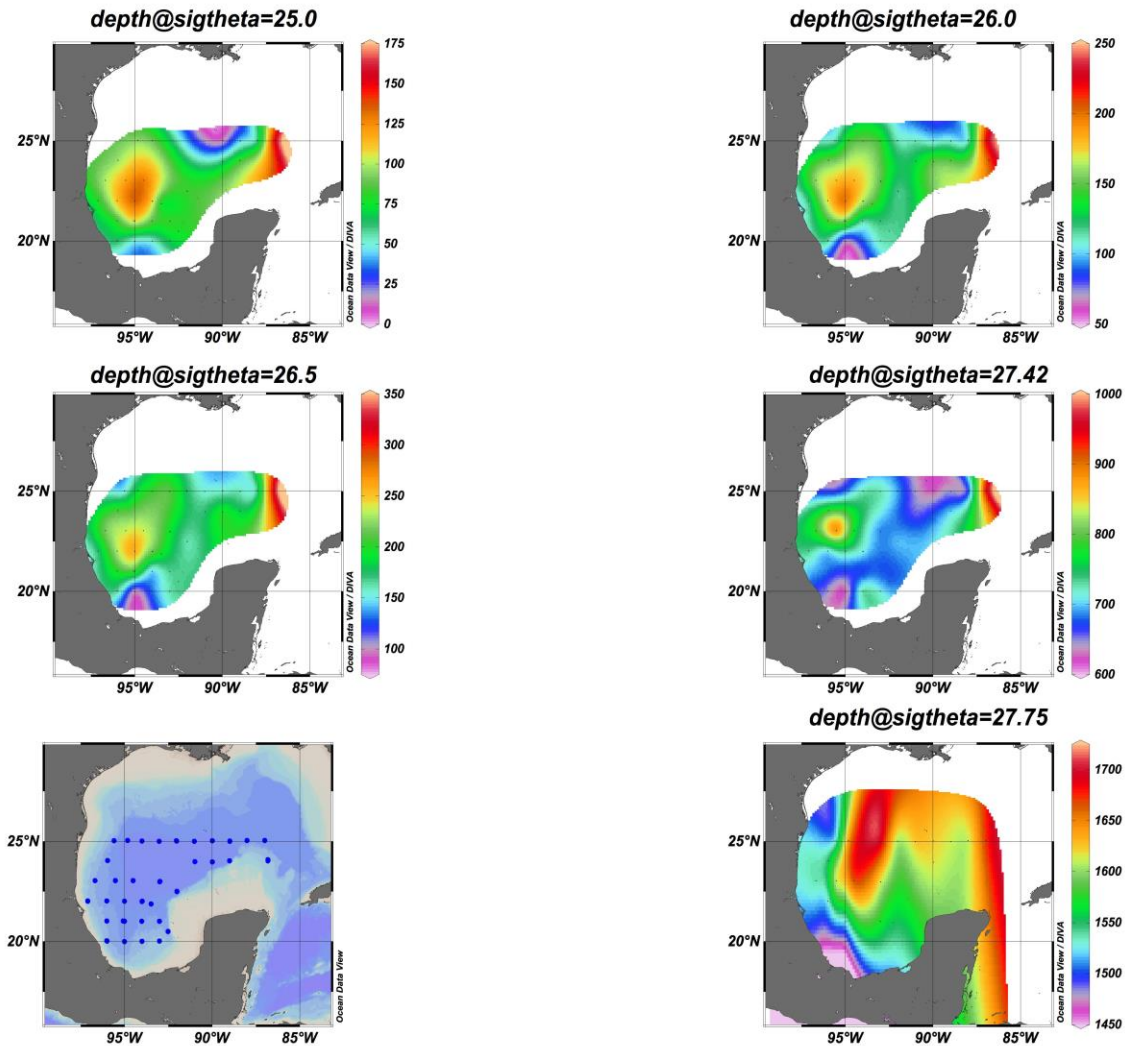


Figura 8 Profundidad de isopicnas potenciales (valores indicados en cada panel) que muestran consistencia con los giros identificados en los datos de altimetría y que reflejan su estructura vertical.

La Figura 9 muestra diferentes aspectos de la hidrografía durante XIXIMI-3. Notar, en particular, como el perfil vertical de salinidad en la estación E38 (línea verde en los paneles izquierdos) tiene mayor parecido con el perfil dentro de la corriente del Lazo (línea café) que los del interior del golfo, aunque con los valores extremos disminuidos por mezcla o difusión. Esta estación está aproximadamente en el centro del remanente anticiclónico del remolino Jumbo, marcado hidrográficamente por la mayor profundidad de las isopicnas, (Figura 8, y panel de la derecha). Esto nos indica que los remolinos formados en la corriente del Lazo mantienen las propiedades de las masas de agua que los conforman durante bastante tiempo. El diagrama T-S (panel central) es interesante, pues todas las estaciones dentro del Golfo tienen valores de densidad potencial mayores a 24.65. Las estaciones con valores menores son las ubicadas más al este, en la corriente del Lazo y su frontera. La sección vertical zonal a lo largo de 23° N muestra la

presencia del remolino Jumbo hasta los casi 1000 m de profundidad (isotermas hundidas a 320-340 km del origen de la sección ubicado cerca de 92° W).

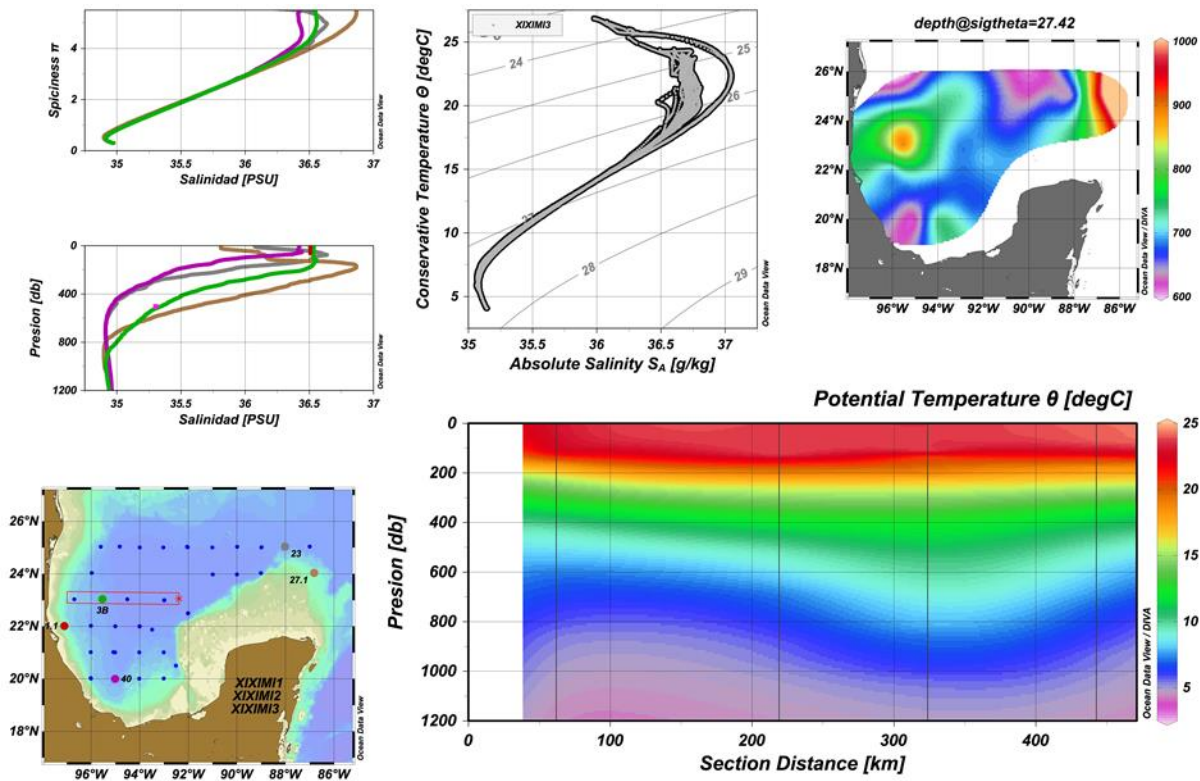


Figura 9. Hidrografía diversa del crucero XIXIMI3. Los paneles de la izquierda muestran la relación entre "spiciness" (Jacket & McDougall, 1987, Flament, 2001,) y salinidad y la variación de la sal con la profundidad. Los colores de las líneas indican diferentes estaciones (ver mapa): línea verde: E38; Línea morada: E40; línea gris: E23; línea café: corriente del Lazo. Al centro se presenta el diagrama T-S (color gris-negro) de todas las estaciones. A la derecha tenemos el mapa de la profundidad de la isopícnica de 27.42 en la que aproximadamente se encuentra el mínimo de sal. Finalmente, se muestra una sección zonal vertical a lo largo de 23N. El origen (0) está en el extremo oeste de la sección; a 320-240 km de distancia se ve el hundimiento de isotermas asociado al anticiclón Jumbo.

De las masas de agua que conforman la columna de agua en el Golfo hay dos particularmente identificables por su salinidad: 1) la SUW o "Sub-Tropical Under Water" (por su siglas en inglés) a profundidades de 75-200 m y densidades potenciales entre 25-26, y que se caracteriza por el máximo de sal en toda la columna de agua. 2) La AAIW ("Antarctic Intermediate Water") ubicada entre los 700 y 1150 m de profundidad y densidades potenciales entre 27.2 -27.5, y que presenta el mínimo de sal en toda la columna de agua.

En la Figura 10, la gráfica de presión vs salinidad muestra la diferencia existente en la SUW, entre el agua proveniente de la Corriente del Lazo con su máximo de sal a los 200m, y agua menos salina en la superficie; y el agua al interior del golfo (Agua Común del Golfo) que se caracteriza por un perfil de sal uniforme hasta los 100-150 m.

Notar que en estas gráficas se está graficando la salinidad absoluta (g/kg) que es la forma moderna y más adecuada para medir salinidad (ver Wright, et. al, 2011) y que la “spiciness” del agua del Lazo y del Agua Común del golfo también son diferentes, siendo el agua del Lazo mas “spicy” que la del golfo. La variable “spiciness” es una variable que combina salinidad y temperatura, en forma tal que es “ortogonal” a la densidad y puede ser muy útil para describir procesos de difusión de sal y/o cambios de temperatura compensados en densidad (Wright, et. al, 2011, Jacket & McDougall, 1985). En ocasiones puede usarse como otro trazador para identificar propiedades de las diferentes masas de agua. En nuestro caso, por ejemplo, en los primeros 150 m de profundidad de la columna de agua, el agua superficial del Lazo tiene mucha variación en salinidad pero es bastante homogénea en “spiciness” (como la del golfo pero con valores mas altos). Agua cálida y salada es muy “spicy”. El agua del Lazo en superficie es menos salada pero más cálida, de manera que mantiene una “spiciness” similar a la del máximo de sal a profundidad (más salada pero mas fría) Destacamos aquí diferencias de salinidad y “spiciness” entre diferentes masas de agua, pero no queda claro, por el momento, las ventajas de usar una u otra, pues ambas parecen identificar los mismos tipos de masas de agua. Continuando con los otros paneles, el diagrama central inferior, donde se grafica oxígeno contra temperatura potencial muestra un máximo relativo de oxígeno a temperaturas de 18° C en los perfiles de las estaciones mas orientales cercanas a la corriente del Lazo (estaciones 16,17,18). Este máximo relativo de oxígeno marca a la llamada “Mode Water” que se forma en el invierno en la parte sur de la corriente del Golfo al girar hacia el interior en el Atlántico. El máximo relativo de oxígeno no se observa en las otras curvas que representan las estaciones del interior del GM. El diagrama T-S muestra también el claro “gap” existente entre las propiedades del agua del golfo y las de la corriente del Lazo; estas últimas muestran el claro máximo de sal mientras que en las del golfo ese máximo está disminuido y homogeneizado. Un “gap” similar ocurre con la “spiciness”, pero observar, sin embargo, que valor de spice del máximo de sal del agua del Lazo coincide con el valor de spice del agua de superficie en el golfo, indicando su origen.

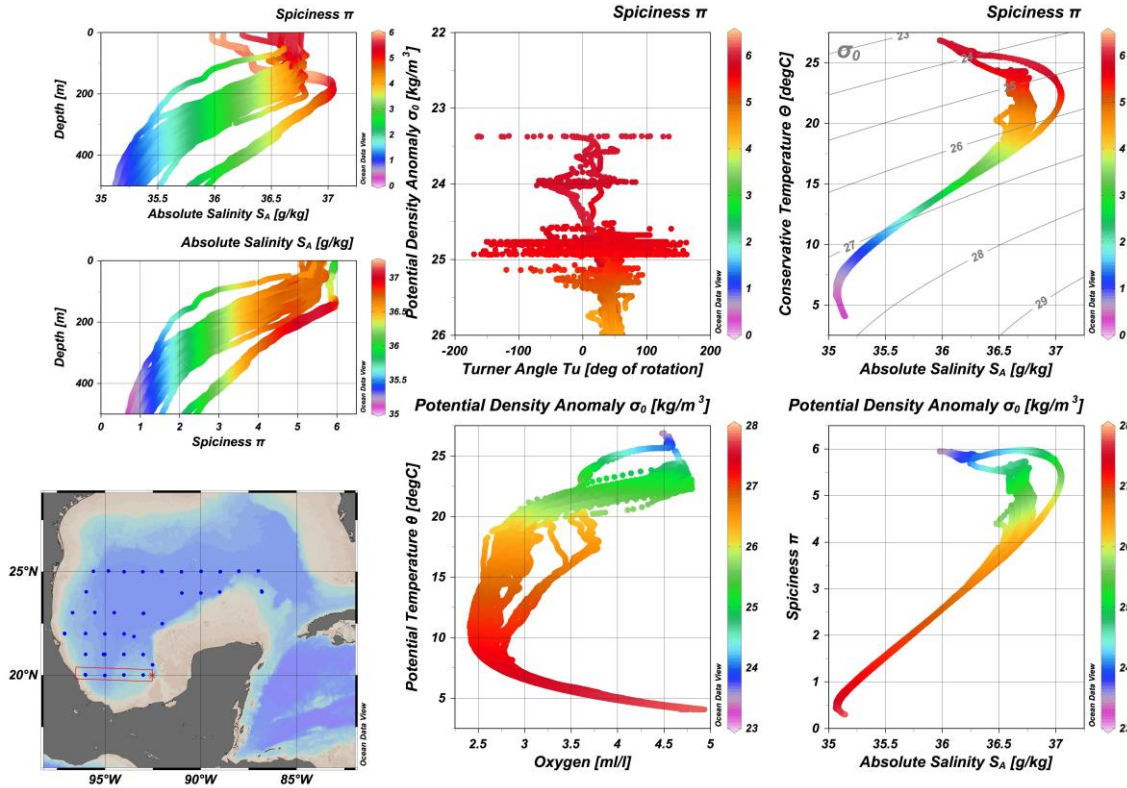


Figura 10 Propiedades hidrográficas del agua subtropical sub-superficial (SUW por sus siglas en inglés) que representa el máximo de sal en toda la columna de agua. La gráfica de presión vs salinidad muestra la diferencia entre la masa de agua de la corriente del Lazo (con el máximo de sal a los 200m) mientras que el agua interior del golfo (Agua Común del Golfo) se caracteriza por un perfil de sal uniforme hasta los 100-150 m. Ver texto para discusión de las otras gráficas.

Algo muy interesante en estas gráficas es que los perfiles que alcanzan densidades de 24 o menos son los de la corriente del Lazo: no hay densidades menores a 24.7 en la superficie al interior del golfo durante esta campaña de invierno.

El diagrama del ángulo de Turner (McDougall & Barker, 2011) , que es otra variable útil para dar una indicación de los procesos difusivos que ocurren en la columna de agua, muestra mucha variabilidad, con valores cercanos al máximo de sal marcado y con un valor de “spiciness” de alrededor de 5.5, sobre todo en las perfiles interiores del golfo. Estas oscilaciones parecen ocurrir alrededor de valores cercanos a 50° y son indicativas de procesos de doble difusión provocados por la diferente difusividad de la sal y temperatura. Esto debe estudiarse con mayor detalle en el futuro para entender los mecanismos que dan lugar a la formación de Agua Común del Golfo.

Gráficas similares para el Agua Intermedia Antártica (AAIW, Figura 11) muestran también una diferencia entre el Agua del Lazo y el Agua Común del Golfo: esta última tiene un mínimo de sal absoluta un poco mayor que la del Lazo (35.07-35.09) y se ubica a 750-800 m de profundidad, mientras que el del agua de la corriente del Lazo se

encuentra entre los 1000-1200 m de profundidad. El mínimo de sal se encuentra en un rango entre los 27.35-27.5 de densidad potencial muy cercano a 27.45 tanto en el agua del Lazo como la Común del Golfo. La "spiciness" del mínimo de sal es similar en al Agua Común y la del Lazo (ver panel inferior derecho, Figura 11) por lo que no sirve mucho para marcar diferencias en su origen. El panel central en el que se grafica el ángulo de Turner muestra mucha menor variabilidad a la encontrada en la SUW, y a densidades cercanas a 27.4 tiene valores cercanos 45-50° o menores; es decir condiciones cercanas a la estabilidad o con pequeña propensión a la doble difusión.

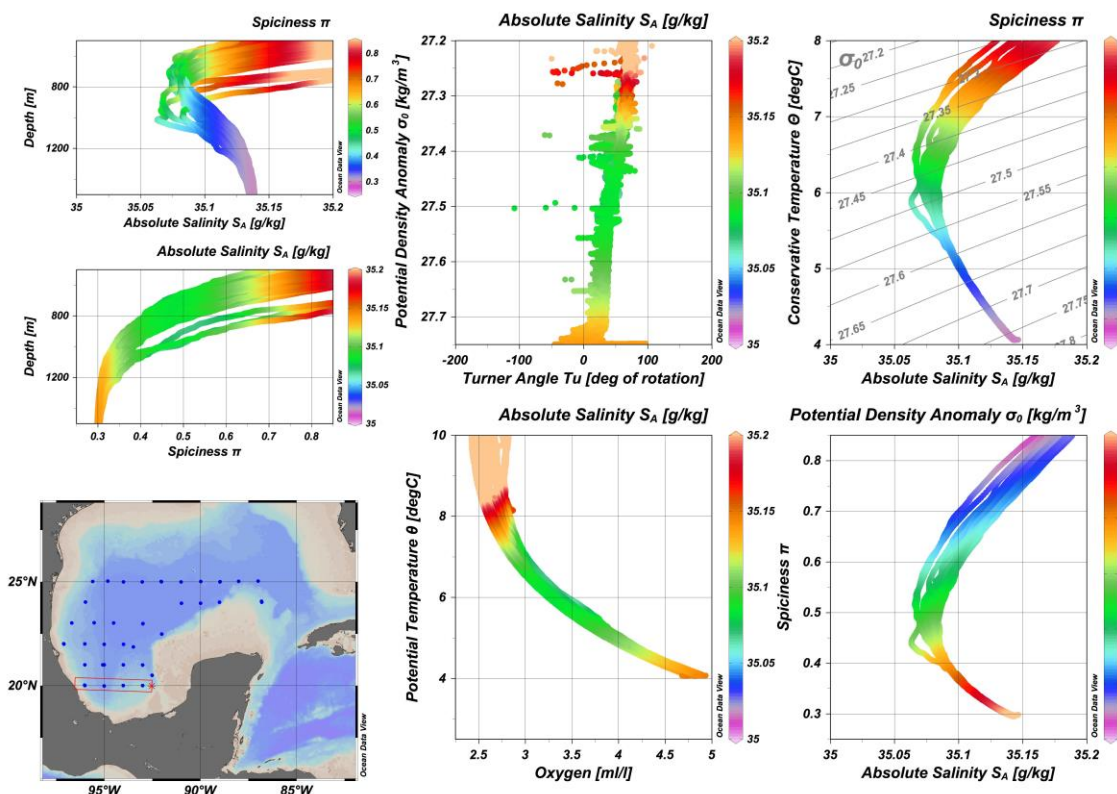


Figura 11 Características hidrográficas del Agua Intermedia Antártica (AAIW) representativa del mínimo de sal. El panel (en medio, a la izquierda) en el que se grafica salinidad contra presión muestra la diferencia entre aguas de la corriente del Lazo y del interior del golfo: Las aguas de la corriente del Lazo tienen el mínimo de sal a una profundidad de 1000-1100 m y valores un poco menores (34.9-34.95 vs 35-35.1 del Agua del Golfo). El agua del Golfo tiene el mínimo de sal entre 750-800m. El mínimo se encuentra entre valores de 27-27.5 de densidad potencial.

La Figura 12 ilustra las condiciones hidrográficas encontradas en las campañas XIXIMI2 (puntos negros) y XIXIMI3 (puntos rojos). La diferencia entre aguas del Lazo y del interior del Golfo se mantienen, pero es clara la mayor estratificación, con aguas más ligeras y más oxigenadas durante el verano (XIXIMI2). El cambio en las características de superficie es sorprendente, sobre todo en las aguas dentro del golfo, donde, a diferencia del invierno, en el verano hay densidades potenciales entre 23-24 en la superficie, mientras que en XIXIMI3 las aguas más ligeras en el Golfo tenían densidades de 24.6-24.7. Es claro que debajo de la isopícnica de 27, las diferencias hidrográficas

desaparecen o se vuelven muy pequeñas, y que las diferencias importantes en el contenido de oxígeno disuelto pueden verse en densidades menores a 27. Durante el verano, la isopícnica de 24.7 se encuentra entre los 50 y 100 m de profundidad. Esto sugiere que el proceso de ventilación/modificación de las aguas internas del Golfo debe estudiarse más detenidamente.

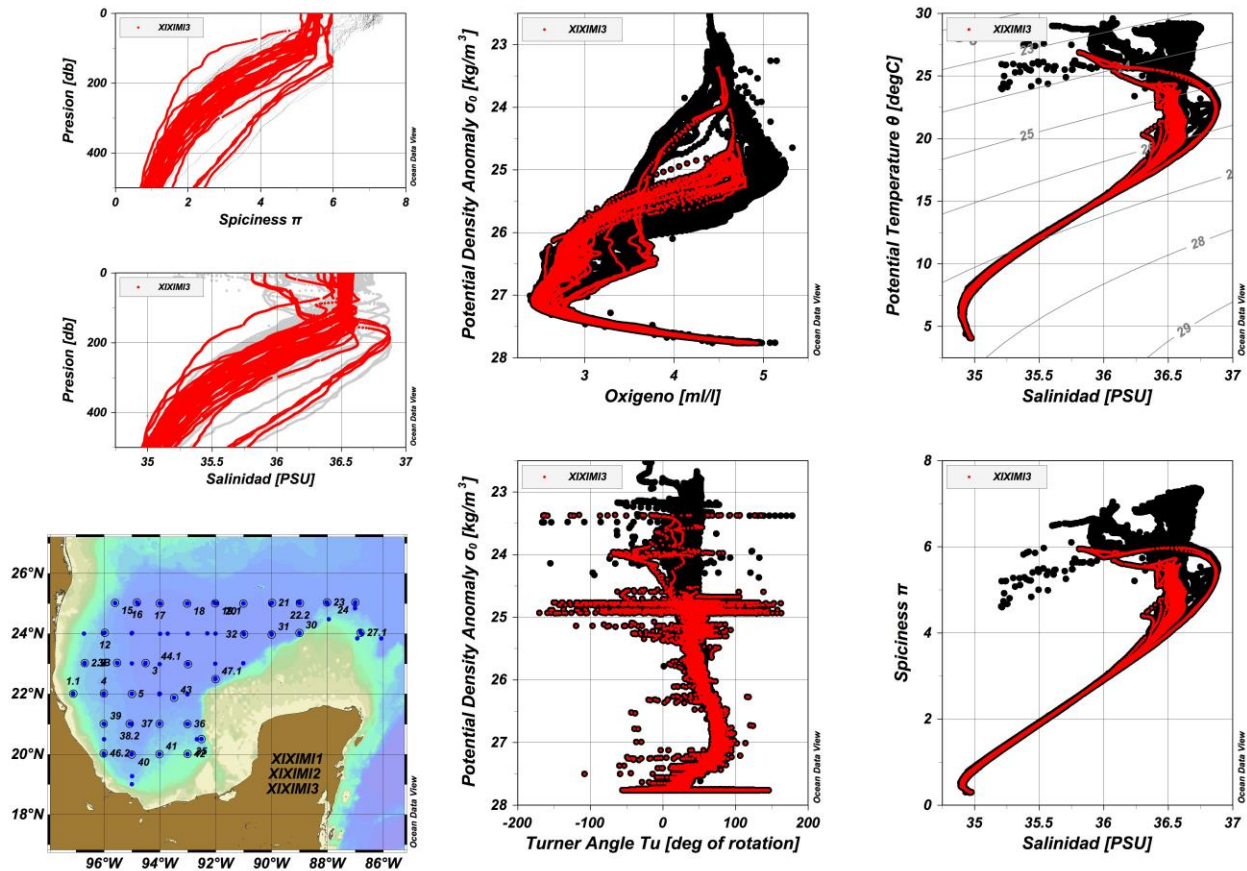


Figura 12 Diferentes paneles ilustrando las diferencias y similitudes en las condiciones hidrográficas encontradas durante las campañas XIXIMI-2 (color negro/gris , verano) y XIXIMI-3 (color rojo, invierno). Llama particular atención las diferencias en las aguas cercanas a la superficie, donde durante el invierno, no se encuentran aguas de densidades potenciales menores a 24.6. Durante XIXIMI-2, estas densidades se encuentran entre 50 y 100 metros de profundidad.

Es muy ilustrativo analizar las mediciones de XIXIMI-2 y XIXIMI-3 en el contexto de mediciones hidrográficas históricas. En particular, ver características de la distribución de oxígeno a diferentes profundidades cercanas a la superficie y sobre isopícnas, por su relevancia con la actividad biológica. En la Figura 13 puede verse (panel derecho, puntos en negro), que las propiedades T-S de las mediciones de XIXIMI-2 y XIXIMI-3 se encuentran dentro del rango de mediciones históricas, mostrando una clara separación (“gap” entre isopícnas 25-26) entre aguas del Lazo y aguas del golfo. Los paneles de la izquierda muestran la distribución de oxígeno sobre diferentes isopícnas subsuperficiales (25,26,26.5). Como puede verse, en la isopícnica de 25, se tiene menos oxígeno en el Caribe (corriente del Lazo) y más en el golfo. Lo contrario ocurre en la isopícnica de 26.5. Sobre la isopícnica de 26 la distribución es más homogénea. Esta

distribución del oxígeno indica que el Golfo se “oxigena” cerca de la superficie, y que oxígeno se consume biológicamente sobre y por encima de la isopícnica de 26.5. Observar, en contraste, que el oxígeno en aguas Caribeñas mantiene un valor bastante similar y homogéneo sobre estas isopícnicas.

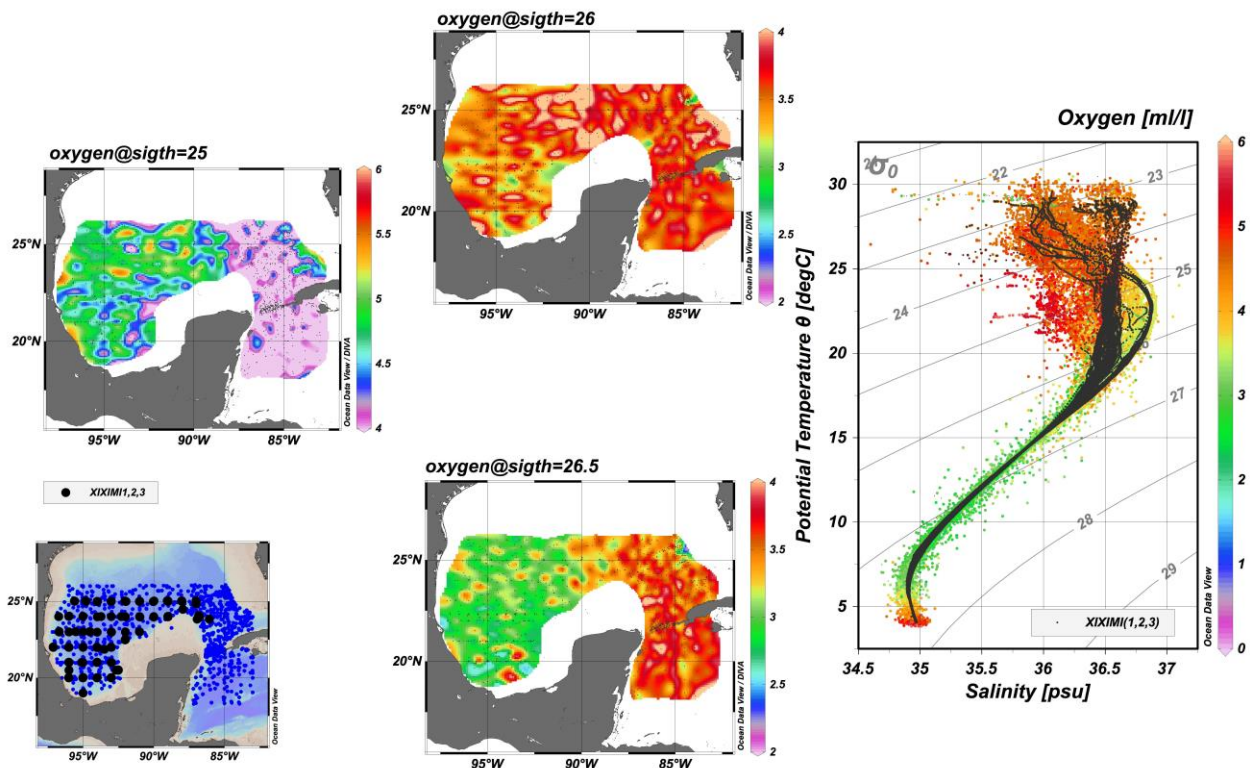


Figura 13 Hidrografía histórica junto con datos de XIXIMI-2 y XIXIMI-3. Panel al extremo derecho muestra el diagrama T-S histórico donde los datos de XIXIMI-2 y XIXIMI-3 se indican en negro. Los otros cuadros muestran la distribución de oxígeno sobre diferentes isopícnicas (25,26,26.5). Como puede verse, en la isopícnica de 25, se tiene menos oxígeno en el Caribe (corriente del Lazo) y más en el Golfo. Lo contrario ocurre en la isopícnica de 26.5. Sobre la isopícnica de 26 la distribución es más homogénea. En el Caribe los valores de oxígeno sobre estas isopícnicas son bastante similares entre sí. Notar diferencias de escalas entre paneles.

Lo mismo ocurre con la distribución de oxígeno a profundidad (Figura 14) con el Caribe mostrando valores similares y homogéneos entre 50-150 m, mientras que el golfo muestra ventilación superficial y consumo de oxígeno a profundidad. La Figura 15, presenta la distribución de oxígeno sobre isopícnicas (25,26,26.5) para la campaña XIXIMI-3. Puede apreciarse un patrón similar a los anteriores (Figura 13) con más oxígeno sobre la isopícnica de 25 en el golfo y menos sobre la de 26.5 indicando consumo biológico, mientras que el Caribe (corriente del Lazo) se mantiene bastante constante. Los patrones de oxígeno reflejan cierta conexión con los patrones de circulación en este crucero. Por

ejemplo, sobre la isopícnica de 25 vemos mayor oxígeno en el golfo que en la corriente del Lazo y los valores más altos parecen coincidir con la circulación ciclónica Suroeste-Noreste observada en la altimetría (Figura 4). Sobre las isopícnicas de 26 y 26.5 hay valores ligeramente mayores de oxígeno en la zona donde se ubica el remanente del remolino Jumbo (ver Figura 8) aunque, producto de la interpolación en el mapa, estos podrían estar asociados también a la estructura ciclónica arriba mencionada. La conexión entre distribución de oxígeno y circulación debe estudiarse con más detalle.

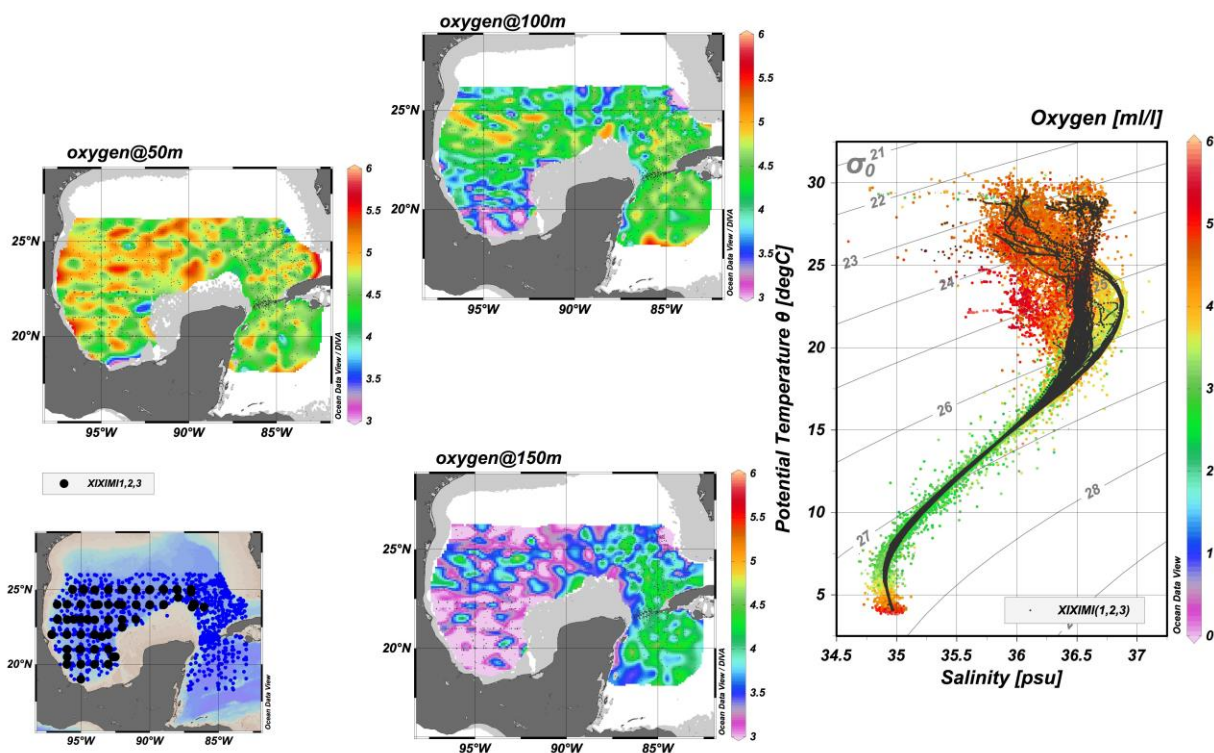


Figura 14 Diagrama T-S (panel derecho) y mapas de oxígeno a diferentes profundidades (50,100 y 150 m). Cerca de la superficie hay mayor concentración de oxígeno en el GM que en el Caribe (50 m). Lo opuesto ocurre a 150 m, aunque hay una distribución más homogénea en el oxígeno a 100 m de profundidad, salvo por la bahía de Campeche donde hay valores bajos debido a la circulación ciclónica con isopícnicas elevadas.

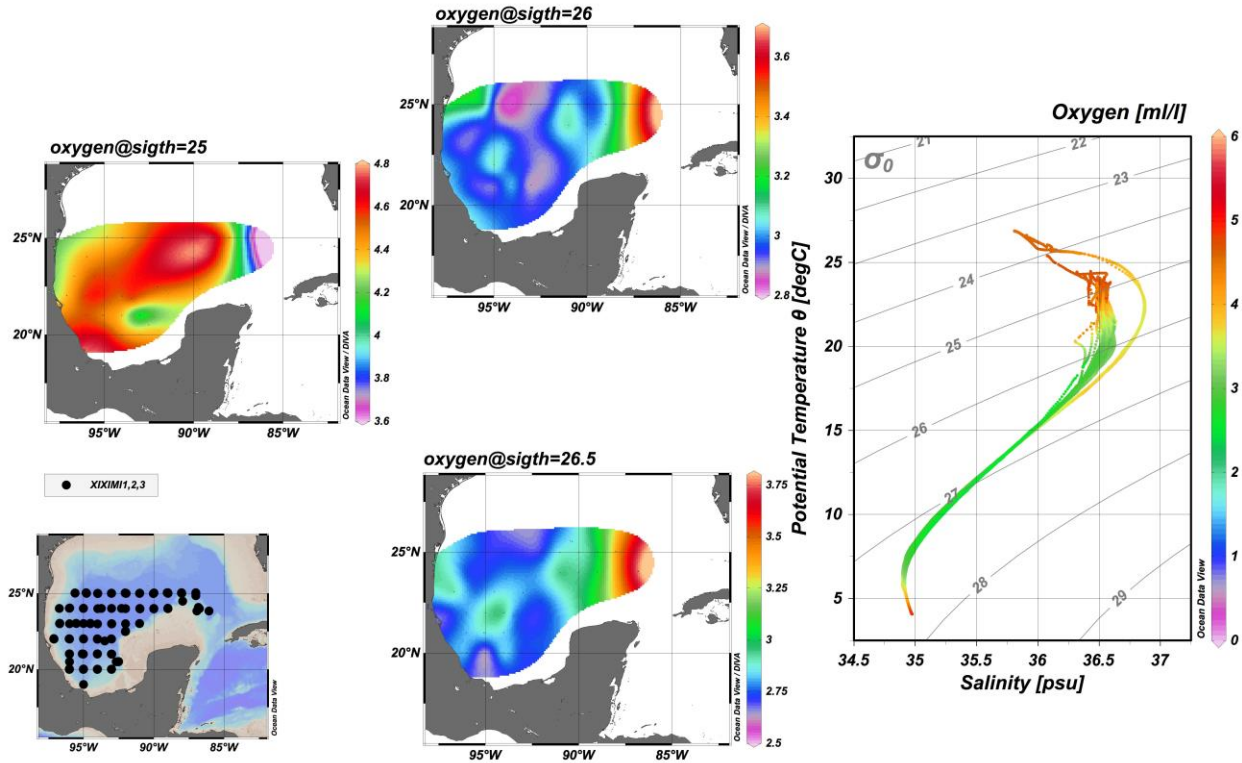


Figura 15 Diagrama T-S y distribución de oxígeno sobre isopicnas (25,26,26.5) con datos de la campaña XIXIMI-3. Notar la diferencia de escalas. El Caribe mantiene valores similares sobre estas isopicnas mientras que el Golfo muestra ventilación y consumo a profundidad (como en el caso general, ver Figura 13).

Resumen: Enseñanzas de las Campañas XIXIMI

Los condiciones hidrográficas en el GM presentan una condición muy particular caracterizada por dos masas de agua fundamentales: la masa de Agua del Caribe (o corriente del Lazo) con un máximo de sal sub-superficial bien definido (agua SUW) y aguas menos saladas en superficie. A profundidad, esta masa de agua tiene el menor valor de sal asociado al agua intermedia antártica y a una profundidad entre 1000-1100 m. Por otro lado, el Agua común de Golfo tiene una distribución bastante homogénea del máximo de sal casi desde la superficie hasta la isopicna de 26-26.3, con un mínimo de sal asociado al agua AAIW, aunque este mínimo de sal es un poco más salino que el del Caribe y está a una profundidad de entre 700-800 m. El agua de fondo (1500-4000) es agua profunda del Atlántico norte con características similares en ambas masas de agua, salvo por pequeñas diferencias en el contenido de oxígeno dentro del golfo, aunque mayores si se compara con la misma masa de agua pero en el Caribe. Aunque los diagramas T-S muestran gran dispersión en densidades menores a 26.5, la hidrografía del Golfo puede explicarse a partir de la combinación/mezcla de esta dos masas de agua fundamentales. La dinámica del golfo, con la presencia de ubicua de remolinos, se ve reflejada en la hidrografía, de manera tal, que por ejemplo, muestras hidrográficas dentro

de un remolino anticiclónico en el occidente del golfo, todavía contienen características mas parecidas al agua del Caribe/Lazo que la Común del Golfo (ver Figura 9 y discusión). Sin embargo, los procesos de mezcla que dan lugar a la conformación termohalina del Golfo no han sido muy estudiados. Aquí hemos mostrado evidencia (Figura 10) que procesos de doble difusión pueden ser muy importantes para la mezcla en el golfo. Se utilizó la variable “spicines” para tratar de caracterizar a las masas de agua y los diferentes procesos que dan lugar a la estructura hidrográfica del golfo. No queda claro todavía si esta variable provee información diferente a la obtenida viendo sólo diferencias en salinidad, pero dado su carácter compensatorio en densidad, debemos seguir explorando la posibilidad de que esta variable sea muy importante para describir los procesos de mezcla al interior del golfo. La distribución de oxígeno sobre diferentes isopícnas sub-superficiales, muestra un GM muy activo en ventilación y consumo de oxígeno, muy diferente a las características del Caribe. Se tendrá que explorar con mayor detalle este proceso y deberán incorporarse otros trazadores no utilizados en estas campañas, que sean útiles para medir la edad de las masas de agua y con ello comprender mejor la hidrografía y dinámica de la región.

Referencias

- Flament, P., 2002. A state variable for characterizing water masses and their diffusive stability: spiciness, *Progress in Oceanography*, Volume 54, Issues 1–4.
- Jackett, D.R. & McDougall, T.J., 1985. An oceanographic variable for the characterization of intrusions and water masses. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 32(10), pp.1195–1207.
- Wright, D.G., R. Pawlowicz, T. J. McDougall, R. Feistel, and G. M. Marion, 2011. Absolute Salinity, “Density Salinity” and the Reference-Composition Salinity Scale: present and future use in the seawater standard TEOS-10, *Ocean Sci.*, 7, 1-26
- McDougall, T. J. and P. M. Barker, 2011: Getting started with TEOS-10 and the Gibbs Seawater (GSW) Oceanographic Toolbox, 28pp., SCOR/IAPSO WG127, ISBN 978-0-646-55621-5.

OXÍGENO DISUELTO

Responsable: Dr. Juan Carlos Herguera, Citlali Herguera-Acosta CICESE

Participantes: M.C. Vicente Ferreira Bartrina, CICESE

Introducción

Las concentraciones de oxígeno disuelto (OD) en las aguas superficiales del GM son el resultado del balance entre las interacciones océano-atmósfera, y de los procesos de fotosíntesis y de la respiración de los organismos autótrofos y heterótrofos. Por debajo de la zona fótica, en las aguas subsuperficiales hasta las profundas, los procesos de mezcla y la oxidación de la materia orgánica procedente de la superficie y en casos excepcionales de fugas naturales de reservorios de hidrocarburos y gases en el mar son los principales controles de sus concentraciones. Su medición electrónica continua en los lances de instrumentos e hidrocaldas le confiere una gran utilidad a esta variable relativamente fácil de medir en el océano por la información que contiene sobre los procesos de recarga y producción en la superficie del océano y de consumo en profundidad.

Las concentraciones de OD pueden resultar de gran ayuda para evaluar los efectos de un derrame sobre el ciclo biogeoquímico del OD en el agua, siempre y cuando conozcamos el control que la circulación y los procesos biológicos ejercen sobre sus patrones de distribución de producción y consumo. El GM es un mar semicerrado comunicado por dos estrechos con el Atlántico norte hacia el NE y por el Caribe hacia el S. El canal de Yucatán comunica el Caribe con el GM a través de un estrecho con una profundidad máxima de 2000 m, por donde se produce el mayor flujo de aguas que llenan al GM. Estas aguas procedentes del Caribe alimentan a la corriente del Lazo, tanto en aguas superficiales como en las subsuperficiales relativamente pobres en oxígeno provenientes del Atlántico central y del Caribe, y a las más profundas del golfo enriquecidas en oxígeno provenientes del Atlántico norte. El mayor flujo hacia fuera del golfo se produce a través del canal de la Florida, a través de un umbral de 800 m, que permite la salida de las aguas intermedias superiores relativamente empobrecidas en oxígeno del golfo, al tiempo que impide la salida de las aguas a mayor profundidad. Estas aguas más profundas del Golfo solo pueden salir a través del canal de Yucatán, lo que fuerza procesos de recirculación de estas aguas ricas en OD. En principio esto implica un mayor tiempo de residencia de las aguas a profundidades mayores de 1500 m con el consiguiente consumo de OD en función de la materia orgánica oxidada durante el tiempo que permanecen en el golfo.

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 por fugas naturales al golfo, de los que aproximadamente un 10% son debidas a la explotación de hidrocarburos. A pesar de que las fugas provenientes de la explotación se han estado produciendo al menos a lo largo de los últimos cien años, y que éstas han podido afectar toda la columna de agua, el estudio indica que 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 lugares localizados en las cercanías de las chapopoterías naturales se han llegado a detectar bajas concentraciones en OD a escasos cm de la interfase agua sedimento. Un ejemplo de esto último lo encontramos en los estanques de salmuera asociados a algunas de estas chapopoterías, donde se observan 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 una evidencia adicional de las relativamente altas tasas de ventilación de las aguas profundas y el papel aun desconocido de la flora microbiológica hidrocarbonoclástica en estas aguas abisales del GM.

Uno de los objetivos que originalmente justificaron este trabajo fue evaluar el posible impacto de la oxidación del derrame de hidrocarburos del pozo Macondo 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; este flujo es equivalente a 100 a 200 veces las emanaciones naturales para todo el sistema del GM (220-550 TM de carbono en una extensión de 7×10^5 km²; NRC, 2003).

Utilizando las cantidades de petróleo derramadas estimadas por el gobierno federal norteamericano de 4.1 millones de barriles, el total neto de hidrocarburos C1-C5 liberados a la columna de agua fue de 1.7×10^{11} g. Esto es la mitad de lo estimado por Valentine et al. (2010) y $\frac{1}{4}$ de lo estimado por Joye et al. (2011), autores que utilizan relaciones entre la fase gas y líquida ligeramente diferentes a la estimación de Reddy et al. (2011). Estos últimos estiman que el compuesto más abundante liberado del pozo Macondo fue el metano con una relación de masas 0.15 g/g, mientras que la de los de hidrocarburos C1-C5 de 0.24 g/g, y los 140 hidrocarburos restantes suponían 0.24 g/g del total del fluido reconstituido original lo que nos da una suma de 0.63 g/g. La falta de prácticamente una tercera parte del material nos indica la limitación de los métodos tradicionales utilizados a nivel molecular para caracterizar el tipo de hidrocarburos a pie de pozo. Las estimaciones basadas en este método arrojan una cantidad de 17,000-100,000 TM de hidrocarburos gaseosos y que supone aproximadamente entre un 25 a un 40% del total de la descarga de hidrocarburos durante el período que el pozo estuvo abierto. Estas altas estimaciones del porcentaje de hidrocarburos gaseosos reflejan en parte las altas concentraciones de metano dado su alto contenido en las emanaciones del pozo, entre 10^2 - 10^4 veces las esperadas bajo condiciones de equilibrio con la atmósfera, hasta distancias de 20 km del pozo. Estas concentraciones se encuentran entre 10 a 10^3 veces por encima de las observadas en chapopoterías naturales del GM. Mientras que la práctica desaparición del metano en la columna de agua a profundidades menores de los 1,100 m 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 (C1 a C5) y otros hidrocarburos disueltos en la columna de agua reduce la concentración de oxígeno disuelto y genera bicarbonatos, agua y protones, proceso que afecta la alcalinidad en el sistema del carbono. A partir de las relaciones estequiométricas asociadas con los procesos de oxidación de los 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 $310\mu\text{M}$ lo que supondría un gasto de O_2 de $725\mu\text{M}$. Esta concentración es de hasta cuatro veces la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua de $175\mu\text{M}$. La implicación de este gasto en el caso extremo de que no hubiera circulación que renovara las aguas en la zona del derrame o que ésta fuera extremadamente lenta es que la columna de agua se habría quedado sin oxígeno en un tiempo dependiente de las tasas de oxidación de estos gases fundamentalmente controladas por las tasas de la actividad bacteriológica. En cualquier caso la predicción es que ese consumo de OD en la oxidación de estos gases se podría trazar en las aguas intermedias y profundas del GM dado que no hay producción de OD en profundidad (Hazen et al, 2011; Joye et al., 2010; Valentine et al., 2010; Reddya et al., 2011).

Existe una gran discusión sobre el tiempo de residencia de esta fase gaseosa en las aguas profundas, sobre el papel de la microbiología en la oxidación de estos gases y su impacto sobre el consumo de oxígeno en el agua, así como la tasa de ventilación de las aguas intermedias del GM. Comprender cuál ha sido el destino de estos hidrocarburos en su fase líquida y sólida y su impacto potencial 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 del OD en las aguas profundas del GM.
2. Evaluar el potencial impacto del consumo de OD en las aguas intermedias y profundas del GM como consecuencia de la oxidación de hidrocarburos en sus fases fluida y gaseosa en la columna de agua a partir de las muestras obtenidas durante la campaña XIXIMI-3.

Metodología

En el barco se realizaron perfiles con un CTD Seabird 9 plus equipado con sensores para medir la conductividad, temperatura y presión en función de la profundidad, al que también se había acoplado un sensor de oxígeno (SBE43). Estos instrumentos estaban sujetos en la parte inferior de una roseta, una estructura circular en la que también se acoplan las botellas con las que se recolecta agua a distintas profundidades.

En la campaña, XIXIMI-3, no se utilizan las determinaciones químicas discretas que se hicieron a bordo del *BO/Justo Sierra* para calibrar las mediciones con el sensor del CTD debido a problemas de contaminación de uno o varios de los reactivos que no pudieron reemplazarse durante el transcurso de la campaña. Debido a que el sensor de oxígeno disuelto acoplado al CTD que se utilizó en esta ocasión se había calibrado justo antes de comenzar la campaña optamos por utilizar los datos corregidos por las constantes de calibración aportados por la compañía SEABIRD. Adicionalmente se compararon los resultados corregidos durante XIXIMI-3 con las concentraciones de oxígeno obtenidos a profundidades mayores a los 1500 m durante la campaña XIXIMI-2, campaña en la que se calibraron los resultados de oxígeno disuelto (OD) con determinaciones discretas realizadas a bordo (Herguera et al., 2012). La razón de elegir estas profundidades está fundamentada en la prácticamente nula variabilidad en las concentraciones de OD por debajo de esta profundidad en todo el golfo. La alta concordancia observada entre ambas campañas a profundidades mayores de los 1500 m nos confirma la exactitud de los resultados obtenidos por el sensor de oxígeno durante XIXIMI-3.

Como resultado de esta comparación pudimos detectar la existencia de una discrepancia en los resultados durante la campaña XIXIMI-3. Esta discrepancia consiste en una separación en los valores de OD entre las estaciones de la primera parte de la campaña, fundamentalmente todas las estaciones a lo largo del paralelo 25°N, y el resto de la campaña (Figura 16). De forma que los valores del OD para el paralelo 25°N coincidían con los valores obtenidos durante XIXIMI-2 mientras que los del resto de la campaña mostraban consistentemente valores relativamente mayores.

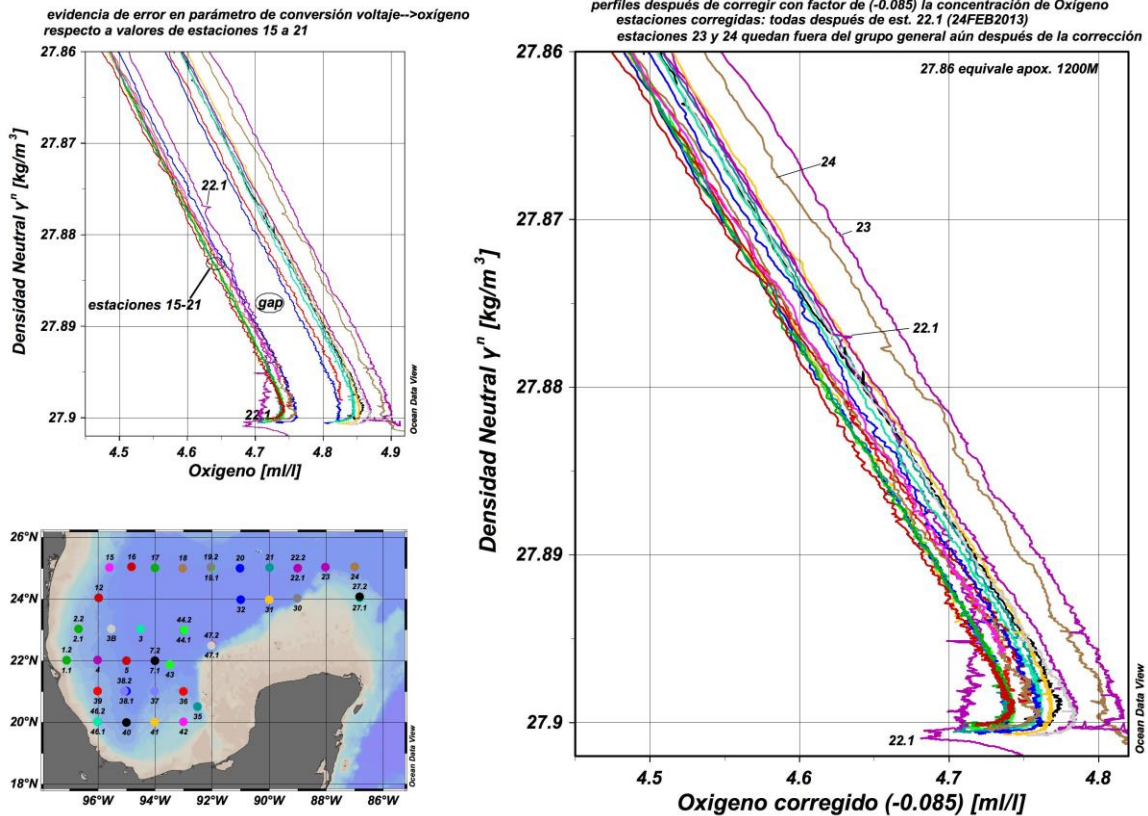


Figura 16. En la figura superior izquierda se muestran las concentraciones de OD en ml/l entre las isopincas de 27.86 y 27.9, que aproximadamente corresponden a profundidades comprendidas entre los 1200 a 4000 m de profundidad, para mostrar los datos antes de las correcciones sugeridas por el fabricante y responsable de la calibración electrónica SEABIRD™. En este gráfico se puede apreciar la existencia de un offset cuasiconstante con la profundidad –aunque en realidad es no lineal cuando consideramos todas las profundidades- entre las mediciones de algunas estaciones durante XIXIMI-3 y XIXIMI-2. En el gráfico inferior derecho mostramos los resultados después de las correcciones, donde se puede apreciar claramente el gran traslape que existe entre los perfiles obtenidos durante ambas campañas después de introducir las correcciones.

Optamos por corregir los datos de XIXIMI-3 con una corrección de 0.085 ml/L basándonos en tres criterios:

- (1) los datos de XIXIMI-2 estaban calibrados con resultados obtenidos por química analítica (Herguera et al. 2012) lo que aumenta la exactitud de estas mediciones en la región profunda del GM, y le dan una mayor validez a esos datos.
- (2) la observación de la cuasi constancia de los valores de OD de los registros de XIXIMI-1 y 2, que concuerda con los registros históricos recogidos en la base de datos de la NOAA.
- (3) teniendo en cuenta que ese hueco aparecía a partir de una determinada estación después de haber intercambiado dos sensores que se llevaban a bordo del BO/Justo Sierra y de haber repuesto el sensor original con el que

se habían estado realizando las mediciones durante la primera parte de la campaña y que estas diferencias no respondían a un altamente improbable enriquecimiento en OD antes y después de dicha estación.

Debemos de precisar que esta es una corrección menor, supone menos de un 2% de los valores absolutos de OD, y afecta únicamente a las concentraciones de OD por debajo de los 1200 m de profundidad y serán los que se utilicen durante el resto del reporte.

Resultados

Observamos las características principales de los perfiles de OD en profundidad en el GM en la Figura 17, que muestran unos gradientes que hemos descrito anteriormente, característicos por altos valores de OD en las aguas superficiales del GM (210-220 $\mu\text{m}/\text{kg}$) entre las isopícnas 24.5-25.7 σ_0 (kg/m^3). Esto contrasta con las aguas relativamente empobrecidas en OD y más cálidas provenientes del Caribe, característica que les confiere menores densidades y que consiguientemente se encuentren en isopícnas de menor densidad. Estas entran por el canal de Yucatán y se observan en los perfiles de las estaciones E27.1 y E24 (Figura 17). Este contraste entre los valores de OD del interior del golfo y la corriente del Lazo muestran una marcada distribución espacial, de forma que los valores mínimos de OD corresponden a las aguas más cercanas al canal de Yucatán, mientras que los mayores valores corresponden a las aguas superficiales, prácticamente los primeros 150 m de la columna de agua del GM. Este máximo en la concentración de OD en las aguas del GM lo encontramos invariablemente en el techo del máximo de clorofila profundo como lo evidencia la Figura 18, en la cual mostramos uno de los transectos correspondiente al paralelo 25N como una muestra del patrón típico del GM.

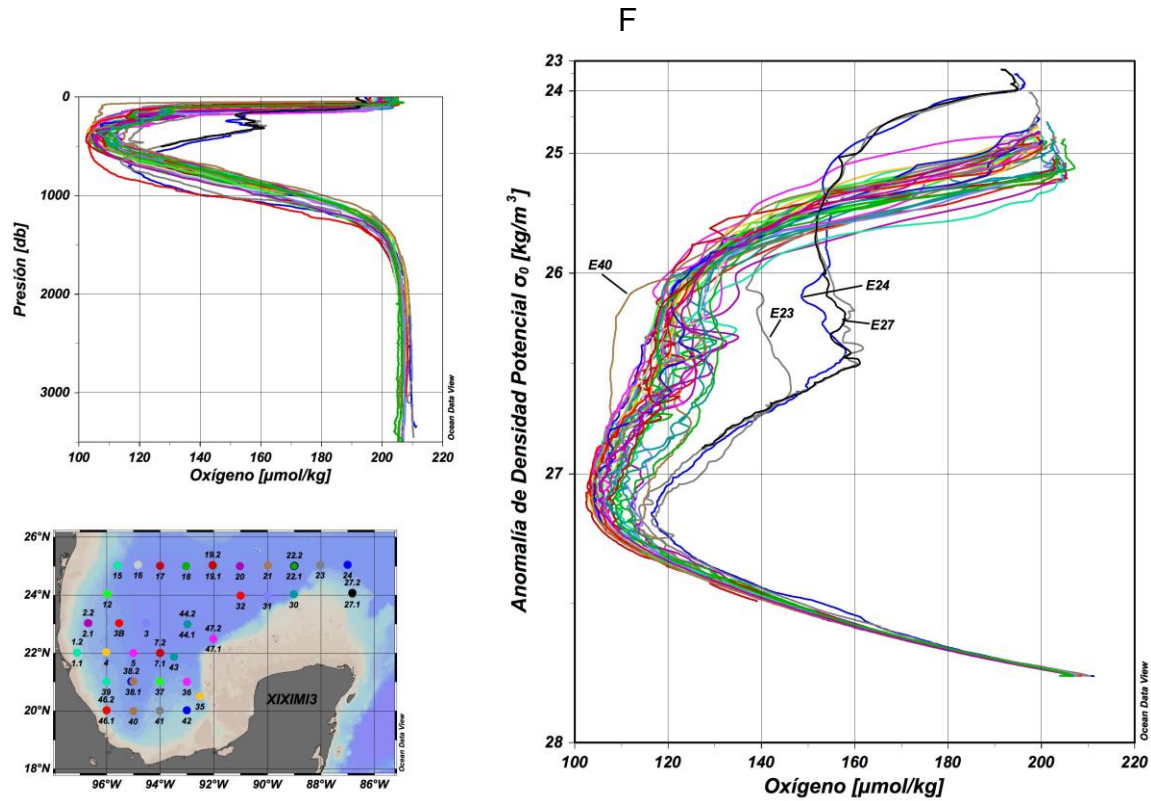


Figura 17. Mapa de las estaciones ocupadas durante la campaña XIXIMI-3, del que se muestran los perfiles de OD con respecto a las isopícnas (gráfico de la derecha). Las símbolos de colores sobre el mapa muestran las estaciones de muestreo de la campaña y las líneas continuas en ambos gráficos representan los valores del OD para esa estación. En el panel superior izquierdo se representan las temperaturas potenciales en °C con la profundidad en la columna de agua. Observar en el gráfico de la derecha cómo entre las isopícnas 24.5-25.7 σ_0 (kg/m³) hay dos trayectorias dominantes claramente diferenciadas: una mostrando un mayor contenido en OD que corresponde a las aguas típicas del GM, y la otra mostrando un menor contenido en OD que corresponden a las estaciones más cercanas a la entrada de aguas del Caribe (corriente del Lazo). Observar cómo esta relación se invierte entre las isopícnas de 25.7-27.3 σ_0 (kg/m³) aproximadamente entre los 200 a los 700 m de profundidad para converger ambas trayectorias en las aguas más profundas del GM.

Esta diferencia superficial entre las isopícnas 24.5-25.7 σ_0 (kg/m³) se invierte en las aguas subsuperficiales entre las isopícnas de 25.7 hasta 27.2 σ_0 (kg/m³) características por sus temperaturas entre 20 a 6°C, rellenando comúnmente las profundidades comprendidas entre los 120 hasta los 800 m. Estas isopícnas de 25.7 hasta 27.2 σ_0 (kg/m³) corresponden a las aguas Subsuperficiales Subtropicales (SUW), las aguas Tropicales del Atlántico Central (TACW), y las aguas de la Antártida Intermedia (AAIW). Mientras los valores de OD en las aguas del umbral permanecen relativamente constantes entre las isopícnas de 25 hasta 26.5 σ_0 (kg/m³), dentro del GM se establece un importante gradiente hacia valores menores de OD entre las isopícnas de 25 hasta 26 σ_0 (kg/m³), en las que los valores de OD pasan de 200 $\mu\text{mol/kg}$ hasta 120 $\mu\text{mol/kg}$, una pérdida de prácticamente un 40% del OD en superficie. Esta diferencia en las concentraciones de OD entre el GM y las aguas provenientes del Caribe se hace menos

importante entre las isopícnas de 26 hasta $27.3\sigma_0$ (kg/m^3), en las que se observa una tendencia del OD a disminuir hasta los valores más bajos que se registran en el mínimo de oxígeno de 105 a $110 \mu\text{mol/kg}$ alrededor de la isopícnas de $27.1\sigma_0$ (kg/m^3) (Figura 18). A partir de esa isopícnas y hacia valores de densidad más altos, el OD muestra una tendencia a aumentar llegando hasta valores cercanos a los $210 \mu\text{mol/kg}$ en las aguas más profundas del GM dominadas por las aguas profundas procedentes del Atlántico norte (NADW).

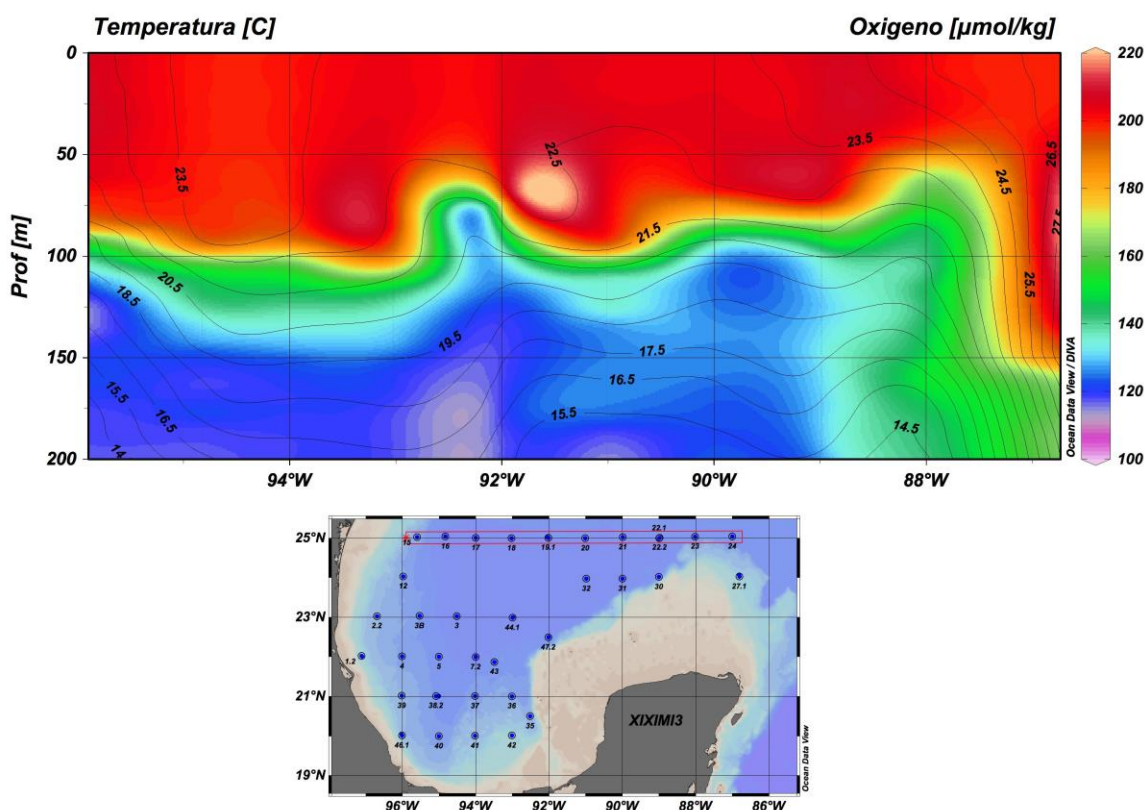


Figura 18. Sección zonal a lo largo del paralelo 25N del contenido en OD representado en colores (escala a la derecha) para los primeros 200 m de la columna de agua, al que se han sobrepuesto las isotermas para mostrar la importancia de la mezcla vertical en la columna de agua que afecta hasta la isoterma de los 22°C , y cómo la columna de agua se encuentra saturada en OD con valores cercanos al equilibrio con la atmósfera a la temperatura de las aguas superficiales.

Las mayores concentraciones de OD en las aguas superficiales se observan entre las isopícnas $24.5\text{-}25.2\sigma_0$ (kg/m^3) con valores comprendidos entre 200 a $215 \mu\text{mol/kg}$, a profundidades generalmente menores de 100m dentro del golfo. Estas altas concentraciones de OD en superficie se explican fundamentalmente por el intercambio océano atmósfera, que favorecen su disolución en el agua de mar a una temperatura media entre 21.5 a 22°C y su mezcla vertical hasta la isopícnas de $25.2\sigma_0$ (kg/m^3). Por debajo de la isopícnas de $25.2\sigma_0$ (kg/m^3) se observa un gradiente muy importante hacia concentraciones más bajas, encontrando valores hasta un 80% menores que en la

superficie en un intervalo de profundidad de 50 m. Esto implica un importante gasto de oxígeno por la actividad biológica de organismos heterótrofos, justo por debajo de la zona fótica. En el límite entre las aguas superficiales ricas en OD y las subsuperficiales someras sensiblemente empobrecidas nos encontramos con el máximo de clorofila profunda (Figura 19) que contribuye a un modesto enriquecimiento en OD centrado en la isopícnica de $25.5\sigma_0$ (kg/m^3). Las implicaciones de estas observaciones es que el mayor enriquecimiento que observamos en OD en las aguas superficiales del golfo son debidas al intercambio océano atmósfera, especialmente durante el invierno, cuando el enfriamiento relativo de la capa de mezcla posibilita la mezcla de aguas al menos hasta la isopícnica de $25.2\sigma_0$ (kg/m^3) en equilibrio con la presión parcial de O_2 en la atmósfera.

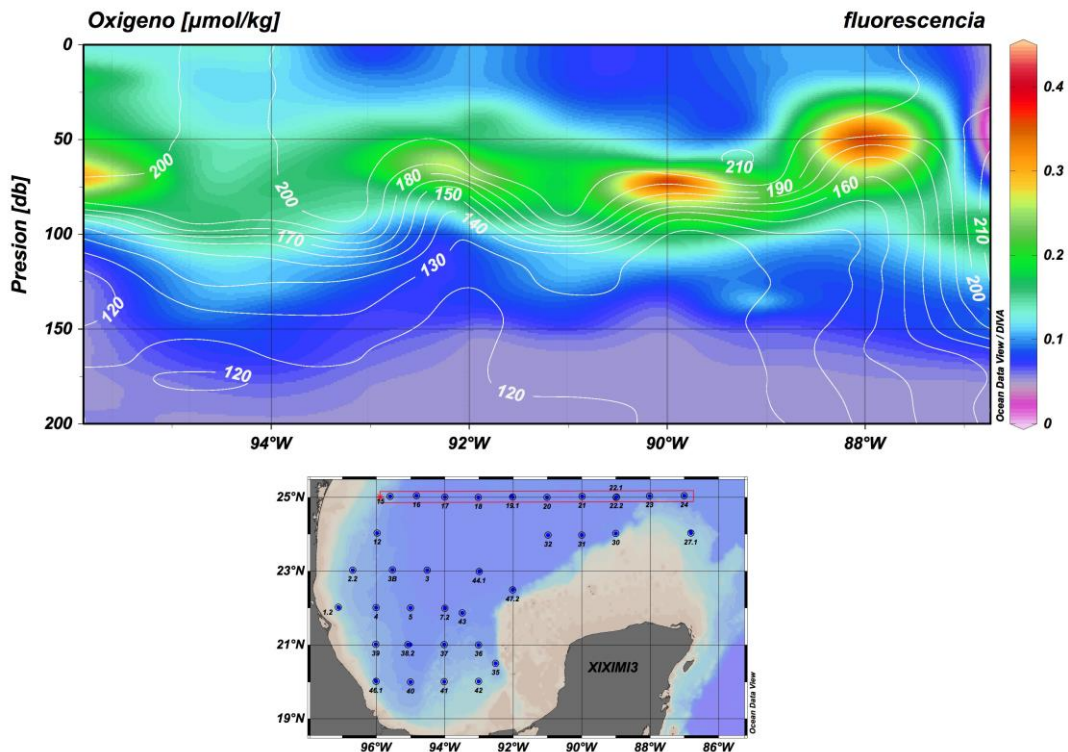


Figura 19. Mapa de la distribución del máximo de fluorescencia profunda a lo largo del paralelo 25N y hasta 200 m de profundidad, escala de colores a la izquierda de la sección, Sobrepuestas sobre los perfiles, se observan las concentraciones de OD en contornos blancos (unidades de $\mu\text{mol/kg}$). Observar cómo los máximos en fluorescencia por lo general se encuentran por debajo de los valores más elevados de OD en el agua.

Para entender la divergencia en los contenidos de OD entre las isopícnicas de 25.7 a $27.3\sigma_0$ (kg/m^3) representamos sus valores en el espacio de la profundidad y la utilización aparente del oxígeno (Figura 20). Podemos observar cómo entre estas isopícnicas hay un consumo aparente medio de oxígeno por procesos de oxidación de la materia orgánica exportada desde la zona fótica del GM de 40 a $50\mu\text{mol/kg}$ OD. De este gasto en oxígeno y suponiendo relaciones Redfiliánas podemos derivar un enriquecimiento en nutrientes para estas mismas isopícnicas de 0.25 - $0.31\mu\text{mol/kg}$ para el PO_4 , 4 - $5\mu\text{mol/kg}$ para el NO_3 y de 27 - $34\mu\text{mol/kg}$ para el carbono inorgánico disuelto

(CID), enriquecimientos que deberíamos poder contrastar con sus concentraciones medidas para estas isopícnas, aunque en el caso de ambos nutrientes se encuentran muy cercanos al error analítico en sus determinaciones. Este enriquecimiento en nutrientes y CID en estas isopícnas es debido a dos procesos: la exportación y remineralización de materia orgánica desde la superficie y el tiempo de residencia de esta agua a su vez controlada por los procesos de circulación de las aguas intermedias en los primeros 1200 m de la columna de agua.

Por debajo de los 1200 m hasta las mayores profundidades del GM las aguas muestran los máximos valores en el OD, no se aprecian cambios entre el umbral y el interior del golfo (Figura 17), y los valores de la utilización aparente del oxígeno son relativamente bajos (Figura 20). Estas aguas corresponden a las masas de agua profunda del Atlántico Norte (NADW) recientemente ventiladas y que al menos comprenden aguas formadas en las altas latitudes del Atlántico Norte en invierno, en el mar de Labrador, y con una contribución menor de las aguas del Mediterráneo. Estas altas concentraciones en OD en las aguas profundas del GM se pueden explicar como el resultado de dos procesos: por un lado su origen en las altas latitudes a temperaturas muy bajas explican su mayor contenido de OD en el lugar de formación (Figura 17); por otro lado, el relativo corto tiempo que han residido estas aguas en las profundidades abisales del Atlántico norte explican que los procesos de oxidación de la materia orgánica no hayan conseguido empobrecerla en OD, efecto que vemos reflejado en su bajo consumo aparente de oxígeno o AOU (Figura 20, panel inferior derecha).

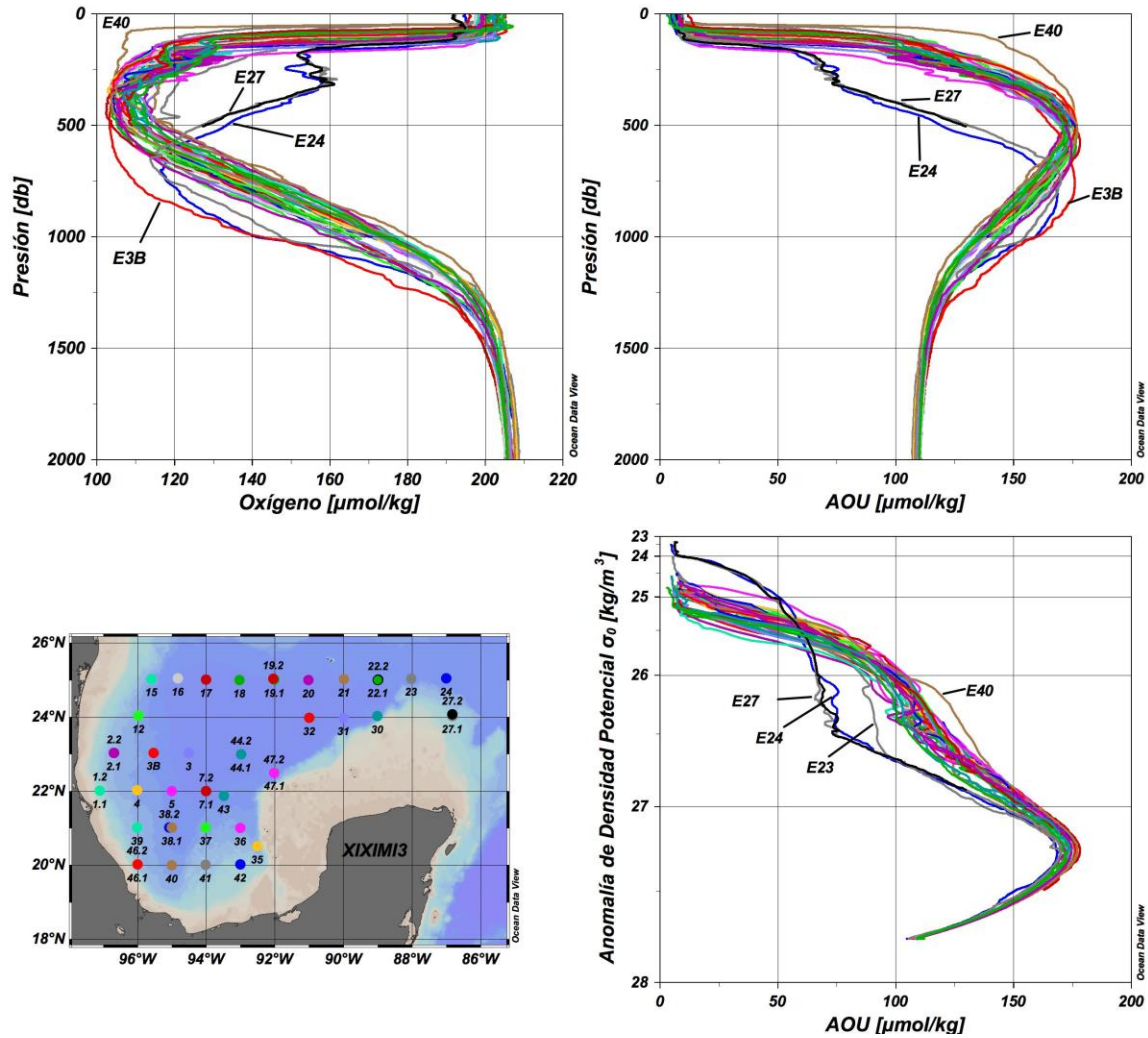


Figura 20. El panel superior izquierdo: concentración de OD en $\mu\text{mol/kg}$ en función de la profundidad; las estaciones E27 y E24 corresponden a la corriente del Lazo con aguas típicas procedentes del Caribe relativamente enriquecidas en OD entre 200 a 700m. Las estaciones E3B y E40 muestran desviaciones de las concentraciones en OD en profundidad debido a procesos de circulación que se discuten en el texto. Panel derecho superior: utilización aparente de oxígeno con la profundidad para las mismas estaciones. Panel izquierdo inferior: muestra la utilización aparente del oxígeno en función de las isopichnas indicando una utilización aparente de oxígeno más alta para todas las estaciones interiores del GM y menor para las aguas del Caribe que se muestrearon en la corriente del Lazo. Observar como solo una estación, E23, muestra valores intermedios entre ambos patrones de consumo aparente.

Esta intensificación del mínimo de oxígeno y del consumo aparente de oxígeno dentro del GM muestra también un patrón en su interior. Observamos una intensificación a lo largo del paralelo 25N entre los 300 a 600 m de la columna de agua entre el talud de Yucatán hacia las costas occidentales del GM (Figura 21; panel inferior derecho). Se puede observar claramente como los valores de OD van disminuyendo desde la corriente del Lazo en el extremo oriental hacia el talud de Tamaulipas, donde este mínimo en los valores se expande en profundidad. En esta sección se aprecia también como en la corriente del Lazo las isopichnas se encuentran a mayor profundidad que dentro del GM

debido a la circulación anticiclónica del remolino, que deprime las isopícnas hasta por 500 m. De ahí la importancia de comparar variables en las mismas isopícnas y no en función de la profundidad ya que estas pueden estar modificadas por procesos de circulación.

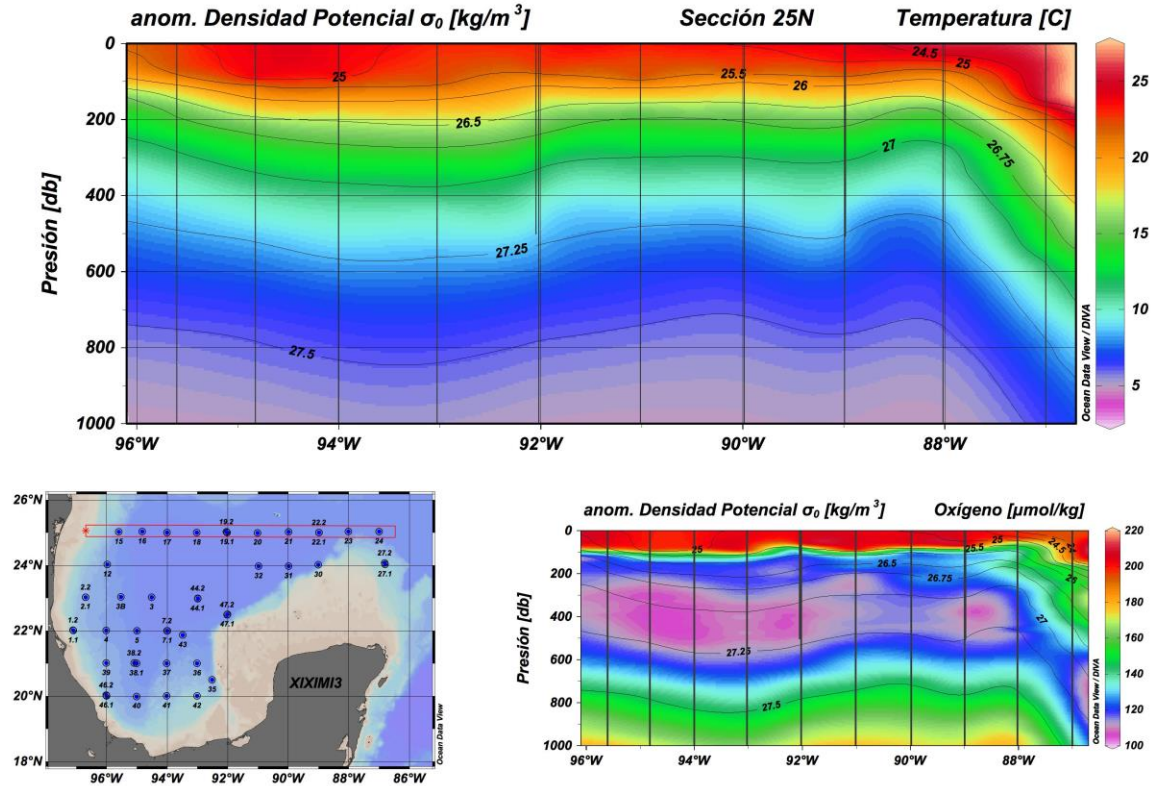


Figura 21. Panel superior: sección a lo largo del paralelo 25N hasta los 1000 m de profundidad en el que se representan las temperaturas del agua (escala de colores a la derecha de la sección), los contornos de líneas continuas representan los valores de densidad de las isopícnas. Las ondulaciones observadas en las temperaturas están reflejadas en las isopícnas y como estas muestran una profundización importante por debajo la corriente del Lazo en la zona del umbral. En el panel inferior derecho se representan los valores de OD para esta misma sección.

Esta intensificación en el mínimo de OD se aprecia también en otra sección en profundidad que se extiende desde la región de intercambio con las aguas del Caribe en el umbral de Yucatán hasta el talud de Veracruz en el cañón de Coatzacoalcos (Figura 22). En esta sección se aprecia claramente no solo la intensificación en los valores del mínimo de OD, sino también como este se expande a isopícnas de menor densidad, lo que implica un mayor consumo de oxígeno a profundidades más someras que probablemente están relacionadas con procesos de circulación de mesoescala.

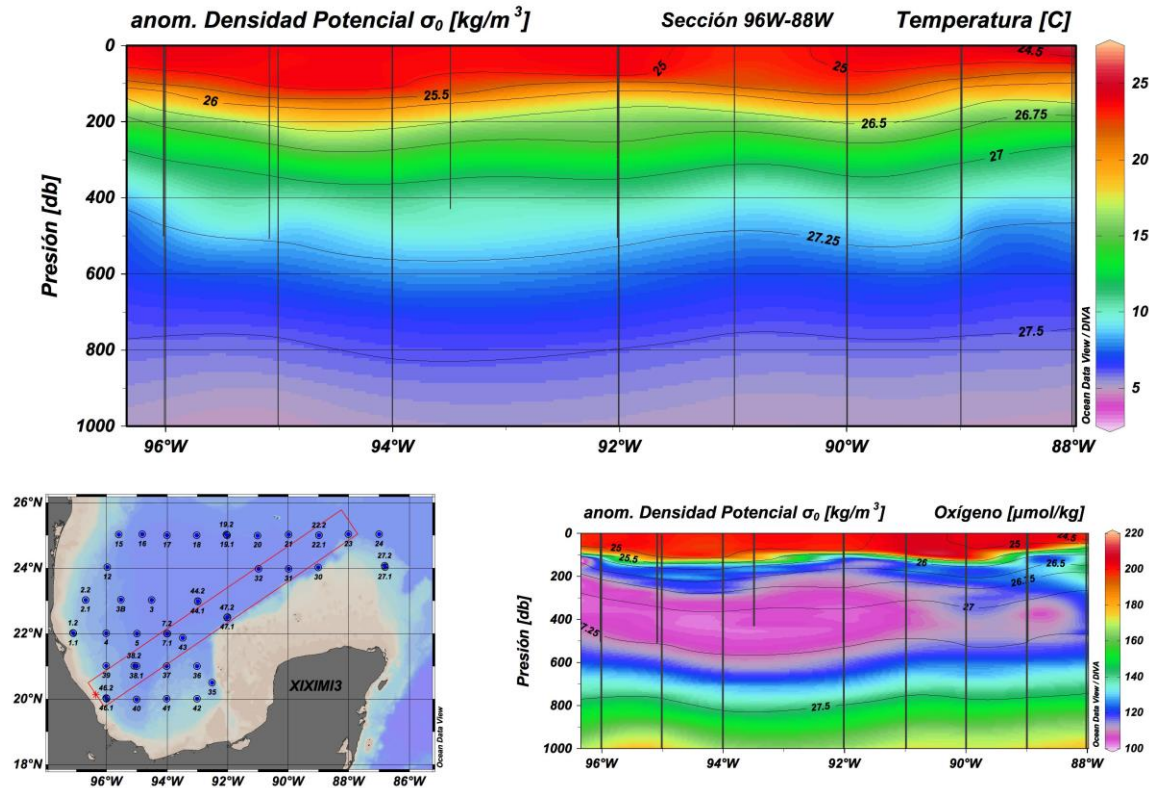


Figura 22. Panel superior: sección a lo largo de una sección oblicua del GM hasta los 1000 m de profundidad en el que se representan las temperaturas del agua (escala de colores a la derecha) de la sección, los contornos de líneas continuas son los valores de densidad de las isopicnas. Las ondulaciones observadas en las temperaturas están reflejadas en las isopicnas. En el panel inferior derecho se representan los valores de OD para esta misma sección.

En la sección N-S que corre paralela a los taludes de Tabasco y Campeche en mar abierto las concentraciones de OD nos muestran cómo el mínimo en los valores de OD se hacen aun más pronunciados en intensidad y profundidad hacia el S en la bahía de Campeche o cañón de Coatzacoalcos, donde se observa como estos valores relativamente bajos en el OD se hacen más someros (Figura 23). En esta sección también se puede apreciar una profundización de los valores del mínimo de OD así como de las isopicnas de hasta 300 m de profundidad. Estos patrones implican la presencia de un remolino anticiclónico centrado alrededor de 23N y de un remolino ciclónico en el S a la altura de 19N que coincide con el giro ciclónico semipermanente reportado para esta región (Perez-Brunius et al. 2012). En ambos casos se comprobó la persistencia de estos dos remolinos a lo largo de las tres semanas de duración de la campaña oceanográfica XIXIMI-3 con datos de la altura dinámica en superficie de la base de datos pública NOAA Ocean Watch <http://oceanwatch.pifsc.noaa.gov/las/servlets/index>.

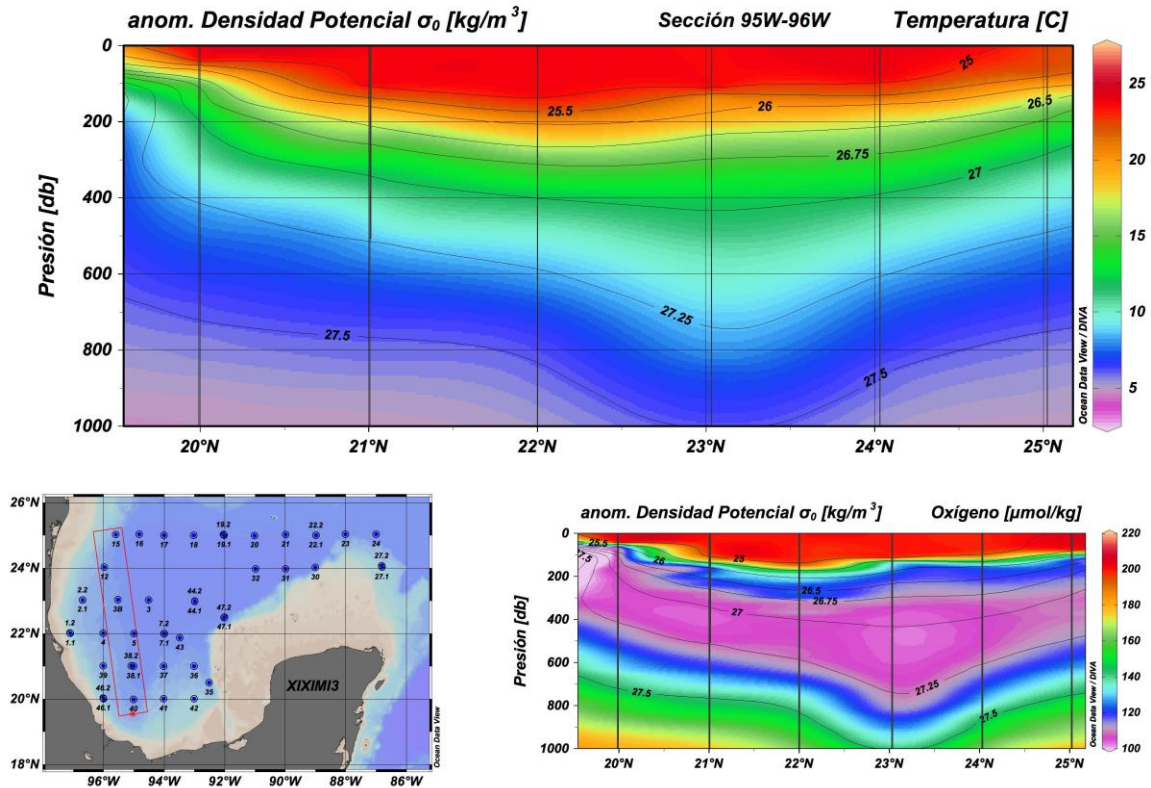


Figura 23. Panel superior: sección a lo largo de una sección S-N del GM hasta los 1000 m de profundidad paralela a la región del talud entre Tamaulipas y Veracruz en el que se representan las temperaturas del agua (escala de colores a la derecha de la sección). Los contornos de líneas continuas son los valores de densidad de las isopícnas. En el panel inferior derecho se representan los valores de OD para esta misma sección.

Discusión

Los valores de OD son relativamente altos en los primeros 75-90 m de la columna de agua, y muestran la importancia central del intercambio de oxígeno entre el océano y la atmósfera y en mucho menor grado el de la producción de oxígeno por fotosíntesis. Las fuentes del oxígeno disuelto en las aguas superficiales, hasta los 75-90 m, provienen fundamentalmente de la atmósfera a través de los vientos y el oleaje. Las concentraciones de OD decrecen por debajo de los 100 m hasta un mínimo localizado entre los 350 a los 500 m de profundidad con valores promedio de 110 mmol/kg. Este mínimo de oxígeno es debido a tres procesos de importancia variable dentro del GM. Por un lado, las aguas subsuperficiales entre los 120 a 250 m de profundidad que entran por el canal de Yucatán procedentes del Caribe, éstas son aguas modales que se han formado en las regiones de transición entre el giro subtropical y la corriente del Golfo. Estas aguas se encuentran empobrecidas en OD por haber estado sumergidas al menos por una década desde que se sumergieron en sus lugares de formación. A mayor profundidad encontramos una masa de agua denominada Aguas del Atlántico Tropical Central (AATC, o TACW en la literatura anglosajona) y por debajo de éstas las Aguas Intermedias de la Antártida (AAIW). Este empobrecimiento en OD se intensifica dentro del GM por procesos de 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 del GM. A estos procesos hay que agregar el tiempo de residencia de estas aguas intermedias en el GM, variable de la que aún desconocemos su magnitud.

Por debajo del mínimo relativo que se encuentra entre 350 y 600 m, las concentraciones de $[O_2]$ se incrementan monótonamente hasta los 1300 m de profundidad por debajo de la cual permanecen prácticamente constantes entre 200 a 215 $\mu\text{mol/kg}$ hasta las profundidades abisales. El transporte y la mezcla de aguas más ricas en oxígeno procedentes del Caribe a través del canal de Yucatán, con un umbral de 2000 m de profundidad, constituyen la única fuente de OD para estas aguas más profundas del GM. La circulación profunda del GM y sus patrones de mezcla asociados son los únicos mecanismos que pueden reemplazar o enriquecer estas profundidades en OD ante la inexistencia de otras fuentes de aguas profundas. 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 de O_2 . Este mayor contenido de OD en la fuente junto con el relativo corto tiempo desde que se sumergieron explican las altas concentraciones de OD observadas. Otra observación importante en las aguas profundas del GM 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 entre los 1000 a los 4000 m de profundidad proceden del umbral del canal de Yucatán, con una profundidad máxima de 2000 m, lo que explica la similitud en los valores de OD entre los 1000 a 2000 m en el Caribe y en el interior del golfo. Los procesos de recirculación de estas aguas profundas junto con las bajas tasas de oxidación de la materia orgánica a estas profundidades, como consecuencia de las bajas tasas de productividad biológica del GM, y la relativa alta tasa de ventilación a través del canal de Yucatán, ayudan a explicar las altas concentraciones en OD. Una tarea que tenemos pendiente es la de recalcular las tasas de ventilación en estas profundidades a partir de trazadores de la ventilación como son las concentraciones de CFCs o el contenido en tritio de esta agua, radioisótopo que puede ayudar a caracterizar procesos de ventilación a escalas decadales.

Otra observación importante es la falta de cambios aparentes en las concentraciones de OD a estas profundidades entre 1000-4000 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 que implica una gran resistencia a los cambios, posiblemente por una alta tasa de intercambio con las aguas profundas del Caribe a través del canal de Yucatán, deja la pregunta pendiente sobre el tiempo de residencia de estas aguas en el fondo del GM. En cualquier caso, el tiempo de residencia no puede ser mayor de unas pocas décadas dados los bajos flujos de carbono en columna de agua.

Todas estas observaciones e interpretaciones pueden explicar los patrones de distribución del OD observados durante la campaña de XIXIMI-3 en términos de procesos

físicos y biogeoquímicos, y por lo tanto se concluye que no se aprecian indicios del derrame de gran escala acaecido dos años 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 que pudieran ser indicativos de procesos de oxidación de hidrocarburos y gases asociados del pozo Macondo en las aguas profundas del GM al sur del paralelo 25N.

Conclusiones

Los máximos valores en las concentraciones de OD (210-220 $\mu\text{mol/kg}$) en las aguas del GM los encontramos en las aguas superficiales entre las isopícnas 24.5-25.7 σ_{θ} (kg/m^3). Este máximo superficial lo encontramos generalmente por encima del máximo de clorofila profundo. Este enriquecimiento que observamos en OD en las aguas superficiales del golfo son fundamentalmente debidas al intercambio océano atmósfera, especialmente durante el invierno, período durante el cual se favorece la solución de oxígeno atmosférico en las aguas superficiales en equilibrio con la presión parcial de O_2 en la atmósfera a temperaturas entre 21.5 a 22°C, al tiempo que este enfriamiento relativo de la capa de mezcla posibilita la mezcla de aguas al menos hasta la isopícnica de 25.2 σ_{θ} (kg/m^3).

El máximo en las concentraciones de OD en la superficie muestra una tendencia a disminuir en las aguas subsuperficiales entre las isopícnas de 25.7 hasta 27.2 σ_{θ} (kg/m^3), características por un rango de temperaturas entre 20 a 6°C y profundidades entre los 120 hasta los 800 m de profundidad. Estas aguas corresponden con las aguas subsuperficiales subtropicales o aguas modales del Atlántico (SUW), las aguas tropicales del Atlántico central (TACW), hasta las Aguas de la Antártida Intermedia (AAIW).

En la parte superior de las aguas intermedias, entre las isopícnas de 25 hasta 26 σ_{θ} (kg/m^3), se establece un importante gradiente hacia valores menores de OD entre el umbral y el interior del GM. Los valores de OD pasan de 200 $\mu\text{mol/kg}$ hasta 120 $\mu\text{mol/kg}$, mientras que en el umbral estos valores varían menos, alrededor de los 160 $\mu\text{mol/kg}$.

El consumo aparente medio de oxígeno entre las isopícnas de 25.7 hasta 27.3 σ_{θ} (kg/m^3), que varía entre 40 a 50 $\mu\text{mol/kg}$, es debido a procesos de oxidación de la materia orgánica exportada desde la zona fótica del GM.

Esta intensificación del mínimo de oxígeno y del consumo aparente de oxígeno dentro del GM muestra también un patrón hacia menores concentraciones en su interior entre la zona del umbral y las regiones del talud de Tamaulipas hasta Veracruz y Tampico.

En la región de la bahía de Campeche se aprecia claramente no solo la intensificación en los valores del mínimo de OD sino también como este se expande a isopícnas más ligeras lo que implica un mayor consumo de oxígeno a profundidades más someras, posiblemente afectadas también por procesos de circulación de mesoescala, en este caso el remolino semipermanente de la bahía de Campeche.

Esta diferencia en las concentraciones de OD entre el GM y el Caribe se hace menos importante entre las isopícnas comprendidas entre 26 hasta 27.3 σ_0 (kg/m³), y se observa una tendencia del OD a disminuir hasta los valores más bajos del mínimo de oxígeno, con valores entre 105 a 110 $\mu\text{mol/kg}$ alrededor de la isopícnica de 27.2 σ_0 (kg/m³) en las aguas Tropicales del Atlántico Central (TACW).

A partir de esa isopícnica el OD muestra una tendencia a aumentar llegando hasta valores cercanos a los 210 $\mu\text{mol/kg}$ en las aguas más profundas del GM dominadas por las aguas profundas procedentes del Atlántico norte (NADW).

Referencias

- Boehm, P. D. & 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, F. H. & Yapa, P. D. (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
- Hazen TC, et al. (2010) Deep-sea oil plume enriches indigenous oil-degrading bacteria. *Science* 330:204–208.
- Herguera, J. C., S. Herzka, V. Ferreira-Bartrina, A. Siqueiros. 2010. Reporte de la Campaña XIXIMI-1. 6-22 Noviembre 2010; Golfo de México, 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

Masutani, S. M. & Adams, E. E. (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.

Pérez-Brunius, P., García-Carrillo, P., Dubranna, J., Sheinbaum, J., & Candela, J. (2013). Deep-Sea Research II. Deep-Sea Research Part II, 85(C), 182–194.

Solomon, E., Kastner, M., MacDonald, 1. R. & 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, S. D. 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.

CONCENTRACIÓN DE NUTRIENTES (NO₃, PO₄, SiO₂)

Responsable: Dr. Víctor F. Camacho Ibar.

Participantes: M. en C. Eduardo Ortiz Campos, M. en C. Nevia Carolina Alfaro Castillo.

Objetivo

El objetivo de los análisis de nitrato+nitrito, fosfato y silicato en las muestras obtenidas durante la campaña XIXIMI-3 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 405 muestras de agua de mar previamente filtradas, correspondientes a las muestras recolectadas en 34 estaciones del crucero oceanográfico XIXIMI-3 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 llamado 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 precisión mediante análisis de agua de mar de referencia del océano Pacífico.

Para la determinación de la exactitud y la precisión de los análisis de nutrientes de las anteriores campañas se utilizó el material de referencia certificado para nutrientes en agua de mar MOOS-2 del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (NRC-Canada por sus siglas en inglés). Desafortunadamente, el NRC agotó sus reservas de material MOOS-2 desde 2013 y hasta la fecha de los análisis aquí reportados seguía sin estar disponible material de referencia certificado para nutrientes. Por tal motivo, para el cálculo de la precisión analítica y de los límites de detección de las muestras de XIXIMI-

3 empleamos como referencia agua de mar que recolectamos en la región del talud continental frente a las costas de Ensenada, Baja California, en el océano Pacífico en diciembre de 2012 durante la campaña oceanográfica BTS-11. En bidones de 20 L recolectamos agua de mar superficial a 5 m (denominada BTS-5m) y agua de mar profundo a 750 m (denominada BTS-750m) con el fin de contar con agua de referencia de concentraciones contrastantes de nutrientes. Esta agua se filtró a través de filtros GF/F, se esterilizó en autoclave y se almacenó en botellas ámbar de vidrio de 500 mL a temperatura ambiente. La concentración promedio de nitrato, fosfato y silicato obtenida a lo largo de todas las corridas para el agua BTS-5m fue 1.29, 0.68 y 5.6 μM , mientras que para el agua BTS-750m fue 41.6, 2.68 y 88.3 μM , respectivamente (Tabla 5). El análisis de replicas del material de referencia indica una precisión analítica <5%.

Tabla 5. Valores medidos de nitrato+nitrito, fosfato y silicato en material de referencia para nutrientes BTS-5 m y BTS-750 m. Se reportan las recuperaciones para las 3 corridas. Se incluye el valor promedio para todos los análisis con el intervalo de confianza y los valores medidos en cada corrida con su desviación estándar (se realizaron un mínimo de 7 mediciones del material de referencia por corrida). También se incluye el límite de detección.

Nutriente BTS-5 m	Corrida	Valores medidos en la corrida (μM)	Límite de detección
Nitrato + Nitrito 1.29 \pm 0.04 μM *	Febrero 2014	1.26 \pm 0.03	0.02
	Marzo 2014	1.27 \pm 0.02	0.03
	Marzo 2014 (2)	1.34 \pm 0.01	0.04
Fosfato 0.68 \pm 0.03 μM *	Febrero 2014	0.71 \pm 0.01	0.05
	Marzo 2014	0.69 \pm 0.02	0.06
	Marzo 2014 (2)	0.65 \pm 0.02	0.07
Silicato 5.61 \pm 0.19 μM *	Febrero 2014	5.74 \pm 0.07	0.16
	Marzo 2014	5.71 \pm 0.12	0.21
	Marzo 2014 (2)	5.37 \pm 0.07	0.28
*Valor que representa la media de todos los datos medidos.			
Nutriente BTS-750 m	Corrida	Valores medidos en la corrida (μM)	Límite de detección
Nitrato + Nitrito 41.61 \pm 0.51 μM *	Febrero 2014	41.17 \pm 0.33	0.02
	Marzo 2014	41.83 \pm 0.37	0.03
	Marzo 2014 (2)	41.83 \pm 0.52	0.04
Fosfato 2.69 \pm 0.07 μM *	Febrero 2014	2.71 \pm 0.03	0.05
	Marzo 2014	2.72 \pm 0.71	0.06
	Marzo 2014 (2)	2.65 \pm 0.09	0.07
Silicato 88.34 \pm 1.71 μM *	Febrero 2014	89.42 \pm 1.06	0.16
	Marzo 2014	89.18 \pm 1.40	0.21
	Marzo 2014 (2)	86.43 \pm 0.49	0.28
*Valor que representa la media de todos los datos medidos.			

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

En la base de datos que apoya este reporte, los resultados para cada muestra de las diferentes estaciones incluyen una etiqueta de control de calidad para cada dato. Las etiquetas 0 y 1 representan datos con un alto grado de confiabilidad. 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-3 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 405	97	0.3	1.2	1.5
Fosfato 405	92	0.5	6	1.5
Silicato 405	95.8	1	2	1.2
*Nota. En total se analizaron 405 muestras por variable pero no se consider un dato, que fue la muestra "repetida" correspondiente a la profundidad de 150 m de la estación E19.				

Cabe hacer notar que el mayor número de muestras con etiqueta QF=4 y QF=8 correspondió a las determinaciones de fosfato. Comparados con los perfiles de nitrato y silicato, varios de los perfiles de fosfato mostraron una variación irregular en la vertical, particularmente notoria en profundidades > 1000 m. Debido a que dicha variabilidad no corresponde a una variabilidad en los otros nutrientes, consideramos que las determinaciones de fosfato presentan un error analítico. Para verificar si dicho error es de tipo instrumental (i.e., está asociado con las corridas en el analizador de flujo segmentado) o si está asociado con el contenido de fosfato en las muestras, se re-analizó el contenido de fosfato en las muestras de 15 estaciones (un total de 172 muestras), incluyendo aquellas con los perfiles más irregulares, utilizando un protocolo analítico manual (el protocolo descrito en Parsons et al., 1984).

Las mediciones manuales de fosfato mostraron concentraciones consistentemente más altas que el método automatizado para aguas subsuperficiales y profundas (i.e. > 100 m), sin embargo, la forma irregular de los perfiles se mantuvo. Es decir, la irregularidad en los perfiles de fosfato se debió a causas relacionadas con las muestras y no con el protocolo analítico.

Decidimos recalculer la concentración de fosfato de todas las muestras ya que consideramos que los valores obtenidos con el método manual fueron más exactos. La concentración promedio ($n = 5$) para el material de referencia BST-750 m obtenida con el método manual fue $3.21 \mu\text{M}$, que contrasta con el valor de $2.69 \mu\text{M}$ medido con el analizador automatizado Skalar. Datos no publicados de concentraciones de nutrientes para agua recolectada a 800 m de profundidad del Océano Pacífico, cerca del sitio donde se recolectó el agua BTS-750m, muestran concentraciones de fosfato de $\sim 3.1 \mu\text{M}$ (cercanas a valor obtenido con el método manual). La relación entre la concentración medida con el analizador automatizado Skalar y el método manual fue lineal y altamente significativa

$$\text{PO}_4(\text{manual}) = 1.25 \times \text{PO}_4(\text{skalar}) - 0.16 ; R^2 = 0.98, n = 169$$

Con base en esta relación es que se recalculó la concentración de fosfato en las 233 muestras en las que no se realizó el análisis por el método manual

Perfiles verticales de nutrientes durante la campaña XIXIMI-3

En la Figura 24 se presentan las distribuciones de los nutrientes de todas las muestras analizadas; los perfiles y las magnitudes de las concentraciones coinciden con lo reportado para los cruceros XIXIMI-1 y XIXIMI-2 (Herzka et al. 2012, Herzka et al. 2013).

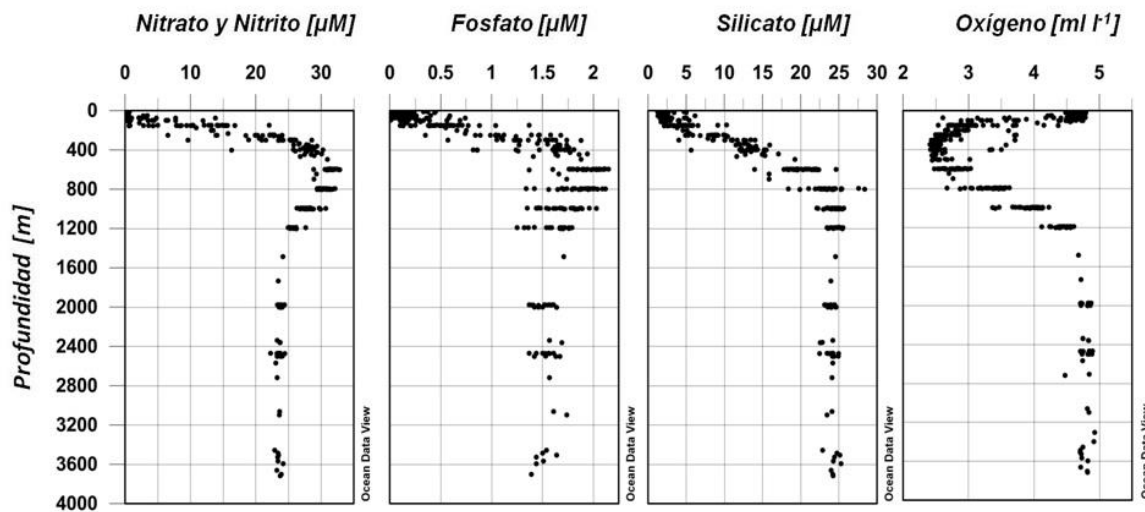


Figura 24. Distribución vertical de nutrientes y oxígeno disuelto en las muestras clasificadas con etiqueta 0 y 1 para el crucero XIXIMI-3.

Los perfiles en la Figura 24 permiten observar la variabilidad en las concentraciones en cada profundidad, característica común de una zona heterogénea como el GM; esta variabilidad se discute parcialmente más adelante cuando se describen

las secciones verticales. Como un primer paso para resumir la información, se describe primero el perfil promedio para cada nutriente (Figura 25). En el perfil promedio tanto el nitrato como el fosfato presentan su concentración máxima entre 600 y 800 m, en la zona inferior a la capa del mínimo de oxígeno que se extiende entre los 200 y los 750 m de profundidad y presenta la concentración mínima (2.5 ml l^{-1}) a aproximadamente los 400 m. En esta campaña el máximo promedio de nitrato es $\sim 32 \mu\text{M}$ y el máximo de fosfato por verificar es $\sim 2 \mu\text{M}$. Por debajo del mínimo de oxígeno, entre 800 y 1200 m, las concentraciones de nitrato y fosfato descienden "rápidamente" hasta $26 \mu\text{M}$ y $1.6 \mu\text{M}$ (un cambio de 6 y $0.4 \mu\text{M}$ respectivamente), en concordancia con un incremento de oxígeno disuelto de 1.1 ml l^{-1} (un cambio de $49 \mu\text{M}$ de O_2). Entre los 1200 y los 2000 m el nitrato y el fosfato muestran un ligero descenso de ~ 2 y $0.1 \mu\text{M}$ concomitantes con un ligero incremento de oxígeno disuelto. Entre 2000 y ~ 3600 m (la profundidad máxima muestreada) las concentraciones de los tres nutrientes son relativamente constantes. En aguas profundas la concentración promedio de nitrato oscila entre 23 y $24 \mu\text{M}$, valores muy parecidos al valor promedio de $22 \mu\text{M}$ reportado para la campaña XIXIMI-2 (Figura 25). En el caso del fosfato en aguas profundas la concentración promedio es $\sim 1.5 \mu\text{M}$, valor que se encuentra en el intervalo de las observaciones para fosfato reportadas para las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2. (Figura 26).

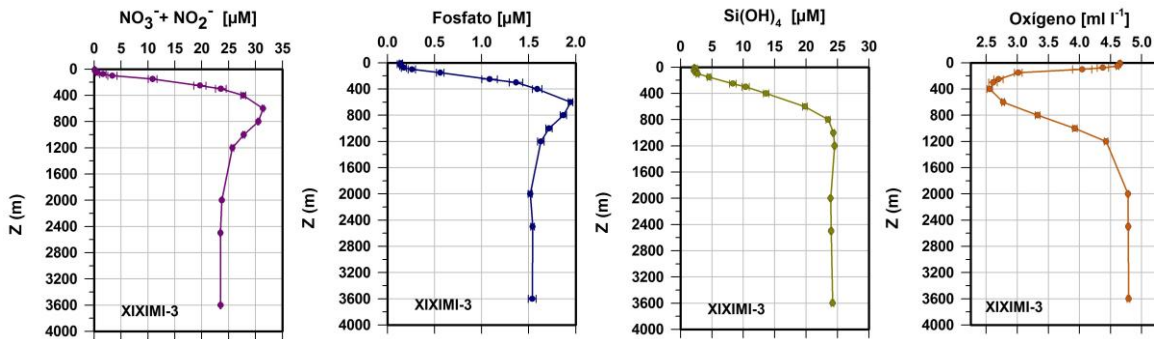


Figura 25. Perfil vertical promedio de nitrato, fosfato, silicato y de oxígeno disuelto durante la campaña XIXIMI-3.

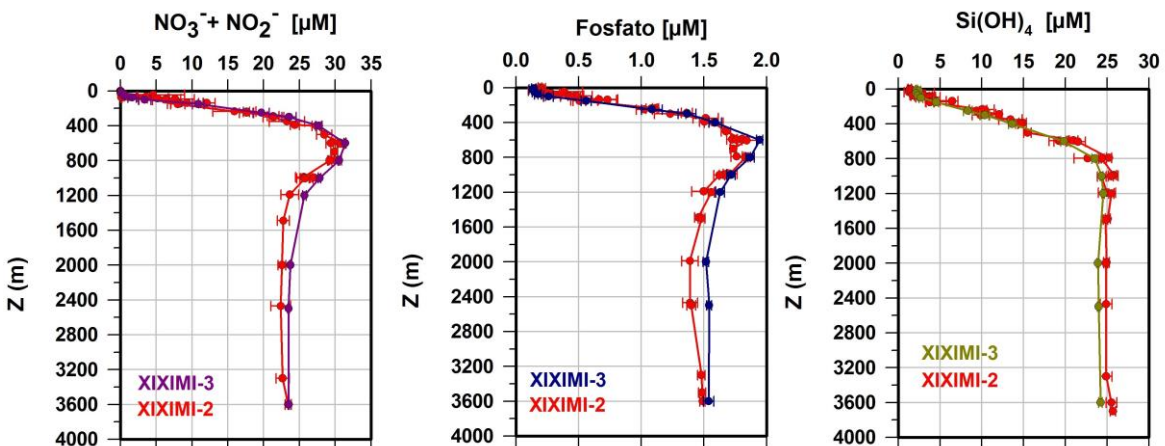


Figura 26. Comparación de los perfiles verticales promedio de nitrato, fosfato, silicato durante las campañas XIXIMI-2 y XIXIMI-3.

La comparación de los perfiles promedio de nutrientes de las campañas XIXIMI-2 y XIXIMI-3 (Figura 26) sugiere que, considerando los errores estándar, las concentraciones de nitrato en ambas campañas fueron idénticas en todas las profundidades. Las concentraciones de fosfato parecieran ligeramente mayores para la campaña XIXIMI-3 en aproximadamente $0.1 \mu\text{M}$, sin embargo, esta diferencia es probablemente debida al error analítico en las mediciones de la campaña XIXIMI-2. Como se reportó para la campaña XIXIMI-2, para la mitad de los análisis los valores de fosfato obtenidos para el material de referencia estuvieron alrededor de $0.1 \mu\text{M}$ por debajo del valor certificado. El perfil vertical de silicato de las campañas XIXIMI-2 y XIXIMI-3 es prácticamente igual, de tal manera que la descripción del perfil es la misma que la presentada en el reporte de la campaña XIXIMI-2. Es decir, en contraste con el nitrato y fosfato, el perfil promedio de silicato no presenta un valor máximo en la región del mínimo de oxígeno, ya que el ciclo del Si se desacopla del ciclo del N y el P debido a que el Si no conforma compuestos orgánicos y, por lo tanto, su reciclamiento no está directamente asociado con la remineralización bacteriana de la materia orgánica. El silicato incrementa monótonicamente desde $\sim 2 \mu\text{M}$ en la superficie hasta un valor máximo de $24 \mu\text{M}$ a los 1000 m, profundidad a partir de la cual se mantiene prácticamente constante hasta el fondo. Considerando los perfiles de ambas campañas, podemos afirmar que la concentración característica de silicato en aguas profundas de la región mexicana del GM es de 24-25 μM .

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 la campaña XIXIMI-3 son similares a las reportadas para las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Por lo tanto, la interpretación que se presentó en el informe de la campaña XIXIMI-2 sería la misma para los datos de la campaña XIXIMI-3 en cuanto a la comparación de las distribuciones verticales promedio de nutrientes en el GM con las distribuciones verticales obtenidas de la base de datos del World Ocean Atlas (NOAA) para el GM, la base de datos del proyecto CLIVAR (Climate Variability and Predictability- del World Climate Research Programme; Feely et al., 2008) para el mar Caribe y la base de datos para la estación BATS (Bermuda Atlantic Time-Series Study; While y Haines, 2010) en el Atlántico norte.

En resumen, como se reportó en el informe de la campaña XIXIMI-2, el GM se encuentra claramente enriquecido en nutrientes cuando se compara con el Atlántico norte en la región del programa BATS. La comparación del perfil promedio de nutrientes de la serie de tiempo para el periodo 2008-2009 de BATS con el perfil promedio de XIXIMI-3 (Figura 27) indica que las aguas profundas ($> 1200 \text{ m}$) del GM están enriquecidas en nitrato en ~ 6 micromoles por litro y el fosfato en ~ 0.4 micromoles por litro mientras que el silicato a 1200 m se encuentra enriquecido en 12 micromoles por litro aunque la concentración de esta variable en el Atlántico incrementa hacia el fondo y se hace similar a la del GM a 3200 m. Desde los 800 m hasta cerca de la superficie, el GM se encuentra aún más enriquecido en nitrato y fosfato que el Atlántico norte,

particularmente en la profundidad del mínimo de oxígeno (400 m) donde el nitrato está enriquecido en 20 micromoles por litro y el fosfato en 1.3 micromoles por litro.

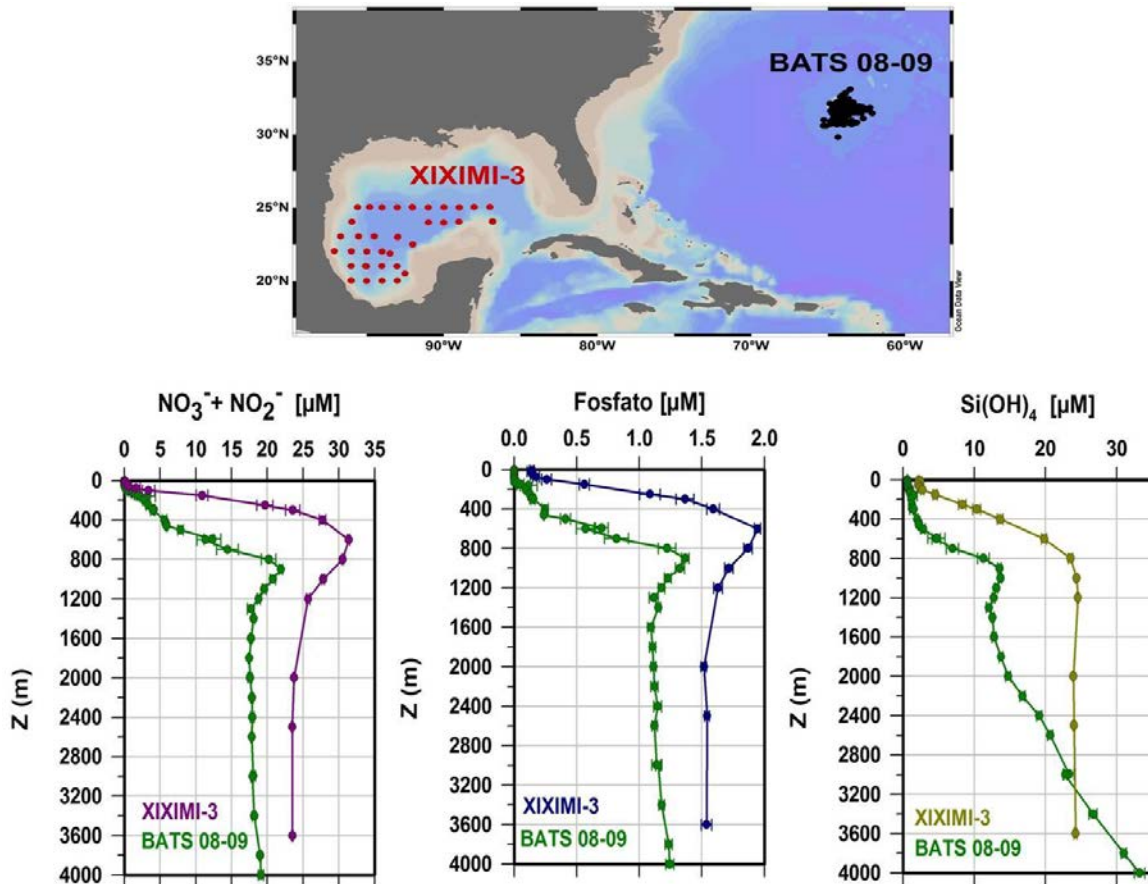


Figura 27. Comparación de los perfiles verticales promedio de los nutrientes medidos durante la campaña XIXIMI-3 en el GM, con los perfiles promedio generados a partir de la base de datos de la estación BATS (Bermuda Atlantic Time-Series Study) en el Atlántico norte.

Como se mencionó en el informe de la campaña XIXIMI-2, el enriquecimiento con nutrientes de las aguas profundas observado en la Figura 27 ocurre antes de que estas aguas ingresen al GM, probablemente durante su tránsito a través del Mar Caribe. En el caso del nitrato, por ejemplo, la concentración a 2000 m en los perfiles de GEOSECS y del transecto A22_2003 del proyecto CLIVAR del Mar Caribe es alrededor de 22 μM , mientras que la concentración de silicato es alrededor de 26 μM , mientras que la concentración de fosfato y silicato es alrededor de 1.5 y 27 μM respectivamente; estas concentraciones son similares a las promedio de aguas de profundas en el GM (Figura 26). La escasa variabilidad horizontal de las concentraciones de nutrientes en aguas profundas del interior del GM (i.e., la falta de un enriquecimiento obvio dentro del golfo) indica que el flujo de partículas orgánicas y de 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) es muy intenso. En contraste con las aguas profundas, 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, enfatizando la poca interacción biogeoquímica de las aguas superficiales e intermedias con las aguas profundas del GM.

Secciones verticales de nutrientes en los transectos estándar

Consistente con lo que se presentó en los reportes de las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2, a continuación se describe la distribución de los nutrientes a lo largo de los tres transectos estándar: el Transecto 1, 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, que va de norte a sur a lo largo de 95 y 96°O; y el Transecto 3, graficado de suroeste a noreste a partir de 20°N-96°O.

La tendencia general de los nutrientes en esta sección vertical es, en general, similar a la reportada para las anteriores campañas. Con excepción de las estaciones E24 y E27 localizadas en 87 °O (en las cuales se muestrearon aguas de la corriente de Yucatán), a lo largo de todo el transecto de este a oeste para el nitrato el valor máximo está centrado alrededor de los 600-700 m de profundidad, 200 m por debajo de la profundidad con el valor mínimo de O₂. En las estaciones E24 y E27 el máximo se encuentra alrededor de los 800 m. Una tendencia similar en las estaciones más cercanas a la entrada del GM se observa en las distribuciones de fosfato, silicato y oxígeno disuelto, y está relacionada con un hundimiento de las isopícnas (Figura 28). En las aguas profundas del GM las distribuciones de nitrato, fosfato y silicato no muestran tendencias longitudinales obvias. Cabe mencionar que las aguas superficiales del GM mostraron una diferencia entre las campañas XIXIMI-2 y XIXIMI-3: en el contenido de nutrientes en las aguas cercanas a la superficie; el contenido superficial de nutrientes fue mayor en la campaña XIXIMI-3. En el caso particular del nitrato, la concentración durante XIXIMI-3 fue mayor en los primeros 100-150 m (notar que los tonos rosados son escasos en el transecto de nitrato en la Figura 28, mientras que en el reporte de XIXIMI-2 los tonos rosados están presentes en el agua superficial a lo largo de todo el transecto). Esta diferencia se debe probablemente a cambios estacionales en la estratificación de las aguas superficiales que durante el verano (representado por la campaña XIXIMI-2) presentaron aguas menos densas (más estratificadas) en la superficie, en contraste con el invierno (representado por la campaña XIXIMI-3) cuando incrementa la mezcla superficial como lo sugieren densidades más altas en aguas superficiales.

Transecto 1

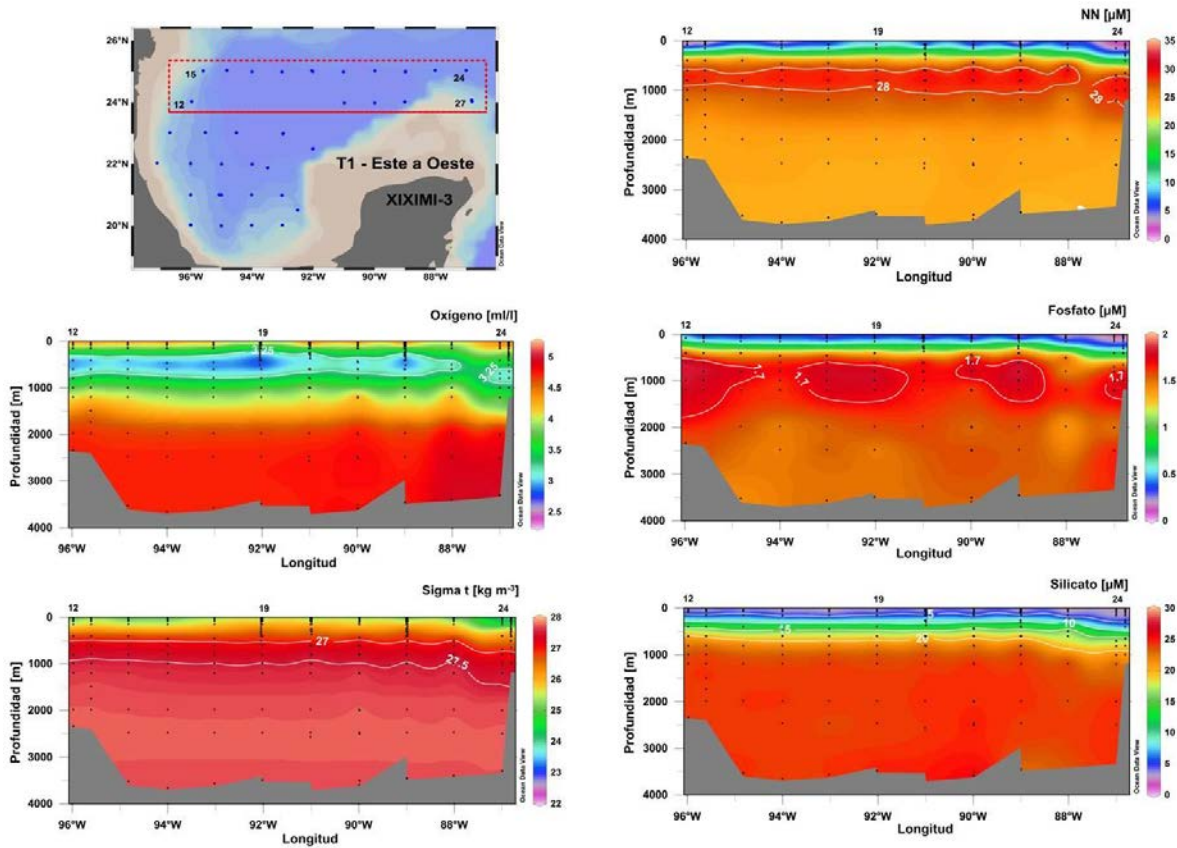


Figura 28. Transecto 1. Concentración de nutrientes (nitrato, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad a lo largo de los paralelos 24 y 25°N.

Al igual que en el Transecto 1, en el Transecto 2 (Figura 29) las aguas profundas del GM no muestran un patrón horizontal (en este caso un patrón latitudinal en las estaciones más cercanas a la plataforma). En contraste con las aguas profundas y de manera análoga a la campaña XIXIMI-2, durante la campaña XIXIMI-3 en las aguas superficiales, por encima de los 400 m, se nota la elevación de las isopícnas y una concomitante elevación de las isolíneas de oxígeno y nutrientes. Es decir, el agua de los primeros 100 m es más rica en oxígeno en el norte que en el sur mientras que la concentración de nutrientes aumenta en la misma dirección. Particularmente notorio es el enriquecimiento superficial de las estaciones del sur con nitrato, cuya sección vertical muestra cómo aguas con concentración entre 5 y 7 μM (capa con tono azul oscuro) se ubican alrededor de los 100-150 m de profundidad en 23°N mientras que estas aguas emergen a la superficie hacia el sur, entre 21 y 20 °N (Figura 29).

Transecto 2

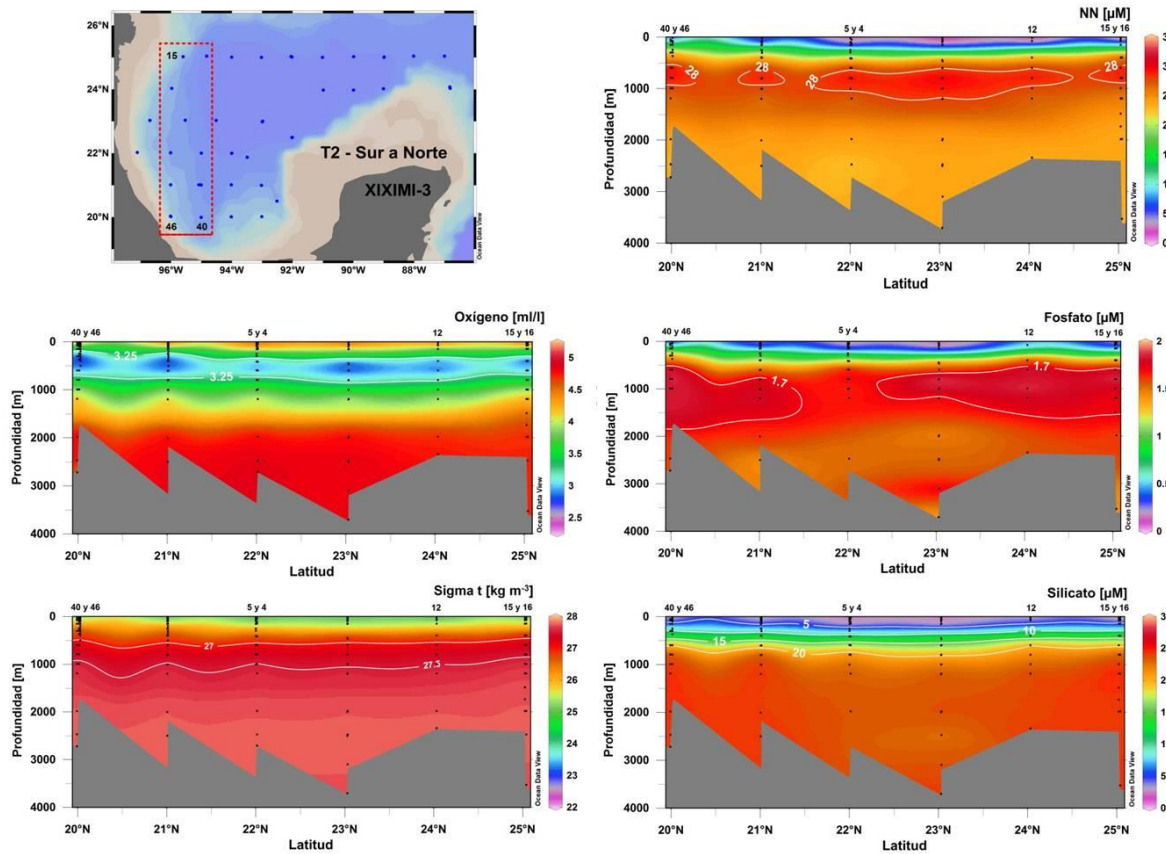


Figura 29. Transecto 2. Concentración de nutrientes (nitrato, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad a lo largo de 95° y 96°O.

En el caso de las aguas someras, desde los 300 m hasta la superficie, el Transecto 3 (Figura 30) es parecido al Transecto 2 en cuanto a que hacia las estaciones más cercanas a la plataforma al interior del golfo (E40 y E46) hay un enriquecimiento en los nutrientes. Al igual que en la campaña XIXIMI-2, en este transecto las isopícnas cercanas a la superficie se hacen más someras desde el noreste hacia el suroeste. El núcleo del mínimo de oxígeno sigue la isopícnica de 27 kg/m^3 y este mínimo parece intensificarse hacia la costa de Veracruz. El enriquecimiento de las aguas superficiales con nutrientes hacia el interior del GM es particularmente notorio en los casos del nitrato y el fosfato, cuyas secciones vertical muestran que agua de $\sim 10 \mu\text{M}$ de nitrato y $\sim 0.6 \mu\text{M}$ de fosfato (capa con tono azul claro) se encontró a 100 m en la estación E22 mientras que el agua con esta concentración alcanzó la superficie en la estación E40. En el Transecto 3 se observa lo mismo que en los transectos 1 y 2 en cuanto a que las aguas profundas no muestran un patrón en la distribución horizontal de nutrientes.

Transecto 3

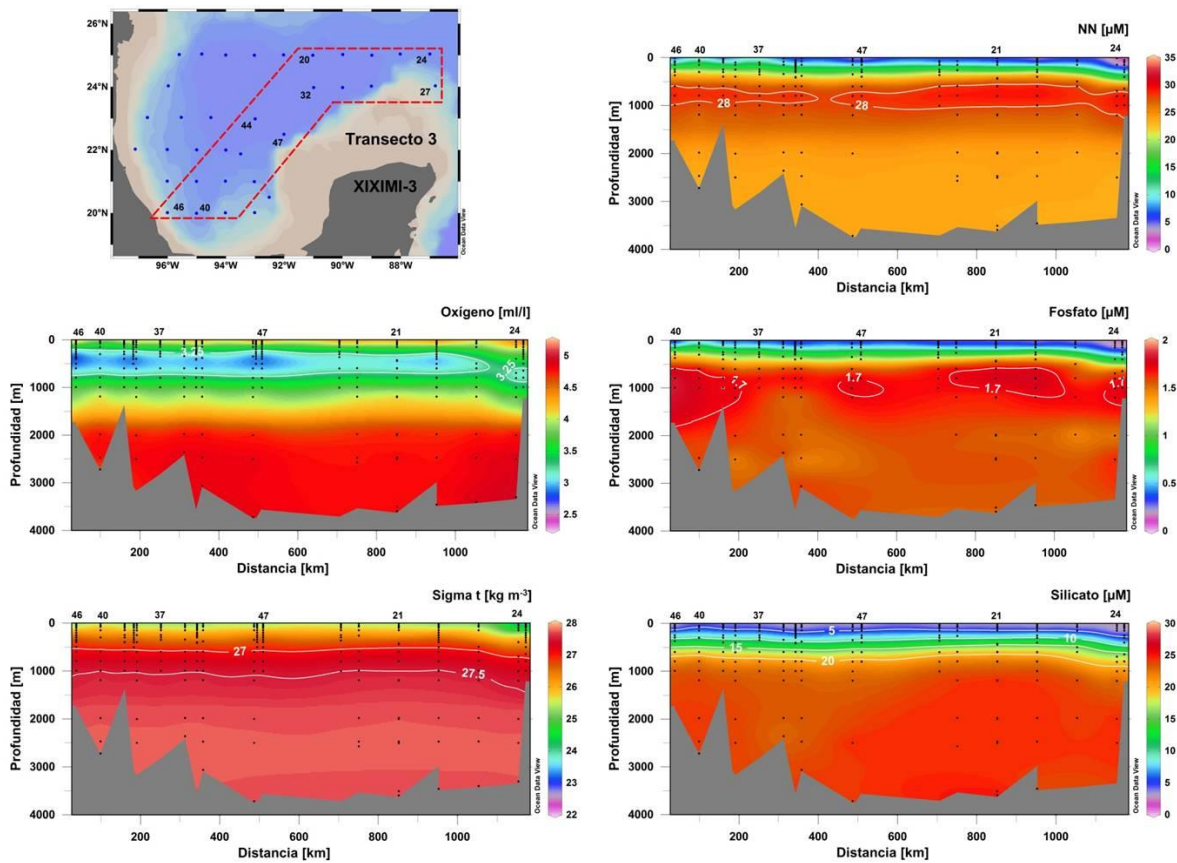


Figura 30. Transecto 3. Concentración de nutrientes (nitrito, fosfato, y silicato), oxígeno disuelto y densidad en función de la profundidad de suroeste a noreste a partir de 20°N- 96°O.

Conclusiones

- 1) En lo general, las concentraciones de nutrientes observadas para aguas profundas (> 1200 m) del GM durante la campaña XIXIMI-3 son similares a las observadas durante las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2. Esta observación indica que no hay una variación estacional aparente en el contenido de nutrientes por debajo de 1200 m. Concluimos que la concentración característica de las aguas profundas en la región mexicana del GM oscila entre 22 y 24 μM para el nitrito, entre 1.4 y 1.6 μM para el fosfato y entre 24 y 25 μM para el silicato.
- 2) En contraste con las aguas profundas, las aguas superficiales son más dinámicas por lo que se espera observar cambios temporales incluyendo variaciones en escala estacional. Las aguas superficiales durante la campaña XIXIMI-3 presentaron un mayor contenido de nitrito y silicato en comparación con la campaña XIXIMI-2. Este enriquecimiento se puede explicar como una variación estacional asociada con el incremento en la estratificación durante los meses de verano (representados por la campaña XIXIMI-2) que genera un empobrecimiento

en el contenido de nutrientes, en tanto que en los meses de invierno (representados por la campaña XIXIMI-3) la mezcla vertical superficial incrementa, enriqueciendo con nutrientes la capa superficial del océano.

- 3) Reiteramos que el agua del GM se encuentra notoriamente enriquecida con 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), y que el enriquecimiento profundo ocurre antes que las aguas ingresen al golfo desde el mar Caribe.
- 4) La concentración relativamente homogénea de nutrientes en las aguas profundas del GM refleja una escasa interacción vía el flujo vertical de partículas orgánicas y de ópalo biogénico entre las aguas superficiales y las aguas profundas del golfo.
- 5) Como se indicó en el informe de la campaña XIXIMI-2, 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

- Feely R. A., C. L. Sabine, F. J. Millero, A. G. Dickson, R. A. Fine, C. A. Carlson, J. Toole, T. M. Joyce, W. M. Smethie, A. P. McNichol, and R. M. Key. (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/]
- Parsons, T.R., Maita, Y., Lalli, C.M. (1984). A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis. Pergamon Press, Oxford.
- 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/
- Bermuda Atlantic Time-Series Study http://odv.awi.de/en/data/ocean/bats_bottle_data/

Agradecimientos

V. Camacho agradece a Norma Oliva su apoyo durante la recolecta de muestras durante la campaña XIXIMI-3, a Eduardo Ortiz por el análisis de nutrientes y a Nevia Alfaro por su apoyo en la elaboración de los gráficos mediante los programas Ocean Data View y SigmaPlot.

CARBONO INORGÁNICO DISUELTO

Responsable: Dr. José Martín Hernández Ayón, IIO-UABC,

Participantes: Ocean. Arturo Siqueiros, Magali Roldán y Norma Oliva. IIO-UABC

Antecedentes

La iniciativa liderada por el Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT) en el 2010, delinearon 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 del 2010 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 con relevancia para poder evaluar el posible impacto por el derrame de gran escala de hidrocarburos.

En México el tema del ciclo del carbono en el agua de mar es novedoso, y esto ocurre ya que en el país solo en muy pocas regiones se han realizado mediciones del carbono orgánico relacionado a mediciones de productividad primaria, pero en muy pocos casos relacionados con estudios 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 la necesidad de utilizar técnicas de vanguardia que permitan estudiar la dinámica del carbono, la necesidad también de conocer los procesos biogeoquímicos que lo controlan y cuantificar los tamaños de los diferentes reservorios, sobre todo en áreas prioritarias de los mares costeros Mexicanos. El PMC en su plan científico, destaca al GM como una de las zonas prioritarias a raíz de los grandes vacíos de información que existen en dicha región en el tema del sistema del CO₂; por lo que es importante señalar, que en este proyecto se están generando las primeras mediciones de estas variables como parte del establecimiento de una línea base para esta región. El muestreo del XIXIMI-3 constituye el tercer muestreo en dicha región que nos permite contribuir con el conocimiento de la dinámica del carbono en otra estación diferente del año, en este caso el invierno.

Objetivos

Objetivo General:

Describir la variabilidad espacial de las variables del sistema del carbono inorgánico mediante las variables carbono inorgánico disuelto (CID) y el pH en el GM y evaluar las posibles evidencias del derrame de petróleo de gran escala acaecido hace 3 años sobre este sistema.

Objetivos específicos

- Determinar las características de las masas de agua y sus concentraciones características de CID en el GM mediante comparaciones con datos históricos y diagramas T-S y T-S-CID a escala regional en condiciones de invierno.
- Caracterizar la distribución vertical y espacial de las variables químicas de carbono inorgánico disuelto (CID) y pH.

Metodología

Se tomaron un total de 248 muestras colectadas en botellas Pyrex de 500 ml a las cuales se les adiciono 100 µl de cloruro de mercurio saturado para prevenir de alteraciones biológicas. Los cuidados en la toma de la muestra de agua de mar para CID y pH, 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. Pero 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 Apiazon para prevenir la evaporación y/o desgasificación.

pH:

Se calibró el electrodo con amortiguadores NBS a 25°C antes de analizar cada serie de muestras, esperando que la pendiente resultante tuviera un valor cercano a -59 mV. Posteriormente se utilizó un estándar certificado con alcalinidad total y concentración de carbono inorgánico conocido para determinar el pH usado en los cálculos de pH en escala de Agua de Mar (pH_{SWS}). Para el análisis del potencial en milivolts (mV) se utilizó un potenciómetro marca Orión para cada alícuota en una celda cerrada a 25°C controlada por un termocirculador NestLab™. La precisión de este sistema es de ~0.005 unidades de pH mientras que la exactitud se estima de ~0.03.

Para el cálculo del pH de las muestras discretas se utilizó la ecuación recomendada por Dickson, *et al.*, 2007:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E_s - E_x}{RT \ln 10 / F}$$

Donde:

pH(X): pH a 25°C de la muestra de agua de mar

pH(S): es el pH del buffer Tris

Es: mV del buffer Tris

Ex: mV de la muestra de agua de mar

RTln10/F: pendiente de la respuesta del electrodo.

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 contenidas-disueltas en una cantidad de agua de mar conocida a CO₂ gas. Posteriormente el CO₂ es capturado en una solución de etanolamida y es titulada usando un coulometro IUC. La precisión de este sistema es de ~3 μmol kg⁻¹ mientras que la exactitud se determinó usando estándares internacionales de referencia preparados por el Dr. A. Dickson.

Control de calidad de las mediciones de CID y pH:

Para los análisis se utilizó material certificados por el Dr. Andrew Dickson (<http://andrew.ucsd.edu/co2qc/batches.html#mostrecent>). Los valores de CID certificado permitieron determinar la precisión y la exactitud. Los valores certificados de DIC y TA permitieron calcular el valor de pH y ser considerado como valor de referencia. Los datos se graficaron utilizando los programas Ocean Data View y Sigma Plot™ para su análisis y visualización.

Resultados

Ha sido de gran utilidad el realizar comparaciones de resultados de este proyecto con datos de 1994 del transecto A22 del programa World Ocean Circulation Experiments (WOCE). El transecto A22 realizado en aguas del Caribe y Atlántico norte se incluye estaciones entre las latitudes 10 a la 30°N de la línea generada entre la longitud 70 y 60°W. En particular, se resaltan observaciones realizadas entre las latitudes 10 a 18°N (Figura 31) en dos aspectos:

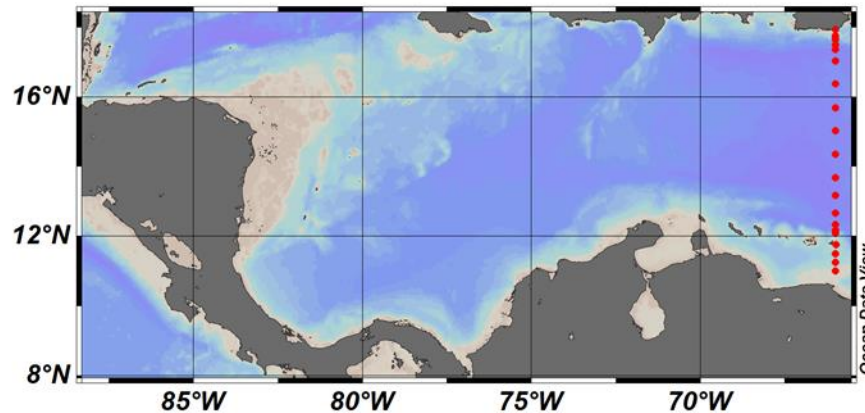


Figura 31. Estaciones de la región del Caribe del transecto A22 del programa WOCE realizado en 1997. Estaciones utilizadas como referencia en datos de temperatura, salinidad y CID con fines de comparación.

1. Evaluar la similitud de las características químicas y físicas representativas medidas en las aguas colectadas durante XIXIMI-3 para estimar su procedencia del Caribe como habíamos observado en los cruceros previos del XIXIMI-1 y 2.
2. Utilizando las variables del carbono inorgánico disuelto evaluar posibles efectos del derrame de gran escala de hidrocarburos en la estructura vertical de las variables medidas.

Como se ha citado anteriormente sobre los estudios relacionados sobre la circulación de la región de los mares IntraAmericanos del Caribe y GM, sugieren que el flujo neto hacia el interior del Caribe y del GoM deriva de dos fuentes principales: la primera fuente se ha estimado como un 45% de agua que proviene del Atlántico sur, mientras la segunda se ha estimado como un ~55% de agua superficial del Atlántico norte que entra al Caribe y que alimentan a la corriente de Florida (Schmitz y Richardson, 1991). En este aspecto me gustaría recomendar al grupo XIXIMI, la necesidad de recalcularse a futuro los flujos, volumen y su origen. La recomendación resulta de las observaciones de los resultados de los tres cruceros, los cuales sugieren que los flujos deberían ser diferentes como a continuación se describe:

De la comparación entre los perfiles de salinidad y temperatura de los datos del GoM y de WOCE, se encontró una similitud entre los perfiles obtenidos tanto entre los cruceros XIXIMI-1 y 2 con los correspondientes a las latitudes 10 a ~20°N (Figura 32). En esta figura se muestra la comparación de los perfiles de temperatura y salinidad de datos del XIXIMI-2 vs 3. En la figura de salinidad, se presentaron de nuevo los cuatro aspectos de la estructura vertical señalados a lo largo del perfil en ambos cruceros

descritos previamente con (1) una sección superficial con una disminución de salinidad superficial de $\sim 36.7\text{‰}$ a $\sim 35.7\text{‰}$; (2) un mínimo de salinidad y de oxígeno entre los 400 y 800 m, mostrando valores menores de 35‰ . Las temperaturas observadas muestran un importante descenso, entre 15 a 7°C , presentando valores similares a las observadas en los perfiles de las aguas costeras del Caribe entre 10° a 15°N ; (3) un tercer aspecto fue la similitud de las salinidades entre los 2000 y 3000m con respecto a los perfiles generados de la región entre las latitudes 10 a 18°N a profundidades menores de 2000 m.

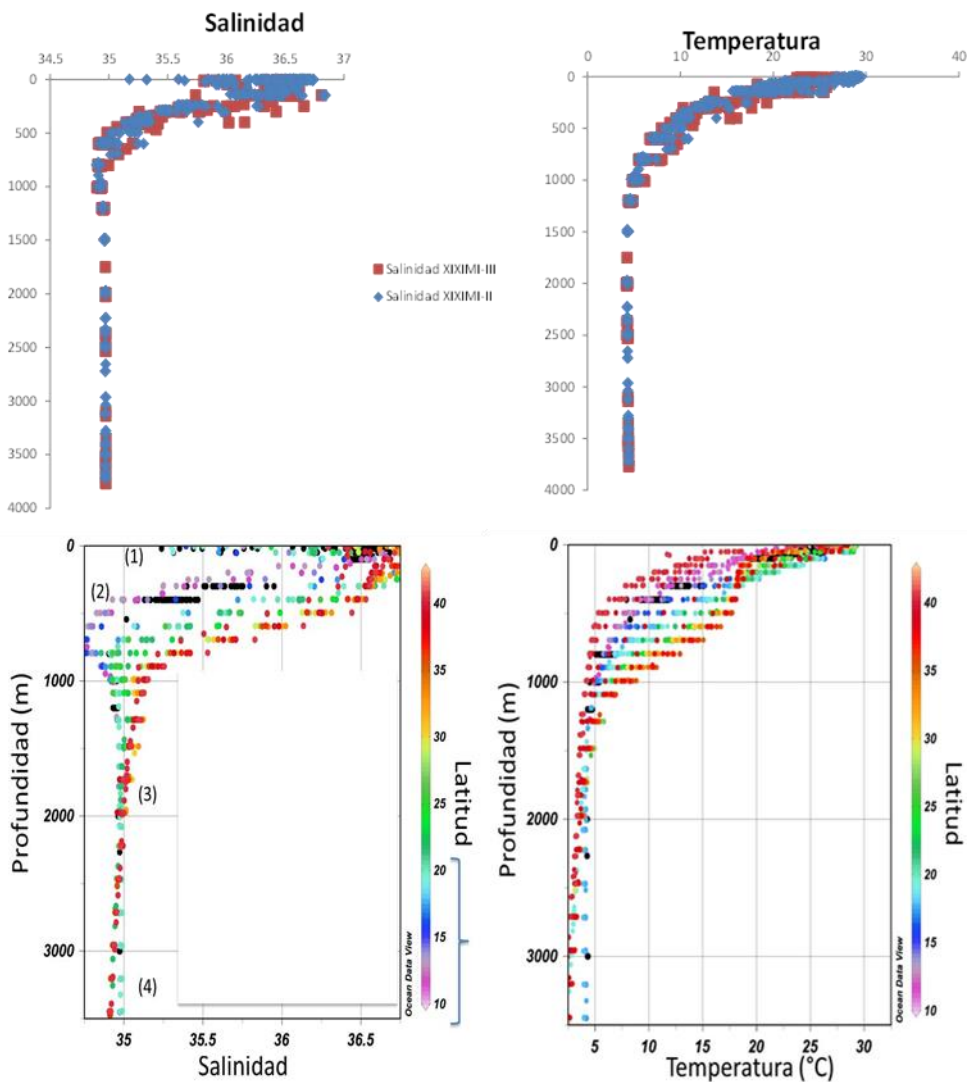


Figura 32. Comparación de perfiles de salinidad y temperatura de los cruceros XIXIMI-2 y 3 (panel superior). Ambos perfiles se sobreponen por debajo de los 2000 m, observándose ligeras diferencias de salinidad entre los 200 hasta los 500m. Los gráficos del panel inferior de salinidad y temperatura muestran en círculos negros los datos del XIXIMI-1 y en color a los del WOCE; los colores de los datos del WOCE corresponden a diferentes latitudes. El corchete derecho en azul en el gráfico de salinidad enmarca las latitudes comprendidas entre los 10 a 20°N la región de las aguas fuente que alimentan el GoM.

Una ligera diferencia en el perfil de salinidad se observa a profundidades entre los 200 y 500 m en XIXIMI-3, con valores entre 36 y 36.5‰, los cuales se observan a una profundidad ligeramente mayor que los observados durante el XIXIMI-2. La estructura distinta se debe a la presencia de la corriente del Lazo, la cual se observó en las estaciones 24 y 27. La influencia de esta estructura de circulación, provoca el hundimiento de agua superficial y subsuperficial observándose el efecto en las propiedades físicas y químicas. Lo anterior se puede ver en la Figura 34, en la cual la isohalina de 35.25 se hunde de ~500 a 700m en la región entre los 87 y 88°W (Figura 33). Resumiendo, no hubo diferencias significativas en la estructura vertical de temperatura y salinidad entre los cruceros XIXIMI para profundidades mayores a las 150 m; y en segundo lugar se resalta la similitud de la estructura de salinidad y temperatura con respecto a los perfiles de las latitudes de la región del Caribe que ya habíamos reportado en los informes previos XIXIMI-1, 2 y ahora en el 3.

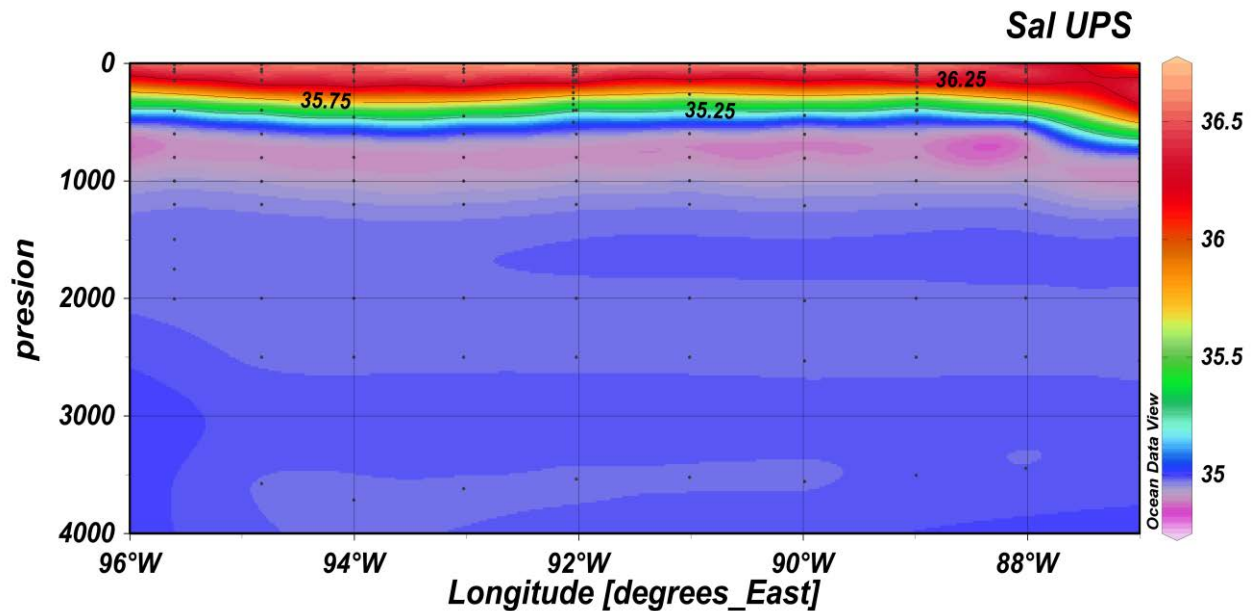


Figura 33. Transecto de salinidad generado sobre la Longitud 25°N. Observar el hundimiento de la isohalina de 35.25 entre los 87 y 88W por efecto de la corriente del Lazo.

Una variable química que se suma a la propuesta de que el agua fuente del GM procede del Caribe-Atlántico, la encontramos en el oxígeno disuelto. De nuevo, tomando los datos de WOCE, se graficó el perfil de oxígeno de todos los datos de las latitudes 36 a 10°N (Figura 34). Se puede observar una clara diferencia en la estructura vertical de los perfiles entre la región del Caribe y los perfiles localizados en la región del Atlántico (18 a 36°N). Todas estas observaciones resaltan las diferencias en la estructura vertical de los perfiles del Caribe con respecto al Atlántico de las variables físicas como son la salinidad y la temperatura así como las químicas reflejadas en el oxígeno. Adicionalmente, en la Figura 34 se muestra la similitud de la estructura vertical del perfil de oxígeno obtenido en XIXIMI-3 con respecto al que se muestra en los perfiles de la

región del Caribe. En la comparación se pueden observar una similitud en las concentraciones entre ambas regiones, observación que confirma la procedencia de estas aguas de la región del Caribe.

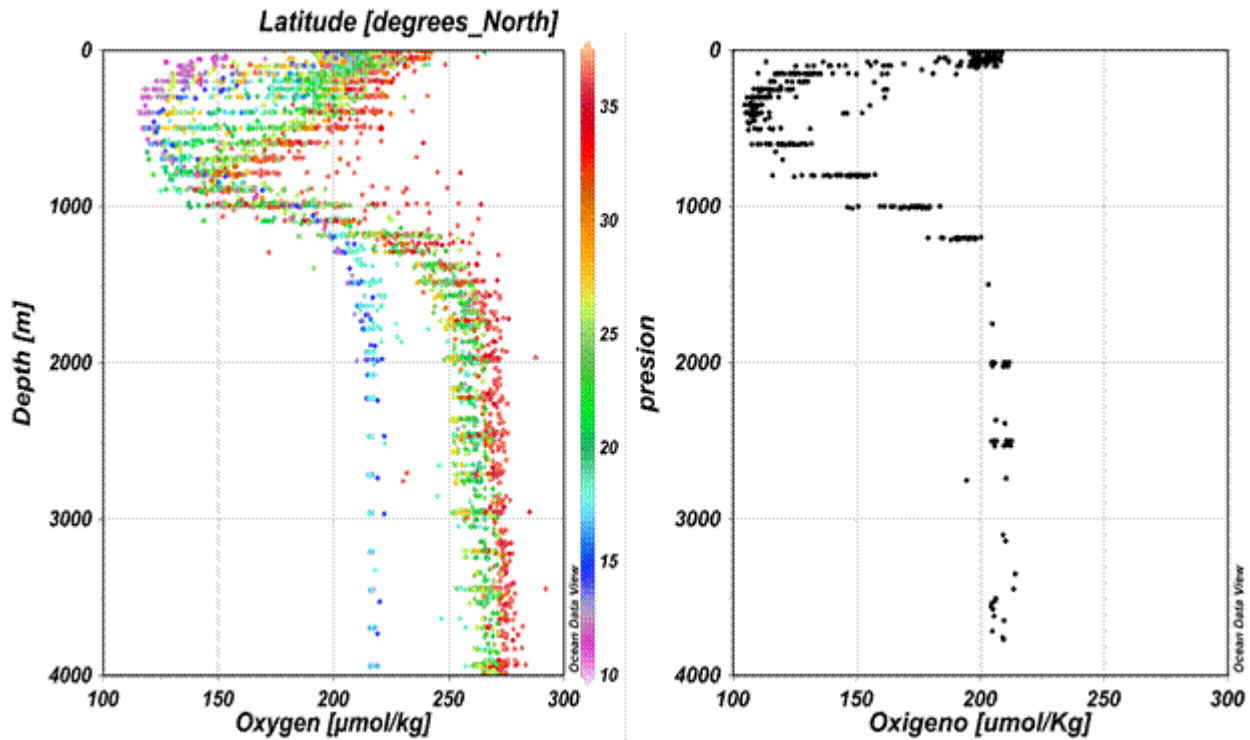


Figura 34. Comparación de perfiles de oxígeno de los cruceros WOCE (panel izquierdo; la escala en colores representa Latitud) y XIXIMI-3 (panel derecho). Notar que la forma y concentración del perfil de oxígeno del XIXIMI-3 es similar al perfil formado entre los 10 y 18 grados que corresponden a la Región del Caribe.

Al igual que en los informes de los dos cruceros anteriores, en el presente reporte se realizó el mismo ejercicio anterior pero en este caso comparando los perfiles de CID obtenidos en la campaña XIXIMI-3 con los muestreos anteriores. En esta nueva comparación se encontraron resultados similares a los observados en salinidad, temperatura y oxígeno (Figura 35). Se puede observar que hubo muy pocas diferencias de CID entre ambos cruceros a profundidades mayores de 500 m, corroborando la similitud del CID con los perfiles obtenidos en las latitudes 11 a 18N en el Caribe (Figura 35).

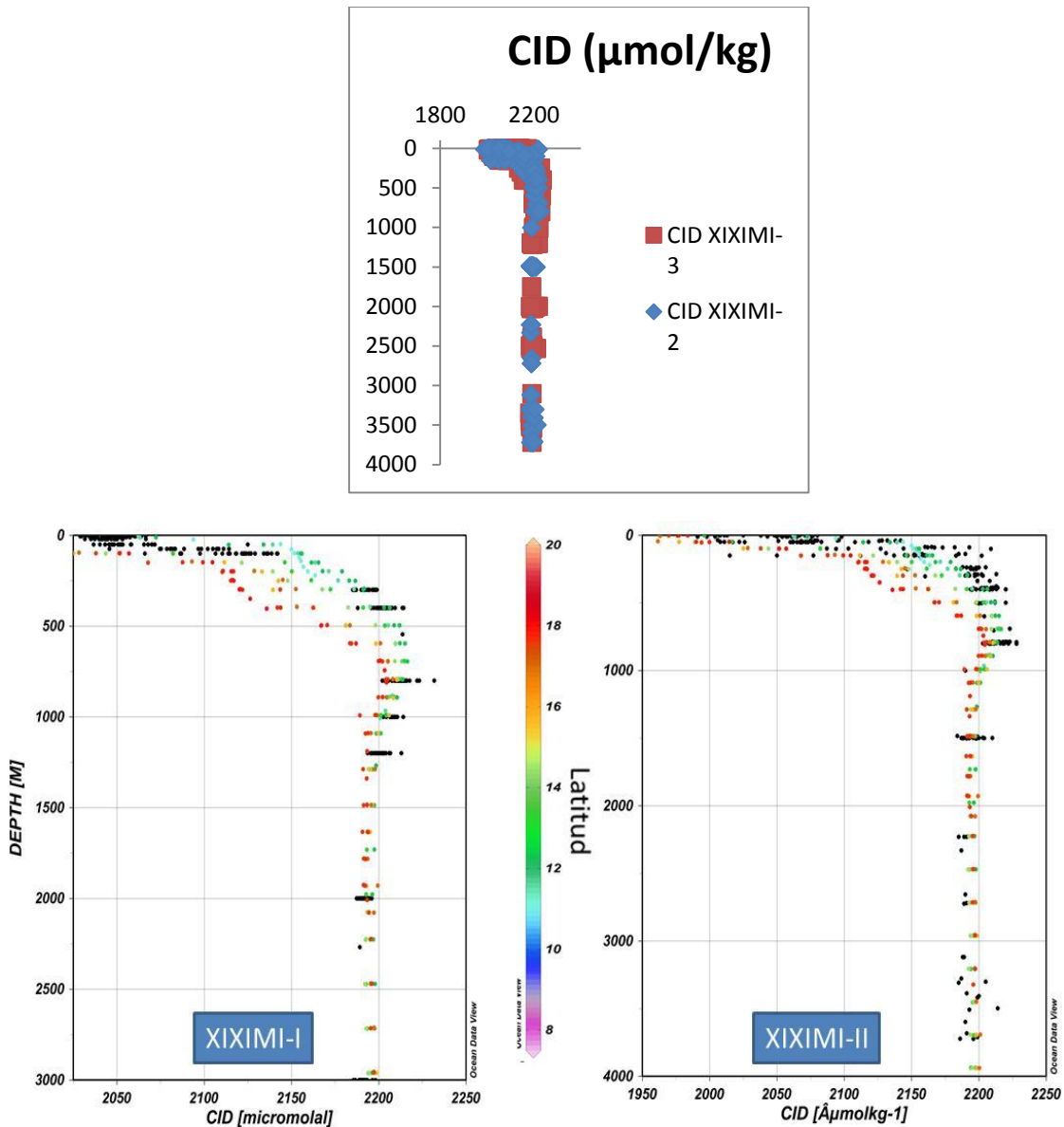


Figura 35. Perfiles de CID de XIXIMI-1, 2 y 3 vs WOCE. Los círculos negros representan los datos de este trabajo y en color los datos del WOCE en los gráficos inferiores. Los colores en los datos del WOCE corresponden a la región entre las latitudes 11 y 18N.

Con la finalidad de generar una mejor perspectiva espacial y vertical se generó la Figura 36, la cual muestra la disminución de CID, pH y oxígeno en la región entre los 87 y 88°W en el transecto localizado en la latitud 25°N. Lo anterior ya se había descrito para el mismo transecto, localidades y profundidades pero con las mediciones de salinidad en la Figura 33. En la misma figura se puede observar como la zona donde se presenta el mínimo de oxígeno con valores menores a 3 ml/l, se encuentra por encima del máximo de CID con valores mayores a 2200 µmol/kg y mínimos de pH menores a 7.65. El mínimo de oxígeno disuelto se encuentra entre los 250-500 m de profundidad mientras que el

máximo en el CID y mínimo en el pH se encuentran entre 500 a 1000 m de profundidad, estas profundidades están desacopladas.

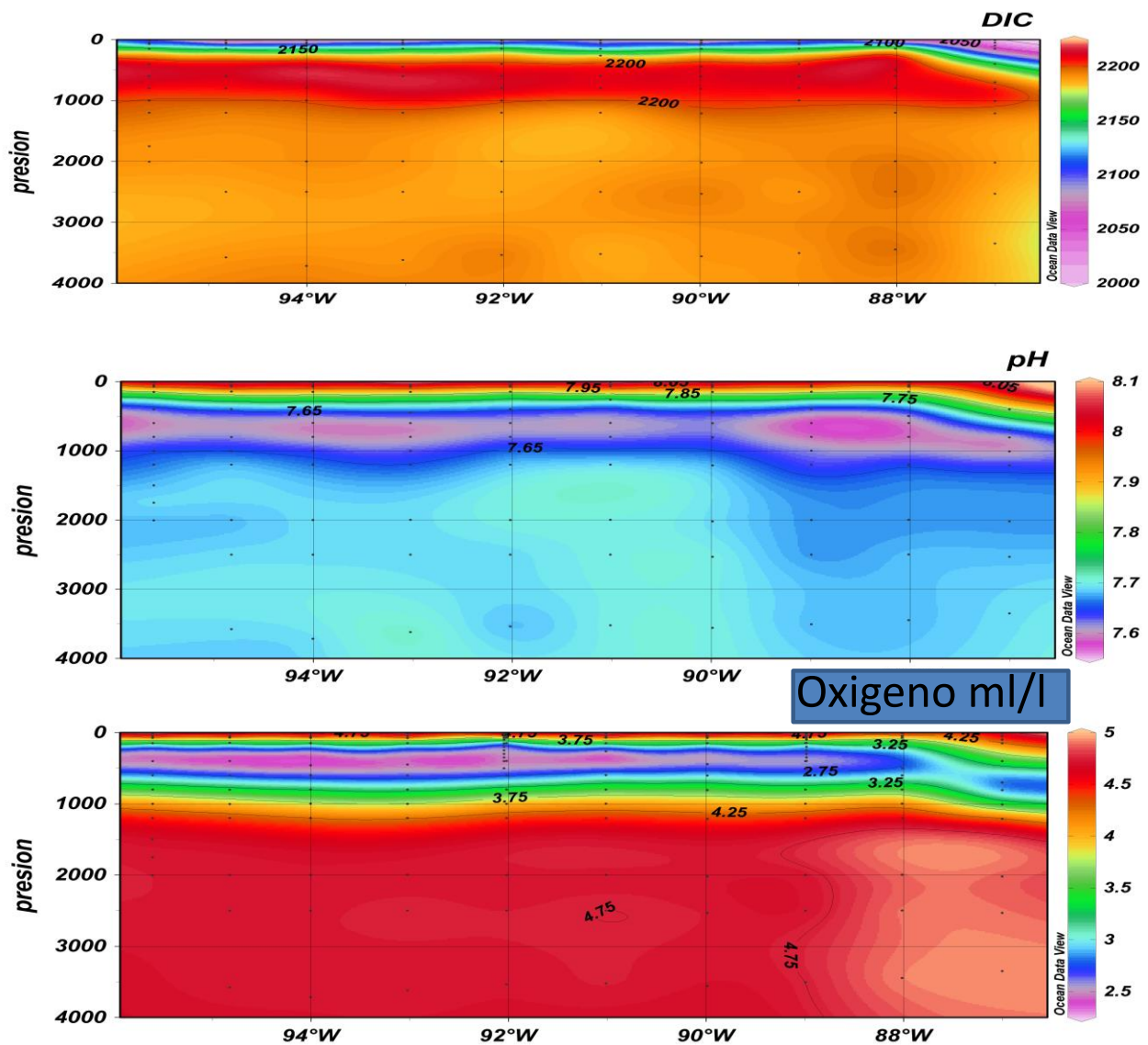


Figura 36. Transecto de Carbono Inorgánico Disuelto, pH y Oxígeno generado sobre la Longitud 25°N. Observar el hundimiento de las isolíneas de las tres variables en la región entre los 87 y 88°W donde se detectó la corriente del Lazo.

Como se mencionó en la Figura 35, se encontró que al igual que la salinidad, la temperatura y el oxígeno; el CID presentó también similitud en las características del CID de las aguas del Atlántico que proviene del Caribe. En dicho gráfico, se observa la semejanza de los perfiles de CID de los cruceros XIXIMI-1 y 2 con los datos de WOCE de la región del Caribe. Adicionalmente en la misma figura se muestra la comparación entre los cruceros XIXIMI-2 vs XIXIMI-3 en los que se observa la similitud de la estructura vertical entre los diferentes cruceros. En dicho gráfico (Figura 36) se puede observar que la isolínea de 2100 $\mu\text{mol/kg}$, en la región más oriental del paralelo 25°N a 88°W, como

se hunde entre ~200 a 500m, al igual que la isólinea de pH de 7.75 y la de oxígeno de 3.25 ml/l debido a la corriente del Lazo.

Por lo anterior, la estructura vertical del CID de las aguas del golfo sugieren provenir principalmente de las aguas del Caribe. De estas observaciones se pueden concluir varios aspectos:

- 1) Sobre la base de los tres cruceros realizados en el GoM, las concentraciones de los perfiles de CID entre los cruceros XIXIMI son muy similares a pesar de la diferencia del tiempo de muestreo de dos décadas.
- 2) El aumento de CID en aguas 400 y 800 m de ~2200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ guarda cierto paralelismo con los cambios de salinidad, pH. Es importante señalar que las concentraciones por debajo de los 1000m se mantuvieron alrededor de ~2190 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en los tres cruceros.

En el transecto se observó la producción de carbono (valores positivos) con valores que fluctuaron entre los 10 y 25 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ entre los 250 y 1000 metros de profundidad. La producción de este carbono coincide con las disminuciones de oxígeno antes mencionadas. Este resultado sugiere que hay producción de carbono inorgánica hacia el interior del GoM (en la región de la cuenca de Campeche) producto de la respiración de la materia orgánica.

Referencias

- Dickson A.G., J.D. Afghan, G.C. Anderson, (2003). Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chemistry*. *Mar Chem.* (80): 185– 197
- DOE, 1994. Dickson, A.G., 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, W.J., and P.L. Richardson, 1991: On the sources of the Florida Current. *Deep-Sea Research*, 38 (Suppl.), 379-409.

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

Responsable: Dr. Juan Carlos Herguera, CICESE

Participantes: Ocean. Arturo Siqueiros, IIO-UABC, Cinthya Nava, Luis Gerardo Quintanilla, M. en C. Vicente Ferreira Bartrina y Bertha Acosta, CICESE

Introducción

La distribución y variabilidad de los isótopos estables del carbono en el carbono inorgánico disuelto (CID) en el agua están controlados por la termodinámica, la actividad biológica, y la circulación oceánica los que a su vez se encuentran modulados regionalmente, la estacionalidad y la mezcla vertical y horizontal de las masas de agua. En este reporte vamos a explorar la importancia de cada uno de estos procesos para entender su distribución en las aguas profundas del GM en condiciones de invierno.

Durante proceso de fijación de carbono por parte de los organismos fotosintéticos en la superficie del océano éstos asimilan preferentemente los isótopos más ligeros ^{12}C sobre los más pesados ^{13}C . A esta selección preferente la describimos como el fraccionamiento biológico, que para la gran mayoría de estos organismos en el océano se encuentra entre -20 a -24‰. De forma que cuanto mayor sea la productividad de estos organismos la composición isotópica del CID $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se hace más positiva con respecto al resto del océano. Este enriquecimiento en el isótopo más pesado en las aguas superficiales en principio es proporcional a la cantidad de nutrientes que acarrearán las aguas subsuperficiales a la superficie por procesos de mezcla. Una fracción de este material orgánico más ligero se exporta al océano profundo donde se remineraliza. Durante el proceso de transferencia por la columna de agua el ciclo biológico oxida la materia orgánica particulada y el isótopo más ligero ^{12}C vuelve a solución como CID en su fase oxidada. De forma que la composición isotópica del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en superficie la podemos entender como un balance entre la producción biológica que eleva el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en las aguas superficiales, y los procesos de surgencia de las aguas subsuperficiales que traen consigo el CID resultante de la oxidación de la materia orgánica exportada que lo reduce. Este mecanismo es el que mantiene el gradiente observado entre los valores relativamente más positivos en superficie y los más negativos 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 como del potencial consumo de hidrocarburos y gases asociados en la columna de agua.

Si este proceso fuera el único responsable de la distribución del $\delta^{13}\text{C}$ en el océano entonces deberíamos de observar como por cada disminución de aproximadamente un 1.1‰ del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ un aumento en $1\mu\text{mol/Kg}$ de PO_4 , suponiendo una relación Redfieldiana promedio entre C/P en la materia orgánica de 106 y un fraccionamiento constante de -19‰ (Berger, 1986; Broecker y Meier Reimer, 1992) Sin embargo se ha observado como este fraccionamiento varía entre las bajas y las altas latitudes entre -19 hasta -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 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°C. De esta forma si el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ de la superficie del océano estuviera en equilibrio isotópico con el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ atmosférico en el rango de las temperaturas observadas para el océano de 30°C observaríamos un rango de 3‰ en su variabilidad, magnitud similar a la introducida en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ por los procesos biológicos. Existe una complicación adicional en este proceso y es el tiempo que toma para alcanzar el equilibrio. Sabemos que para que se equilibraran los isótopos del carbono entre la atmósfera y el CID del océano en una capa de mezcla de 50 m este proceso tardaría alrededor de 10 años, tiempo que es 10 veces mas largo que si solo lo hiciera el CO_2 (Broecker and Peng, 1982). Cómo las aguas superficiales se mueven y mezclan a velocidades mayores no existe ninguna región oceánica en la que el CID superficial se encuentre en completo equilibrio con la atmósfera por lo que esta estimación constituye un límite superior de la variabilidad del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en el océano superficial (Broecker and Peng, 1982).

Otro proceso que fracciona la composición isotópica del carbono en el océano es la invasión y evasión de carbono por el intercambio océano atmósfera, de forma que cuando el CO_2 atmosférico invade el océano la composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se hace mas negativa debido a la entrada del CO_2 con una composición isotópica enriquecida en el carbono más ligero, mientras que cuando el CO_2 se evade del océano el carbono, el que preferentemente se escapa es el C^{12} de forma que la composición isotópica del CID que queda en superficie se hace más pesada. Este proceso de intercambio de CO_2 entre el océano y la atmósfera introduce un efecto adicional de aproximadamente 0.6‰ en las aguas superficiales, que aun siendo pequeño con respecto a los introducidos por el intercambio océano atmósfera como por el ciclado biológico no se puede ignorar.

Finalmente la razón de utilizar los isótopos estables de carbono en relación al derrame de hidrocarburos tiene que ver por la utilización biológica, especialmente comunidad microbiológica de bacterias hidrocarbonoclásticas y matanotrofas, de los hidrocarburos y gases asociados específicamente el metano que fue el reportado en mayor abundancia.

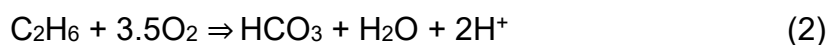
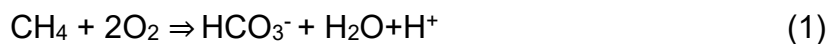
Las mejores estimaciones de la descarga diaria de hidrocarburos del pozo Macondo durante el período del derrame cifran ésta entre 1,700-5,000 TM de carbono por día, flujo equivalente entre 100 a 200 veces las emanaciones naturales para todo el sistema del GM de 220-550 TM de carbono en una extensión de $7 \cdot 10^5 \text{ Km}^2$ (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. Separación que se produce durante el ascenso de estos a la superficie, y como una fracción de los hidrocarburos quedan atrapados en capas a cientos de

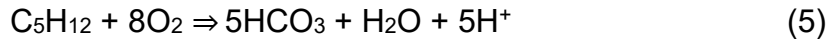
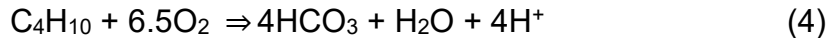
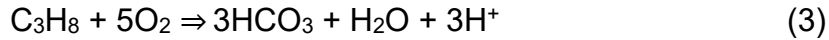
metros por encima del lugar de escape como también en aguas subsuperficiales cuando estos han sido mas someros como fue el caso del derrame del IXTOC (Boehm & Fiest, 1982; Masutani & Adams, 2001; Chen & Yapa, 2003). Utilizando las cantidades estimadas por el gobierno federal norteamericano de 4.1 millones de barriles, el total neto de hidrocarburos C1-C5 liberado a la columna de agua oscila entre 1.7-10¹¹g. Este estimado es la mitad del estimado por Valentine et al. (2010) y ¼ del estimado por Joye et al. (2011) autores que utilizan relaciones entre la fase gas y líquida ligeramente diferentes a la estimación de Reddy et al (2011).

Los análisis de las aguas cercanas al pie de pozo mostraron la presencia de capas discretas de hidrocarburos disueltos a profundidades entre 1000 a 1300 m con unas concentraciones que a veces excedían hasta 75,000 veces por encima de 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 180-300µmol/Kg) y un total de alcanos (suma de metano hasta el pentano) de hasta 400µmol/Kg. Estas enriquecimientos en alcanos se observaron en plumas localizadas entre los 1100 a los 1300 m de profundidad que se extendían desde las cercanías del pozo hasta decenas de km de distancia del mismo, mostrando una disminución en sus concentraciones con la distancia al pie de pozo, indicando la presencia localizada de una fuente de descarga en las cercanías del pozo Macondo. Se observaron también altas concentraciones de metano, entre 10²-10⁴ veces las esperadas en equilibrio con la atmósfera hasta 20 Km de distancia del pozo, concentraciones que a su vez se encontraban entre 10 a 10³ 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 CO₂ 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 esta fase gaseosa en las aguas profundas así como sobre el papel de la microbiología en la oxidación de estos gases y su impacto en 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 por la magnitud del flujo de gases asociados a este ingente derrame. 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 con implicaciones para la alcalinidad en el sistema del carbono y 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 de forma que

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

Este cálculo lo podemos extender a la composición isotópica del CID en el agua ya que la oxidación de estos hidrocarburos con una composición isotópica característica de -30‰ , y aun en mayor grado del metano con composiciones isotópicas que oscilan entre -50 a -60‰ , deberían de dejar una firma isotópica reconocible por sus valores negativos en contraste con las composiciones isotópicas típicas entre $+1$ a $+1.1\text{‰}_{\text{PDB}}$ características del CID a estas profundidades del GM. 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 de $310 \mu\text{mol/kg}$ supondrían un cambio en su composición isotópica entre -4‰ a -6.4‰ dependiendo de la proporción entre gases e hidrocarburos. Si no hubiera una circulación profunda que renovara esta agua continuamente en la zona alrededor del pozo esta anomalía isotópica negativa del carbono habría crecido radialmente alrededor del derrame en función de la cantidad de hidrocarburos y gases asociados que se hubieran oxidado a estas profundidades fundamentalmente controladas por las tasas de la actividad bacteriológica. Sin embargo sabemos que los procesos de circulación en las aguas profundas aun no teniendo la misma velocidad que en superficie si son importantes, por lo que la predicción es que la composición isotópica del CID se irá haciendo más positiva hasta prácticamente desaparecer entre decenas a 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

Este trabajo tiene como objetivos generales del proyecto:

(1) caracterizar los patrones de distribución de los isótopos del carbono inorgánico disuelto en las aguas del GM para el establecimiento de su línea de base

(2) evaluar y cuantificar la posible oxidación de compuestos derivados de los hidrocarburos por parte de los organismos en la columna de agua

Metodología

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 internacionales que se corren cada 10 muestras, caliza NIST-8544 (también conocida como NBS-19), 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 internacional NBS-19 a lo largo del periodo durante el que se realizaron las determinaciones isotópicas del CID del agua son de 1.97 ± 0.06 para el $\delta^{13}\text{C}$ (n=54). Estos valores muestran un 0.04‰ de diferencia con los valores certificados de 1.93‰ para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{NBS19}}$ razón por la que solo consideraremos los valores decimales de la notación δ como significativos. Los valores obtenidos para el patrón internacional LSVEC a lo largo del mismo periodo (n=54) son de -46.62 ± 0.08 ‰ para el $\delta^{13}\text{C}$. Estos valores se comparan bien con los valores certificados de -46.63‰ del $\delta^{13}\text{C}$ respectivamente. Además de estas referencias se corrieron patrones internos del laboratorio para asegurarnos de la estabilidad a lo largo de todas las corridas, estos son un mármol de Carrara LIE-4 (n=78), una caliza microcristalina Ibérica LIE-5 (n=64), y un carbonato sintético Merck (n=74) cuyas desviaciones a lo largo del período fueron de ± 0.1 ‰ para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{LIE4}}$, de ± 0.08 ‰ para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{LIE5}}$, y de ± 0.1 ‰ para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{MERCK}}$. 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 para tener una concentración media entre 50 a 100µg de carbono inorgánico, que se inyectan en unos viales Exetainer™, los cuales se han secado previamente al menos por una noche en un horno a 90°C. Una vez secos estos Exetainers™ se cierra con una septa nueva de goma de chlorobutilo-C. Estando semicerrados se evacuan con He ultrapuro durante 3 minutos tras lo cual se cierran totalmente a la atmósfera. Después de esto se inyecta el ácido ortofosfórico (100%, $\rho=1.92 \text{ g/cm}^3$) manualmente en cada Exetainer™ mediante una jeringa “gas tight” con cuidado de no dejar ningún residuo del ácido en la septa para evitar que éste puede quedarse adherido a la misma y contaminar la aguja del automuestreador, los capilares del GasBench, y las trampas de Naphion™. Después de añadir el ácido a las muestras

se dejan reaccionar al menos por un intervalo de 8 horas a la temperatura mas baja que nos permite nuestro sistema de aire acondicionado en el laboratorio de aproximadamente 16°C para minimizar la condensación de agua en las paredes del Exetainer™ y el consiguiente fraccionamiento isotópico del CID. Después de este período de equilibración se inicia el muestreo automático del gas CO₂ que se ha generado por la reacción, analizando generalmente unas 60 muestras por corrida en la que se incluyen hasta 30 estándares internacionales (NBS-19 y LSVEC) y patrones internos del laboratorio (LIE-4, LIE-5, carbonato sintético Merck).

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

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

Donde R es la razón entre el isótopo pesado al ligero (¹³C/¹²C), 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 CO₂ de origen atmosférico en la muestra, con una composición isotópica mucho más ligera que la disuelta en el mar ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -8\text{‰}$), que 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 las asignó una etiqueta de 4. Este problema lo observamos y cuantificamos claramente en un set de muestras que se tomaron durante XIXIMI-1 para mediciones de salinidad, muestras que se colectaron al final del muestreo de las botellas Niskin en las que había dejado penetrar el aire atmosférico.

El segundo problema tiene que ver con el envenenamiento de la muestra que a veces resultó insuficiente para detener la actividad de los microorganismos, especialmente en muestras de aguas ricas en nutrientes de la subsuperficie. 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 los isótopos más pesados, generalmente este efecto introduce un efecto entre +0.3 a +0.5‰ y hace aparecer el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ más positivo, razón por lo que a estas muestras también les asignamos etiquetas de 4.

En total, se analizaron 372 muestras de agua colectadas en el barco, en las que se determinó la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto de las aguas colectadas a diferentes profundidades del total de 33 estaciones visitadas durante la campaña XIXIMI-3. Se realizaron 558 determinaciones en total, más de la mitad de las muestras se determinaron dos veces, y algunas hasta tres veces, con el objetivo de evaluar estadísticamente la precisión interna del espectrómetro de masas.

Para cada muestra asignamos una etiqueta con valores que varían entre 0 a 8, siguiendo 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”. Asignamos valores de etiqueta 4, calidad dudosa, a 25 muestras que equivale a un 6.7% del total colectado. Estas etiquetas en su mayoría coinciden con las muestras colectadas de la botella van Dorn con la que se colectaban muestras de agua superficiales. Para las 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 hasta su determinación isotópica en el laboratorio, confirmando en la mayoría de los casos los valores anómalos determinados la primera vez. Al 93.3% restante, 347 muestras, se les adjudicaron etiquetas de 1 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 durante la campaña XIXIMI-3 (Tabla 7).

Tabla 7. Clasificación de las determinaciones de las composiciones isotópicas del C en el CID en el agua para las muestras colectadas durante la campaña XIXIMI-3. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 4.-Calidad Cuestionable.

QF	No. Muestras	%
0	372	93.3
4	25	6.7
	372	100

Resultados y discusión

Patrones de distribución en profundidad

El comportamiento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ muestra un patrón de enriquecimiento en superficie (media $0.8 \pm 0.1\text{‰}$), empobreciéndose en la subsuperficie hasta alcanzar los valores más ligeros entre 150-250 m de profundidad (media $0.45 \pm 0.15\text{‰}$) para enriquecerse gradualmente en profundidad y estabilizarse de los 1200 m hasta el fondo (media $1.05 \pm 0.1\text{‰}$), en la Figura 37 se han graficado los valores promedio y sus desviaciones estándar de todas las estaciones de la campaña XIXIMI-3 para cada una de las profundidades colectadas.

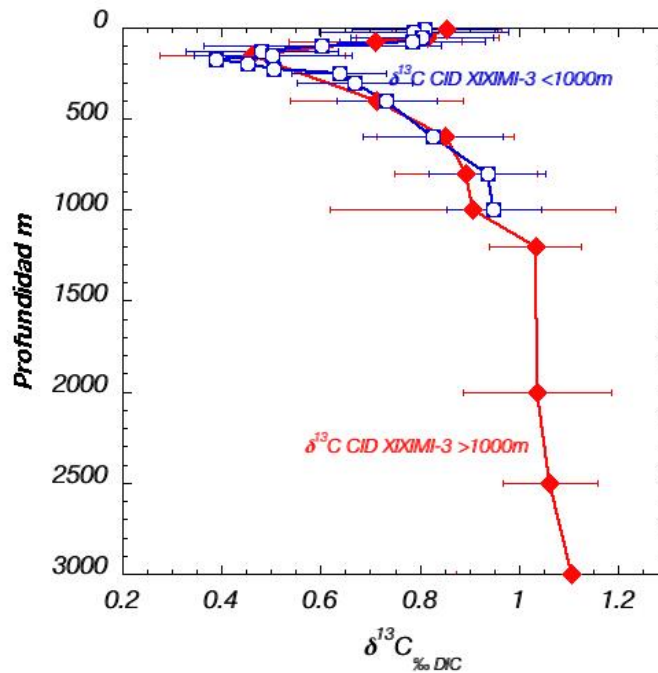


Figura 37. Perfil en profundidad de los valores promedio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en ‰, V-PDB para todas las estaciones y profundidades, los cuadrados azules corresponden a los lances hasta 1000 m de profundidad, y los rombos rojos corresponden a los lances hasta 3500 m de profundidad. Las barras alrededor de cada punto representa la desviación estándar de todas las muestras consideradas para cada profundidad.

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, el cual asimila preferentemente los isótopos más ligeros. Su empobrecimiento en la subsuperficie es debido al ciclado biológico que al oxidar la materia orgánica particulada (MOP) vuelve a poner en solución este carbono empobrecido en el isótopo más pesado ^{13}C típico del MOP como CID. Este mecanismo mantiene el gradiente observado entre los valores relativamente más positivos en superficie y los más negativos en profundidad. Esta tendencia debería de ser similar a la que encontramos con el consumo aparente del oxígeno (Kroopnick, 1985), sin embargo en el GM el comportamiento de ambos muestran diferencias importantes que pueden estar relacionados con el origen y mezcla de las masas de agua. En la Figura 38 se puede observar cómo los valores mínimos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se encuentran a profundidades

sensiblemente más someras, entre 150 a 250 m, que el máximo consumo aparente de oxígeno (CAO o AOU en sus siglas anglosajonas) que se encuentra entre los 400 a 700 m, profundidad en la que esperaríamos encontrar el mínimo en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

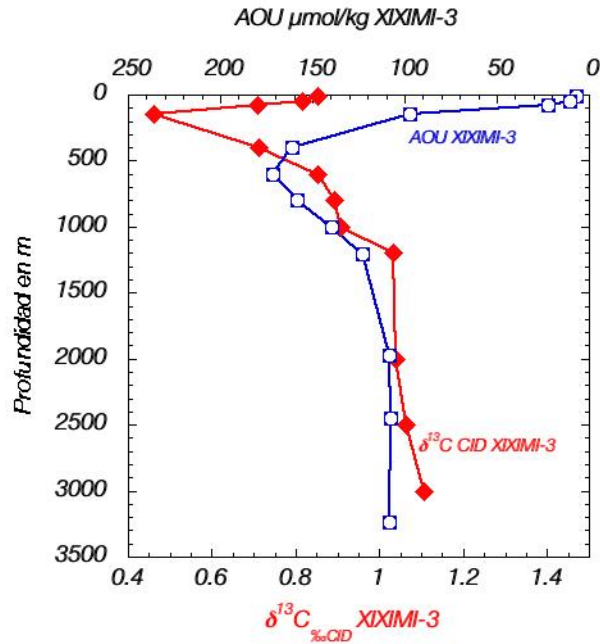


Figura 38. Perfiles del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ‰, V-PDB rombos rojos, y consumo aparente de oxígeno (CAO o AOU en inglés) en $\mu\text{mol/kg}$ cuadrados azules. Observar como a profundidades comprendidas entre los 100 hasta los 600 metros ambos perfiles muestran un comportamiento independiente, mientras que para profundidades entre los 600 m hasta el fondo ambos perfiles muestran un paralelismo mayor.

Esta relación es aun más patente cuando graficamos ambas variables en el espacio $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ y AOU (Consumo Aparente de Oxígeno) en el espacio de las isopícnas (Figura 39). En esta figura resalta la falta de correlación entre ambas variables especialmente para las isopícnas por encima de $27.4 \sigma_0$ (kg/m^3), mientras que para las isopícnas de mayores valores, si se puede observar la correlación conocida para el océano entre el AOU y el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (Kroopnick, 1985).

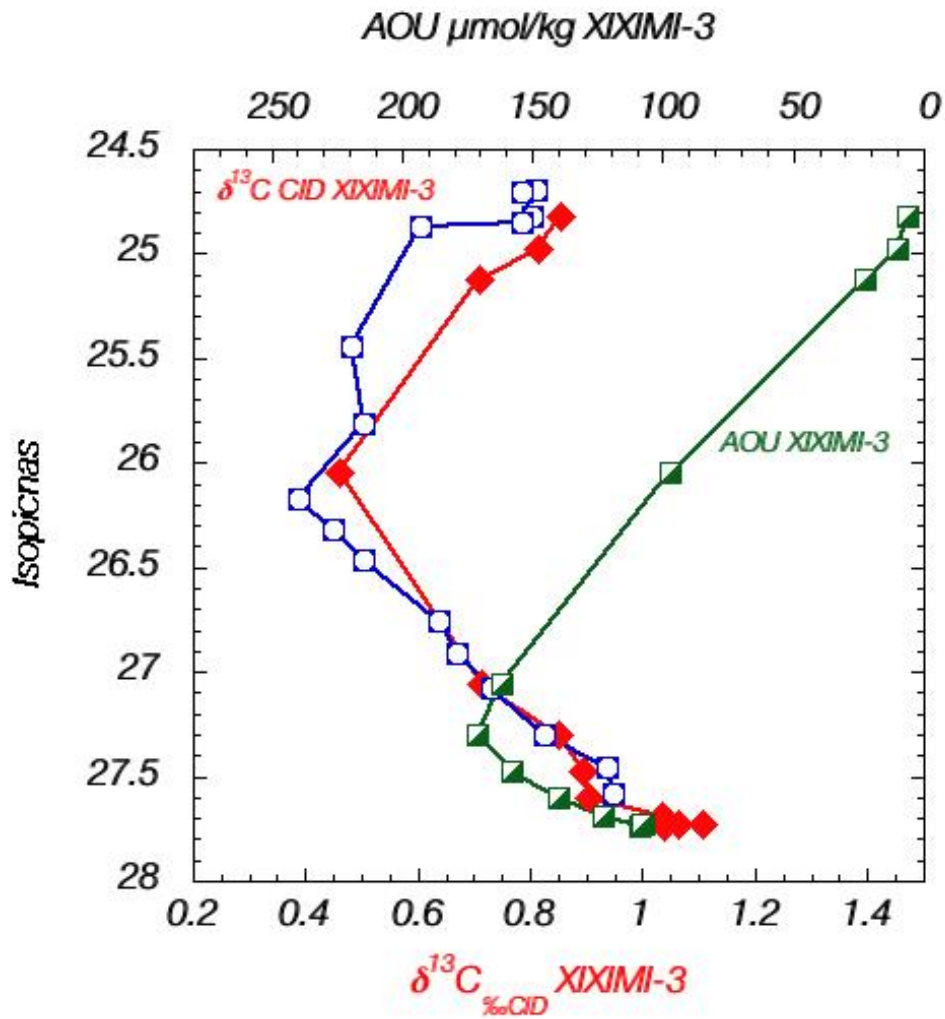


Figura 39. Espacio de las isopícnas σ_{θ} (kg/m³), eje de las ordenadas, y de los valores promedio por isopícnas del $\delta^{13}C_{CID}$ ‰, V-PDB en el eje de las abscisas, los cuadrados azules conectados por línea continua corresponden a los lances de 1000 m y los rombos rojos corresponden a los lances más profundos; los cuadrados verdes unidos por línea continua son los valores del consumo aparente de oxígeno (AOU) $\mu\text{mol/kg}$.

En el perfil en profundidad que mostramos en la Figura 37 y Figura 38 podemos observar la importancia de la biología sobre el patrón de distribución isotópica en profundidad aunque claramente desacoplada del consumo aparente de oxígeno y posiblemente de la concentración de nutrientes fosfatos y nitratos. Esta anómala separación entre estos índices del ciclado biogeoquímico en columna de agua se puede interpretar al menos como el resultado de varios procesos, por un lado el control termodinámico debido al fraccionamiento cinético de los isótopos de CO₂ durante la transferencia de carbono entre el océano y la atmósfera en su región de formación, por otro lado el control de la producción biológica en la zona fótica que eleva el $\delta^{13}C_{CID}$ en las aguas superficiales, mientras que los procesos de mezcla que transportan el CID

resultante de la oxidación de la materia orgánica hacia la superficie tienden a disminuir este valor.

Podemos calcular la importancia de los procesos de intercambio de carbono entre el océano atmósfera utilizando el concepto de los trazadores cuasi-conservativos de C^* y $^{13}C^*$ desarrollados por Sarmiento y Gruber (2006) donde

$$\delta^{13}C^* = \frac{CID}{C^*} \left(\delta^{13}C - \frac{r_{C:P} \delta^{13}C_{org}}{CID} \Delta PO_4 - \frac{\delta^{13}C_{carb}}{2CID} (\Delta Alc + r_{N:P} \Delta PO_4) \right)$$

la suma de las contribuciones de las bombas de los tejidos orgánicos y de los carbonatos nos proporcionan con otro trazador muy útil al que denominamos $\Delta\delta^{13}C_{bio}$ que podemos evaluar como la diferencia entre el $\delta^{13}C$ observado y el $\delta^{13}C^*$, de forma que

$$\Delta\delta^{13}C_{bio} = \delta^{13}C - \delta^{13}C^*$$

Esta firma biológica, $\Delta\delta^{13}C_{bio}$, es equivalente a una transformación lineal de la concentración de fosfato y es cuasi independiente del $\delta^{13}C$ medido. Esto es debido a que el fraccionamiento por la bomba de los carbonatos es pequeño y la relación DIC sobre C^* es prácticamente 1. Para calcular $\delta^{13}C^*$ hemos asumido unas relaciones estequiométricas de Redfield para $r_{C:P}$ y para $r_{N:P}$ de 115:1 y de 16:1 respectivamente (Anderson y Sarmiento, 1996), para el $\delta^{13}C_{org}$ hemos utilizado -21‰ (Goericke y Fry, 1994) y para $\delta^{13}C_{carb}$ hemos tomado un valor de 2‰ (Wefer y Berger, 1991), el valor referencia para la alcalinidad lo hemos tomado como la media para todo el océano 2310 $\mu\text{mol/kg}$ derivado de GEOSECS (Takahashi et al., 1981) y PO_4^0 lo tomamos como 0. Esta formulación del trazador isotópico $\delta^{13}C^*$ representa el efecto del intercambio océano atmósfera solo si el supuesto sobre la constancia de las relaciones estequiométricas para $r_{C:P}$ y para $r_{N:P}$ y si los valores de $\delta^{13}C_{org}$ y de $\delta^{13}C_{carb}$ son correctos, por lo que podemos hacer equivalente este nuevo trazador a el de $\delta^{13}C_{oa}$ que denota el intercambio océano atmósfera. De esta forma los valores más positivos que obtenemos para el $\delta^{13}C_{oa}$ implican una mayor importancia de los procesos de intercambio océano-atmósfera a temperaturas frías mientras que cuando estos valores son más bajos o cercanos a 0 implican un enriquecimiento menor debido a este intercambio y que este ha tenido lugar a temperaturas más cálidas. En la Figura 40 representamos los valores calculados de este trazador para los valores promedio de XIXIMI-3 en un espacio definido por las isopícnas en el eje vertical y por el $\delta^{13}C_{oa}$ en el eje horizontal inferior y por la salinidad en ups en el eje horizontal superior. La finalidad de este gráfico es mostrar la alta coincidencia entre el trazador conservativo como es la salinidad con la del trazador isotópico del intercambio de CO_2 entre el océano y la atmósfera, al tiempo que se diferencian las distintas masas de agua en el GM. En esta figura se puede reconocer como las aguas de las isopícnas más ligeras han equilibrado su carbono a mayores temperaturas relativas, el cambio a valores ligeramente más positivos marcan las aguas modales de los 18°C con salinidades típicas de 36.4ups, mientras que en las isopícnas

de mayor densidad (27-27.2) encontramos las aguas subsuperficiales comunes del Atlántico tropical (TACW) con salinidades típicas de 35.3ups. Los máximos valores del trazador y mínimos en salinidad los encontramos asociados a las aguas de la Antártida intermedia (AAIW), valores que implican un intercambio importante con la atmósfera a temperaturas menores. Por debajo de esta isopícnica se observa un repunte hacia valores menores marcando las aguas profundas del Atlántico norte (NADW), estos valores se pueden explicar como debidos a que esta aguas llevan una señal de carbono más ligera a su lugar de formación como resultado de su advección por el Atlántico norte por la corriente del golfo hasta las altas latitudes donde finalmente alcanzan sus mayores densidades y se sumergen hacia las profundidades abisales del Atlántico. En esta figura aún con la distorsión que supone el espacio de la densidad potencial, 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.

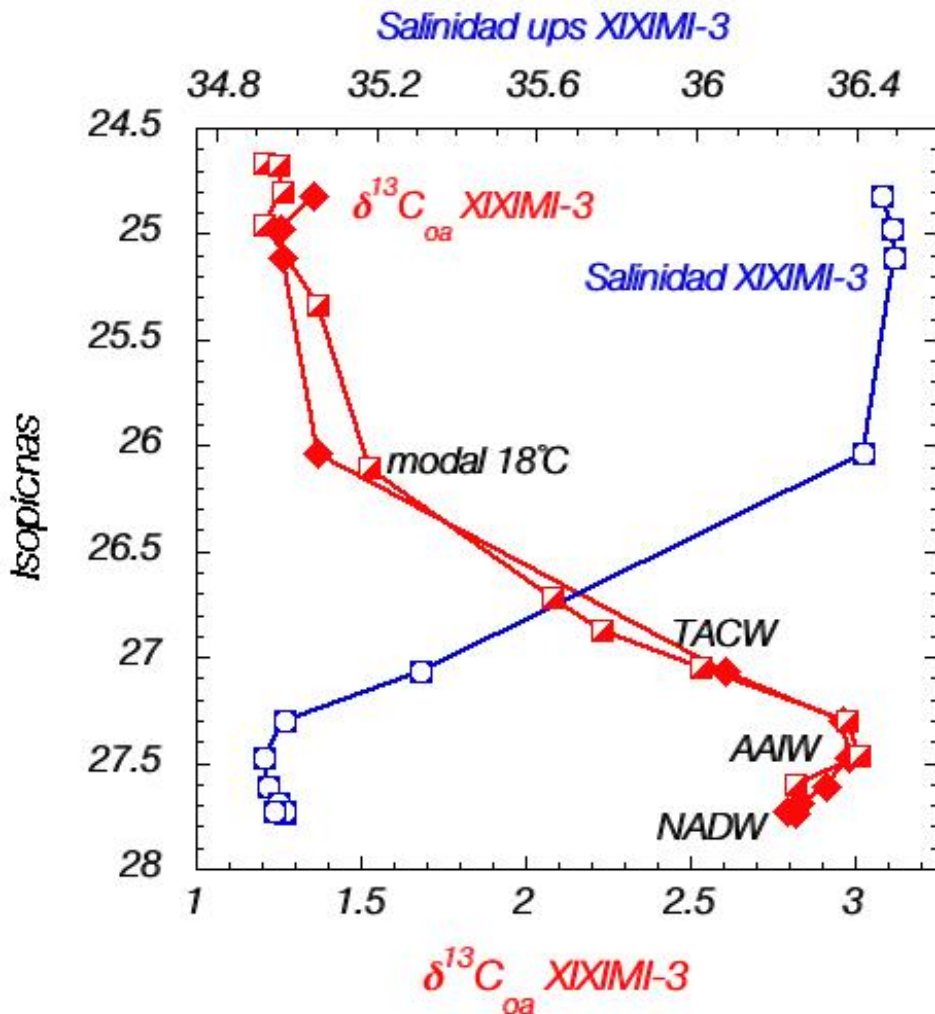


Figura 40. Espacio de las isopícnas σ_0 (kg/m³), eje de las ordenadas; en el eje horizontal inferior de las abcisas los valores promedio por isopícnica del $\delta^{13}C_{oa}$, mientras que en el eje horizontal superior de las abcisas se representan los valores promedios de salinidad en ups. Los cuadrados azules conectados por línea continua corresponden a los valores de salinidad. Los cuadrados rojos medio-sombreados corresponden a los valores promedio del $\delta^{13}C_{oa}$ para

los lances de 1000 m y los rombos rojos corresponden a los lances más profundos. Sobreimpuestas al gráfico las masas de agua identificadas para el GM.

Mencionamos como podemos extraer el componente biológico $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ que la trama trófica imprime a la composición isotópica del carbono en la masa de agua y como podemos derivar éste a partir del $\delta^{13}\text{C}$ medido en columna de agua. Este trazador $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ lo graficamos en el espacio triple de la Figura 41 en la que el eje vertical corresponde a las isopícnas, el eje horizontal inferior corresponde al trazador biológica $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ y el eje horizontal superior representa el CAO. En general podemos observar una alta concordancia entre ambos trazadores, lo que confirma parcialmente la validez del método utilizado, a pesar de algunas de las divergencias que se observan entre ambos. Sobre las isopícnas de menor densidad (24.5-25.4) observamos los menores valores del consumo aparente de oxígeno y los valores menos negativos del trazador $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$, y una tendencia lineal a aumentar del CAO y a hacerse más negativos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ hacia las isopícnas de mayor densidad hasta llegar a la isopícnica de 27.4 que marca el núcleo de las aguas de la AAIW, para volver disminuir ambas variables por debajo de estas isopícnas en las aguas profundas del golfo que corresponden con las de NADW. Los valores máximos del CAO observados implican un mayor consumo de oxígeno y los más negativos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ la mayor importancia de los procesos biológicos a lo largo del tiempo que esta aguas estuvieron sumergidas desde su hundimiento en el límite entre la región subantártica y el giro subtropical del Atlántico sur. Se observa también una anomalía importante sobre la isopícnica de 26.1, que corresponde con las aguas modales de los 18°C cuyo origen se encuentra al sur de la convergencia entre la corriente del golfo y el giro subtropical del Atlántico norte. Esa diferencia entre el 0.3-0.4‰ puede resultar bien de la creciente importancia del efecto Suess en el lugar de formación de esta agua, bien de una mezcla con aguas del Caribe o del Atlántico sur con una firma isotópica más ligera o bien de un mayor tiempo de residencia de estas aguas en el GM. Cualquiera de estas hipótesis necesita de un trabajo más exhaustivo de comparación con otras variables biogeoquímicas de nutrientes, carbono inorgánico disuelto y de trazadores de circulación en la columna de agua como pueden ser su contenido en $\Delta^{14}\text{C}$ o en Tritio para poder constreñir el origen y naturaleza de esta anomalía.

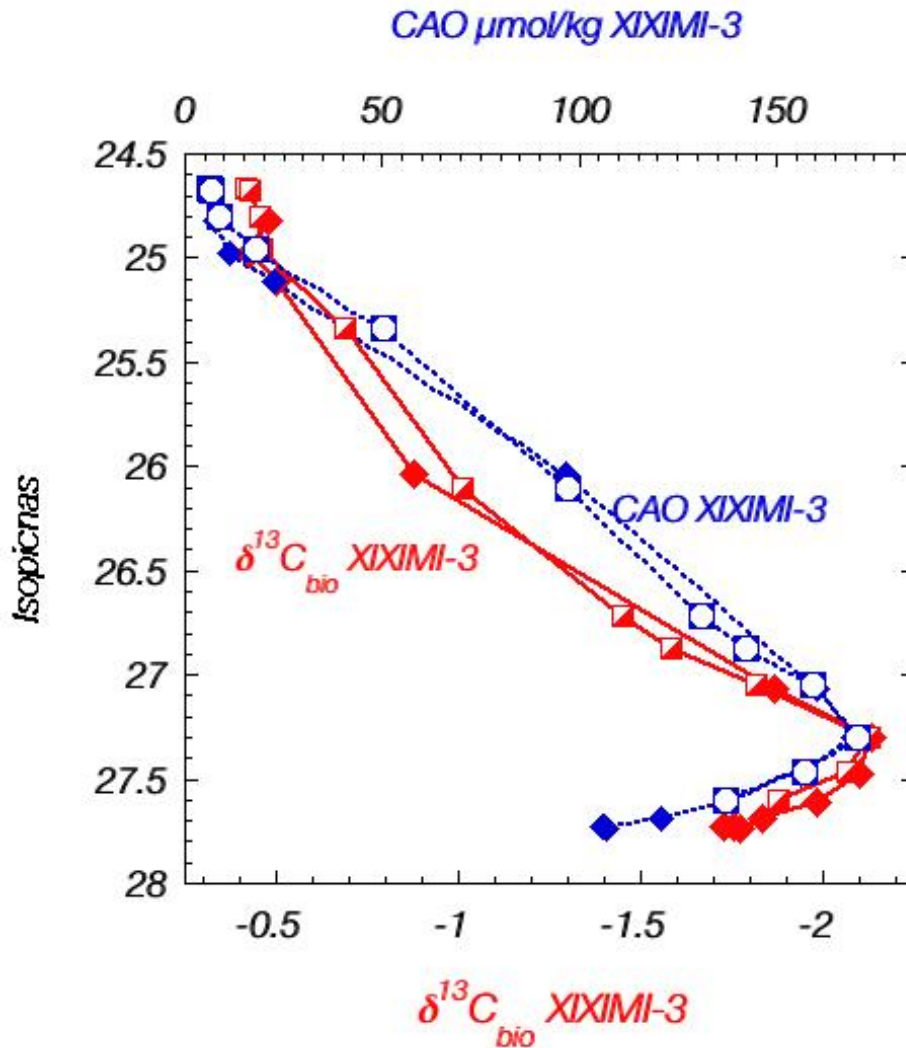


Figura 41. Espacio de las isopícnas σ_t (kg/m^3), eje de las y, y de los valores promedio por isopícnas del $\delta^{13}C_{bio}$ en el eje inferior de las x, y del consumo aparente de oxígeno CAO en el eje superior de las x. Los cuadrados azules conectados por línea punteada corresponden a los valores del CAO para los lances de 1000 m, y los rombos azules corresponden con los lances profundos. Los cuadrados rojos medio-sombreados corresponden a los valores promedio del $\delta^{13}C_{bio}$ para los lances de 1000 m y los rombos rojos corresponden a los lances más profundos.

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 entre la región del canal de Yucatán y el interior del golfo superpuesta a la distribución vertical que discutimos en la sección anterior. Se observa un patrón hacia valores más ligeros del $\delta^{13}C$ a profundidades intermedias superiores, entre los 150 a los 250 m que se acentúa en la región occidental frente al talud de Tamaulipas, de una forma análoga aunque a una profundidad diferente que lo hace el CAO, isólineas negras en la Figura 42. La distribución del $\delta^{13}C_{CID}$ a lo largo de

un transecto E-W sobre el paralelo 25°N es un ejemplo de este gradiente (Figura 42), en donde podemos observar valores relativamente más positivos en superficie en la región de la corriente del Lazo que se van haciendo relativamente más negativos hacia el W. Estos valores en superficie más positivos en la entrada del golfo se puede explicar como un efecto combinado de las altas temperaturas y de los procesos de degasificación en esta región.

A profundidades intermedias superiores, entre los 150 a los 250 m, se observan consistentemente los valores más ligeros que se acentúan frente al margen de Tamaulipas lo que puede interpretarse en principio como una masa de agua que se va empobreciendo en ^{13}C a lo largo de su transporte por el interior del golfo y especialmente frente al margen de Tamaulipas, como consecuencia de los procesos de oxidación de la materia orgánica a estas profundidades intermedias superiores. Esta interpretación sin embargo contradice el patrón observado en el CAO, que en la figura está representada por los contornos en negro. En esta figura podemos observar como los valores de máximo consumo se encuentran consistentemente a una profundidad mayor (400-750 m) que los $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ más ligeros observados entre los 150-250 m. Problema que hemos explicado parcialmente en el modelo bidimensional como un efecto de procesos externos al golfo que tienen que ver con el origen de esta agua, aunque estos no resultan suficientes para explicar estos valores anómalamente bajos. En esta misma figura también podemos apreciar como las aguas que entran por el canal de Yucatán ya están relativamente empobrecidas en ^{13}C , por lo que una parte de esta anomalía procede del Caribe por procesos de mezcla con una masa de agua empobrecida en $\delta^{13}\text{C}$, cuyo origen está por discernir. La acentuación de estos valores más negativos hacia el interior del golfo puede ser el resultado de la respiración biológica de la materia orgánica. Como mencionábamos en la sección anterior vamos a necesitar contrastar y cruzar estos resultados con las concentraciones de nutrientes y del carbono inorgánico disuelto que nos permitan cuantificar la importancia relativa de cada uno de estos procesos para explicar este patrón de empobrecimiento en la composición isotópica del carbono a estas profundidades.

Por debajo de los 500 m observamos cómo los valores se van haciendo progresivamente más positivos hacia el fondo para toda la sección con dos importantes excepciones que delinean la presencia de dos giros anticiclónicos centrados sobre las longitudes 93° y 96°W, que ya se han descrito anteriormente en la sección de circulación (Sheinbaum, este informe) y en la distribución del oxígeno disuelto (Herguera y Ferreira, este reporte).

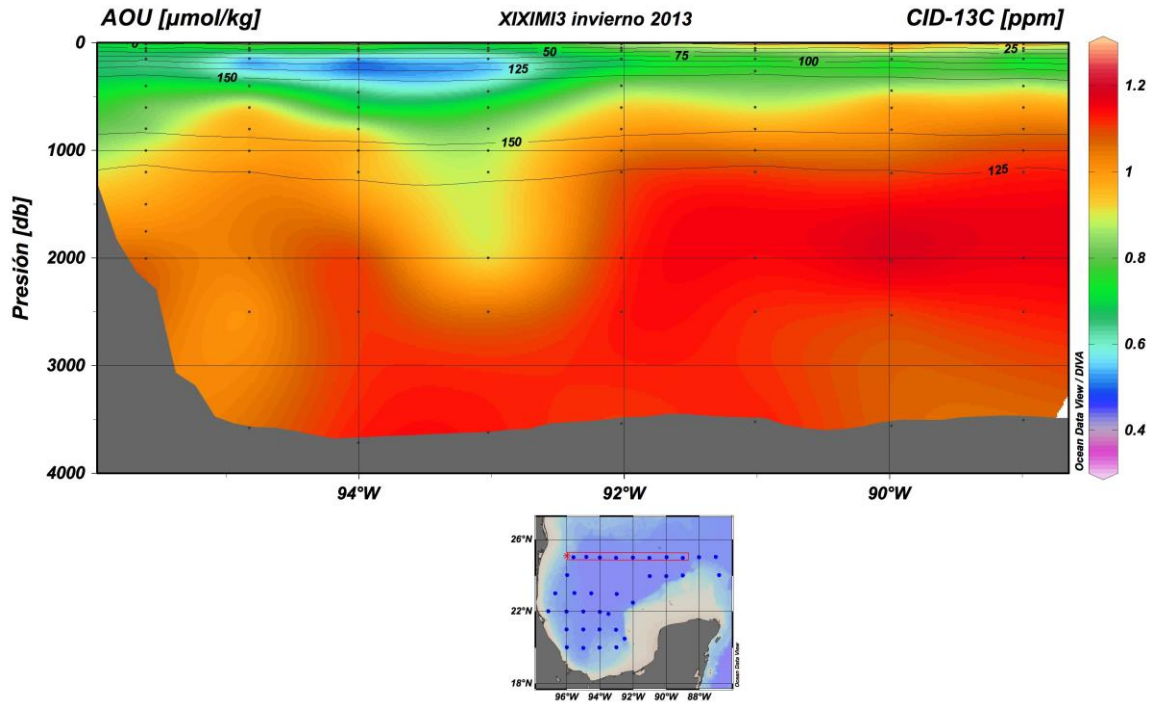


Figura 42. Sección vertical E-W a lo largo del paralelo 25°N con los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ obtenidos de las muestras de agua colectadas. La escala de colores a la derecha representa los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Las isólinas en negro representan los valores del consumo aparente de oxígeno en $\mu\text{mol/kg}$.

Una sección N-S a lo largo de los meridianos 95-96°W muestra la extensión y continuidad de este mínimo en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ en la región más occidental de la zona de estudio (Figura 43). Esta figura confirma la continuidad espacial de los valores anómalos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a profundidades entre 150 hasta los 300 m junto con la presencia de un giro anticiclónico a la altura de 23°N que ya habíamos reportado en el capítulo del oxígeno disuelto (Herguera y Ferreira, este reporte).

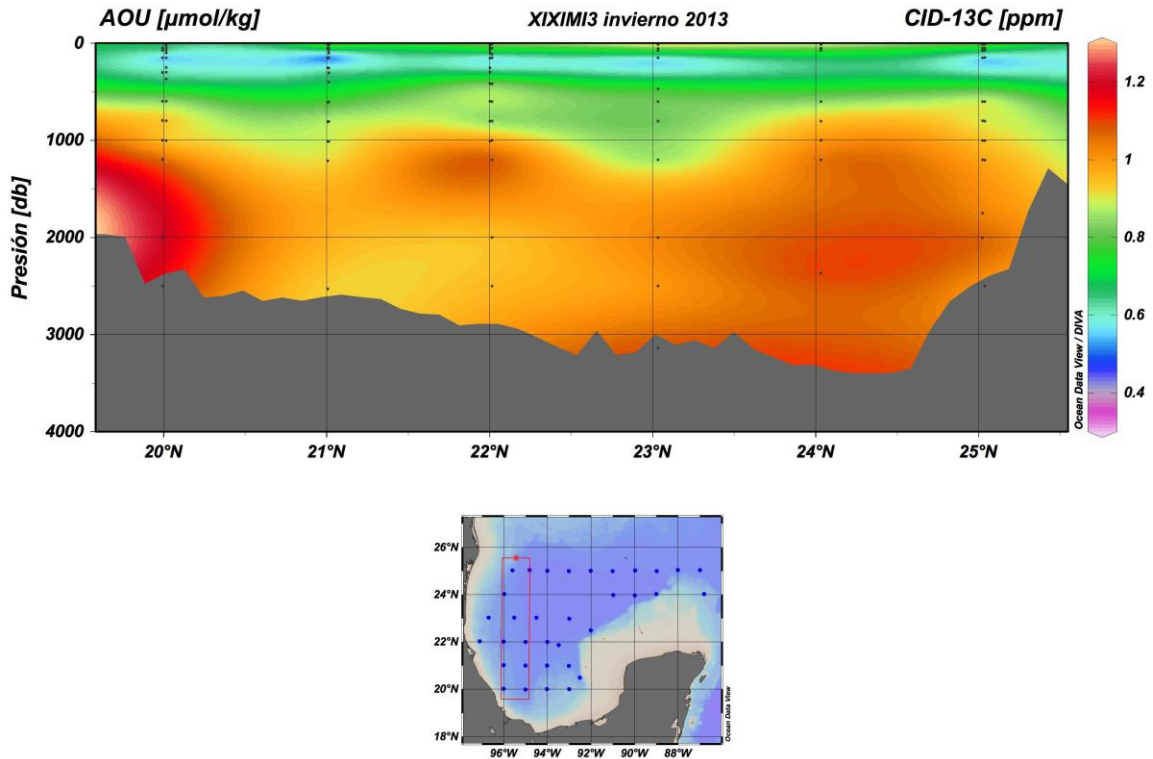


Figura 43. Sección vertical N-S a lo largo de los meridianos 95-96°W con los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ obtenidos de las muestras de agua colectadas. La escala de colores a la derecha representa los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

Otra sección diagonal, entre el norte de la Península de Yucatán y la bahía de Campeche en el sur, muestra la distribución espacial de la anomalía entre los 150-300 m de profundidad en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ y como esta se intensifica especialmente en asociación con dos patrones de circulación un giro anticiclónico a la altura de 93°W y otro ciclónico en el sur (Figura 44). Este último se puede interpretar como el efecto de un bombeo vertical controlado por un patrón de circulación descrito e identificado como el giro ciclónico de la Bahía de Campeche (Perez 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) por 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. Por debajo de los 1000 m se aprecian valores relativamente uniformes de las aguas profundas del golfo con la excepción frente al talud de Yucatán 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 o por un refluo de aguas en las que ha habido un mayor reciclado de materia orgánica.

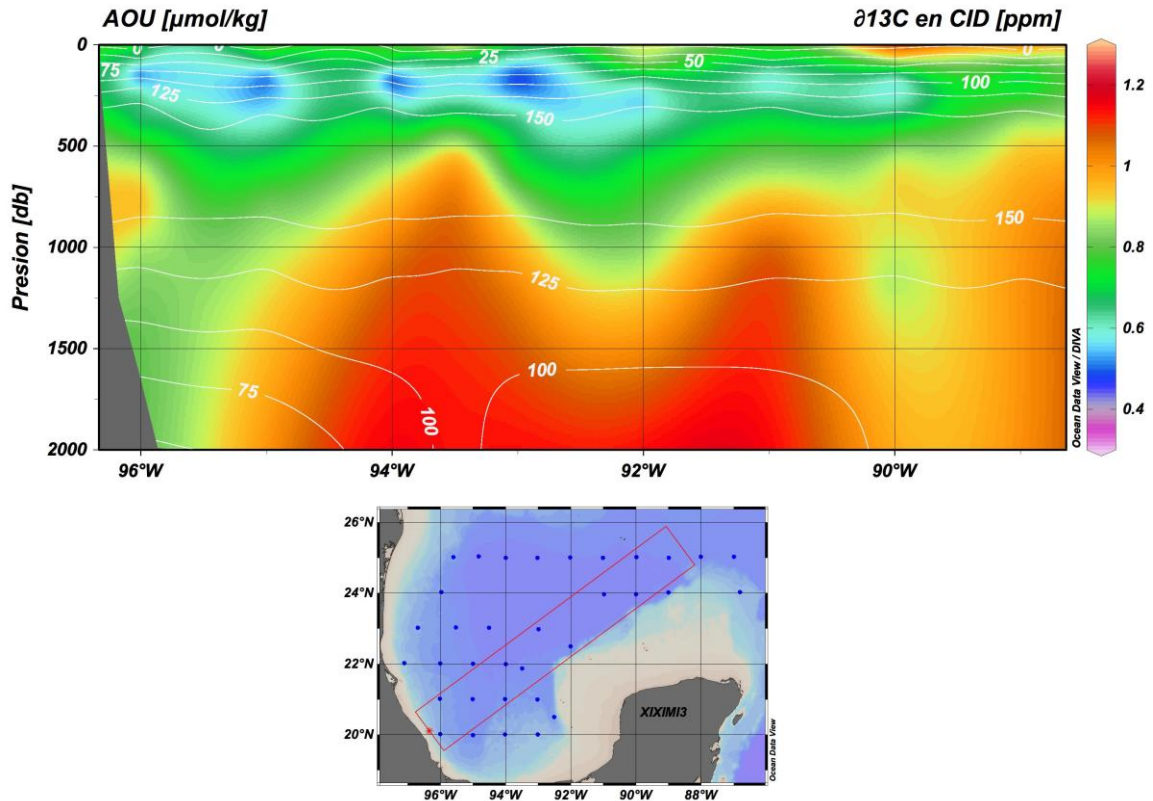


Figura 44. Sección vertical NE-SW entre el norte de la Península de Yucatán y la bahía de Campeche con los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ obtenidos de las muestras de agua colectadas. La escala de colores a la derecha representa los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Las isolíneas en blanco representan los valores del consumo aparente de oxígeno en $\mu\text{mol/kg}$.

Conclusiones

- El comportamiento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ muestra un patrón en la vertical de enriquecimiento en superficie (media $0.85 \pm 0.15\%$), empobreciéndose en la subsuperficie hasta alcanzar los valores más ligeros entre 150-300 m de profundidad (media $0.45 \pm 0.15\%$) para enriquecerse gradualmente en profundidad y estabilizarse de los 1200 m hasta el fondo (media $1.05 \pm 0.1\%$).
- Los valores mínimos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ se encuentran a profundidades sensiblemente más someras 150-300 m que el máximo consumo aparente de oxígeno entre 400-750 m. Esta anómala separación entre estas variables se puede interpretar como consecuencia de al menos tres procesos: (1) por el intercambio de carbono en superficie en su región de formación; (2) por procesos biológicos, y (3) como procesos de mezcla con masas de agua con una composición isotópica relativamente empobrecida en la región del Caribe.
- Este patrón de empobrecimiento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ a profundidades intermedias superiores se acentúa entre la región oriental, cercana al canal de Yucatán el dominio de la Corriente del Lazo y el margen continental y el interior del golfo.

- Entre las profundidades de 200 a 1500 m se aprecia un patrón de distribución de los valores del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ controlado por la circulación de mesoescala característica del GM. Los giros anticiclónicos apilan aguas en su interior y aparentemente favorecen los valores más ligeros en su núcleo. En contraste con el giro ciclónico de la bahía de Campeche que eleva las isopícnas subsuperficiales acercando las aguas ricas en nutrientes a la superficie y potencia un aumento de la productividad biológica en esta región. Este proceso posiblemente controla las propiedades biogeoquímicas de la columna de agua enriqueciéndola en nutrientes y carbono inorgánico disuelto y empobreciéndola en oxígeno disuelto y en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$.
- Por debajo de los 1500 m se aprecian valores relativamente uniformes de las aguas profundas del golfo, típicos de unas aguas profundas recientemente ventiladas como son las aguas que conocemos como NADW.

Referencias

- Anderson, L. and Sarmiento, J.: Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis, *Global Biogeochem. Cy.*, 8, 65–80, 1994.
- Broecker, W. and Peng, T.-H.: *Tracers in the Sea*, Eldigo, Palisades, NY, 1982.
- Broecker, W. S. 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 of TCO_2 in the world oceans. *Deep-Sea Res.* 32, 57–84.
- Graber, E. R., and P. Aharon. 1991. An improved microextraction technique for measuring dissolved inorganic carbon (DIC), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ from milliliter-size water samples. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)* 94:137-144.
- Goericke, R., and B. Fry. 1994. Variations of marine plankton $\delta^{13}\text{C}$ with latitude, temperature, and dissolved CO_2 in the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 8

(1), 85-90.

Keir, R. S. 1991. The effect of vertical nutrient redistribution on surface ocean δC^{13} , *Global Biogeochemical Cycles* 5, (4), 351-358.

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

Mook, W.G., Bommerson, J.C., Staverman, W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 169–176.

Perez Brunius, P., P. Garcia Carrillo, J. Dubranna, J. Sheinbaum Pardo y J. Candela Perez. 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, G. G., L. A. Roelke, and L. A. Cifuentes. 2000. A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon. *Mar. Chem.* 69:153-161.

Sarmiento, J.L., and N. Gruber. 2006. *Ocean Biogeochemical Dynamics*. Princeton University Press. 504 pp.

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

Takahashi, T., W. S. Broecker, and A. E. Bainbridge. 1981. The

alkalinity and total carbon dioxide concentration in the world oceans, in *Scope 16: Carbon Cycle Modelling*, edited by B. Bolin, John Wiley, New York. pp. 271-286.

Wefer, G. and W. H. Berger. 1991. Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Mar. Geol.*, 100:207-248.

Zhang, J., Quay, P. D. and Wilbur, D. O. 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 aguas tienen en el interior del GM.

CARBONO ORGÁNICO DISUELTO

Responsable: Dr. Víctor F. Camacho Ibar.

Participantes: M. en C. Eduardo Ortiz Campos, Nevia Carolina Alfaro Castillo.

Objetivos

El objetivo de los análisis de COD en las muestras obtenidas durante la campaña XIXIMI-3 es establecer la línea base para las concentraciones de esta variable en aguas profundas del GM.

Metodología

Estrategia de muestreo

Las muestras para la determinación de COD se recolectaron en 34 estaciones y todas las profundidades de la campaña XIXIMI-3. Se realizaron un total de 35 lances, incluyendo una réplica de la estación E7 que fue nombrada E7B, de tal manera que se realizaron un total de 404 determinaciones de esta variable. Las determinaciones se realizaron siguiendo el protocolo que a continuación se describe.

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 se 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 $\text{pH} < 3$ con el fin de convertir todas las especies de carbono inorgánico (i.e., del sistema de los carbonatos) en bióxido de carbono (CO_2). Las muestras acidificadas se purgan con aire ultrapuro, libre de CO_2 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 $680\text{ }^\circ\text{C}$. Los compuestos de carbono orgánico no purgable son convertidos a CO_2 , el cual es medido con un detector de infrarrojo no dispersivo (NDRI por sus siglas en inglés).

Determinación de COD en el IIO-UABC

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 $240\text{ }\mu\text{M}$ 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 $2\text{ }\mu\text{M}$ 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 y discusión

En esta sección se reporta primero un análisis de la calidad de los datos, posteriormente se reporta el perfil vertical promedio para el total de las muestras y se compara con los perfiles verticales promedio de XIXIMI-2 y la estación BATS. Se reportan las secciones verticales de los tres transectos estándar y los perfiles individuales de algunas estaciones.

Análisis de calidad de los datos

Se realizaron un total de 404 análisis de COD correspondientes a 34 estaciones y una réplica de la estación E7 nombrada E7B. 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 los 404 datos generados, 21 se consideraron como de calidad cuestionable (QF 4), 3 como de mala calidad (QF 8) y 3 como de calidad desconocida. Cabe señalar que 11 de los datos con QF=4 corresponden a la estación E7, estación que no se consideró para el cálculo del perfil vertical promedio ni para el graficado de las secciones verticales; esta estación fue representada con los datos del perfil E7B. En conclusión el 93% de las determinaciones son consideradas como de buena calidad (Tabla 8). Cabe señalar que los 3 datos etiquetados con calidad desconocida son datos profundos (entre 3200 y 3800 m) con concentraciones de 50 μM . Valores de esta magnitud en dichas profundidades son considerados como improbables.

Tabla 8. Clasificación de muestras de COD de la campaña XIXIMI-3. Quality Flag (QF): 0-Buena calidad, 1-Calidad desconocida, 4-Calidad cuestionable y 8-Mala calidad.

QF	No. muestras	%
0	377	93
1	3	1
4	21	5
8	3	1
Σ (35 lances)	404	100

El presente estudio está enfocado en la determinación de la línea base en aguas de mar profundo. El COD en el mar presenta concentraciones relativamente bajas en aguas con más de 1000 m de profundidad. Por ejemplo, Carlson et al. (2010) reportaron un intervalo de 40 a 47 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ para aguas profundas (1000 a 3000 m) de la cuenca del Atlántico norte, mientras que Guo et al. (1995) reportaron perfiles con concentraciones de alrededor de 45 μM entre 800 y 1600 m para la zona noroeste del GM. Como se mencionó en el informe de la campaña XIXIMI-2, las concentraciones de COD en mar profundo se encuentran cerca del límite de detección instrumental y la precisión de las determinaciones puede ser relativamente baja. Por lo tanto, antes de asignar etiquetas de calidad en las muestras profundas de la campaña XIXIMI-3 realizamos un análisis detallado de la precisión analítica observando las concentraciones medidas en el material de referencia DSW a lo largo de todas las corridas (Figura 45).

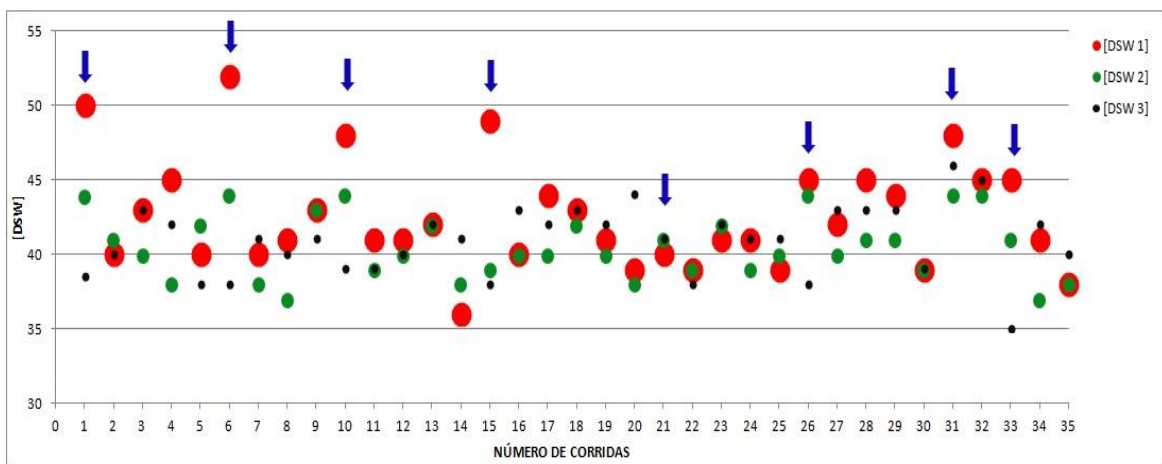


Figura 45. Concentración calculada de COD en agua certificada de mar profundo (DSW) a lo largo de las 35 corridas analíticas. Las flechas indican la corrida en la que se realizó el cambio del catalizador. A lo largo de cada corrida se analizaron tres muestras de DSW (DSW 1, DSW 2 y DSW 3).

El intervalo de concentración consensado del material DSW es de 41 a 44 μM . Ya que se analizaron 35 lotes (uno por muestra) y en cada lote se incluyeron tres muestras de DSW repartidas a lo largo de la corrida (DSW 1, DSW 2 y DSW 3), se obtuvieron un total de 105 mediciones de este material. Como se observa en la Figura 45, 49 de las mediciones realizadas se encontraron en el intervalo consensado y 71 datos cayeron en un intervalo entre 40 y 45 μM . Cinco de los seis datos mayores que 45 μM correspondieron a la primera inyección del DSW después de un cambio de catalizador sugiriendo que cuando el catalizador es nuevo los valores de aguas profundas se pudieron haber sobreestimado. Sin embargo, al analizar los datos de muestras profundas de las estaciones correspondientes a corridas con catalizador nuevo, no se observó un sesgo hacia valores relativamente altos. El promedio de todas las mediciones de DSW fue 41 μM con una desviación estándar de 3 μM . Esto sugiere que a pesar del error analítico en las determinaciones, nuestros valores promedio para las aguas profundas del GM son robustos.

Línea base: Perfil promedio de COD en el GM durante XIXIMI-3

Los datos con QF=0 y QF=1 de los 34 perfiles de COD de las muestras de campaña XIXIMI-3 se presentan en la Figura 46. Como es de esperarse, la mayor dispersión de las concentraciones se observa en las muestras más cercanas a la superficie (< 100 m de profundidad), donde el intervalo de estas fue de 60 a 105 μM . Aunque las concentraciones de COD disminuyen rápidamente desde la superficie hasta aproximadamente los 400 m, aún a esa profundidad el intervalo de valores es amplio y oscila entre 40 y 63 μM . Como fue el caso para la campaña XIXIMI-2, algunos de los perfiles presentaron concentraciones menores de 40 μM (valores mínimos de 38 μM) entre los 600 y los 1200 m de profundidad, sugiriendo que en este intervalo de profundidad hay un ligero mínimo de COD. A partir de 1200 m y hasta el fondo (3800 m) la mayoría de los datos se mantiene en el intervalo entre 40 y 50 μM .

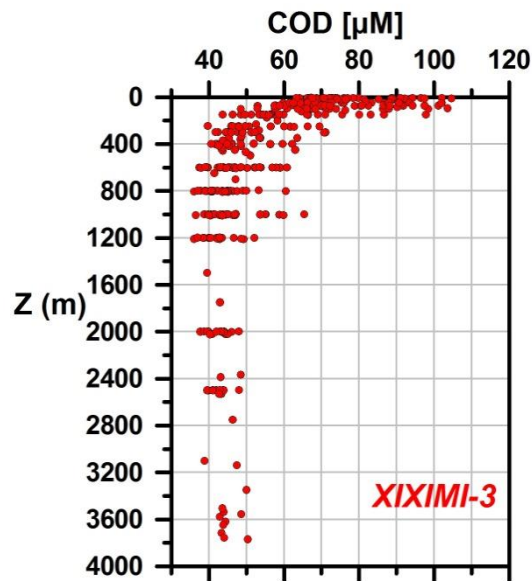


Figura 46. Perfiles verticales de las concentraciones de COD medidas en muestras de 34 estaciones del GM recolectadas durante la campaña XIXIMI-3 (solo se incluyen datos con QF 0 y QF 1; no se incluyen los datos de la estación E7).

De manera similar a las anteriores campañas oceanográficas, con el fin de establecer la línea base de la distribución de concentraciones de COD en aguas profundas del GM y así determinar posibles anomalías asociadas con derrames de hidrocarburos, se generó el perfil promedio con errores estándar asociados (Figura 47-izquierda). El valor promedio superficial de COD es 78 μM , y disminuye rápidamente a un promedio de 49 μM entre los 300 y 400 m. A partir de 400 el COD promedio disminuye lentamente, hasta alcanzar un valor mínimo de 42 μM a los 1200 m, profundidad a partir de la cual hay un ligero incremento de 2 μM hacia las aguas más profundas. Con base en los resultados de esta campaña y los resultados de la campaña XIXIMI-2 (ver Figura

47-derecha donde se sobreponen los perfiles promedio de ambas campañas), concluimos que la concentración típica de las aguas profundas del GM se encuentra entre 42 y 45 μM .

En el perfil promedio de COD de la campaña XIXIMI-3 se observó un máximo a 1000 m de profundidad similar al observado durante la campaña XIXIMI-2 (Figura 47, derecha). Este máximo se debió a máximos con valores entre 54 y 65 μM presentados en las estaciones E3, E12, E16, E22, E27 y E35; cuatro de estas estaciones (E12, E16, E27 y E35) presentaron el máximo durante la campaña XIXIMI-2.

Aunque el enfoque del estudio es hacia las aguas profundas, cabe hacer notar que si bien las concentraciones de COD durante las campañas XIXIMI-3 y XIXIMI-2 fueron similares por debajo de los 1000 m, entre la superficie y los 1000 m de profundidad las concentraciones de COD fueron consistentemente mayores durante XIXIMI-3. La diferencia entre campañas se acentúa hacia la superficie, con diferencias hasta de 10 μM en los primeros 100 m. Es probable que dicha diferencia esté reflejando una variación estacional en el contenido de COD superficial, el cual suele incrementar en periodos de alta producción orgánica primaria y disminuir en periodos de baja producción (Carlson et al., 1994).

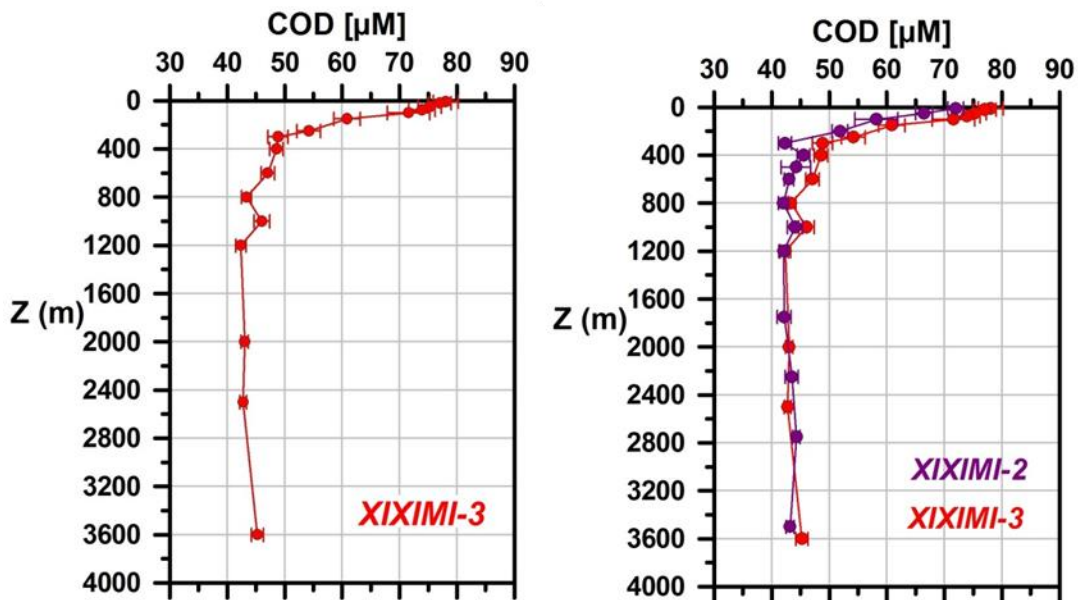


Figura 47. A la izquierda se presenta el perfil vertical promedio de las concentraciones de COD medidas en muestras de 34 estaciones del GM durante la campaña XIXIMI-3. A la derecha el perfil vertical promedio de XIXIMI-3 (rojo) se compara con el perfil vertical promedio de XIXIMI-2 (morado).

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

Como se observó para el caso de la campaña XIXIMI-2, las concentraciones de COD para aguas profundas del GM durante la campaña XIXIMI-3 son similares a las reportadas para el norte del GM (~45 μM ; Guo et al., 1995), para aguas entre 1000-3000 m en la estación BATS en el Atlántico norte (~42 μM ; Carlson et al., 2010), y para aguas profundas de un transecto en el Atlántico a lo largo de 24.5°N (~42 μM ; Hansell et al., 2004). Es decir, los valores que estamos reportando de COD se pueden considerar “típicos” de aguas profundas de la región del Atlántico norte como se puede observar en la comparación del perfil promedio obtenido en el presente estudio, con los datos disponibles en la base de datos de COD para la estación BATS (Figura 48). La similitud en las concentraciones de COD en aguas profundas del GM y de la estación BATS es de esperarse, ya que el COD en las cuencas profundas de los océanos varía en el orden de pocas unidades de micromolar (Dai et al., 2009).

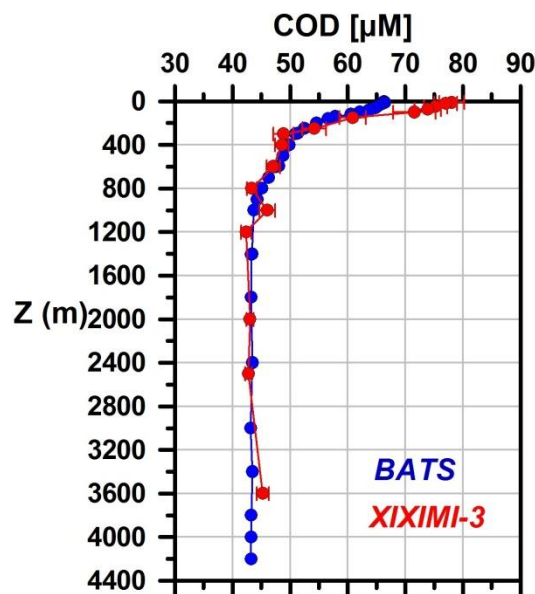


Figura 48. Comparación entre el perfil vertical promedio de COD medido durante la campaña XIXIMI-3 en el GM y el perfil vertical promedio generado a partir de la base de datos de la estación BATS (Bermuda Atlantic Time-series Study) en el Atlántico norte.

Secciones verticales de COD en los transectos estándar.

Consistente con lo que se presentó en el reporte de la campaña XIXIMI-2, a continuación se describe la distribución del COD a lo largo de tres transectos estándar: el Transecto 1, 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, que va de sur a norte a lo largo de 95 y 96°W; y el

Transecto 3, graficando de suroeste a noreste a partir de 20°N y 96 °W hasta 25°N y 86°W.

Entre 500 y 3700 m a lo largo del Transecto 1 (Figura 49) se observa que el mayor volumen de agua de esta región del GM presenta valores bajos entre 38 y 50 μM . Los diferentes tonos de rosa que representan valores alrededor de 40 μM sugieren cierta heterogeneidad en la distribución, sin embargo, como se comentó en la sección de control de calidad, es posible que esta heterogeneidad solo esté la variabilidad analítica en estas concentraciones (Figura 45). Al igual que en la campaña XIXIMI-2, la estación más cercana a la costa en este transecto (E12) presentó los valores profundos más elevados, posiblemente asociados con un efecto de plataforma. En los primeros 400 m de la superficie que representan la capa de máximo cambio en las concentraciones de COD (Figura 47) se observa mas variabilidad horizontal. La capa verde brillante que representa concentraciones entre 60 y 70 μM indica una ligera elevación de esta capa de este a oeste, e incluso sugiere el efecto de procesos de mesoescala superficiales alrededor de 92-93 °W y de 95 °W.

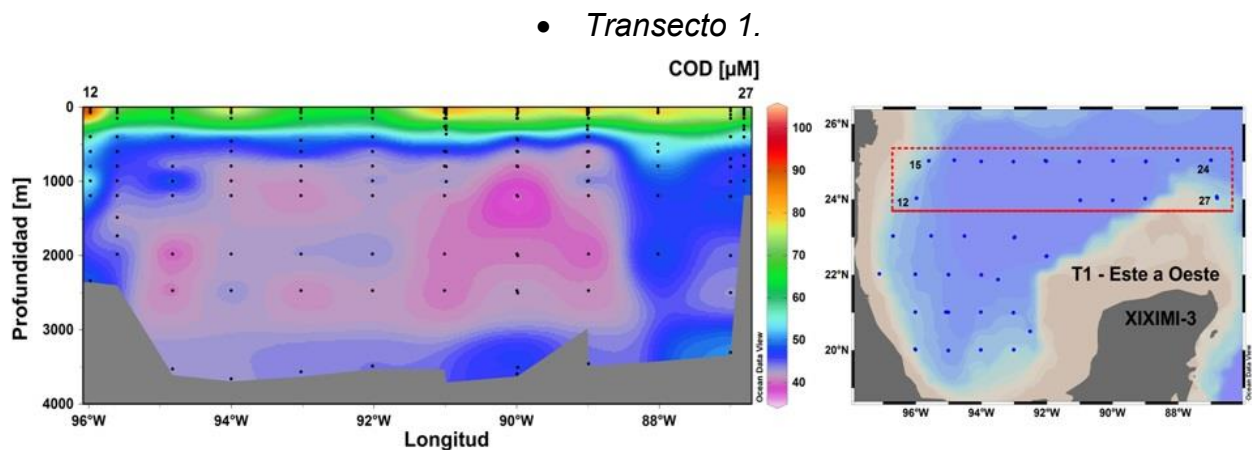


Figura 49. Sección vertical de las concentraciones de COD a lo largo de los paralelos 24 y 25 °N durante la campaña XIXIMI-3.

En el Transecto 2 (Figura 50), como en el Transecto 1 se observa que el mayor volumen del agua (debajo de los 500 m) presenta concentraciones menores que 50 μM . La frontera entre los tonos de azul oscuro y azul claro que representa concentraciones cercanas a 50 μM muestra una elevación desde una profundidad de 600 m en 23°N a menos de 200 m en 20°N. Esta elevación clara de las isolíneas desde el norte hacia el sur se observó también durante la campaña XIXIMI-2, tanto para el COD como para los nutrientes. La elevación de isolíneas superficiales también se hace notoria observando la frontera entre los tonos verde oscuro y verde brillante correspondiente a valores de alrededor de 63 μM , que en 23°N se localizó cerca de 300 m de profundidad mientras

que en 20°N alcanzó la superficie. Aunque la elevación de norte a sur es una tendencia regional que probablemente refleje efectos batimétricos, la elevación marcada en 20°N está probablemente enfatizada por la presencia de un remolino ciclónico evidenciado en los perfiles verticales de COD y de nutrientes de la estación E40. Los remolinos ciclónicos generan en su núcleo una elevación de las isopícnas y, consecuentemente, una elevación de las isolíneas de otras propiedades disueltas en las aguas.

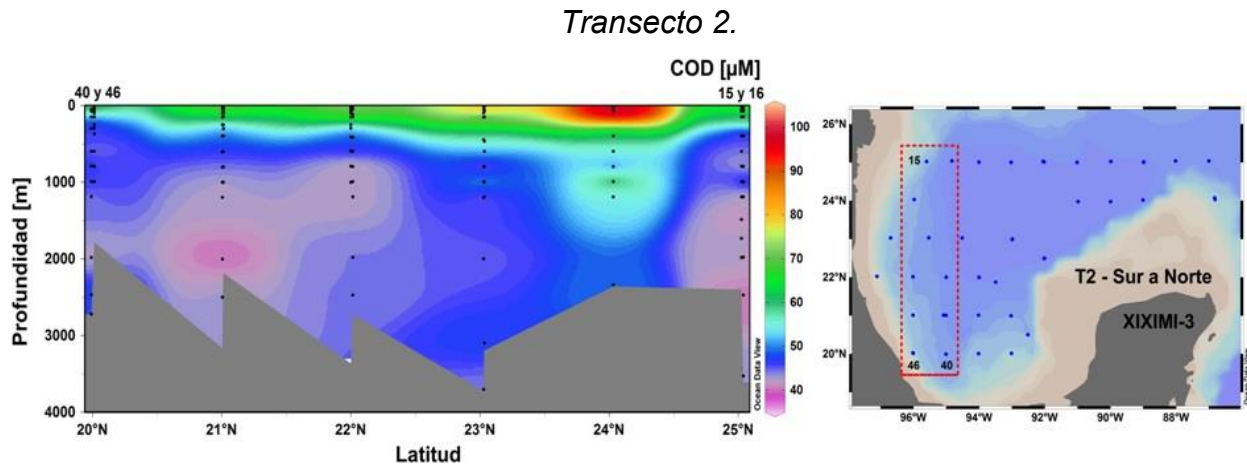


Figura 50. Sección vertical de las concentraciones de COD a lo largo de las líneas 96 y 95 °N durante la campaña XIXIMI-3.

En el Transecto 3 (Figura 51) se observa de manera particularmente clara la elevación de las isolíneas de $\sim 50 \mu\text{M}$ desde el noroeste hacia el sureste del GM. Alrededor de la estación E27 dicha isólinea se ubica cerca de 600 m de profundidad, mientras que alrededor de la estación E46 dicha frontera se ubica a menos de 200 m. Como se observó en la campaña XIXIMI-2, esta distribución sugiere un empobrecimiento en COD de las aguas superficiales y subsuperficiales del GM hacia la región suroeste, mientras que las aguas profundas no muestran gradientes horizontales obvios.

Transecto 3.

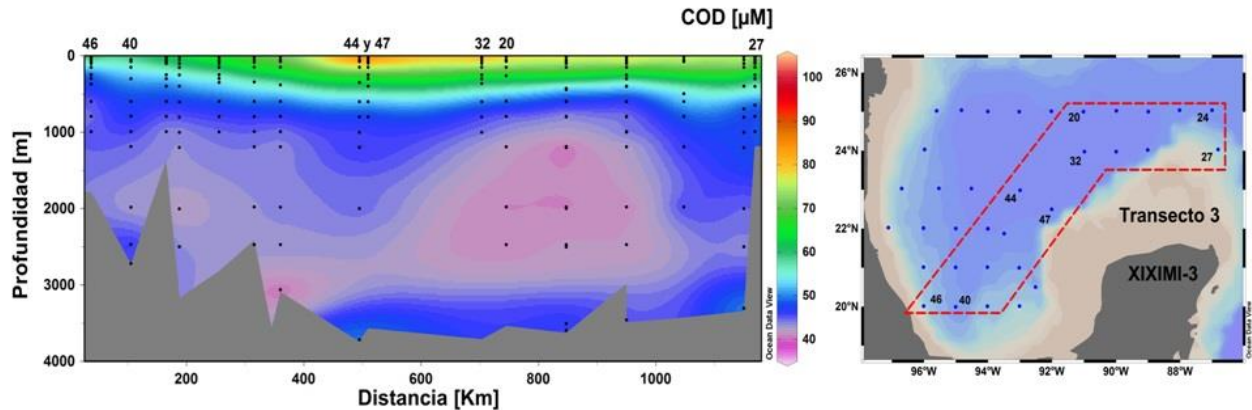


Figura 51. Sección vertical de las concentraciones de COD de suroeste a noreste a partir de 20°N-96°W durante la campaña XIXIMI-3.

Perfiles verticales de COD con máximos en profundidades intermedias.

Como en el caso de la campaña XIXIMI-2, durante la campaña XIXIMI-3 algunas estaciones muestran máximos de COD en aguas de profundidad intermedia. Sin embargo, la ubicación de las estaciones no muestra un patrón espacial definido. Las estaciones E3, E12, E16, E22, E27 y E35 presentan máximos a 1000 m de profundidad que pudieran corresponder a aportes de hidrocarburos. Estas estaciones no son específicas de las líneas más norteñas que pudiesen sugerir un flujo desde el norte, sino parecen estar más relacionadas con su cercanía a las costas. Las estaciones en las que se repitió la presencia del máximo a 1000 m con relación a la campaña XIXIMI-2 fueron E12, E16, E27 y E35 (Figura 52 y Figura 53).

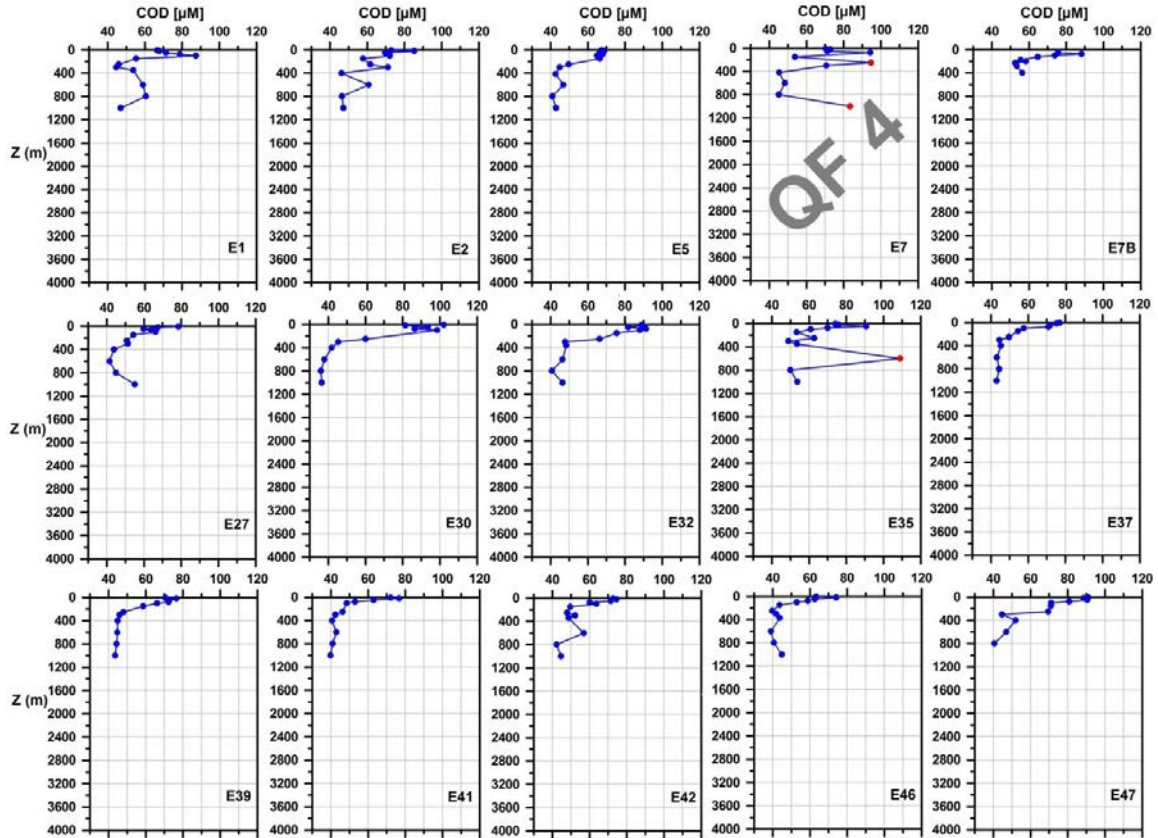


Figura 52. Perfiles verticales someros de las concentraciones de COD de muestras recolectadas durante la campaña XIXIMI-3. Los datos con símbolo de color rojo son de calidad cuestionable (QF=4). El perfil completo de la estación E7 se consideró como de calidad cuestionable (QF=4).

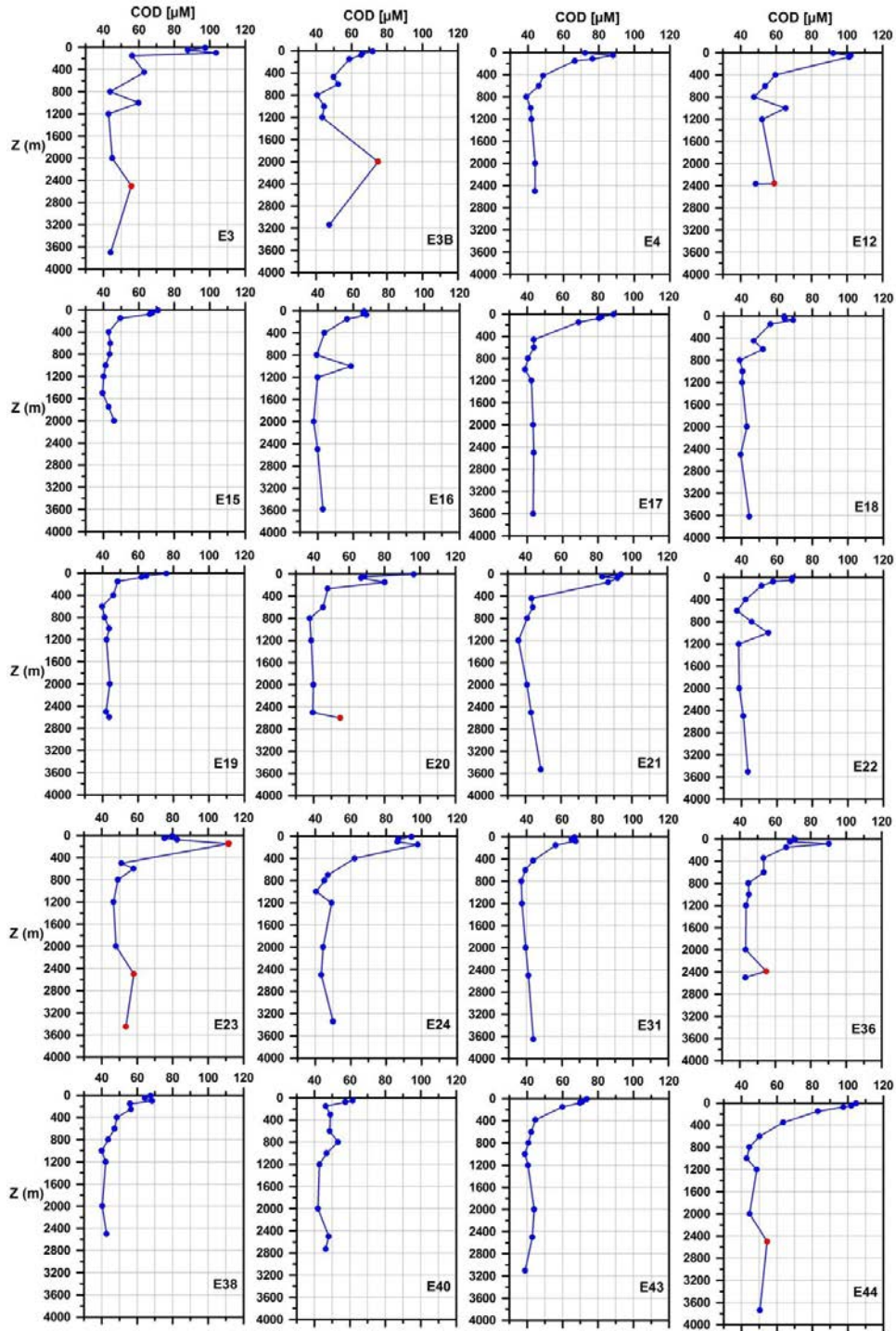


Figura 53. Perfiles verticales profundos de la concentración de COD de muestras recolectadas durante la campaña XIXIMI-3. Los datos con símbolo de color rojo son de calidad cuestionable (QF=4).

Conclusiones.

Las concentraciones de COD en las aguas profundas (>1200 m) de las muestras analizadas en la campaña XIXIMI-3 oscilan entre 38 y 50 μM . Con base en los resultados de esta campaña, del análisis del error analítico y de los resultados de la campaña XIXIMI-2, concluimos que la concentración típica de COD de las aguas profundas del GM se encuentra entre 42 y 45 μM .

Las concentraciones típicas de las aguas profundas de la región mexicana del GM son similares a las de los cuerpos de agua vecinos incluyendo el noroeste del GM y el Atlántico norte. Esto indica que las aguas profundas del GM, cuyo origen es el Atlántico norte, no sufren una modificación notoria en su contenido de COD durante su viaje del Atlántico al Mar Caribe y su ingreso y distribución en el interior del GM.

Seis de los 34 perfiles mostraron un máximo de COD a 1000 m de profundidad que se podría considerar anómalo y que podría representar un aporte de hidrocarburos. Sin embargo, la distribución espacial de las estaciones donde se observaron dichos máximos es heterogénea y no es posible determinar un aporte puntual o la fuente de dichas anomalías.

Referencias.

- Carlson, C.A., Ducklow, H.W., Michaels, A.F. (1994). Annual flux of dissolved organic carbon from the euphotic zone in the northwestern Sargasso Sea. *Nature* 371, 405-408.
- Carlson, C.A., Hansell, D.A., Nelson, N.B., Siegel, D.A., Smethie, W.M., Khatiwala, S., Meyers, M.M., 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, S.-J., 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, P.H., Warnken, K.W. (1995). Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments. *Limnology and Oceanography* 45, 1392-1403.
- Hansell, D.A., Ducklow, H.W., Macdonald, A.M., O'Neil Baringer, M. (2004). Metabolic poise in the North Atlantic Ocean diagnosed from organic matter transports. *Limnology and Oceanography* 49, 1084-1094.

Hansell, D. A. (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.

Direcciones electrónicas de bases de datos:

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

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)

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONO ORGÁNICO PARTICULADO

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

Participantes: M. en C. Maria Reyna Barradas, CICESE

Antecedentes

Las reacciones de síntesis de la materia orgánica son el resultado de procesos biológicos característicos por sus altas tasas de reacción en las que los isótopos más ligeros, que requieren energías de transferencia menores, son los que preferentemente se intercambian. Razón por la que los productos orgánicos se encuentran significativamente enriquecidos en ^{12}C con respecto al ^{13}C y que explica los valores relativamente negativos de la composición isotópica del carbono orgánico particulado (COP). Los carbonatos de origen marino en contraste tienen composiciones isotópicas muy cercanas al estándar isotópico de este elemento el PDB (Pee Dee Belemnite formation, 0‰ por convención) por ser el producto de reacciones más cercanas al equilibrio.

El carácter continental del GM favorece un importante aporte de biomasa de origen continental hacia las plataformas y en menor grado a las regiones del talud continental hasta sus aguas profundas. Este aporte de carbono orgánico consiste fundamentalmente de restos de plantas características por dos tipos de firmas isotópicas, plantas C4 con valores típicos comprendidos entre -11 a -15‰, y plantas C3 valores más negativos entre -25 a -29‰). Las firmas isotópicas de estos dos grupos son consecuencia de diferentes fraccionamiento asociados a sus rutas de asimilación del carbono durante la fotosíntesis, la ruta C4 predominante en las herbáceas, y la ruta C3 que predomina en las plantas vasculares y coníferas. El fitoplancton, que domina la producción primaria en los océanos, fundamentalmente utiliza el ciclo C3, y muestra composiciones isotópicas que oscilan entre -21 a -25‰ dependiendo de la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto, la temperatura, y la tasa de crecimiento.

Estas características de la composición isotópica del carbono orgánico particulado (COP) en suspensión en la columna de agua la convierten en una herramienta muy útil para ayudarnos a trazar su procedencia bien continental u oceánica (Kennicutt et al., 1987; Prahl et al., 1998). Los distintos procesos y variables bajo los que se sintetiza la materia orgánica particulada (MOP) 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 54 y Figura 55).

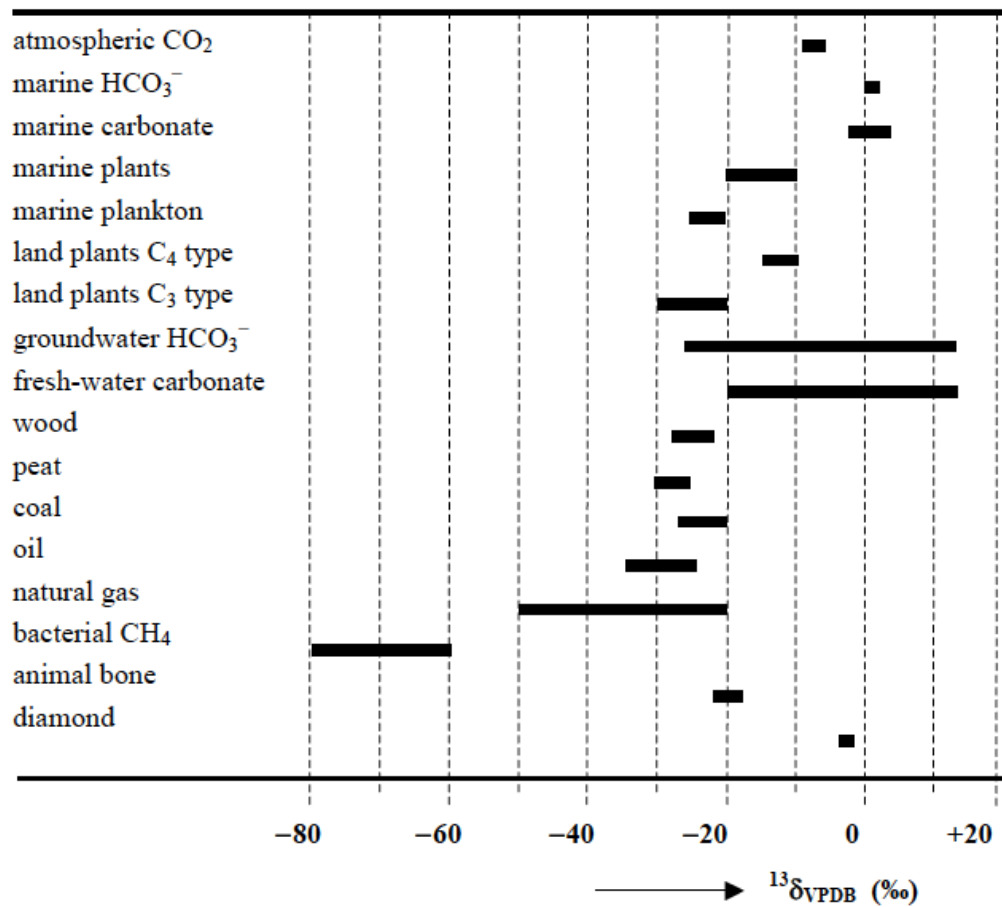


Figura 54. Esquema de la composición isotópica de carbono orgánico en distintos reservorios terrestres y marinos. Cabe resaltar los valores más negativos de la composición isotópica de las plantas terrestres con ruta fotosintética C-3, y los combustibles fósiles (hidrocarburos) cuyo origen es una mezcla entre materia orgánica marina y continental. Fuente: de Vries (2001) IAEA.

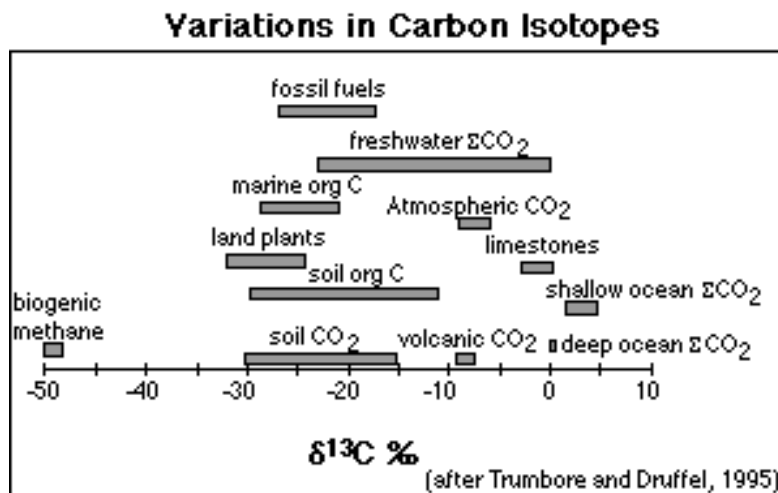


Figura 55. Intervalo de valores isotópicos de carbono típicos de diferentes reservorios en sistemas terrestres, geológicos, marinos y atmosféricos. Fuente: Trumbore y Druffel (1995).

En aguas marinas, la materia orgánica particulada 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 “chapopotera natural” que este mar tiene. A pesar de que estas emisiones de gas e hidrocarburos son muy pequeñas en comparación a la masa total de carbono en las aguas del Golfo, se ha observado como en zonas cercanas a las chapopoteras 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 al total del carbono inorgánico disuelto 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 $1.5 \cdot 10^6 \text{ km}^2$. 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 nordeste, por donde las aguas 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 $3.3 \cdot 10^6 \text{ km}^2$) y transporta cerca de $210 \cdot 10^6 \text{ TM}$ 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 del norte GM 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 eufótica cobra mayor importancia.

Las aguas superficiales del GM muestran un ciclo estacional en los pigmentos capturados en las imágenes satelitales, con valores máximos entre 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}C , establecieron valores entre 0.1 a 0.15 $\text{gC/m}^2\text{d}$ (Koblenz-Mishke et al., 1970). Estos experimentos originales con ^{14}C 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 entre 0.1 a 0.5 $\text{gC/m}^2\text{d}$ (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 $\text{gC/m}^2\text{d}$ (Biggs et al., 2008), rango que utilizaremos en el modelo de transferencia del carbono orgánico por la columna de agua para estimar la importancia relativa de ambos componentes al flujo total de la MOP.

Objetivos

1. Caracterizar los patrones de distribución de las concentraciones del COP y de su composición isotópica de en la región de aguas profundas del GM al sur del paralelo 25N para establecer la línea base de los patrones de la distribución y evaluar la importancia de distintas fuentes de carbono en la columna de agua que nos ayuden a entender los controles 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 de los consumidores en la zona de aguas profundas del GM al sur del paralelo 25N.

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-3 (Herzka et al. 2013). 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 hasta 30 L de agua de tres 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)		
Estaciones Someras (10-1000 m)		NIVEL
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
Max chl (75-100)	N8	1
150	GF3	2
Min[O2]	GF5	2
600	GF7	2
800	N4	2
1000	GF9	3
1200	N6	3
2000	N10	3
2500	N12	3
3000+ FONDO	GF11	3

Las muestras fueron filtradas a bordo sobre filtros GF/F de fibra de vidrio previamente calcinados a 500 °C por cuatro horas para eliminar contaminantes orgánicos

y congeladas hasta llegar al laboratorio en el CICESE. Una vez en el CICESE, los filtros fueron colocados en frascos de vidrio pre-calcinados a 500 °C por cuatro horas, y se sublimaron por 48 h en una liofilizadora. Los filtros secos fueron expuestos a vapor de HCl 1N por 24 h en una campana de extracción para disolver los carbonatos de las muestras. Esta disolución minimiza la contaminación de la composición isotópica del carbono orgánico del MOP con los valores más positivos típicos de los carbonatos. Como contrapartida esta disolución altera de una forma importante el contenido de N y su composición isotópica, razón por la cual no se reportan estos resultados. Al cabo del proceso de disolución las muestras se secaron en la campana de extracción antes de remover la superficie de cada filtro y encapsularla en cápsulas de estaño en preparación para sus determinaciones isotópicas.

Las muestras fueron enviadas para su análisis al Stable Isotope Facility (SIF) de la Universidad de California Davis, donde utilizaron 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) para minimizar su flujo al espectrómetro de masas. 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):

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

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-18 $\delta^{13}\text{C} = -27.72\text{‰}$; 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 -27.72 (n=40), -21.68 (n=4), 37.63 (n=8) y -26.13‰ (n=20), respectivamente. Para todos los estándares secundarios, la precisión fue $\leq 0.05\text{‰}$ (± 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 nominal media filtrada para cada muestra (ver base de datos).

Análisis de la calidad de los datos

Se realizaron 126 determinaciones de la composición isotópica y contenido de C orgánico de las aguas recolectadas a diferentes profundidades del total de 33 estaciones visitadas durante la campaña XIXIMI-3. 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 126 muestras enviadas al SIF, hubo 4 determinaciones, aproximadamente 3% del total, cuya precisión no es fiable 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. 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-3. Quality Flag (QF): 0.-Buena calidad, 4.-Calidad cuestionable y 8.-Mala calidad

QF	No. Muestras	%
0	122	97
4	4	3
	126	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 $20.3 \pm 5.9 \mu\text{gC/l}$, y disminuyen a $11.4 \pm 3.3 \mu\text{gC/l}$ a los 180 m de profundidad, a $9.4 \pm 2.7 \mu\text{gC/l}$ a 450 m de profundidad, para repuntar a $12.2 \pm 2.7 \mu\text{gC/l}$ a 650 m de profundidad, volver a bajar a $9.4 \pm 2.9 \mu\text{gC/l}$ a 1750 m de profundidad, y bajar hasta los valores mínimos $5.9 \pm 1.5 \mu\text{gC/l}$ a profundidades mayores de 2000 m (Figura 56).

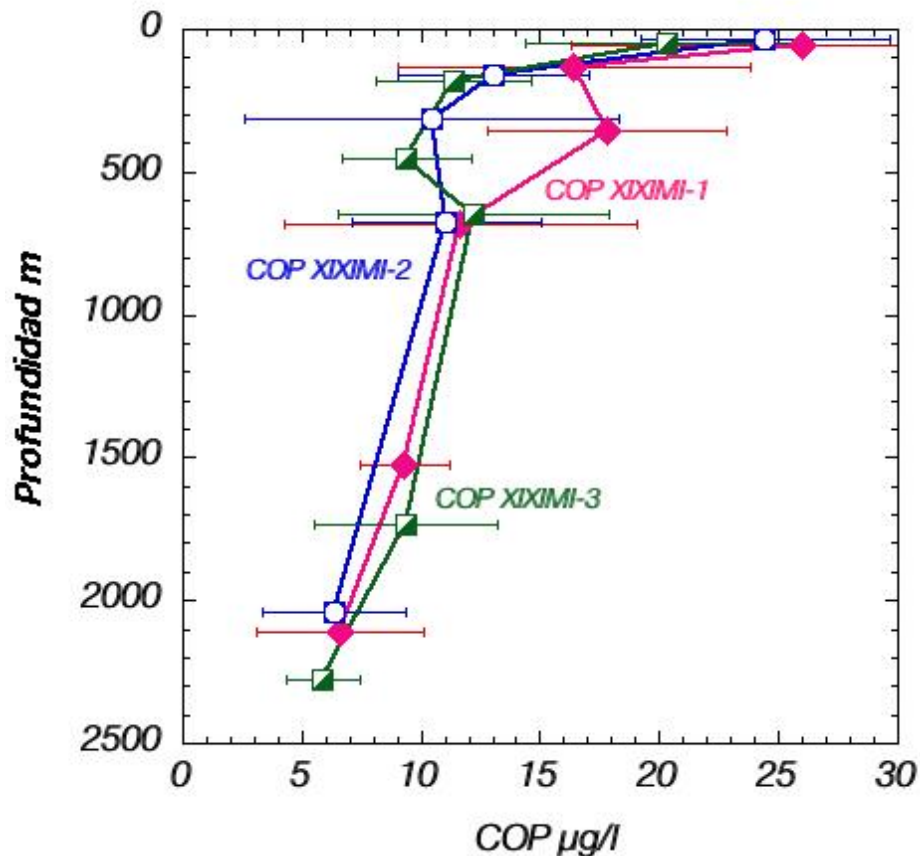


Figura 56. Perfil en profundidad de las concentraciones medias \pm desviación estándar de carbono orgánico particulado ($\mu\text{gC/l}$) de las muestras de agua colectadas durante la campañas oceanográficas XIXIMI-1 (rombos y línea magenta) y XIXIMI-2 (cuadrados medio-sombreados y línea verde) y XIXIMI-3 (cuadrados y línea azul). 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 microbiológica en la columna de agua y del bentos, fue modificada en estudios posteriores, en los que se introducía la no-linearidad con respecto a la productividad primaria neta en la zona fótica (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 reduce prácticamente a la mitad en los primeros cientos de m por debajo de la zona fótica, y se reduce nuevamente por debajo de los 2000 m a prácticamente un 25% de la concentración observada en superficie. La implicación de esta reducción de la concentración del COP en la columna de agua es debido a su consumo por organismos heterótrofos, por procesos de oxidación o remineralización de la materia orgánica particulada, que transforman la MOP en sus componentes inorgánicos constituyentes, nutrientes y carbono inorgánico disuelto. Este proceso a su vez se ve reflejado en el consumo de oxígeno disuelto por la utilización de la materia orgánica por parte de la red trófica de heterótrofos a estas profundidades. En este mismo gráfico hemos representado los datos de las muestras colectadas en las campañas XIXIMI-1 y XIXIMI-2 para mostrar la consistencia de los valores de las concentraciones de carbono orgánico particulado en la columna de agua para profundidades mayores a los 200 m, con excepción de la profundidad centrada alrededor de los 350 m en XIXIMI-1 en donde se midieron mayores concentraciones del COP. Por encima de los 200 m de profundidad podemos observar una mayor variabilidad entre campañas que podría estar relacionado con la estacionalidad en la producción del COP en la zona fótica.

Es sorprendente la consistencia en el patrón de reducción de las concentraciones del COP en función de la profundidad y su magnitud obtenidos durante las tres campañas realizadas, particularmente considerando el valor instantáneo de estas muestras que devienen del tipo de colecta realizado. Esto pone de manifiesto un patrón coherente en la distribución en profundidad del carbono orgánico particulado del que deberíamos encontrar un reflejo en la concentración de oxígeno disuelto en profundidad a escala regional. No se observan diferencias sustanciales entre los perfiles de las tres campañas, 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 reducción del COP con la profundidad por procesos de remineralización entre los 50 a 200 m implica una utilización de 1.15 $\mu\text{mol/kg}$ de $[\text{O}_2]$ mientras que por debajo de esta profundidad y hasta el fondo las tasas de remineralización implican un consumo que oscila entre 0.25 a 0.45 $\mu\text{mol/kg}$ de $[\text{O}_2]$. Esta estimación se encuentra por muy por debajo del consumo observado (Herguera y Ferreira, este informe) de 40 a 50 $\mu\text{mol/kg}$ de $[\text{O}_2]$ entre el umbral y el talud de Tamaulipas para los primeros 200 m de la columna de agua, de 40 a 60 $\mu\text{mol/kg}$ de $[\text{O}_2]$ para las profundidades intermedias hasta los 1000 m, y de 5 a 10 $\mu\text{mol/kg}$ a mayores profundidades. Estas sustanciales diferencias entre

las concentraciones de COP y el OD, especialmente en las aguas intermedias, implican la importancia de las tasas de ventilación de las aguas intermedias en el GM.

Distribución de la composición isotópica del carbono del COP

El promedio de las determinaciones isotópicas por profundidad para todas las estaciones tuvo un valor de $-23.53 \pm 0.65\%$ (promedio \pm DE) para la zona fótica. Estos valores se mantienen prácticamente constantes hasta los 450 m y son ligeramente más negativos por debajo de esta profundidad hasta el fondo (Figura 57).

En esta figura comparamos los valores isotópicos de las muestras de XIXIMI-2 y XIXIMI-3 para mostrar la consistencia en la composición isotópica en profundidad para ambas campañas, así como la variabilidad que encontramos en la superficie. Las composiciones ligeramente más positivas que se encontraron cerca de la superficie durante XIXIMI-2 (-22.9%) pueden ser debido a la estacionalidad. Las muestras de XIXIMI-2 se recolectaron durante el verano, después del bloom de primavera período durante el que el fitoplancton asimiló los carbonos más ligeros empobreciendo la zona de fótica del ^{12}C .

En principio la diferencia observada entre los valores isotópicos del COP entre ambas campañas de 0.6% implican la asimilación de $0.7 \mu\text{mol/kg}$ de PO_4 y de $71 \mu\text{mol}$ de carbono. Estas estimaciones se ven parcialmente reflejadas en la diferencia entre las concentraciones de carbono inorgánico disuelto (CID) en superficie entre ambas campañas de aproximadamente $100 \mu\text{mol/kg}$.

Otra observación importante de esta comparación entre ambas campañas es el valor promedio de la composición isotópica del carbono del COP ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$) para los primeros 400 m de la columna de agua en ambas campañas muestra valores muy cercanos a -23.5% . Estos valores resultan hasta un 2.5% más ligeros que los reportados hace más de una década en sedimentos de la región norte del GM por Goñi et al. (1998) y ligeramente más negativos que los reportados para la zona eufótica por Gonzalez-Ocampo et al. (2007), que de confirmarse en campañas posteriores muestran la nueva línea de base para estos valores del COP en superficie.

En profundidad se sigue observando la tendencia a que los valores isotópicos sean más ligeros (-0.5%) similar a lo observado en XIXIMI-2. Esta tendencia se observa parcialmente en el estudio de Gonzalez-Ocampo et al. (2007), quienes reportan diferencias similares 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.

Tamaulipas, y en menor grado al N de la desembocadura del río Tuxpam y al norte sobre el paralelo 25N entre los meridianos 92-90W (Figura 58). En principio esta distribución espacial de las composiciones isotópicas más negativas cercanas a las plataforma implican una mayor importancia del aporte de materia orgánica de origen continental con composiciones isotópicas típicas entre -25 a -27‰ en estas regiones del golfo. Los valores más negativos observados sobre el paralelo 25N y extendiéndose entre los meridianos 92-90 W podrían ser debidos a la influencia del carbono orgánico de origen continental transportado por las aguas del río Mississippi hasta esta latitud.

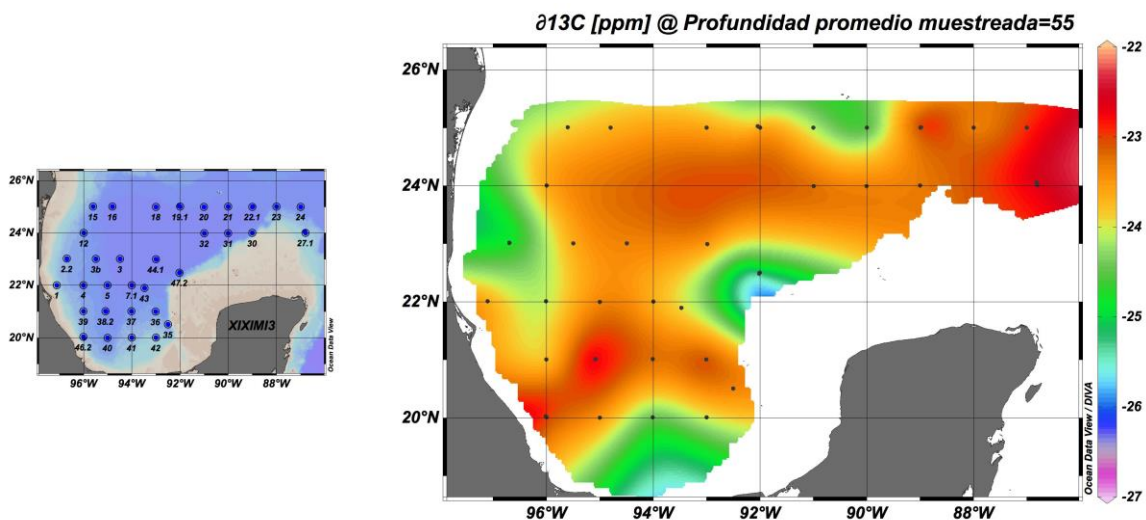


Figura 58. Composiciones isotópicas del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en ‰, PDB) de los primeros 100 m de la columna de agua en muestras obtenidas durante la campaña oceanográfica XIXIMI-3. Solo se incluyen los valores con etiqueta de calidad = 0 (buena calidad).

Discusión

Para entender el o los controles que pueden explicar el patrón hacia valores isotópicos más negativos en función de la profundidad y la dispersión en los valores isotópicos, vamos a utilizar varios modelos para explicar el perfil bidimensional de la región de aguas profundas del GM a partir de los perfiles verticales promediados y sus desviaciones estándar que ya hemos presentado y discutido.

La tendencia de las composiciones isotópicas del COP a hacerse más ligeros con la profundidad puede ser debida a la combinación de dos características que definen el GM. La primera tiene que ver con la baja productividad exportada de la zona fótica en un mar fundamentalmente oligotrófico, y la segunda, el ser un mar rodeado prácticamente

por continentes con un aporte fluvial muy importante. Asociado a estos aportes de agua dulce, hemos documentado en reportes anteriores y en el actual, el sustancial aporte de materiales de origen continental, como son la arcillas, que dominan la sedimentación pelágica y abisal del GM (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 más 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 (COP_{mar}) y la materia orgánica de origen continental (COP_{cont}). 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:

$$\Phi_{\text{COP}}(z) * \Phi_{\text{COP}} = \Phi_{\text{COP}_{\text{mar}}}(z) * \Phi_{\text{COP}_{\text{mar}}} + \Phi_{\text{COP}_{\text{cont}}}(z) * \Phi_{\text{COP}_{\text{cont}}} \quad (3)$$

donde $\Phi_{\text{COP}}(z)$ es el flujo total de COP y Φ_{COP} , $\Phi_{\text{COP}_{\text{mar}}}$ y $\Phi_{\text{COP}_{\text{cont}}}$ son las composiciones isotópicas del COP marino (-23.5‰) y del COP continental (-27‰) y referidas a PDB.

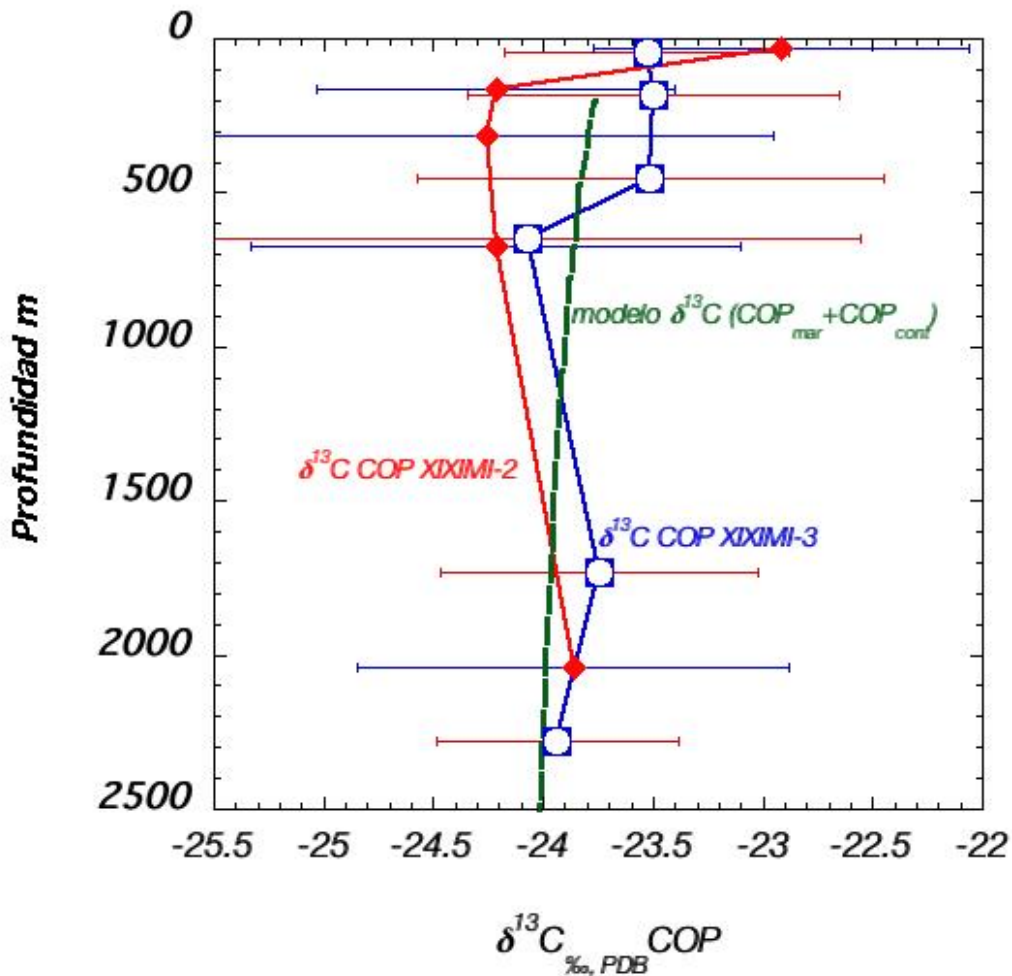


Figura 59. Comparación de los resultados del modelo simple de mezcla de materia orgánica de origen marino (COPMAR) y continental (COPCONT) (línea discontinua verde) con los perfiles isotópicos promedio del $\delta^{13}C_{COP}$ correspondientes a las campañas oceanográficas XIXIMI-2 y XIXIMI-3. Los rombos rojos unidas por línea continua representan los promedios de los valores isotópicos por profundidad de XIXIMI-2 y la línea y cuadrados azules representan los promedios de los valores isotópicos por profundidad de XIXIMI-3.

Observar cómo este modelo de mezcla simple puede reproducir fiablemente la diferencia entre las composiciones isotópicas de carbono entre la superficie y los 2500 m (Figura 59). En la Figura 59 graficamos el resultado del modelo que muestra como varía el porcentaje de COP de origen marino frente al de COP de origen continental entre los 200 m y los 2500 m. Este modelo simple de masas muestra cómo el COP marino domina en toda la columna de agua sobre el de origen continental, y podemos observar como a 200 m el COP de origen marino contribuye hasta con un 92% del carbono orgánico particulado, y como por debajo de esta profundidad disminuye su importancia y preservación hasta llegar a ser el 85% del total a 2500 m de profundidad.

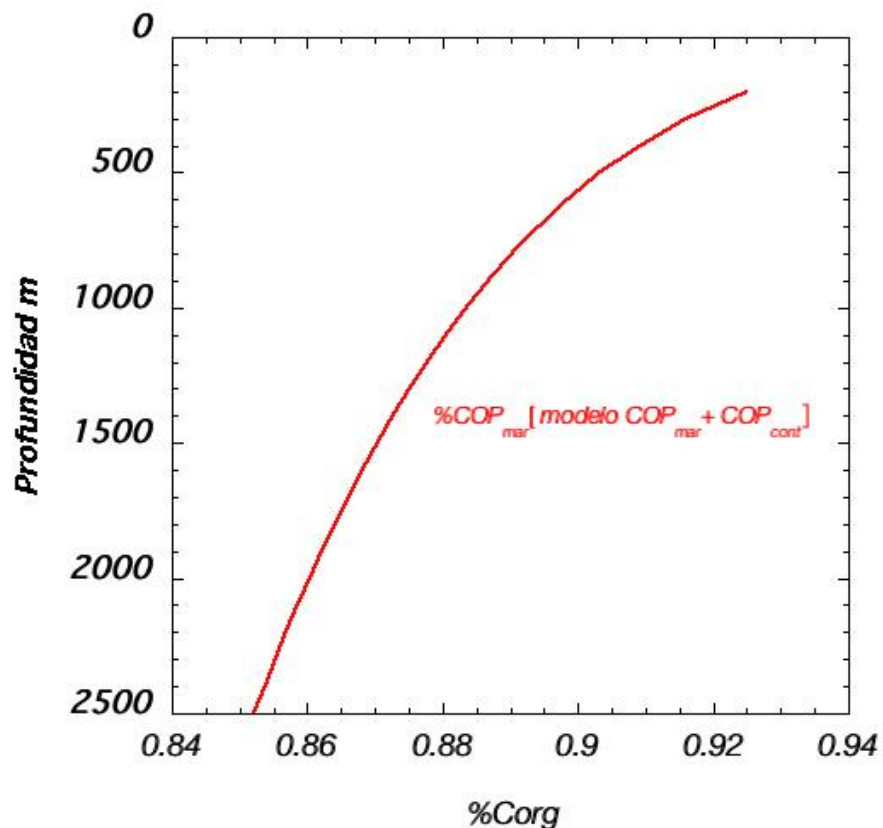


Figura 60. Resultado del modelo de mezcla que muestra como varía el porcentaje de COP de origen marino con respecto al total. El porcentaje de carbono orgánico está referido al 1. Observar la creciente importancia del COP de origen continental en profundidad como consecuencia de su mejor preservación relativa debido a tratarse de compuestos más refractarios a la remineralización.

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.

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.

Todas las observaciones e interpretaciones que se han discutido en este reporte pueden explicar los patrones de distribución del OD observados durante la campaña de XIXIMI-3 en términos de procesos físicos y biogeoquímicos naturales del GM. No se aprecian indicios del derrame de gran escala acaecido durante el 2010. A estas observaciones e interpretaciones hay que añadir la falta de una línea de base de estas variables anterior a la fecha del derrame que posibilite la posibilidad de detección de anomalías en su distribución y que pudieran ser indicativos de procesos de asimilación de hidrocarburos y gases asociados del pozo Macondo en la trama trófica de los consumidores del GM al sur del paralelo 25N.

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, por debajo de la cual se observa una tendencia a disminuir con un menor gradiente hasta las profundidades abisales. Este es un comportamiento muy similar al observado en los resultados obtenidos en las campañas de XIXIMI-1 y XIMIMI-2.

* El valor promedio del $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en superficie es de $-23.5 \pm 0.65\text{‰}$. Estos valores se hacen más negativos por debajo de los 500 m (-24‰) y en promedio 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, 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.

* Los resultados de un modelo de masas simple puede explicar este empobrecimiento observado en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$ en profundidad añadiendo un 5% de COP de origen continental en superficie que se incrementa en profundidad por su naturaleza más refractaria.

* 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

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 cómo las variaciones de estos componentes afectan su composición isotópica.

Referencias

- Becker, E. L., Lee, R. W., Macko, S. A., Faure, B. M., & Fisher, C. R. (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, W.H., Smetacek, V., Wefer, G. 1989. Productivity of the ocean: Present and Past. Dahlem Conference. Wiley-Interscience. 471 pp.
- Betzer, P. R. Showers, W. J. Laws, E. A. Winn, C. D. Di Tullio, G. R. 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, D.C., 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, D.C., Ressler, P.H., 2001. Distribution and abundance of phytoplankton, zooplankton, ichthyoplankton, and micronekton in the deepwater Gulf of Mexico. *Gulf of Mexico Science* 19, 7–35.
- De Vries, J.J., 2001. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications. Volume I: Introduction-Theory, Methods, Review. Number 39 of IHP-V / Technical documents in hydrology, Editor: W. G. Mook, Unesco, International Hydrological Programme
- Emerson S. and Hedges J. I. (1988) Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* 3, 621–634.

- Gonzalez Ocampo, M., E. Escobar-Briones, y P. Morales-Puente. 2007. Composición y caracterización isotópica $\delta^{13}\text{C}$ 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, K.C., Eglinton, T.I., 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 M. C., Barker C., Brooks J. M., DeFreitas D. A., and Zhu G. H. (1987) Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas. *Org. Geochem.* 11, 41–51.
- Koblenz-Mishke, O.J., Volkovinsky, V.K., Kabanova, J.C., 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, C.M., 1988. Bacteria and cyanobacteria associated with phytodetritus in the deep sea. *Nature* 333, 67–69.
- Martin J. H., Knauer G. A., Karl D. M., and Broenkow W. W. (1987) VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep Sea Res.* 34, 267–285.
- Milliman J. D. and Meade R. H. (1983) World-wide delivery of river sediment to the oceans. *J. Geol.* 91, 1–21.
- Müller-Karger, F.E., Walsh, J.J., Evans, R.H., Meyers, M.B., 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, F.E., Varela, R., Thunell, R., Luerssen, R., Hu, C., Walsh, J.J., 2005. The importance of continental margins in the global carbon cycle. *Geophysical Research Letters* 32, L01602.
- Pace, M., Kanuer, G., Karl, D., Martin, J., 1987. Primary production, new production, and vertical flux in the eastern Pacific Ocean. *Nature* 325, 803–804.
- Peterson, B. J., & Fry, B. (1987). Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 18, 293–320

- Prahl F. G., Small L. F., and Evesmeyer B. (1997) Biogeochemical characterization of suspended particulate matter in the Columbia River Estuary. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 160, 173–184.
- Prahl F. G., Small L. F., Sullivan B. A., Cordell J., Simenstad C. A., Crump B. C., and Baross C. A. (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, J.T., 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 J. J. (1989) *On the Nature of Continental Shelves*. Academic Press.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL ZOOPLANCTON

Responsable: Dra. Sharon Herzka, CICESE

Participantes: M. en C. Maria Reyna Barradas, CICESE

Antecedentes

La variabilidad natural en la abundancia relativa de los isótopos estables de elementos ligeros como el carbono y el nitrógeno es función de diversos procesos físicos, geoquímicos y biológicos que causan discriminación isotópica (o fraccionamiento). Desde hace casi cuatro décadas, los análisis de la composición isotópica de diferentes componentes de las cadenas alimentarias han servido como trazadores naturales de fuentes de producción primaria, procesos geoquímicos y para caracterizar relaciones tróficas tanto en sistemas terrestres como marinos (ver revisiones de Peterson y Fry 1987, Sharp 2007, Latjha and Michener 2007, Boecklen et al. 2011).

La aplicación de las técnicas isotópicas se basa en varias premisas:

(1) el carbono y nitrógeno inorgánico disuelto (CID y NID) tienen señales isotópicas características que reflejan tanto sus fuentes como procesos biogeoquímicos específicos,

(2) la composición isotópica de los productores primarios refleja las fuentes de nutrientes, la ruta fotosintética y sus características morfológicas y fisiológicas, y

(3) los heterótrofos reflejan la composición de sus fuentes de alimento de manera predecible

Dos de los elementos que más se han empleado para contribuir al entendimiento de los patrones y procesos involucrados en el flujo de nutrientes y transferencia de materia orgánica son el carbono y el nitrógeno. Mientras que la abundancia relativa de los isótopos estables de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) es útil para discriminar entre fuentes de materia orgánica, los isótopos estables de nitrógeno ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) son particularmente útiles para identificar fuentes de nutrientes y estimar el nivel trófico de los heterótrofos (e.g. Fry y Sherr 1984, Rau et al. 1990).

En sistemas oceánicos, las técnicas isotópicas se han empleado para discriminar entre fuentes de producción primaria que aportan al reservorio de materia orgánica particulada (MOP; Macko et al. 1984, Rau et al. 1990, Sugisaki y Tsuda 1995). Los valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) del fitoplancton marino tienen un rango de -20 a -25‰, dependiendo del tipo de sistema (Fry y Sherr 1984). En contraste, la materia orgánica de origen terrestre (principalmente de plantas C-3, aunque depende de la región)

que los ríos transportan al océano tiene valores más negativos que la del fitoplancton de origen marino (-27 a -29 ‰). Las plantas C4, como algunos tipos de pastos y el maíz, tienen valores isotópicamente ligeros (-10 a -12 ‰), y esta producción primaria también puede aportar cantidades sustanciales de carbono orgánico a los océanos (Goñi et al. 1998). Estas diferencias en las señales isotópicas de producción primaria marina y terrestre hacen posible la discriminación entre ambas fuentes y la evaluación de la importancia relativa de cada una en cuanto a su contribución a la MOP en sistemas oceánicos (e.g., Wainright y Fry 1994).

Una fuente de carbono que se caracteriza por tener una señal isotópica distinta a la de la producción primaria marina son los hidrocarburos provenientes del petróleo (Hodgson 1966, Sharp 2007). La composición isotópica de los hidrocarburos derivados del petróleo, incluyendo los gases como el metano, tienen una composición relativamente ligera (valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -25 a -30 ‰ para el crudo, y valores de hasta -70 ‰ para el metano).

Si hidrocarburos isotópicamente ligeros (más negativos) son asimilados e incorporados a la red alimentaria, esta señal es detectable en los tejidos de los heterótrofos. Por ejemplo, Carney et al. (2010) usaron análisis isotópicos para evaluar la importancia relativa de carbono proveniente de emanaciones naturales de metano en equinodermos de hábitat profundo (>1000 m) en la región norte del GM. Encontraron que los valores isotópicos de los equinodermos eran más ligeros (valores de $\delta^{13}\text{C}$ hasta -37 ‰) cerca de emanaciones naturales de metano que lejanas a ellas ($\delta^{13}\text{C} = -18$ a -21 ‰). Becker et al. (2010) reportaron valores de $\delta^{13}\text{C}$ muy negativos en bivalvos recolectados en el borde de la plataforma norte del GM (promedio de diferentes especies de -25 a -61 ‰), y también lo asociaron con fuentes naturales de metano que emanan del fondo marino (“cold seeps”). Ninguno de estos estudios se llevó a cabo dentro del contexto del derrame asociado a la plataforma Deepwater Horizon, pero sí sustentan el uso de análisis isotópicos de carbono como trazadores naturales de la incorporación de hidrocarburos a eslabones tróficos superiores.

Graham et al. (2010) reportaron un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de petróleo crudo intemperizado proveniente del pozo Macondo de -27.3 ‰, y trazaron la incorporación de materia orgánica derivada del petróleo a zooplancton de distintos tamaños. Esta incorporación de la señal del crudo al zooplancton pudo asociarse directamente con las zonas donde se habían documentado arribos de crudo. Por lo tanto, concluyeron que había evidencia de incorporación de petróleo sub-superficial a la red alimentaria pelágica.

Como se explica en la sección “Composición Isotópica del Carbono Orgánico Particulado” de este informe, se filtraron hasta 30 L de agua de diferentes profundidades con el fin de llevar a cabo el análisis isotópico de la MOP. Esto fue necesario porque la concentración de carbono orgánico particulado es muy baja. La preparación de las muestras para análisis isotópicos del carbono orgánico involucra la acidificación de las muestras para eliminar los carbonatos, ya que su composición isotópica es muy diferente al fitoplancton y materia orgánica terrestre. Diversos estudios han establecido que la

acidificación altera la composición isotópica de nitrógeno en la MOP ($\delta^{15}\text{N}$; Harris et al. 2001, Carabel et al 2006). Dado que no contábamos con un volumen de agua suficiente para obtener una segunda muestra de MOP, fue imposible obtener valores de $\delta^{15}\text{N}$. Por lo tanto, el análisis de la composición isotópica de grupos de zooplancton, que ocupan niveles tróficos relativamente bajos, provee información complementaria a la que se presenta en la sección sobre carbono orgánico particulado.

La medición de la composición isotópica de heterótrofos que consumen materia orgánica particulada se ha usado como proxy en sistemas acuáticos para establecer la línea de base de la composición isotópica de la cadena alimentaria (VanderZanden y Rasmussen 1999, Dorado et al. 2012). En zonas pelágicas, la composición isotópica del zooplancton se ha usado para distinguir entre redes tróficas sustentadas por distintas fuentes de producción primaria, para diferenciar entre nitrógeno inorgánico disuelto (DIN, por sus siglas en inglés) proveniente de la mezcla entre agua profunda y superficial y de la fijación de nitrógeno, y para calcular el nivel trófico de heterótrofos (Macko et al. 1984, Bode et al. 1993, Capone et al. 2005, Altabet 2005).

El valor promedio de $\delta^{15}\text{N}$ del nitrato en aguas profundas en sistemas marinos es de 4.7 ‰ (Altabet 2005). En zonas con un alto nivel de mezcla vertical, se espera que el nitrato que se transporta a la superficie tenga una composición isotópica similar. En contraste, el NID producto de fijación tiene una composición isotópica de ≈ 0 ‰ (ver revisión en Sharp 2007). En zonas oligotróficas, donde la fijación de nitrógeno puede contribuir sustancialmente al reservorio de DIN y por ende a la productividad, los valores de $\delta^{15}\text{N}$ de la MOP tienden a ser más bajos. Por ejemplo, en el Mar de Sargasso, una región oceánica oligotrófica que se encuentra dentro del giro anticiclónico del Atlántico norte, se han documentado valores muy bajos del nitrato en los primeros 500 m de la columna de agua (1-3 ‰; Figura 61). A profundidades mayores los valores de $\delta^{15}\text{N}$ se hacen más pesados y se aproximan al promedio oceánico después de los 1000 m (Altabet 2005). Los valores ligeros cerca de la superficie se ha atribuido a la fijación de nitrógeno por cianobacterias, particularmente del género *Trichodesmium* spp (Altabet 2005, Capone et al. 2005).

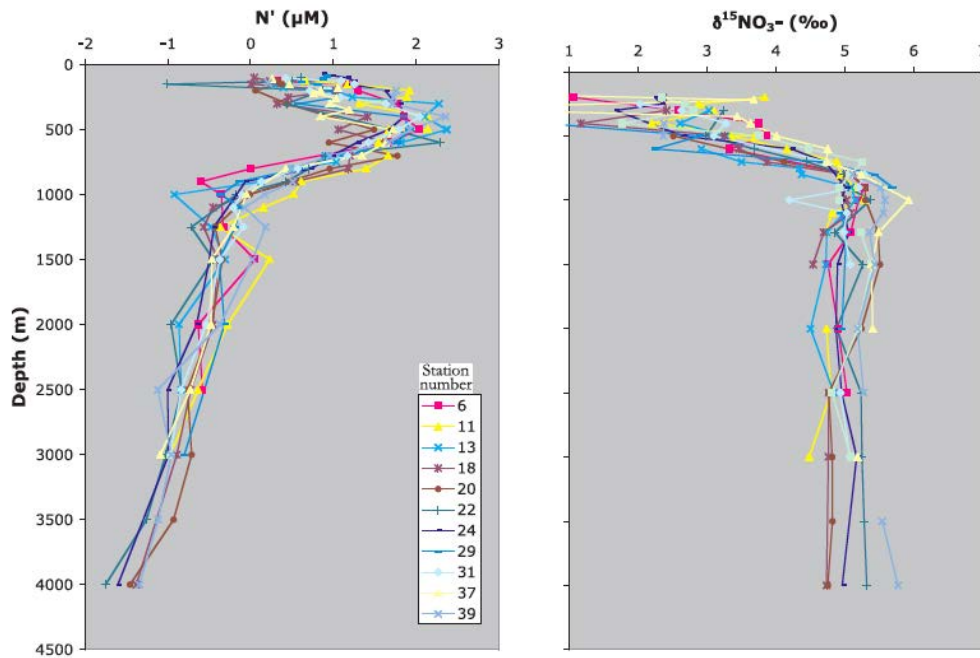


Figura 61. Izquierda: Perfiles verticales de la anomalía (N') en la concentración de nitrógeno inorgánico para el mar de Sargasso en el giro subtropical del Atlántico norte. Valores de $N' > 0 \mu\text{M}$ indican una mayor concentración de nitrato que la predicha por la razón de Redfield, y es considerado como indicativo de fijación de nitrógeno en el sistema. Derecha: perfil vertical de valores de $\delta^{15}\text{N}$ del nitrato. Los valores más ligeros $< 1000 \text{ m}$ son consistentes con aportes de nitrógeno proveniente de la fijación por cianobacterias. Fuente: Altabet 2005.

En este estudio, analizamos la composición isotópica 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, y para inferir las fuentes de nitrógeno en las capas superficiales de la zona de aguas profundas del GM. Los copépodos tienden a presentar más herbivoría que los eufáusidos, aunque esto depende del taxón. Los eufáusidos tienden a ocupar un nivel trófico superior que los copépodos, tanto por su tamaño como por sus hábitos alimentarios.

Para utilizar la composición isotópica del zooplancton como proxy de los productores primarios, es importante considerar el efecto de la discriminación isotópica trófica (también conocido como fraccionamiento trófico) sobre sus valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$. Como consecuencia de procesos metabólicos, la composición isotópica de los heterótrofos está enriquecida en el isótopo pesado con respecto a su dieta. Para el zooplancton se han reportado valores de enriquecimiento de 1-2 ‰ para carbono y de 1 ‰ para nitrógeno (Schmidt et al. 2004). Para invertebrados acuáticos, se han reportado valores promedio de 0.5 ‰ para carbono y 3 ‰ para nitrógeno. Ya que se sabe que los valores de discriminación trófica varían en función de la cantidad y calidad del alimento y el tipo de tejido, entre otros (e.g. McCutchan et al. 2003), estos valores deben considerarse como aproximaciones.

En el informe se presentan los datos de los tres cruceros oceanográficos realizados en la zona de aguas profundas del GM (XIXIMI-1, XIXIMI-2, XIXIMI-3).

Objetivos

Evaluar la importancia relativa de la incorporación de materia orgánica proveniente de fitoplancton marino o fuentes terrestres a la cadena alimentaria con base en la composición isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de copépodos y eufáusidos.

Inferir las fuentes de nitrógeno que se incorporan al fitoplancton con base en la composición isotópica de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) usando copépodos y eufáusidos como proxy de la composición de productores primarios.

Evaluar si hay indicios de la incorporación de hidrocarburos derivados del petróleo a la cadena alimentaria pelágica del GM.

Metodología

Los arrastres con la red bongo se llevaron a cabo en 44 estaciones durante el crucero oceanográfico XIXIMI-1, 40 estaciones en XIXIMI-2, y 21 estaciones en XIXIMI-3 (ver sección de zooplancton en este informe). Las muestras de zooplancton para análisis isotópicos se recolectaron de la muestra proveniente de la red de 500 μm poco después de que ésta red llegó a bordo. Una submuestra de zooplancton se transfirió con una espátula a tubos de microcentrífuga de 2 ml que se congelaron inmediatamente. Las muestras se mantuvieron congeladas hasta su preparación para análisis isotópicos. Dado que durante el crucero XIXIMI-3 se perdió la red bongo en la segunda estación del crucero y solo se consiguió un repuesto después de unos días de navegación, se cuenta con una cobertura espacial más limitada que para XIXIMI-1 y XIXIMI-2.

En el Laboratorio de Ecología Pesquera del CICESE, las muestras se descongelaron una a la vez y los copépodos y eufáusidos fueron separados cuidadosamente bajo el estereoscopio usando pinzas de disección. Ambos grupos fueron enjuagados con agua destilada para eliminar rastros de bicarbonato en el agua, colocados por separado en platos de aluminio limpios y secados a 60°C por 24-48 h. Para cada medición isotópica se agruparon en promedio 24, 89 y 80 copépodos y 3, 7 y 10 eufáusidos para los análisis de XIXIMI-1, XIXIMI-2, y XIXIMI-3, respectivamente. Las muestras secas se colocaron en un desecador, y posteriormente se molieron a mano usando un mortero de ágata. En todos los pasos involucrados en el procesamiento, se limpió el material que tuvo contacto con las muestras con etanol al 98% y Kim Wipes para evitar la contaminación con materia orgánica de otras fuentes.

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 Elementar Vario EL Cube 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 abundancia relativa de los isótopos pesados y livianos de un elemento se reporta en notación delta (δ):

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

Donde R es la razón del isótopo pesado al ligero ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$). Los datos se expresan relativos al estándar internacional V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite) o nitrógeno atmosférico, para carbono y nitrógeno, respectivamente.

Las muestras de XIXIMI-1 y XIXIMI-2 se mandaron a analizar al SIF al mismo tiempo, y las muestras de XIXIMI-3 se hicieron durante un segundo juego de análisis. Durante los análisis isotópicos de las muestras, se intercalaron estándares secundarios internos al SIF (Tabla 11). La comparación de los valores de referencia con las mediciones hechas durante las corridas indican que los valores isotópicos que se reportan en este informe tienen un alto grado de exactitud y precisión. Para el estándar secundario con valores isotópicos más parecidos a las de las muestras de zooplancton (hígado bovino), la precisión (± 1 desviación estándar) fue de por lo menos $\pm 0.05\%$ y $\pm 0.14\%$ para carbono y nitrógeno, respectivamente.

Tabla 11. 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 \pm DE representan las mediciones de los estándares que se llevaron a cabo durante cada corrida. En negritas se resalta el estándar interno con mayor similitud a los valores isotópicos del zooplancton.

Estándares internos (Nombre/compuesto)	Valores de referencia		Promedio \pm DE durante la corrida		
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	N
XIXIMI-1 y 2					
Nylon (G-11)	-27.81	-9.77	-27.81 \pm 0.03	-9.77 \pm 0.18	43
Bovine Liver (G-13)	-21.69	7.72	-21.66 \pm 0.03	95.82 \pm 0.14	4
USGS-41 Glutamic Acid (G17)	37.63	47.6	37.32 \pm 0.86	47.60 \pm 0.11	8
Glutamic Acid (G9)	-28.85	-4.26	-28.90 \pm 0.18	-4.31 \pm 0.29	12
XIXIMI-3					
Nylon (G-18)	-27.72	-10.31	-27.72 \pm 0.04	-10.31 \pm 0.11	25
Bovine Liver (G-13)	-21.69	7.72	-21.74 \pm 0.05	7.66 \pm 0.1	2
USGS-41 Glutamic Acid (G17)	37.63	47.6	37.63 \pm 0.07	47.60 \pm 0.07	4
Glutamic Acid (G9)	-28.85	-4.26	-28.95 \pm 0.06	-4.15 \pm 0.26	9

La precisión de los resultados isotópicos de C y N disminuye cuando el contenido de una muestra es menor a 100 µg y 20 µg, respectivamente. Las muestras con un contenido de C y N mayor fueron etiquetadas con QF=1 (buena calidad; Tabla 12). A las que tuvieron un contenido de carbono de 80-100 µg y 15-20 µg de nitrógeno se les otorgó un QF =4, aunque no se observaron diferencias entre sus valores isotópicos y los de las muestras con QF=0. Por lo tanto, los valores isotópicos con QF = 4 sí se usaron en el análisis de datos. Se consideraron valores no fiables (QF=8) aquellos con < 80 µg de C y < 15 µg de N. Los valores con QF = 8 se excluyeron del análisis de resultados, aunque sí se incluyen en la base de datos.

Tabla 12. Número de muestras isotópicas de copépodos o eufáusidos con etiquetas de calidad (QF)= 0, 4 u 8. Se agrupan los resultados de los tres cruceros.

QF	$\delta^{13}\text{C}$ -copépodos	$\delta^{15}\text{N}$ -copépodos	$\delta^{13}\text{C}$ -eufáusidos	$\delta^{15}\text{N}$ -eufáusidos
0	101	74	101	102
4	3	30	4	3
8	3	3	1	1

Resultados

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ promedio de los copépodos y eufáusidos capturados durante XIXIMI-1 y XIXIMI-2 exhibieron valores muy similares (Tabla 13). En contraste, durante el invierno la composición isotópica tanto de los copépodos como los eufáusidos fue aproximadamente 1‰ más ligera. El intervalo de variación en la composición isotópica entre muestras de un mismo grupo y crucero (mínimo-máximo) tuvo un mínimo de 1.00 (copépodos XIXIMI-3) y máximo de 3.65‰ (eufáusidos XIXIMI-1). Los valores promedio de $\delta^{15}\text{N}$ exhibieron traslape entre cruceros, aunque la composición isotópica de los eufáusidos fue más pesada que la de los copépodos (en promedio 1.26, 0.74‰ y 0.61 para XIXIMI-1, XIXIMI-2, y XIXIMI-3, respectivamente). La composición isotópica del nitrógeno entre muestras tendió a ser más variable que la del carbono, llegando a cubrir un intervalo de hasta 4.96‰ (eufáusidos recolectados durante XIXIMI-2).

Tabla 13. 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).

XIXIMI-1						XIXIMI-2				
	Promedio	DE	Min	Max	n	Promedio	DE	Valor min	Valor max	N
$\delta^{13}\text{C}$										
Copépodos	-21.64	0.57	-22.96	-20.35	40	-21.49	0.55	-22.51	-20.30	33
Eufáusidos	-20.77	0.79	-22.37	-18.72	33	-21.28	0.58	-22.43	-20.40	32
$\delta^{15}\text{N}$										
Copépodos	3.74	1.05	1.46	6.42	40	3.79	0.95	1.98	6.09	33
Eufáusidos	5.00	1.15	2.10	7.29	33	4.53	0.86	2.93	6.57	32
XIXIMI-3										
	Promedio	DE	Min	Max	n					
$\delta^{13}\text{C}$										
Copépodos	-22.43	0.29	-22.87	-21.87	19					
Eufáusidos	-22.21	0.34	-22.78	-21.59	18					
$\delta^{15}\text{N}$										
Copépodos	4.26	0.61	3.38	5.48	19					
Eufáusidos	5.04	0.65	3.60	6.09	18					

Tabla 14. . Resultados de los análisis de varianza de dos vías para evaluar diferencias en la composición isotópica de carbono y nitrógeno de los copépodos y eufáusidos capturados durante XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3.

c	Suma de cuadrados Tipo III	gl	Media cuadrática	F	p
$\delta^{13}\text{C}$					
Crucero	32.625	2	16.326	49.157	0.000
Grupo taxonómico	7.623	1	7.623	22.952	0.000
Grupo taxonómico x crucero	4.619	2	2.310	6.954	0.001
Error	56.460	170	0.332		
$\delta^{15}\text{N}$					
Crucero	5.767	2	2.884	3.242	0.432
Grupo taxonómico	34.820	1	34.820	39.143	0.000
Grupo taxonómico x crucero	2.701	2	1.351	1.518	0.222
Error	151.225	170	0.890		

Se llevó a cabo un análisis de varianza de dos vías para evaluar la presencia de diferencias en la composición isotópica de los dos grupos taxonómicos entre cruceros. Se usaron los grupos (copépodos y eufáusidos) y cruceros (XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3) como factores fijos. Los datos cumplieron con el supuesto de normalidad. Aunque hubo diferencias significativas entre algunas de las varianzas, las varianzas eran similares y se procedió con el análisis paramétrico. En el caso de los valores de $\delta^{13}\text{C}$, hubo una interacción significativa entre cruceros y grupo taxonómico (Tabla 14). En el caso de los valores de $\delta^{15}\text{N}$ la interacción entre factores no fue significativa, y solo hubo diferencias significativas entre grupos y no entre cruceros.

Los resultados de las pruebas de comparaciones múltiples Tukey HSD indicaron que en la mayoría de los casos la composición isotópica de carbono de las muestras recolectadas durante XIXIMI-3 fueron significativamente diferentes a las de XIXIMI-1 y XIXIMI-2 (Tabla 15). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ solo fueron significativamente diferentes entre grupos taxonómicos en el caso de XIXIMI-1. Para el nitrógeno, la composición isotópica fue diferente entre grupos taxonómicos para XIXIMI-1 y XIXIMI-2, pero no para XIXIMI-3, y no se observaron diferencias consistentes entre cruceros.

Tabla 15. Resultados de las comparaciones múltiples de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (triángulo superior derecha) y de $\delta^{15}\text{N}$ (triángulo inferior, resaltado en gris) de copépodos y eufáusidos recolectados durante XIXIMI-1 (otoño), XIXIMI-2 (verano) y XIXIMI-3 (invierno). Se usó una prueba Tukey HSD de comparaciones múltiples y un $\alpha = 0.05$. En negritas se resaltan las diferencias significativas.

	XIXIMI-1- Cop	XIXIMI-2- Cop	XIXIMI-3- Cop	XIXIMI-1- Euf	XIXIMI-2- Euf	XIXIMI-3- Euf
XIXIMI-1- Cop	_____	0.873	0.000	0.000	0.093	0.007
XIXIMI-2- Cop	1.000	_____	0.000	0.000	0.699	0.000
XIXIMI-3- Cop	0.336	0.493	_____	0.000	0.000	0.841
XIXIMI-1- Euf	0.000	0.000	0.062	_____	0.004	0.000
XIXIMI-2- Euf	0.005	0.019	0.914	0.341	_____	0.000
XIXIMI-3- Euf	0.000	0.000	0.110	1.000	0.446	_____

Distribución espacial

La distribución espacial de la composición isotópica de carbono de los copépodos capturados durante XIXIMI-1 indica que la mayoría de las estaciones en la región central (entre los paralelo 22N y 25N) tuvieron valores de $\delta^{13}\text{C}$ relativamente similares (-21.5 a -20.5‰; Figura 62). Los valores isotópicos de los copépodos de la bahía de Campeche (al sur del 22N), tuvieron valores 1-2‰ más ligeros. En algunas estaciones cercanas al borde de la plataforma los valores fueron más negativos que en el resto del golfo (aprox -23‰). Los eufásidos tuvieron en típicamente valores más positivos que los copépodos.

Durante el crucero XIXIMI-2, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ promedio fueron muy similares a los de XIXIMI-1 (Figura 63). Sin embargo, sí hubo algunas diferencias en los patrones de distribución espacial. Aunque en general en la región central de la zona de estudio se registraron los valores más pesados (-21 a -22‰), en la región de la sonda de Campeche se observó una mayor amplitud espacial en la cobertura de los valores más negativos (-22 a -23‰) en comparación con los resultados de XIXIMI-1. Los valores más positivos de toda la región de estudio se midieron en la muestra de las aguas cálidas del borde de la corriente de Yucatán, en la estación oeste del paralelo 25N. La distribución de la composición isotópica del carbono de los eufásidos fue similar a la de los copépodos, aunque los valores fueron un poco más positivos. En el caso de los valores isotópicos de carbono de los copépodos recolectados durante XIXIMI-3, la variación espacial fue limitada, y los valores más pesados (por aprox. 0.5 ‰) fueron las muestras recolectadas cerca de la plataforma de Veracruz (Figura 64). En el caso de los eufásidos, los valores más ligeros se observaron en la zona norte del área cubierta (en algunas estaciones del paralelo 23N) y al norte de la península de Yucatán.

En el caso de los isótopos estables del nitrógeno, hubo un alto nivel de variación espacial. Durante XIXIMI-1 algunas de las muestras de copépodos capturados cerca a la plataforma de Tamaulipas y Veracruz tuvieron valores de $\delta^{15}\text{N}$ relativamente ligeros (2.0-3.5‰; Figura 65). En la bahía de Campeche, y en algunas estaciones del paralelo 25N, los valores de $\delta^{15}\text{N}$ fueron mucho más pesados (4-8‰). En general, y como es de esperarse con base en la discriminación trófica, los eufásidos tuvieron valores más pesados de $\delta^{15}\text{N}$ que los copépodos. El patrón de distribución fue distinto durante XIXIMI-2 (Figura 66); los valores de $\delta^{15}\text{N}$ más ligeros se encontraron a lo largo del paralelo 25N y en una sola estación de la sonda de Campeche. Este patrón se reflejó en la composición isotópica de los eufásidos en el norte de la zona de estudio, pero no en la sonda de Campeche. Durante XIXIMI-3 no se registraron valores de $\delta^{15}\text{N}$ tan ligeros como los registrados en algunas estaciones durante los dos crueros previos. Los valores más pesados se registraron en las estaciones cercanas al talud de la plataforma de Yucatán (Figura 67).

Aunque hubo una correlación positiva entre los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los copépodos y eufásidos de una misma muestra para los tres crueros, estas relaciones exhibieron

un alto nivel de variabilidad y solo fueron significativas en los datos correspondientes a XIXIMI-2 (Figura 68). La comparación de los valores isotópicos de nitrógeno de los dos taxones para los dos cruceros indicó que en general los eufáusidos tuvieron valores más altos (Figura 69).

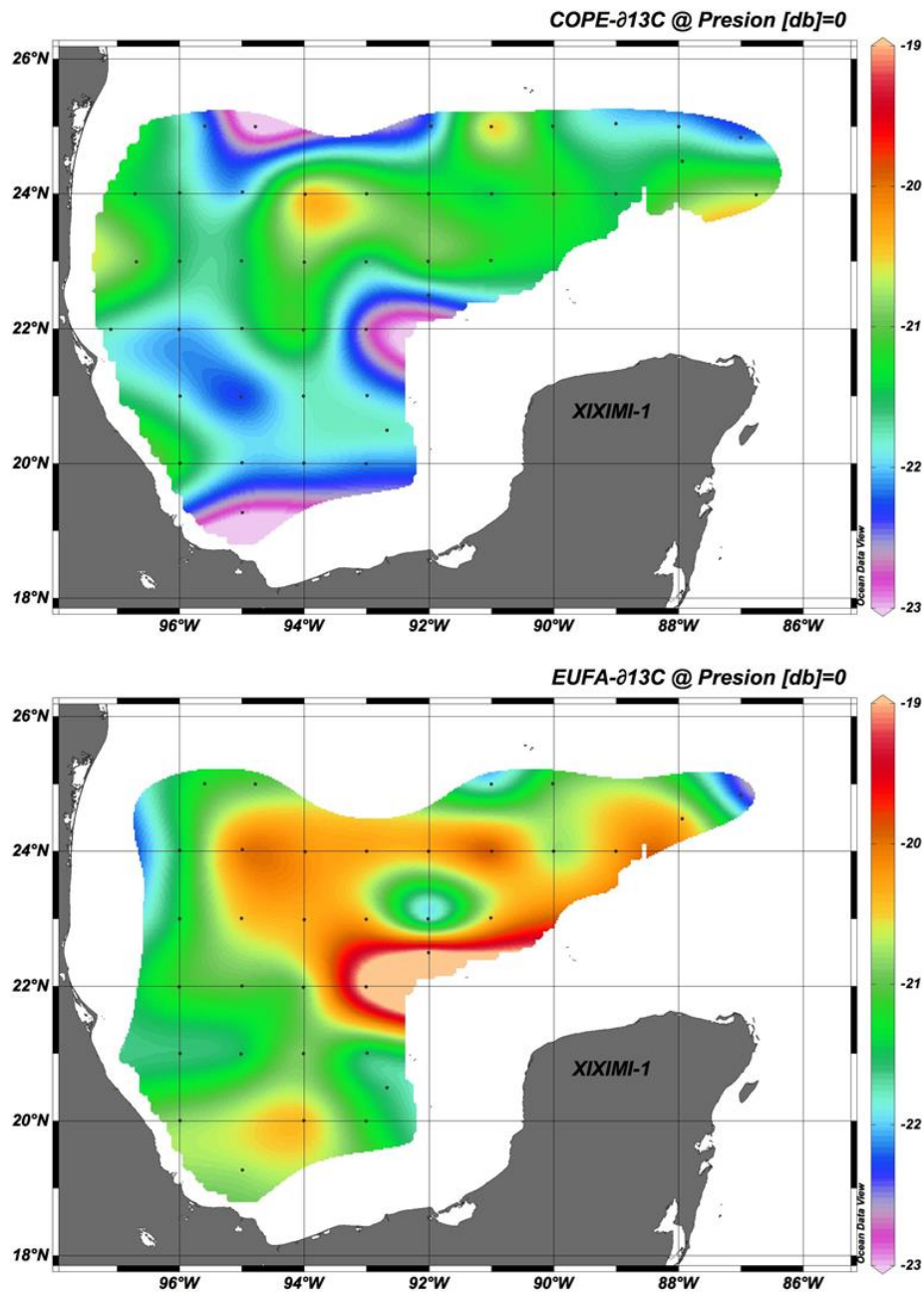


Figura 62. Valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}C$) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-1 (noviembre 2010).

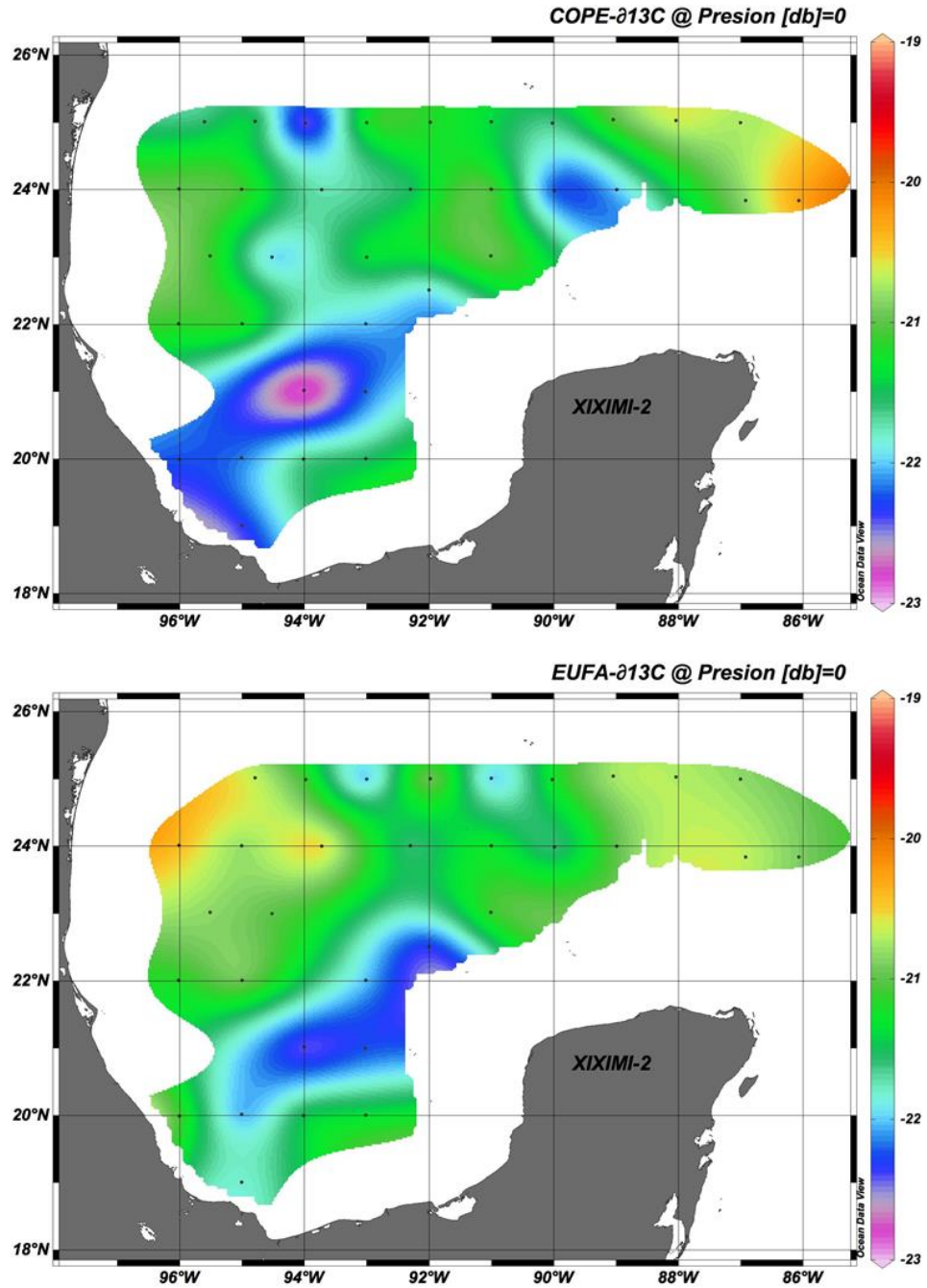


Figura 63. Valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}C$) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2 (julio 2011).

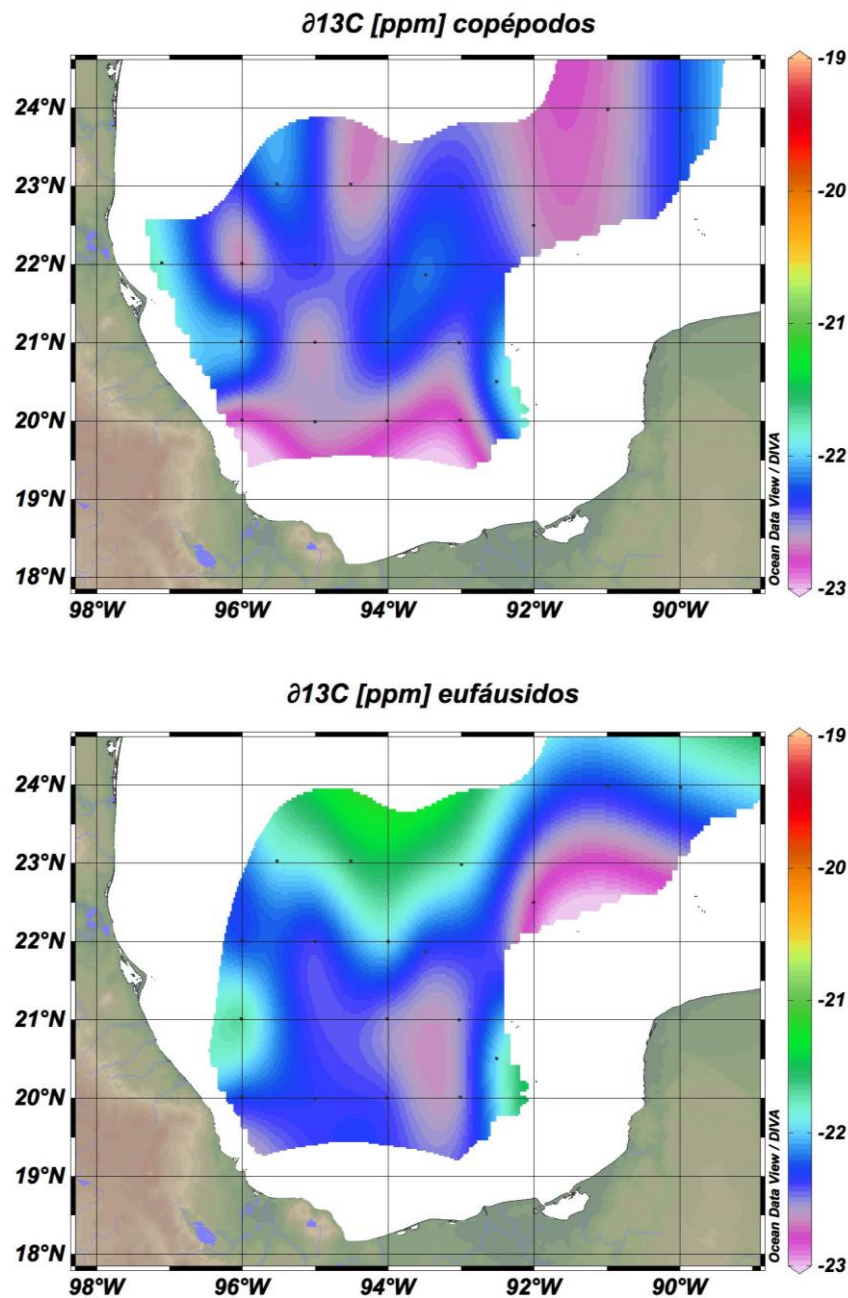


Figura 64. Valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (febrero-marzo 2014). Hay que considerar que el área de cobertura fue más restringida durante XIXIMI-3.

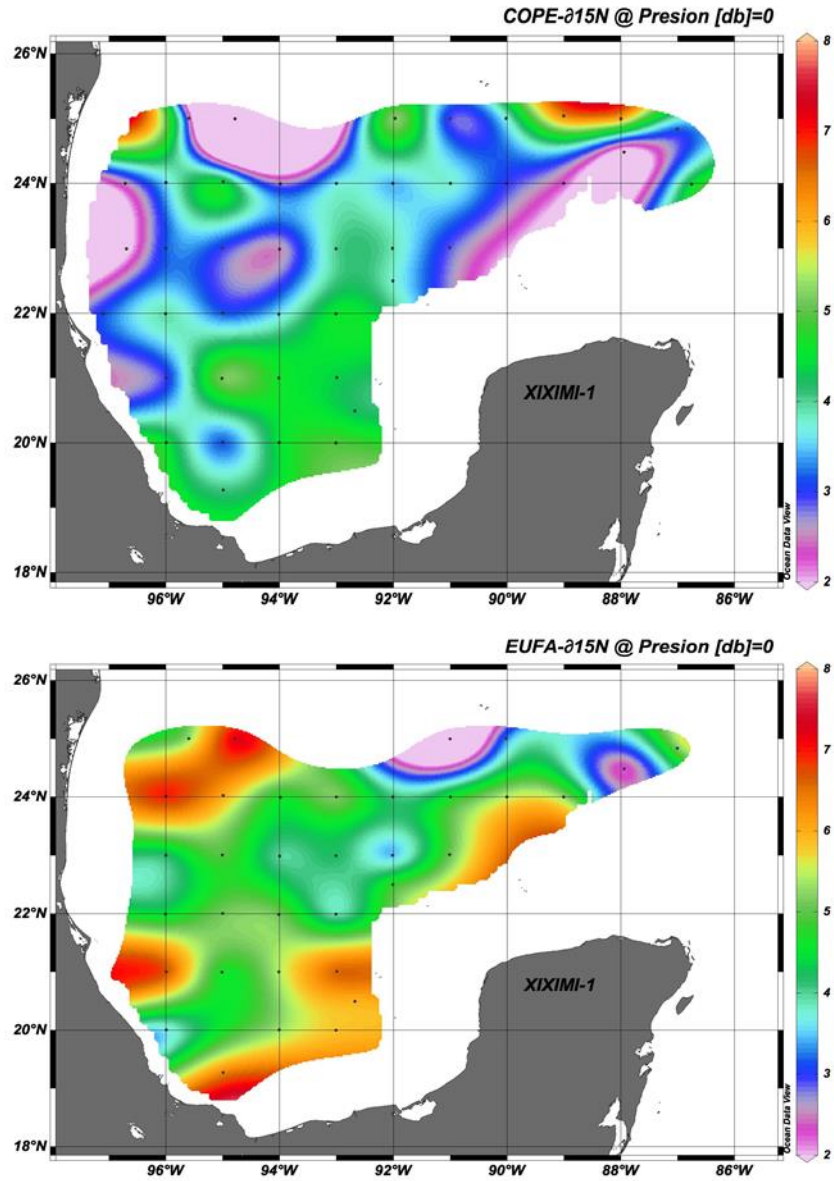


Figura 65. Valores isotópicos de nitrógeno ($\delta^{15}N$) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-1 (noviembre 2010).

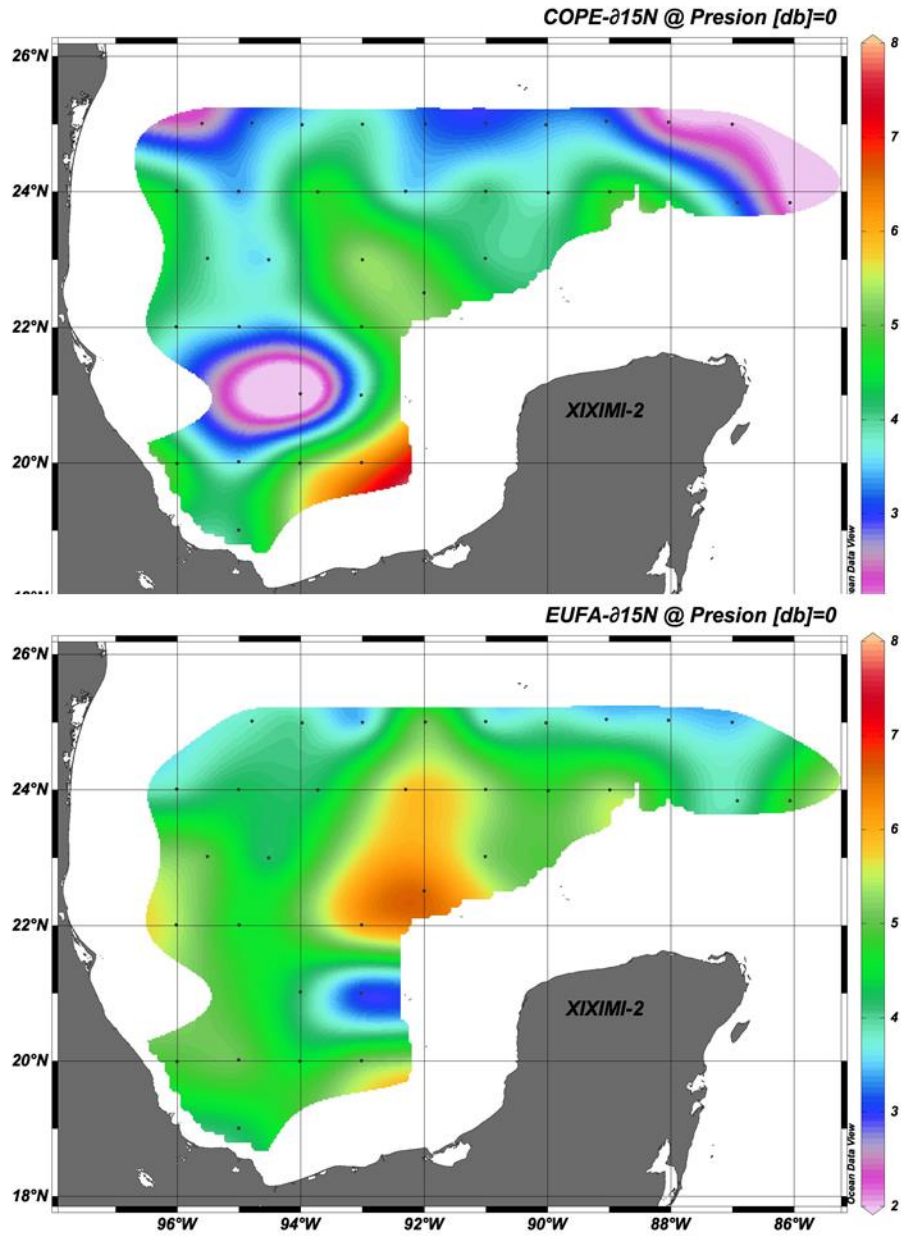


Figura 66. Valores isotópicos de nitrógeno ($\delta^{15}N$) de copépodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-2 (julio 2011).

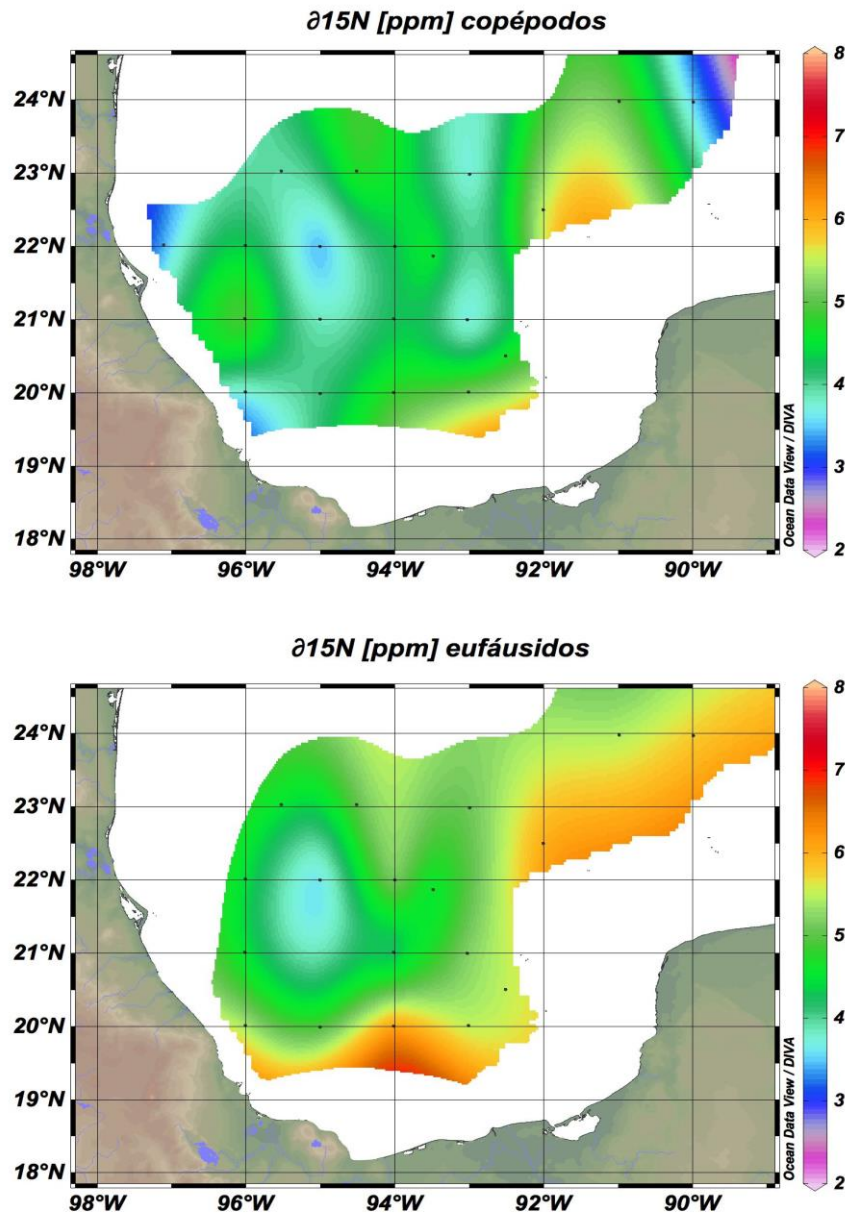


Figura 67. Valores isotópicos de nitrógeno ($\delta^{15}N$) de copéodos (panel superior) y eufáusidos (panel inferior) capturados en la zona de aguas profundas del GM durante el crucero oceanográfico XIXIMI-3 (febrero-marzo 2013).

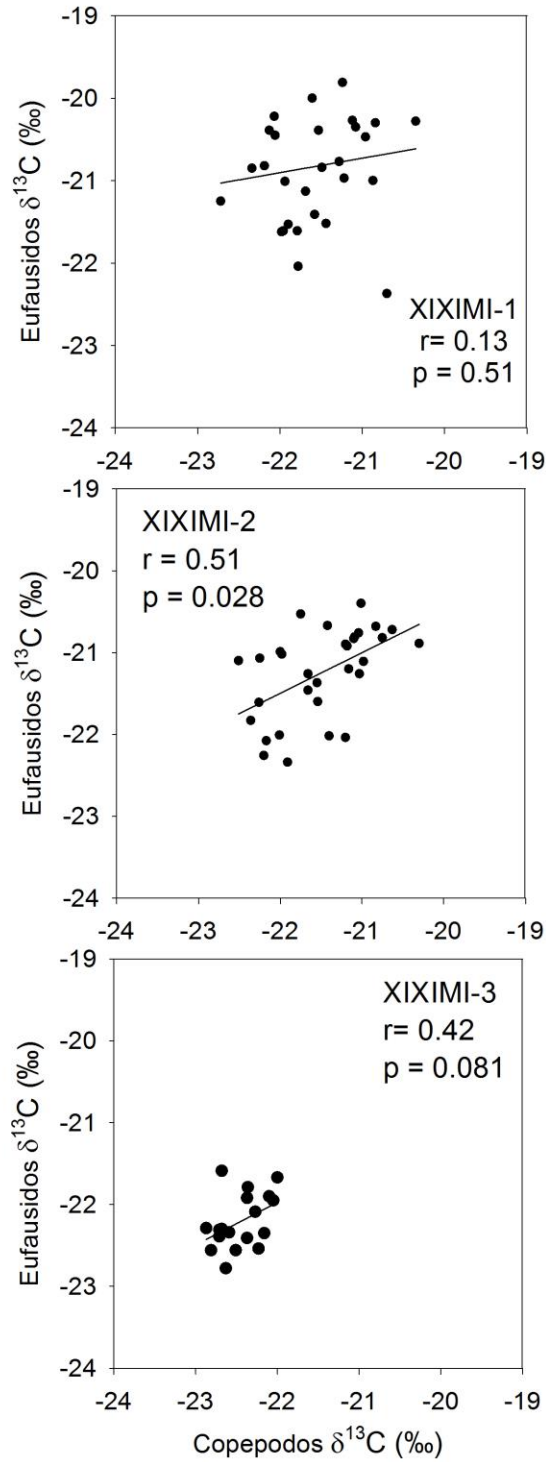


Figura 68. Correlación entre los valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) de copépodos vs. eufáusidos capturados en la zona de aguas profundas del GM durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3.

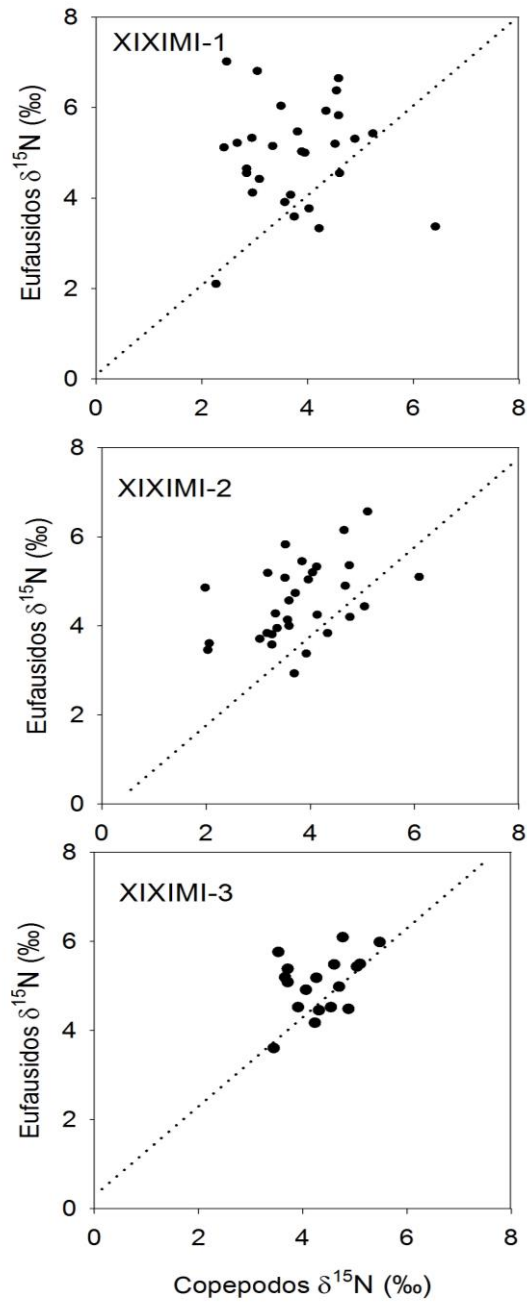


Figura 69. Relación entre los valores isotópicos de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) de copéodos vs. eufáusidos capturados en la zona de aguas profundas del GM durante los cruceros oceanográficos XIXIMI-1, XIXIMI-2 y XIXIMI-3. La línea punteada indica una relación 1:1.

Discusión

La composición isotópica del carbono de copépodos y eufáusidos capturados en la zona de aguas profundas del GM es consistente con el uso de materia orgánica de origen fitoplanctónico de la zona oceánica del GM (-20 a -22‰; Chanton y Lewis 2002). Macko et al. (1984) evaluaron la composición isotópica de la MOP, zooplancton (no especificaron composición taxonómica) de la plataforma noroeste del GM, y reportaron valores de $\delta^{13}\text{C}$ un poco más pesados (-19.2 a -21.0‰ para el MOP y zooplancton del noroeste, respectivamente, y -18.4 a -19.4‰ para Florida). Sin embargo, hay que considerar que ellos muestrearon sobre la plataforma. Se ha documentado que la composición isotópica de las cadenas alimentarias suele ser más positiva sobre la plataforma que en zonas oceánicas, aunque ambas regiones dependan del fitoplancton (Perry et al. 1999). Dorado et al. (2012) también reportaron valores de $\delta^{13}\text{C}$ del zooplancton un poco más pesados que los de este estudio para la zona oceánica al sur de la plataforma de Mississippi (-21.4 a -17.8‰). Ellos encontraron diferencias significativas entre la MOP y el zooplancton de zonas costeras con mayor influencia de aportes de agua dulce y las oceánicas; estas últimas tuvieron valores más negativos, lo cual consideraron indicativo de aportes de materia orgánica de origen terrestre. A diferencia de nuestro estudio, Dorado et al. (2012) muestrearon solo en la superficie (< 1m).

Como se mencionó anteriormente, el petróleo crudo (fase no gaseosa) del petróleo del Pozo Macondo tenía una composición isotópica de -27‰ (Chanton et al. 2010). Graham et al. (2010) detectaron la incorporación de petróleo proveniente del pozo Macondo al mesozooplancton (0.2-2mm) y partículas más pequeñas (1 μm – 0.2mm) durante los picos en el volumen de las descargas del petróleo durante el derrame (Figura 70). Los valores más ligeros de $\delta^{13}\text{C}$ que encontraron en el zooplancton fueron de -25 a -26‰ (paneles D y E de la Figura 70). Dado que pudieron eliminar la posibilidad que esta señal relativamente ligera se debiese a aportes de materia orgánica de origen terrestre (ver Figura 70c), la atribuyeron a incorporación a la cadena alimentaria pelágica de carbono proveniente del derrame. Dado que la composición isotópica de carbono del zooplancton que se recolectó durante los tres cruceros XIXIMI tuvo valores mucho más positivos que los reportados por Graham et al. (2010), no hay evidencia de la incorporación de petróleo al zooplancton en la zona de aguas profundas del GM. Es particularmente importante resaltar que este es el caso para las muestras de noviembre del 2011, poco después del derrame, ya que sería el crucero con mayor probabilidad de detectar la incorporación de petróleo a la cadena alimentaria.

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del COP del agua cercana a la superficie (< 150 m de profundidad) de muchas de las estaciones cubiertas durante los cruceros son consistentes con el fitoplancton como fuente principal de producción primaria (ver sección Composición Isotópica del Carbono Orgánico Particulado). Sin embargo, en algunas estaciones del primer crucero pudieron haber aportes sustanciales de materia orgánica de origen terrestre. Por ejemplo, en algunas estaciones de la Sonda de Campeche, los valores isotópicos del COP fueron más negativos (-24 a -27‰ para XIXIMI-1 y alrededor de -25‰ para XIXIMI-2), lo cual sugiere una contribución sustancial

de materia orgánica de origen terrestre de plantas C3 al “pool” de materia orgánica particulada. Varias de las estaciones de XIXIMI-1 y XIXIMI-2 en las cuales el zooplancton tuvo valores más ligeros (de hasta -23‰) también estaban en la sonda de Campeche, por lo cual es probable que materia orgánica de origen terrestre se haya incorporado a la cadena alimentaria. En las muestras de XIXIMI-3 la composición isotópica de los copépodos tuvieron un valor mínimo de -22.87‰ , lo cual no sugiere la incorporación de materia orgánica de origen terrestre C-3. Los valores promedio más ligeros de $\delta^{13}\text{C}$ que se registraron durante XIXIMI-3, bajo condiciones de invierno, probablemente sean resultado de la temperatura menor y/o la estructura de la comunidad del fitoplancton.

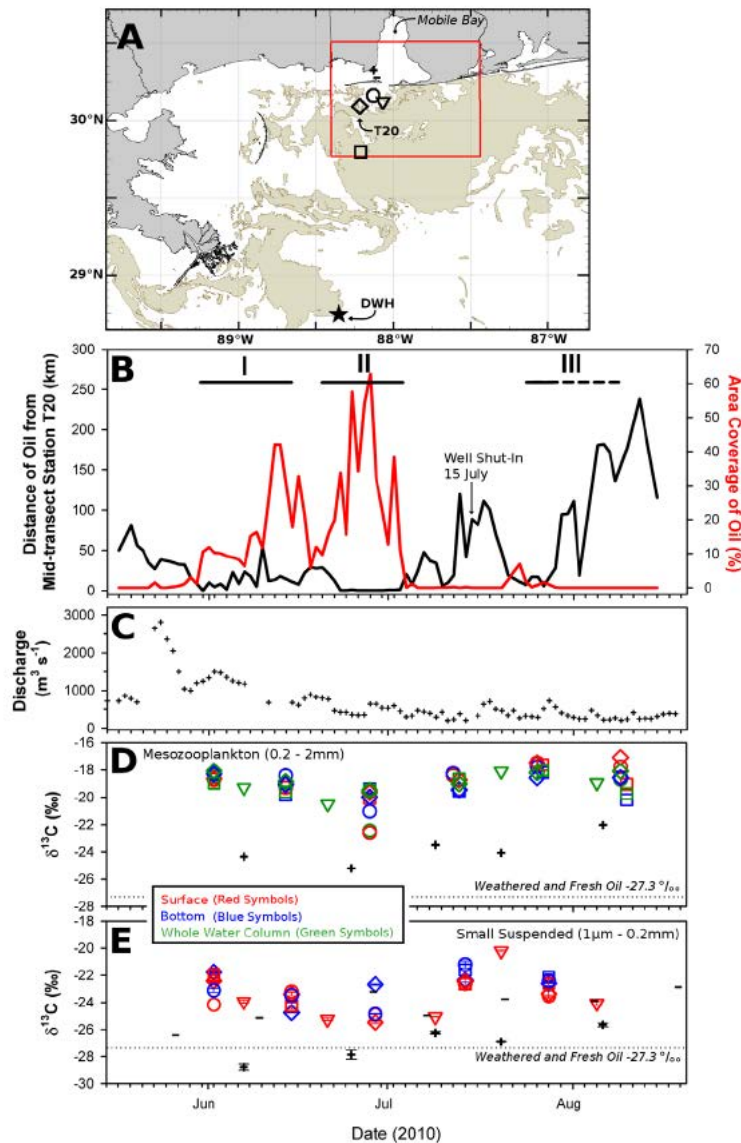


Figura 70. Zona de muestreo cerca al pozo Macondo (a), estimación del área cubierta por el petróleo proveniente del derrame (b), aportes de agua dulce regionales (c) y composición isotópica de carbono del zooplancton y partículas recolectadas en la zona del derrame. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del zooplancton más negativos reflejan la incorporación de petróleo a la cadena alimentaria pelágica. Fuente: Graham et al. 2010.

El amplio rango de valores isotópicos de $\delta^{15}\text{N}$ que se midieron en los copépodos y eufáusidos refleja la presencia de varios procesos, incluyendo la inyección de nitrógeno por cianobacterias en algunas zonas del golfo, aportes de NO_3 nuevo que debe de estar asociado a procesos de mezcla, y el enriquecimiento trófico entre consumidores que se alimentan en distintos niveles tróficos.

En sistemas oceánicos oligotróficos, medir valores ligeros de $\delta^{15}\text{N}$ cerca de la base de una cadena alimentaria es claramente indicativo de la importancia de la fijación de N_2 . No hay ningún otro proceso de discriminación isotópica que conlleve a valores más bajos que los del nitrato que se introduce a la superficie por procesos de mezcla (la composición promedio del nitrato en profundidad en el Atlántico es de aprox. 4.7‰; Altabet 2005). Varios estudios han relacionado estrechamente la composición isotópica del zooplancton con la fijación de nitrógeno en el Atlántico subtropical y tropical (Montoya et al. 1992, McClelland et al. 2003, Altabet 2005, Capone 2005). Dentro de GM, Macko et al. (1984) atribuyeron las diferencias en la composición isotópica de la MOP y el zooplancton entre la plataforma de Texas (7.5 y 8.9‰) y el sur de la península de Florida (-0.9 y 5.9‰) a la predominancia de la fijación en las aguas oligotróficas cercanas a Florida. Dorado et al. (2012) también reportaron valores ligeros para el zooplancton de las zonas oceánicas del GM (promedio 2.8‰). Ambos estudios señalan la importancia de *Trichodesmium* como parte de la comunidad bacteriana del golfo, y Dorado et al. (2012) reportaron valores isotópicos de *Trichodesmium* de -0.7 a -0.04‰. Considerando que se espera que haya un enriquecimiento trófico entre el zooplancton y sus fuentes de alimento, los valores de $\delta^{15}\text{N}$ relativamente ligeros (ca. <3‰) que se encontraron para los copépodos y eufáusidos en algunas estaciones cubiertas durante XIXIMI-1 y XIXIMI-2 es consistente con la fijación de N_2 en el golfo. Otros artículos también han reportado la presencia de *Trichodesmium* en el GM, particularmente en la sonda de Campeche (Aldeco et al. 2009). Por último, en los cruceros XIXIMI-2 y XIXIMI-3 también se encontraron tricomas de *Trichodesmium* (ver sección de Fitoplancton).

Conclusiones

La composición isotópica del carbono de copépodos o zooplancton es consistente con la importancia del fitoplancton como fuente de carbono en la mayoría de las estaciones cubiertas durante los tres cruceros. Solo en algunas se detectaron valores indicativos de aportes de materia orgánica de origen terrestre. Se observaron diferencias estacionales en la composición isotópica tanto del carbono como del nitrógeno.

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, particularmente durante el verano y el otoño. Esto es consistente con lo que se ha reportado para el Atlántico subtropical y el Caribe, y con la presencia de *Trichodesmium* en el GM.

Agradecimientos

Agradecemos a Jose Luis Abella, Reyna Barradas, José Antonio Mata, Alfonsina Romo Curiel, y Concepción Curiel, quienes apoyaron con los muestreos de zooplancton durante las campañas oceanográficas. Reyna Barradas procesó todas las muestras de zooplancton. Vicente Ferreira tuvo la amabilidad de generar las imágenes en ODV.

Referencias

Aldeco J, Monreal-Gómez M A & Signoret M 2009 Occurrence of a subsurface anticyclonic eddy, fronts, and *Trichodesmium* spp. over the Campeche Canyon region, Gulf of Mexico. *Ciencias Marinas*, 35(4), 333–344.

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.

Bode A, Alvarez-Ossorio MT, Carrera P y Lorenzo J 2004 Reconstruction of trophic pathways between plankton and the North Iberian sardine (*Sardina pilchardus*) using stable isotopes. *Scientia Marina*, 68(1), 165–178.

Boecklen WJ, Yarnes CT, Cook BA y James AC 2011 On the Use of Stable Isotopes in Trophic Ecology. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 42(1), 411–440.

Carabel S, Godínez-Domínguez E, Verlsimo P, Fernández L y Freire J 2006 An assessment of sample processing methods for stable isotope analyses of marine food webs. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 336(2), 254–261

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(21-23), 1965–1971.

Capone DG 2005. Nitrogen fixation by *Trichodesmium* spp.: An important source of new nitrogen to the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(2), GB2024.

Chanton J.P y Lewis FG 2002 Plankton and dissolved inorganic carbon isotopic composition in a river-dominated estuary: Apalachicola Bay, Florida *Estuaries* 22 575–83.

Dorado S, Rooker JR, Wissel B 2012. Isotope baseline shifts in pelagic food webs of the Gulf of Mexico. *Marine Ecology Progress Series*, 464, 37–49.

- Goñi MA, 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(18), 3055–3075.
- Graham WM, Condon RH, Carmichael RH, D'Ambra I, Patterson HK, Linn LJ Hernandez FJ Jr 2010 Oil carbon entered the coastal planktonic food web during the Deepwater Horizon oil spill. *Environmental Research Letters*, 5(4), 045301.
- Harris, D, Horwáth WR, Van Kessel C 2001 Acid fumigation of soils to remove carbonates prior to total organic carbon or carbon-13 isotopic analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 65(6), 1853–1856.
- Hodgson WA 1966 Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30(12), 1223–1233.
- Karl D, Michaels A, Bergman B, Capone D, Carpenter E, Letelier R, Lipschultz F, et al. 2002 Dinitrogen fixation in the world's oceans. *Biogeochemistry*, 57(1), 47–98.
- Macko SA, Entzeroth L y Parker PL 1984 Regional differences in nitrogen and carbon isotopes on the continental shelf of the Gulf of Mexico. *Naturwissenschaften*, 71(7), 374–375.
- McCutchan JH, Lewis WM, Kendall C y McGrath, CC 2003 Variation in trophic shift for stable isotope ratios of carbon, nitrogen, and sulfur. *Oikos*, 102(2), 378–390.
- Perry, R. I., Thompson, P. A., Mackas, D. L., Harrison, P. J., & Yelland, D. R. (1999). Stable carbon isotopes as pelagic food web tracers in adjacent shelf and slope regions off British Columbia, Canada. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 56(12), 2477–2486.
- Peterson, B. J., & Fry, B. (1987). Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 18, 293–320.
- Rau, G., Teyssie, J., Rassoulzadegan, F., & Fowler, S. (1990). $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ variations among size-fractionated marine particles: Implications for their origin and trophic relationships. *Marine Ecology Progress Series*, 59(1-2), 33–38.
- Schmidt, K., McClelland, J. W., Mente, E., Montoya, J. P., Atkinson, A., & Voss, M. (2004). Trophic-level interpretation based on $\delta^{15}\text{N}$ values: implications of tissue-specific fractionation and amino acid composition. *Marine Ecology Progress Series* 266:43-58.
- Sharp, Z (2007) Principles of stable isotope geochemistry. Pearson/Prentice Hall.

- Sugisaki, H., & Tsuda, A. (1995). Nitrogen and carbon stable isotopic ecology in the ocean: The transportation of organic materials through the food web. In H. Sakai & Y. Nozaki (Eds.), *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific* (pp. 307–317). Terra Scientific Publishing Company.
- Wainright, S. C., & Fry, B. (1994). Seasonal variation of the stable isotopic compositions of coastal marine plankton from Woods Hole, Massachusetts and Georges Bank. *Estuaries and Coasts*, 17(3), 552–560.
- Vander Zanden, M. J. V., & Rasmussen, J. B. (1999). Primary consumer $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ and the trophic position of aquatic consumers. *Ecology*, 80(4), 1395–1404.