



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS**



**PALEOPRODUCTIVIDAD PRIMARIA EN LA  
REGIÓN SUR DE LA CORRIENTE DE  
CALIFORNIA DURANTE EL ÚLTIMO MILENIO**

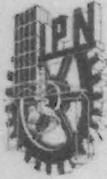
**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORADO EN CIENCIAS MARINAS**

**PRESENTA**

**MIRYAM JUÁREZ FONSECA**

**LA PAZ, B. C. S., JULIO DE 2015.**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**  
**ACTA DE REVISIÓN DE TESIS**

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., siendo las 12:00 horas del día 17 del mes de Julio del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICIMAR para examinar la tesis titulada:

"PALEOPRODUCTIVIDAD PRIMARIA EN LA REGIÓN SUR DE LA CORRIENTE DE CALIFORNIA DURANTE EL ÚLTIMO MILENIO"

Presentada por el alumno:

JUÁREZ  
Apellido paterno

FONSECA  
materno

MIRYAM  
nombre(s)

Con registro: 

B	1	1	0	2	6	8
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

DOCTORADO EN CIENCIAS MARINAS

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA DEFENSA DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

**LA COMISION REVISORA**

Directores de Tesis

DR. ALBERTO SANCHEZ GONZÁLEZ  
Director de Tesis

DR. OSCAR EFRAIN GONZALEZ-YA IMOVICH  
2º. Director de Tesis

DR. EVGUENI CHOUMILINE

DR. SERGIO AGUÍMIGA GARCIA

DR. ANTONI ROSELL MELE

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DRA. MARÍA MARGARITA CASAS VALDEZ



**IPN**  
**CICIMAR**  
**DIRECCION**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., el día 17 del mes Julio del año 2015  
el (la) que suscribe MC. MIRYAM JUÁREZ FONSECA alumno(a) del  
Programa de DOCTORADO EN CIENCIAS MARINAS  
con número de registro B110268 adscrito al CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS  
manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis, bajo la dirección de:  
DR. ALBERTO SÁNCHEZ GONZÁLEZ y DR. OSCAR FRAIN GONZALEZ-YAJIMOVICH  
y cede los derechos del trabajo titulado:

"PALEOPRODUCTIVIDAD PRIMARIA EN LA REGIÓN SUR DE LA CORRIENTE  
DE CALIFORNIA DURANTE EL ÚLTIMO MILENIO"

al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Éste, puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: miryamjf@gmail.com - alsanchezg@ipn.mx

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

MC. MIRYAM JUÁREZ FONSECA

*nombre y firma*

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada con número de registro: 317723, la cual fue clave para la realización de la tesis.

Al programa de Beca de Estimulo Institucional de Formación de Investigadores (BEIFI antes PIFI) y los proyectos SIP-20120689, SIP-20130541, SIP-20140132 y SIP-20150355 que estimularon la realización de esta tesis.

Al Dr. Alberto Sánchez y Dr. Oscar González-Yajimovich por dirigir esta tesis y por sus recomendaciones para mejorar el manuscrito. Al comité evaluador Dr. Evgueni Choumiline, Dr. Sergio Aguiñiga García y Dr. Antoni Rosell-Melé por sus aportaciones al manuscrito.

Al Dr. Oscar González-Yajimovich, quien otorgó los núcleos utilizados en este trabajo, por otorgar las facilidades para el uso del Laboratorio de Geología Marina de la UABC para el corte de los núcleos y por facilitar los datos de carbonatos.

Al Dr. Walter Daessle por otorgar todas las facilidades para hacer uso del liofilizador del Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la UABC.

Al Dr. Arturo Trip Valdez por las facilidades brindadas para hacer uso del liofilizador del Laboratorio de Pesquerías-CICIMAR-IPN.

Al técnico Ángel Humberto Ruvalcaba Díaz del Laboratorio de Espectrometría de Masas (LESMA-CICIMAR-IPN) por el apoyo brindado durante los análisis de isótopos.

Al Dr. Antoni Rosell-Melé por recibirme en su laboratorio “La Esfera Ambiental” del Instituto de Ciencia y Tecnología Ambiental (ICTA) de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB) para realizar los análisis de pigmentos.

A la M. C. Núria Moraleda técnica del Laboratorio de La Esfera Ambiental ICTA-UAB por el entrenamiento y las facilidades brindadas para la realización de los análisis de pigmentos.

Al Laboratorio de Servicios de Análisis Químicos de la UAB por facilitar el uso del espectrofotómetro para la lectura de las muestras de pigmentos.

## Índice

Glosario.....	v
Resumen.....	viii
Abstract.....	ix
1.Introducción.....	1
2.Antecedentes.....	1
3.Área de estudio.....	3
4.Hipótesis.....	7
5.Objetivos.....	8
5.1 Objetivo general.....	8
5.2 Objetivos particulares.....	8
6.Materiales y métodos generales.....	8
6.1 Colecta y preparación de muestras.....	8
6.3 Modelo de edad.....	9
7.Capítulo 1. Paleoproductividad primaria (COT, CaCO <sub>3</sub> , OB, Clorinas, Razón Si:N) en el margen suroccidental de Baja California Sur.....	10
7.1 Introducción.....	10
7.2 Antecedentes.....	14
7.3 Material y métodos.....	16
7.3.2 Determinación de ópalo biogénico.....	17
7.3.3 Determinación de carbono orgánico total y nitrógeno total.....	18
7.3.4 Determinación de carbonatos.....	18
7.4 Resultados.....	18
7.4.1 Cuenca Soledad durante los últimos 150 años.....	18
7.4.2 Margen de Magdalena durante el último milenio.....	21
7.5.1 Cuenca Soledad durante los últimos 150 años.....	23
7.5.2 Margen de Magdalena durante el último milenio.....	24
7.6 Conclusiones.....	28
7.7 Referencias.....	29

8.Capítulo 2. Desnitrificación ( $\delta^{15}\text{N}$ ) en el margen suroccidental de Baja California Sur.....	37
8.1 Introducción .....	37
8.2 Área de estudio .....	40
8.3 Metodología .....	40
8.3.1 Determinación de la señal isotópica .....	40
8.4 Resultados .....	40
8.4.1 Cuenca Soledad durante los últimos 150 años.....	40
8.4.2 Margen de Magdalena durante el último milenio .....	41
8.5 Discusión .....	42
8.5.1 Cuenca Soledad en los últimos 150 años.....	43
8.5.2 Margen de Magdalena en el último milenio .....	45
8.6 Conclusiones.....	47
8.7 Referencias .....	47
9.Capítulo 3. Origen de la materia orgánica sedimentaria en el margen suroccidental de Baja California Sur .....	51
9.1 Introducción .....	51
9.2 Área de estudio .....	55
9.3.1 Determinación de carbono orgánico total y nitrógeno total .....	55
9.3.2 Determinación de la señal isotópica .....	55
9.4 Resultados .....	56
9.4.1 Cuenca Soledad en los últimos 150 años.....	56
9.4.2 Margen de Magdalena en el último milenio .....	57
9.5 Discusión .....	58
9.5.1 Cuenca Soledad: razón C:N y $\delta^{13}\text{C}$ durante los últimos 150 años.....	58
9.5.2 Margen de Magdalena: razón C:N y $\delta^{13}\text{C}$ durante el último milenio .....	60
9.5.3 Contribución de las fuentes terrestres .....	61
9.6 Conclusiones.....	63
9.7 Referencias .....	64
10.Conclusiones generales .....	67
11.Referencias generales .....	69

## Índice de figuras

Figura 1. Área de estudio con la ubicación de Cuenca Soledad y margen de Magdalena. ....	6
Figura 2. Distribución espacial de la concentración de oxígeno disuelto ( $\mu\text{mol/kg}$ ), en la columna de agua al occidente de la península de Baja California con la zona adyacente a Cuenca Soledad y margen de Magdalena (van-Geen <i>et al.</i> , 2003). Los círculos verdes muestran la ubicación de los núcleos sedimentarios utilizados en este estudio. ....	7
Figura 3. Trazadores de productividad primaria exportada en el núcleo de sedimento colectado en Cuenca Soledad para los últimos 150 años. ....	20
Figura 4. Trazadores de productividad primaria exportada en el núcleo de sedimento colectado en el margen de Magdalena para el último milenio. ....	22
Figura 5. $N^*$ en la superficie de densidad potencial de $\sigma_\theta = 26.5$ (e.g., 300 m de profundidad) (Deutsch <i>et al.</i> , 2001). Los colores verdes muestran las zonas de mayor desnitrificación. ....	38
Figura 6. $\delta^{15}\text{N}$ en el núcleo de sedimento de Cuenca Soledad para los últimos 150 años. ....	41
Figura 7. $\delta^{15}\text{N}$ en el núcleo de sedimento colectado en el margen de Magdalena para los últimos 860 años. ....	42
Figura 8. $\delta^{13}\text{C}$ en la materia orgánica del núcleo de sedimento colectado en el margen de Magdalena para los últimos 860 años. ....	57
Figura 9. Razón C:N y $\delta^{13}\text{C}$ para la materia orgánica de los núcleos de sedimento colectados en Cuenca Soledad y margen de Magdalena. ....	58
Figura 10. Contribución de la materia orgánica terrestre a los sedimentos de Cuenca Soledad (A) y margen de Magdalena (B), estimado a partir de la ecuación de Schultz & Calder (1976). La línea continua representa una media móvil de 1.4 años para Cuenca Soledad y de 8.4 años para margen de Magdalena. ....	63

## Glosario

**Advección:** Mecanismo de transporte horizontal de una sustancia o líquido.

**Calentamiento medieval:** Es un evento registrado durante el Holoceno Tardío, fue un período de temperatura predominantemente cálida entre los años 700 - 1300 AD.

**Carbonato de calcio:** Es un compuesto químico ( $\text{CaCO}_3$ ), muy abundante en la naturaleza y es el principal componente de conchas y esqueletos de diversos organismos (moluscos, corales, algunos poliquetos, etc.).

**Carbono orgánico:** Es el principal elemento que forma parte de la materia orgánica.

**Clorinas:** Son un compuesto orgánico que consisten en un anillo macrocíclico de tetrapirroles.

**Clorofila-a:** Es uno de los pigmentos más comunes presente en los organismos que realizan fotosíntesis, cuyo resultado es la liberación de oxígeno. Se usa como un estimador indirecto de la biomasa fitoplanctónica o algal que se presenta en un ecosistema.

$\delta$ : (Delta) Notación adoptada para expresar diferencias relativas en las razones de isótopos entre una muestra y un estándar. Se expresa en unidades de partes por mil (‰).

$\delta^{13}\text{C}$ : Relación del isótopo pesado ( $^{13}\text{C}$ ) y el isótopo ligero ( $^{12}\text{C}$ ) de una muestra expresada en partes por mil con respecto al del estándar *Pee Dee Belemnite*.

$\delta^{15}\text{N}$ : Relación del isótopo pesado ( $^{15}\text{N}$ ) y el isótopo ligero ( $^{14}\text{N}$ ) de una muestra expresada en partes por mil, con respecto al nitrógeno atmosférico.

**Desnitrificación:** Proceso de reducción bioquímica mediante el cual el nitrógeno de los nitratos ( $\text{NO}_3$ ) es devuelto a la atmósfera como óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) o como N molecular ( $\text{N}_2$ ).

**Diagénesis:** Conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que afectan el sedimento después de que se deposita en el fondo marino.

**El Niño:** Es un evento oceánico-atmosférico que consiste en la interacción de las aguas superficiales del océano Pacífico tropical con la atmósfera circundante, éste se presenta al tener un contraste importante relacionado con las temperaturas superficiales del Océano Pacífico tropical con anomalías cálidas.

**Fraccionamiento isotópico:** Es un proceso de equilibrio de un elemento y/o isótopo, ocurre en la naturaleza como resultado de los procesos físicos, químicos y biológicos; esta separación origina pequeñas diferencias en la abundancia de los elementos y/o isótopos en varios compuestos.

**Isótopo:** Es un átomo cuyo núcleo tiene el mismo número de protones pero diferente número de neutrones, se clasifican como isótopos estables e inestables o radiactivos.

**Isótopo estable:** Es aquel que tiene un núcleo atómico estable, es decir, no decae con el tiempo.

**Isótopo inestable:** Es aquel que tiene un núcleo atómico inestable el cual emite energía y partículas cuando se transforma (decae) en un isótopo diferente más estable.

**La Niña:** Es un evento oceánico-atmosférico que consiste en la interacción de las aguas superficiales del océano Pacífico tropical con la atmósfera circundante, éste se presenta al tener un contraste importante relacionado con las temperaturas superficiales del Océano Pacífico tropical con anomalías frías.

**Materia orgánica:** Materia proveniente de organismos que están en diferentes etapas de descomposición, la materia orgánica sedimentaria es el principal reservorio de carbono orgánico en el ciclo global del carbono.

**N\*:** Representa la integración espacio-temporal de la fijación de N<sub>2</sub> y la desnitrificación en el océano.

**Ópalo biogénico:** Producto de la incorporación metabólica del ácido silícico en organismos como diatomeas, silicoflagelados y radiolarios.

**Paleoproduktividad:** Es la productividad marina que se presentó en períodos geológicos.

**PDO:** (Pacific Decadal Oscillation) Oscilación Decadal del Pacífico es una variación de temperatura superficial del mar en la cuenca del Pacífico. Cuando la temperatura superficial del mar es anormalmente fría en el interior del norte del Pacífico y cálida a lo largo de la costa del Pacífico, y las presiones del nivel del mar son inferiores a la media en el Pacífico Norte, la PDO tiene un valor positivo. Cuando los patrones de anomalías del clima se invierten, la PDO tiene un valor negativo.

**Pequeña edad de hielo:** Es un evento registrado en el Holoceno Tardío, el cual fue un período de enfriamiento con un intervalo de tiempo entre 1300-1850 AD.

**Productividad primaria:** Es la tasa de conversión de energía radiante en energía química y materia orgánica.

**Sílice:** Es un compuesto formado por la combinación de silicio con oxígeno.

**Surgencias:** Proceso mediante el cual el viento y las corrientes desplazan diferentes masas de agua propiciando que las aguas profundas ricas en nutrientes asciendan a la superficie.

**Zonas de mínimo oxígeno:** Son zonas del océano persistentes que se distribuyen a profundidades intermedias y se caracterizan por presentar condiciones de muy bajo oxígeno (< 0,5 mL L<sup>-1</sup>), se desarrollan cuando hay aguas pobres en oxígeno y una alta demanda de oxígeno en combinación con una pobre ventilación.

## Resumen

En este estudio se utilizaron multi-trazadores para reconstruir los cambios en la paleoproductividad primaria, también se utilizó el  $\delta^{15}\text{N}$  para reconstruir la desnitrificación así como la razón C:N e isótopos estables de carbono como herramientas para inferir la fuente y composición de la materia orgánica durante los últimos mil años en la región sur de la Corriente de California. Para este propósito se utilizaron dos registros sedimentarios colectados en la zona de mínimo de oxígeno en Cuenca Soledad y margen de Magdalena, Baja California Sur, México. Las variaciones del contenido de carbono orgánico total, ópalo biogénico, carbonato de calcio, clorinas y la razón Si:N en los registros sedimentarios nos permitieron reconstruir la paleoproductividad con una resolución aproximada de 20 años para el margen de Magdalena y de 3.6 años para Cuenca Soledad, en esta región del Pacífico. La disminución en la paleoproductividad sugiere condiciones poco favorables para el desarrollo de surgencias, una Corriente de California débil y una baja presión de las Aleutianas fortalecida y/o más hacia el oriente, similares a las condiciones de El Niño. El incremento constante de la productividad hacia el Reciente sugiere condiciones favorables para el desarrollo de surgencias debido al fortalecimiento de un centro de alta presión del Pacífico Norte y de la Corriente de California y a una menor incidencia de eventos El Niño durante los períodos de estudio. Los resultados de desnitrificación muestran que la Zona de Mínimo Oxígeno (ZMO) del Pacífico Nororiental Tropical se ha mantenido sin cambios en los últimos 150 años. La advección de masas de agua con alto contenido de oxígeno y los cambios en la productividad exportada regulan la intensidad de la ZMO en el área de estudio. El  $\delta^{13}\text{C}$  y la razón C:N, indican que en el aporte de material orgánico a los sedimentos es predominantemente de origen marino.

Palabras clave: Paleoproductividad, Corriente de California, Zona de Mínimo Oxígeno, Cuenca Soledad, margen de Magdalena.

## Abstract

In this study we used a multiproxy approach for reconstruct the changes of paleoproductivity, also was used  $\delta^{15}\text{N}$  for reconstruct the denitrification and the ratio C:N and stable isotope of carbon to estimate the source and composition of organic matter from southern of region California Current for the last millennium. The multicores were collected of oxygen minimum zone of Soledad Basin and Magdalena margin, Baja California Sur, Mexico. The variability of organic carbon, biogenic opal, calcium carbonate, chlorins and the ratio Si:N in the sedimentary records allowed us make a reconstruction of paleoproductivity with a temporal resolution of 20 yrs for Magdalena margin and 3.6 yrs for Cuenca Soledad. The decrement in the paleoproductivity suggests less upwelling and a weak California Current with low-pressure of stronger Aleutian or more to the east, similar to El Niño conditions. The constant increase of productivity to the Recent suggests favorable conditions to upwelling due to stronger North Pacific High Pressure System and California Current with a decrease of El Niño events. The results of denitrification showed that the Oxygen Minimum Zone (OMZ) from Northeastern Tropical Pacific has remained without changes for the last 150 yr. The advection of water mass with high oxygen content and the changes of exported productivity modulate the intensity of OMZ in the study area. The  $\delta^{13}\text{C}$  and ratio C:N suggests that the principal source of organic matter to the sediments was marine.

Keywords: Paleoproductivity, California Current, Oxygen Minimum Zone, Magdalena margin, Soledad Basin.

## **1. Introducción**

Hoy en día el interés por el efecto del cambio climático global está en aumento, debido al incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico y otros gases de efecto invernadero, lo cual ha motivado que se realicen reconstrucciones de su variabilidad en el pasado (Zhao *et al.*, 2006). Uno de los componentes moduladores de la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico son los productores primarios del océano. Por ello, los cambios en la paleoproduktividad primaria del océano permiten entender las interacciones entre el ciclo del carbono, la bomba biológica y el clima, en diferentes escalas de tiempo (Harris & Maxwell, 1995; Zhao *et al.*, 2006).

Las evidencias muestran que el rango de variación climática puede ser más amplio de lo que muestran los registros históricos y los datos instrumentales recientes son insuficientes para representar en su totalidad los diversos escenarios climáticos (Harris & Maxwell, 1995; Hasting *et al.*, 1999; Rosell-Melé, 2000; Colmenero-Hidalgo, 2004; Zhao *et al.*, 2006). La información generada en los diferentes estudios es indispensable para mejorar el conocimiento del clima terrestre actual y así poder desarrollar modelos de predicción climática que sean capaces de realizar aproximaciones hacia el futuro, las cuales serán más completas y confiables en la medida que la cantidad y calidad de los datos disponibles se incrementen (Hasting *et al.*, 1999; Ragueneau *et al.*, 2000; Mayewski *et al.*, 2004; Colmenero-Hidalgo, 2004; Nederbrag *et al.*, 2008).

## **2. Antecedentes**

En una perspectiva a largo plazo, se ha considerado el clima del Holoceno como estable, sin embargo los registros paleoclimáticos han demostrado que han existido fluctuaciones importantes (Bond *et al.*, 1997; deMenocal *et al.*, 2000; Schmidt *et al.*, 2004; Rimbu *et al.*, 2004). El cambio en la posición de los centros de alta y baja presión en el sistema atmosférico del Pacífico Norte ha sido utilizado para explicar la variabilidad de la productividad marina a lo largo de la Corriente de California. De los 3300 años hacia el presente (Holoceno Tardío), el sistema de alta presión del Pacífico Norte se debilitó, incrementando la temperatura superficial del mar, con una

reducción en la intensidad de la Corriente de California (Fisler & Hendy, 2008). Al norte de California, ocurrieron cambios en la sedimentación e incrementó el flujo de ópalo biogénico (mayor abundancia de diatomeas) indicando un cambio hacia las condiciones modernas (Barron *et al.*, 2003; Fisler & Hendy, 2008).

En el Holoceno Tardío se registraron dos eventos importantes: el Calentamiento Medieval (CM) el cual fue un período de condiciones predominantemente cálidas entre los años 700 -1300 AD (Lamb, 1965). Diferentes estudios muestran un patrón de cambio climático en varias regiones, afectando principalmente el Hemisferio Norte (HN) (Cook *et al.*, 2004). Estos cambios han sido documentados en anillos de árboles, marcas de incendios en árboles, núcleos de sedimento en lagos, diferencias en el nivel de lagos, reconstrucciones de salinidad, depósitos eólicos terrestres, entre otros, algunos de estos registros coinciden con períodos en los que se redujo la precipitación. Aunque existen variaciones en cuanto a la exactitud y resolución en las diferentes reconstrucciones, éstas proveen evidencia directa o indirecta sobre las condiciones del CM (Graham *et al.*, 2007; Cook *et al.*, 2004). Durante el período del CM hubo una reducción en las precipitaciones, un aumento en el calentamiento en el interior de América del norte, condiciones de sequía que afectaron la parte oeste de E.U.A. y la parte norte de México, así como una disminución de la temperatura superficial del mar (2-3°C por debajo de temperaturas actuales) (Graham *et al.*, 2007; Cook *et al.*, 2004). La variabilidad del Océano Pacífico Tropical modula el transporte de humedad sobre el oeste de US en escalas interanuales y multidecadales. El evento de El Niño/ La Niña y la Oscilación Decadal del Pacífico (PDO) pudieron actuar en conjunto a través de las teleconexiones de la temperatura superficial del mar para aumentar los períodos de sequía que se presentaron durante el CM. Los patrones de viento promovieron el desarrollo de surgencias favoreciendo condiciones tipo La Niña sobre el Pacífico Tropical Oriental, una condición climática que prevaleció durante el CM (Mann *et al.*, 2009; Graham *et al.*, 2007; Cook *et al.*, 2004). El evento más reciente de enfriamiento fue la Pequeña Edad de Hielo (PEH) con un intervalo de tiempo entre 1300-1850 AD, diversos estudios indican que el clima fue más complejo con anomalías cálidas y frías, las cuales variaron en función de la

geografía. Este evento coincide con una disminución en la actividad solar (mínimo de Maunder) (Wanner *et al.*, 2008; Mann, 2002). La PEH comenzó con una tendencia de aumento en los glaciares en Europa (deMenocal *et al.*, 2000) y hasta ahora es el único período durante el Holoceno Tardío en el cual los glaciares crecieron a nivel global (Wanner *et al.*, 2008; Mann, 2002; Bradley & Jones, 1993). El tiempo y la magnitud de la PEH fueron variables de región a región; en el HN se describió un enfriamiento con una disminución en la temperatura de 1.7°C, seguido del rápido calentamiento del siglo XX (Mann, 2002; Kieggwin & Boyle, 2000; Lamb, 1965). En Norte América existen pocos registros que documenten la PEH, estudios realizados en anillos de árboles, principalmente los que crecieron alrededor de la bahía Hudson, describen condiciones de enfriamiento que prevalecen hacia 1580,1730 y 1815-1870 AD, pero la tendencia de enfriamiento es tenue (Bradley & Jones, 1993).

En el último siglo, las temperaturas reconstruidas para verano en el oeste de E.U.A. muestran una ligera tendencia de decremento lo que ha sido interpretado como un calentamiento en la atmósfera (y sequía) a principios del siglo XX. Se ha propuesto que el vulcanismo pudo modular la temperatura del verano en el HN, sin embargo las temperaturas desde 1920 en éste hemisferio han sido más altas que las reconstruidas (Bradley & Jones, 1993).

### **3. Área de estudio**

Las masas de agua que actualmente bañan el margen continental de California y Baja California corresponden al Agua Intermedia del Pacífico Norte (AIPN) y al Agua Subsuperficial Ecuatorial (ASsE). Aunque estas dos masas de agua se caracterizan por su elevado contenido de oxígeno en sus lugares de formación, la oxidación de materia orgánica eventualmente consume el oxígeno alcanzando niveles sub-óxicos en el margen oriental del Pacífico Ecuatorial y Subtropical (Thunell & Kepple, 2004).

La Corriente de California (CC) es una de las corrientes superficiales más largas y productivas de la frontera oriental del océano (Dean *et al.*, 2006). Ésta se localiza aproximadamente entre los 48° y 23° norte y su circulación está controlada por la

celda de alta presión atmosférica del Pacífico Norte y las celdas de baja presión de las Aleutianas. La velocidad promedio de la CC frente a California es menor a  $25 \text{ cm s}^{-1}$ , la temperatura superficial promedio en invierno es de  $\sim 13^\circ\text{C}$ , mientras que en verano es aproximadamente de  $20^\circ\text{C}$ . El sistema de vientos (controlados por los centros de presión) promueve el desarrollo de surgencias que favorece una alta productividad primaria (PP), a lo largo de la CC (Lynn & Simpson, 1987; Herbert *et al.*, 2001).

Castro-Valdez, (2012) considera que la distribución de la salinidad promedio a 50 m de profundidad marcada por un mínimo de salinidad de 33.6 está asociada al núcleo de la CC y se extiende hasta el extremo sur de la península de Baja California. En verano y otoño, sobre el talud y la plataforma continental, se han registrado intrusiones desde el sur de aguas cálidas y más saladas de origen subtropical, que podrían asociarse a la presencia de una contracorriente hacia el polo especialmente en los eventos de El Niño (Durazo & Baumgartner, 2002). Durazo, (2009) registró la presencia de una circulación ciclónica de gran escala frente a la parte sur de la península de Baja California que puede transportar aguas subtropicales hacia el norte sobre el talud continental y en ocasiones sobre la plataforma. Por lo tanto durante el año se puede observar tanto agua subártica como subtropical en el área.

Uno de los principales procesos hidrofísicos que afecta la zona de estudio es la surgencia costera (Zaitsev *et al.*, 2007). La intensidad y extensión espacial de las surgencias dependen principalmente de las características del campo de viento (Bakun y Nelson, 1977), la estratificación de la columna del agua, la orientación de la línea de costa y la topografía regional (Figueroa & Moffat, 2000).

El margen de Magdalena se localiza en el Océano Pacífico Nororiental (PNO) al oeste de Baja California Sur, México, entre los  $23^\circ$  y  $24^\circ$  de latitud Norte y los  $109^\circ$  y  $112^\circ$  de longitud Oeste (Fig.1). Tiene una profundidad máxima de 1,458 m (Sansone *et al.*, 2004), la concentración del oxígeno disuelto a 700 m es de  $1.3 \mu\text{M}$  (Berelson *et al.*, 2005), tiene una tasa de sedimentación aproximada de  $0.03 \text{ cm/año}$ , presenta secuencias laminadas que se formaron durante intervalos cálidos (Holoceno,

Boiling/Allerod e Interestadiales D/O), lo que sugiere una intensificación de la ZMO durante estos períodos (Behl & Kennett, 1996; Hendy *et al.*, 2002; Hendy & Kennett, 2003; Ortiz *et al.*, 2004). En contraste, durante los intervalos fríos (Último Glacial Máximo y estadiales), la baja productividad favorece una mayor oxigenación del agua subsuperficial dando origen a sedimentos bioturbados (van-Geen *et al.*, 2003; Sánchez-González, 2006; Berelson *et al.*, 2005). Las concentraciones de COT, Cd y Mo son altas en sedimentos laminados depositados durante períodos cálidos y bajas en sedimentos bioturbados durante períodos fríos (Dean *et al.*, 2006). El Si disuelto presente en el agua intersticial incrementa con la profundidad a través de los núcleos de gravedad (Berelson *et al.*, 2005).

Una diferencia entre Cuencas y los márgenes abiertos es que en las cuencas se pueden distinguir claramente las bandas de las laminaciones y la tasa de sedimentación es tres veces más baja en el margen abierto (van-Geen *et al.*, 2003).

Cuenca Soledad se localiza entre los 25° y 26° de latitud Norte y 112° y 113° de longitud Oeste, es ocasionalmente también llamada Cuenca San Lázaro (Fig.1) Se encuentra a 45 km de la costa oeste de la Península de Baja California y a 200km al norte de los sitios de margen abierto. Es una cuenca semi-cerrada de 85 km de largo y 35 km de ancho, con un fondo plano y una profundidad máxima de 545 m. La circulación es restringida, el intercambio de agua con el margen abierto es a través de una brecha al sur de la cuenca (Chong *et al.*, 2012; Silverberg *et al.*, 2004; van-Geen *et al.*, 2003).

El agua profunda de la cuenca es homogénea en temperatura y salinidad, lo que se ha tomado como un reflejo de la presencia constante del Agua Intermedia del Pacífico Norte (AIPN) (Prokopenko *et al.*, 2013; Poulson, 2008; Silverberg *et al.*, 2004). La concentración de oxígeno disuelto en el fondo es de 0μM (Chong *et al.*, 2012; Berelson *et al.*, 2005), tiene una tasa de sedimentación aproximada de 0.3 cm/año, presenta sedimentos laminados (bandas claras y oscuras) (van-Geen *et al.*, 2003). El Si disuelto presente en el agua intersticial incrementa con la profundidad a través de los núcleos de gravedad (Berelson *et al.*, 2005). Tiene altas tasas (6-7

wt%) de CO exportado al sedimento desde aguas superficiales debido a las surgencias costeras, lo que propicia que la columna de agua sea anóxica (Chong *et al.*, 2012; Prokopenco *et al.*, 2013).

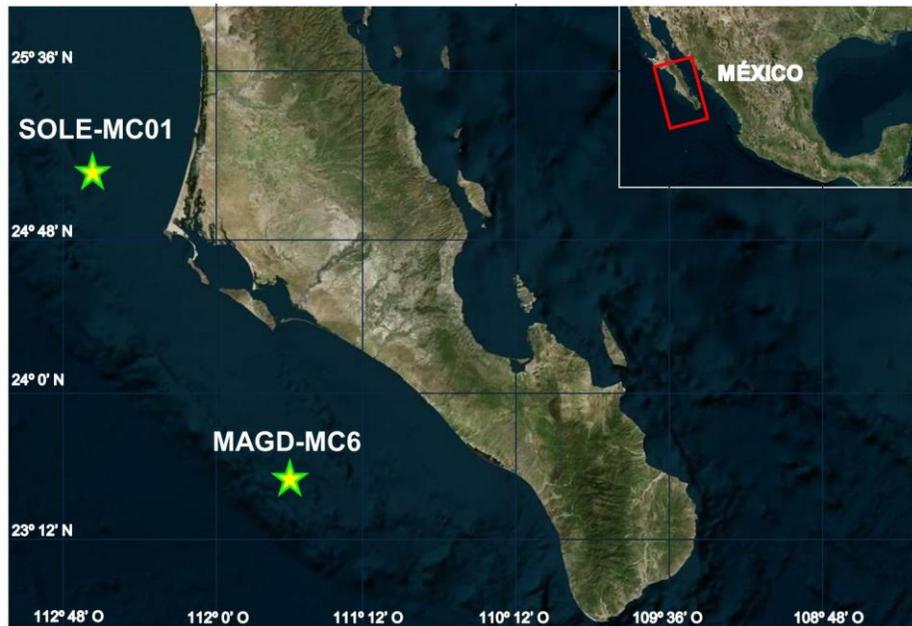


Figura 1. Área de estudio con la ubicación de Cuenca Soledad y margen de Magdalena.

El margen de Magdalena y Cuenca Soledad se caracterizan por una alta productividad primaria (PP), que favorece el desarrollo de una Zona de Mínimo de Oxígeno (ZMO) ( $O_2 < 2 \mu\text{mol/kg}$ ) que se localiza entre los 400 y 800 m de profundidad (Fig. 2) (van-Geen *et al.*, 2003; Sánchez & Carriquiry, 2007).

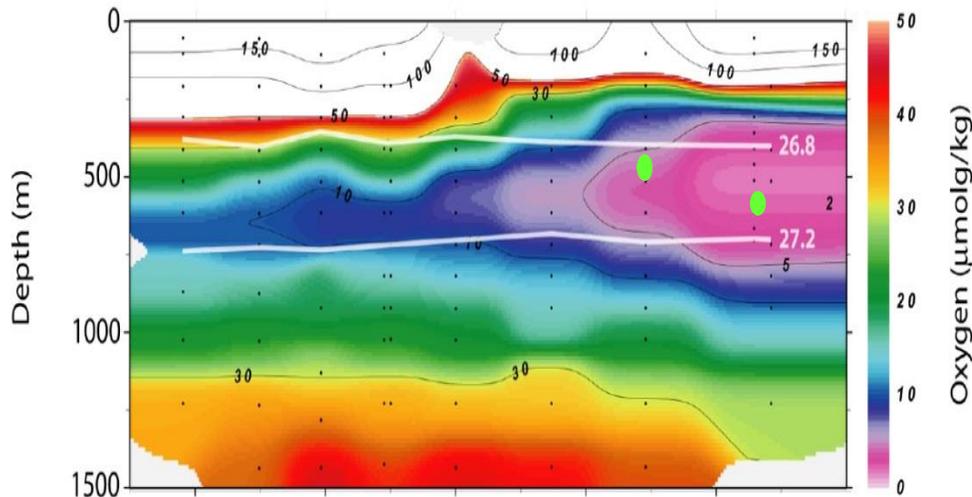


Figura 2. Distribución espacial de la concentración de oxígeno disuelto ( $\mu\text{mol/kg}$ ), en la columna de agua al occidente de la península de Baja California con la zona adyacente a Cuenca Soledad y margen de Magdalena (van-Geen *et al.*, 2003). Los círculos verdes muestran la ubicación de los núcleos sedimentarios utilizados en este estudio.

#### 4. Hipótesis

La productividad primaria en el margen suroccidental de la península de Baja California estará regulada por la advección de masas de agua ricas en nutrientes así como por la intensificación de las surgencias costeras. Debido al incremento de la productividad exportada habrá una mayor demanda en el consumo de oxígeno lo que intensificará la desnitrificación sedimentaria (habrá pérdida de especies nitrogenadas hacia la atmósfera). Así mismo se pretende mostrar que la principal fuente de materia orgánica hacia los sedimentos es predominantemente de origen marino, debido a que los aportes terrestres que pueden llegar a la zona de estudio estarán limitados a la acción del viento y/o escasos aportes pluviales. Finalmente se considera que el grupo fitoplanctónico de las diatomeas dominó en abundancia sobre los grupos calcáreos en el Pacífico nororiental mexicano durante el último milenio.

## **5. Objetivos**

### 5.1 Objetivo general

Reconstruir los cambios en la paleoproductividad primaria exportada, en la desnitrificación y en el origen del material orgánico sedimentario en Cuenca Soledad y margen de Magdalena, Baja California Sur, México para el último milenio.

### 5.2 Objetivos particulares

- Estimar el contenido de carbono orgánico total y ópalo biogénico, carbonato de calcio, clorinas y la razón Si:N para reconstruir la productividad primaria en registros sedimentarios de alta resolución.
- Determinar la composición isotópica de nitrógeno para estimar la desnitrificación en registros sedimentarios de alta resolución.
- Estimar la razón elemental de carbono:nitrógeno y la composición isotópica de carbono para determinar la fuente dominante del material orgánico en registros sedimentarios de alta resolución.

## **6. Materiales y métodos generales**

### 6.1 Colecta y preparación de muestras

Los núcleos de sedimento empleados en este estudio (LONO SOLE09-01-MC1 y MAGD09-02-MC6) fueron colectados durante la campaña “Nitrogen Dynamics” a bordo del buque oceanográfico New Horizon realizada octubre de 2009 en Cuenca Soledad y margen de Magdalena, Baja California Sur, México. El multi-núcleo LONO SOLE09-01-MC1 de 38.5 cm de longitud se colectó en Cuenca Soledad (25° 12.49' N: 112° 42.27' W) a una profundidad de 540 m. El multi-núcleo MAGD09-02-MC6 de

42 cm de longitud se colectó en el margen de Magdalena perteneciente también a la ZMO ( 23° 27.67' N: 111° 34.69' W) a una profundidad de 680m. Ambas localidades se encuentran en donde la ZMO intersecta la pendiente. Los multi-núcleos se mantuvieron en refrigeración a 4°C hasta su posterior análisis en el laboratorio.

## 6.2 Tratamiento previo de muestras

En el laboratorio los multi-núcleos colectados se mantuvieron a temperatura ambiente para ser seccionados. Se hicieron cortes de un cm para obtener un registro de alta resolución. Las muestras obtenidas fueron liofilizadas y una fracción fue homogenizada en un mortero de ágata para los subsecuentes análisis.

## 6.3 Modelo de edad

El modelo de edad para el multi-núcleo LONO SOLE09-01-MC1 (Cuenca Soledad) fue realizado por Deutsch *et al.*, (2014) usando radioisótopos de  $^{210}\text{Pb}$ . La actividad de  $^{210}\text{Pb}$  fue determinada en US Geological Survey (Woods Hole) usando un detector Princeton Gamma-Tech Ge. El modelo de edad para el multi-núcleo MAGD09-02-MC6 (margen de Magdalena) fue realizado por van-Geen *et al.* (2003) y Marchitto *et al.* (2010) por espectrometría de masas con acelerador (AMS por sus siglas en inglés) en foraminíferos bentónicos en diferentes horizontes a lo largo del registro sedimentario (análisis realizados en el National Ocean Sciences Accelerator Mass Spectrometry facility en Woods Hole, Massachusetts). Los datos de radiocarbono fueron reconvertidos en años calendario usando el software de calibración CALIB 4.3 (Stuiver & Reimer 1993).

## 7. Capítulo 1. Paleoproductividad primaria (COT, CaCO<sub>3</sub>, OB, Clorinas, Razón Si:N) en el margen suroccidental de Baja California Sur

### 7.1 Introducción

Los cambios en la productividad primaria (PP) del océano en el pasado, son importantes porque han permitido entender las interacciones entre el ciclo del carbono y el clima, en diferentes escalas de tiempo (Harris & Maxwell, 1995; Zhao *et al.*, 2006). El CO<sub>2</sub> atmosférico convertido en ión bicarbonato es asimilado por el fitoplancton durante la fotosíntesis. El carbono orgánico fijado por las células, tras la muerte de los organismos o al ser consumidos por productores secundarios es desechado a través de *pellets* fecales en forma de material orgánico y tiene su destino final en el sedimento (Mercado, 2002). La degradación de la MO inicia inmediatamente después de la muerte de los organismos en la columna de agua y continúa después de la depositación en el sedimento. Durante este proceso, las comunidades microbianas utilizan los sustratos orgánicos secuencialmente, de tal forma que los compuestos más lábiles tienden a ser removidos preferencialmente y los compuestos más refractarios a concentrarse (Aveytua-Alcazar, 1998; Mercado, 2002). La reconstrucción de la productividad primaria oceánica exportada en el pasado (paleoproductividad) se fundamenta en que las variaciones espaciales y temporales de cualquier componente biogénico en los sedimentos marinos refleja las variaciones de este componente en aguas superficiales (Ragueneau *et al.*, 2000; Shankle *et al.*, 2002). Existen varios registros que proveen información temporal suficiente para cubrir las oscilaciones climáticas a diferentes escalas de tiempo. Entre estos se encuentran los corales, anillos de árboles, núcleos de hielo y de sedimentos (Zhao *et al.*, 2006). Particularmente, los registros en sedimentos (continentales y marinos) proporcionan la mayor y más variada cantidad de información y su alcance temporal varía entre unas pocas décadas hasta varios miles a millones de años (Colmenero-Hidalgo, 2004).

Existen diversos trazadores geoquímicos empleados para estimar la paleoproductividad. Estos trazadores, conocidos como biomarcadores, son sintetizados por algunos organismos específicos o por grupos de organismos. Una de las características necesarias de los trazadores para ser usados es que una vez depositados en los sedimentos permanezcan poco alterados, proporcionando información suficiente sobre su estructura original, como para identificar el grupo taxonómico que les dió origen (Harris & Maxwell, 1995). Por lo tanto, la utilidad de los biomarcadores depende en gran medida de su resistencia a la degradación o diagénesis temprana durante el proceso de sedimentación (Rosell-Melé, 2000). Entre los trazadores de paleoproductividad más comúnmente utilizados se encuentran el carbono orgánico total, el carbonato de calcio, el ópalo biogénico y más recientemente las clorinas (Harris *et al.*, 1995; Hastings *et al.*, 1999; Shankle *et al.*, 2002; Higginson *et al.*, 2003; Schubert *et al.*, 2005).

Zhao *et al.*, (2006) proponen que si una fracción del material orgánico producido en la superficie de la columna de agua se deposita en los sedimentos, y logra preservarse, el contenido de carbono orgánico total (COT) en los sedimentos puede considerarse un trazador de la paleoproductividad. Sin embargo, existen diversos factores que complican la interpretación del registro de COT sedimentario. Por ejemplo, la razón área superficial/volumen del sedimento de grano fino, adsorbe selectivamente mayor cantidad de COT que el sedimento de grano grueso. Por otro lado, los registros sedimentarios de COT potencialmente pueden contaminarse con material orgánico alóctono, particularmente en zonas costeras, donde existen aportes de material orgánico de origen terrestre. Finalmente, se ha demostrado que bajo ciertas condiciones puede ocurrir una degradación selectiva del material orgánico, donde los compuestos lábiles tienden a degradarse primero durante el proceso de sedimentación (Dean *et al.*, 2006).

El ópalo biogénico (OB) constituye un trazador comúnmente utilizado de paleoproductividad. El OB es sintetizado principalmente por las diatomeas, uno de los productores primarios más importantes de los océanos y que posiblemente

contribuyen con el 30-40% de la producción primaria total (Nelson *et al.*, 1995; Tréguer *et al.*, 1995). Como tal, las diatomeas son una fuente de carbono exportado desde aguas superficiales (~55% del carbono total en los sedimentos; Sarmiento & Gruber, 2006), particularmente en latitudes altas y regiones de surgencia (Buesseler, 1998).

En condición ideal, las diatomeas saludables necesitan ácido silícico y nitrato biológicamente disponible con una razón 1:1 y la cual alcanza un valor de aproximadamente 3 en condiciones de limitación por hierro (Brzezinski, 1985). Por lo tanto, si la producción superficial está dominada por las diatomeas la relación Si:N de la producción biogénica de las mismas debe mantenerse por debajo o alrededor de 3. En el Océano del Sur y el Pacífico ecuatorial, la adición de Fe ocasionó una disminución en la razón Si:N de 4:1 a 1:1 (Brzezinski *et al.*, 2003). La causa exacta de este cambio en la razón Si:N está bajo debate (*e.g.*, Matsumoto *et al.*, 2014). Algunos de los factores responsables pueden incluir una reducida silificación de las frústulas de las diatomeas (*e.g.*, Franck *et al.*, 2000), diferencias en condiciones de crecimiento, cambios en la composición de las especies y la variabilidad genética o cambios morfológicos (Marchetti & Cassar, 2009).

En contraste con el COT, el OB muestra una mayor preservación; se ha calculado que el OB presenta un potencial de preservación, un orden de magnitud mayor comparado con el COT (Ragueneau *et al.*, 2000). No obstante, el OB presenta algunas limitaciones como trazador de la paleoproduktividad, ya que se han observado variaciones espacio – temporales importantes en la preservación de OB, lo que produce un fuerte desacoplamiento entre los ciclos biogeoquímicos del Si y el CO, debido a las condiciones ambientales, las cadenas tróficas y las agregaciones que se forman retardando la disolución del mismo. Entre los factores que complican la interpretación de este trazador está la disolución, la cual se favorece cuando existe una deficiencia de silicatos en la columna de agua, sin embargo la disolución disminuye cuando el OB queda atrapado dentro de las pelotillas fecales o hay adsorción a partículas ya que ésto aumenta el grado de preservación, adicional a los

cambios en la temperatura de la columna de agua. Es difícil cuantificar la disolución del OB en la columna de agua así como las tasas de hundimiento, lo que complica entender del todo los mecanismos que controlan este trazador entre el tiempo de retención en la columna de agua y la exportación hacia los sedimentos desde aguas superficiales. Finalmente, al ser producido principalmente por las diatomeas, el contenido de OB en los sedimentos sólo representa una fracción del total de la productividad primaria superficial (Ragueneau *et al.*, 2000; Zhao *et al.*, 2006).

Debido a que la clorofila-a es el principal pigmento de todos los fotoautótrofos, la clorofila y los subproductos de su degradación pueden ser usados como trazadores de los cambios en la producción fotosintética del material orgánico que queda registrado en los sedimentos (Harris & Maxwell, 1995; Dahl, 2004). El contenido de clorinas, que son productos derivados del proceso de degradación de la clorofila en el medio natural, se han convertido en uno de los trazadores más útiles para reconstruir los cambios en la productividad primaria en el pasado (Rosell-Melé, 2000; Schubert *et al.*, 2005).

Algunos de los procesos que complican el uso de éste trazador son la degradación de la molécula de clorofila (el oxígeno) además del pastoreo por productores secundarios (herbívoros) que consumen a los productores de clorofila (Chen *et al.*, 2000; Blumer, 1965). En aguas superficiales, la clorofila del fitoplancton es degradada por acción bacteriana (Shankle *et al.*, 2002). Durante el proceso de degradación ocurre una secuencia de cambios en la molécula de clorofila, que generalmente inicia con la pérdida del átomo central de Mg, la pérdida del grupo metoxicarbonil C<sub>13</sub> y la pérdida del grupo fitol por hidrólisis (Hastings *et al.*, 1998). Aunque la clorofila tiende a ser degradada rápidamente en la columna de agua, el anillo macrocíclico de tetrapirroles (clorinas) puede ser estable por largos periodos de tiempo (Chen *et al.*, 2000). La adsorción de las clorinas sobre la superficie de las partículas de sedimento, al material húmico, a las células algales intactas, a pelotillas fecales y detritus amorfo, ayuda a su preservación, reduciendo la degradación enzimática (Higginson *et al.*, 2003).

Estudios recientes han demostrado el potencial de las clorinas como un trazador de la productividad marina debido a que permiten una estimación más directa de la paleoproductividad, además de correlacionarse con otros indicadores de productividad como el OB y el COT y  $\text{CaCO}_3$  (Harris *et al.*, 1996; Rosell-Melé & Koc, 1997). Los registros sedimentarios de clorinas han sido utilizados para reconstruir la paleoproductividad en el Atlántico Norte y mares Nórdicos (Rosell-Melé & Kock, 1997; Higginson *et al.*, 2003), en el mar al sur de China (Higginson *et al.*, 2003), en los márgenes de Chile, Namibia y Perú (Schubert *et al.*, 2005) en el noroeste de África (Harris & Maxwell, 1995, Harris *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2000) y en las costas de la Columbia Británica, Canadá (Hastings *et al.*, 1999).

## 7.2 Antecedentes

Las condiciones oceanográficas en el Pacífico nororiental tropical responden con distinta frecuencia e intensidad a la variabilidad de eventos climatológicos (Barron *et al.*, 2003; Goni *et al.*, 2006; Barron & Bukry, 2007; Flores-Trujillo *et al.*, 2009; Staines-Urías *et al.*, 2009; Marchitto *et al.*, 2010; Pérez-Cruz 2013; Ricaurte-Villota *et al.*, 2013). La variabilidad de la productividad marina en el Pacífico nororiental durante el Holoceno ha sido explicada por varios mecanismos: (1) la posición del centro de alta presión subtropical (*e.g.*, Goni *et al.*, 2006, Pérez-Cruz, 2013); (2) la posición relativa de la Zona de Convergencia Intertropical y del monzón de Norteamérica (*e.g.*, Goni *et al.*, 2006; Staines-Urías *et al.*, 2009; Pérez-Cruz, 2013; Ricaurte-Villota *et al.*, 2013); y (3) la actividad solar, sugerida como factor exógeno responsable de las condiciones atmosféricas y oceanográficas similares a las de El Niño o La Niña (*e.g.*, Marchitto *et al.*, 2010). Durante el evento de El Niño (periodicidad de 4 a 7 años), se suprime la productividad biológica marina debido principalmente a la surgencia de agua pobre en nutrientes, entre otras características fisicoquímicas (Escalante *et al.*, 2013).

Los paleoregistros del Holoceno Tardío son relativamente escasos en la región tropical nororiental de México y están restringidos a la Cuenca de Guaymas (Barron *et al.*, 2003; Goni *et al.*, 2006; Barron & Bukry, 2007), la cuenca Alfonso (Staines-

Urías *et al.*, 2009; Pérez-Cruz, 2013; Ricaurte-Villota *et al.*, 2013) y la cuenca Pescadero (Flores-Trujillo *et al.*, 2009; Staines-Urías *et al.*, 2009) en el Golfo de California, y a la Cuenca Soledad (Marchitto *et al.*, 2010; Deutsch *et al.*, 2014) en el margen occidental de la península de Baja California. La variabilidad de la productividad marina y las condiciones de la columna de agua han sido asociadas a cambios en la actividad solar durante el Holoceno Tardío. En la Cuenca de Guaymas y la Cuenca Alfonso, la producción de diatomeas y el flujo de sílice biogénico y otros indicadores (titanio y la razón bario/aluminio) incrementaron durante una baja actividad solar (Barron *et al.*, 2003; Barron & Burky, 2007; Pérez-Cruz, 2013; Ricaurte-Villota *et al.*, 2013) debido a la migración hacia el norte de la alta presión subtropical, lo cual incrementó la eficiencia de los vientos del noroeste y, por tanto, la incidencia de surgencias en esta región del Golfo de California (Goni *et al.*, 2006; Barron & Bukry, 2007).

En la región sur del Golfo de California, el calentamiento progresivo del agua superficial durante los últimos 400 años fue relacionado con la migración hacia el norte de la Zona de Convergencia Intertropical debido al incremento en la radiación solar (Staines-Urías *et al.*, 2009). Incluso, el dinoflagelado *Gymnodinium catenatum* ha estado presente en la región sur del Golfo de California desde 1483, y su abundancia relativa y absoluta es modulada positiva/negativamente por condiciones de La Niña/El Niño (Flores-Trujillo *et al.*, 2009). Marchitto *et al.* (2010) propusieron que la variabilidad de la temperatura del océano superficial está relacionada con la variabilidad de la actividad solar. Estos autores sugieren que los mínimos solares corresponden a condiciones oceanográficas cálidas similares a El Niño durante el Holoceno Temprano y Medio, pero no determinaron qué ocurrió en el margen occidental de la península de Baja California durante el Holoceno Tardío y el último milenio. Ésto deja al descubierto algunas preguntas sobre la variabilidad climática observada durante el Holoceno Tardío a nivel global y cómo ésta ocurrió en el margen de Magdalena (Baja California sur, México) y se correlacionó con la variabilidad observada en la región tropical o extratropical en los últimos 1000 años. El objetivo del presente capítulo fue determinar la variabilidad de la productividad

biológica marina, a partir del análisis de carbono orgánico, carbonato de calcio y ópalo biogénico, clorinas y razón Si:N y su relación con la variabilidad en frecuencia e intensidad de los eventos de El Niño durante el último milenio, durante los dos últimos eventos importantes de cambio climático global: el CM y la PEH.

Así mismo se pretende mostrar que el grupo de las diatomeas dominó sobre los grupos calcáreos en el Pacífico nororiental mexicano durante el último milenio, lo cual sustentará la hipótesis de que en el margen de Magdalena, como ocurre en el margen de Mazatlán y Cuenca de Guaymas, el incremento de sílice biogénico relativo al nitrógeno total estaría asociado a una limitación transitoria de Fe, y no por la deficiencia de nitrógeno y fósforo. Finalmente se propone que el flujo de nutrientes exportados del Golfo de California, a través de su margen occidental hacia el Pacífico nororiental es un mecanismo que ayudaría a la fertilización en el margen de Magdalena.

### 7.3 Material y métodos

El núcleo de sedimento del margen de Magdalena y Cuenca Soledad (Fig. 1), fue muestreado a intervalos de 1 cm para obtener un registro de alta resolución de contenido de carbono orgánico, carbonatos, sílice biogénico y clorinas. El modelo de edad que se utilizó en este estudio es el desarrollado por van-Geen *et al.* (2003) y Marchitto *et al.* (2010).

#### 7.3.1 Cuantificación de clorinas

Todo el material de vidrio utilizado fue descontaminado con solventes o calcinado a 450° C por 8 horas. La cuantificación de clorinas se realizó de acuerdo al método propuesto por Rosell-Melé *et al.* (1997). Consiste en tomar una sub-muestra de sedimento de 100 mg a la cual se le adicionaron 4 mL de una mezcla de

diclorometano – metanol (DCM:MeOH) (3:1) grado HPLC. La extracción se realizó en un baño ultrasonido por 15 min. Posterior a la extracción, las muestras fueron centrifugadas a 2500 rpm por 5 min y el solvente sobrenadante fue transferido a un tubo limpio. La secuencia de extracción se repitió tres veces cambiando a solvente nuevo hasta llegar a un total de ~10 mL. El extracto obtenido se evaporó con nitrógeno (N<sub>2</sub>) hasta llevar a sequedad total y finalmente se redisolvió en 10 mL de acetona (grado HPLC). La cuantificación de clorinas se realizó en un espectrofotómetro uv-vis a una longitud de 665 nm. Como estándar se utilizó pirofeoforbide-a metil ester (Sigma Aldrich, 95% pureza).

### *7.3.2 Determinación de ópalo biogénico*

Para la cuantificación de ópalo biogénico (OB) se empleó la técnica descrita por Mortlock & Froelich (1989) ligeramente modificada. Se tomaron 50 mg de sedimento liofilizado y se les adicionaron 20 mL de 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se colocaron en un baño de temperatura controlada a 85°C. Las muestras fueron removidas y se mezclaron vigorosa y rápidamente, regresando al baño hasta completar un total de 9 h de extracción. Las muestras se centrifugaron por 5 min, para finalmente tomar una alícuota de 10 ml. Una vez que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente, se tomó una alícuota de 100 µl y se adicionó a un tubo de polietileno el cual previamente contenía 17.5 ml de reactivo molibdato. Transcurridos 20 min se adicionaron 7.5 ml de reactivo reductor (una mezcla de metol-sulfito, ácido oxálico y ácido sulfúrico) y se dejaron en reposo por 12 h. Finalmente, la sílice extraída fue cuantificada mediante espectrofotometría uv-vis a 812 nm. Como estándar se utilizó una solución de silicofluoruro de sodio (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) 20 mM.

### *7.3.3 Determinación de carbono orgánico total y nitrógeno total*

El análisis de carbono orgánico total y nitrógeno total (NT) se llevó a cabo mediante un analizador elemental (marca Costech modelo ECS 4010). Previo al análisis de COT a las muestras se les realizó una remoción de carbonatos adicionando HCl al 10%. Para el análisis de NT las muestras no fueron sometidas a ningún tratamiento previo.

### *7.3.4 Determinación de carbonatos*

Se tomó una submuestra de 20 mg de sedimento seco el cual fue analizado para determinar el carbono inorgánico total (CIT) en un coulómetro de Dióxido de Carbono modelo CM5014. Se usaron 5 ml de ácido perclórico 2N en el módulo de acidificación. La celda del coulómetro fue llenada parcialmente con un medio acuoso el cual consiste en etanolamina y un indicador colorimétrico. El dióxido de carbono es absorbido cuantitativamente por la solución y reacciona con la etanolamina para formar un ácido lo cual causa que se atenúe el indicador de color. Como estándar se utilizó  $\text{CaCO}_3$  98% de pureza. El contenido de carbonato de calcio fue calculado de los resultados obtenidos del coulómetro usando la siguiente ecuación:

$$\text{CaCO}_3 \text{ Wt\%} = 0.8335 (\mu\text{gC}_{\text{muestra}} - \mu\text{gC}_{\text{blanco}}) / \text{peso seco}_{\text{muestra}}$$

## 7.4 Resultados

### *7.4.1 Cuenca Soledad durante los últimos 150 años*

Los perfiles de carbono orgánico total (COT), ópalo biogénico (OB), carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), clorinas y la razón Si:N en Cuenca Soledad son mostrados en la figura 3. El COT fluctúa entre 8.1 y 6.5% en todo el registro, mostrando los mayores contenidos de 8.1% en 130 años, 80 años, los cuales son semejantes en

concentración al Reciente (los pasados 5 años). Entre los 80 y 30 años se puede observar una ligera tendencia de decremento en el contenido de COT (Fig. 3A).

El porcentaje de OB muestra un incremento en el período de 100 a 130 años alcanzando los máximos contenidos de 19.5% (Fig 3B). En el período de 0 a 100 años, el contenido de OB fluctuó entre 6.1% y 8.6%. Para el  $\text{CaCO}_3$  se observan dos máximos de alrededor de 32% a 120 años y 90 años. En el intervalo de 100 años a 0 años, el contenido de  $\text{CaCO}_3$  varía entre 28% y 22% (Fig 3C). Las clorinas fluctuaron entre 10.7 y 27.9  $\text{ng g}^{-1}$  a lo largo de todo el registro (Fig. 3D) con un promedio de 16.4  $\text{ng g}^{-1}$ , con las máximas concentraciones en el Reciente. La razón Si:N presenta los valores más altos entre 120 años y 110 años (Fig 3E). De manera general, la razón Si:N fluctúa entre 3.5 y 5.5 en el intervalo de 100 años a 0 años.

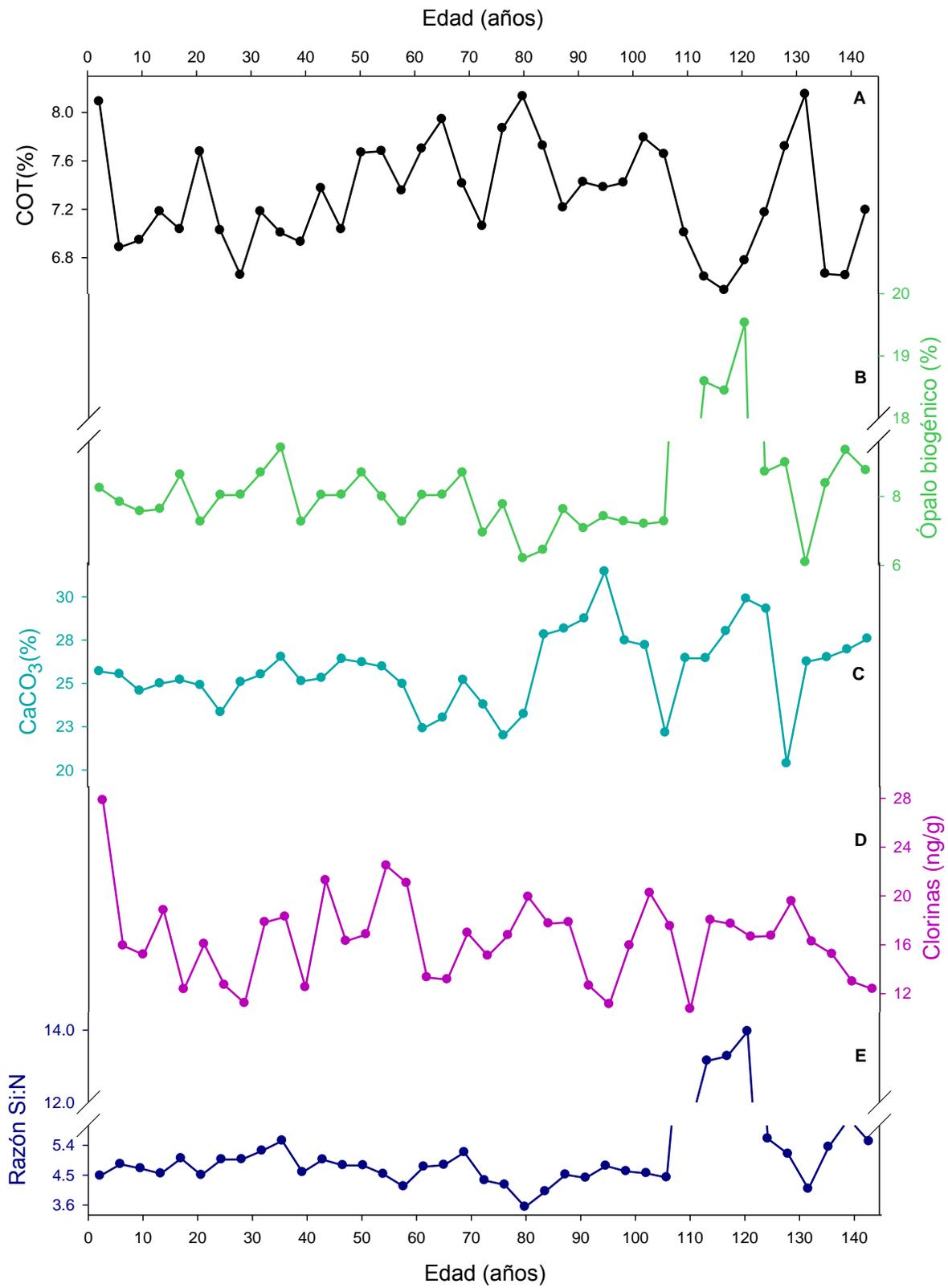


Figura 3. Trazadores de productividad primaria exportada en el núcleo de sedimento colectado en Cuenca Soledad para los últimos 150 años.

#### *7.4.2 Margen de Magdalena durante el último milenio*

El contenido de COT denotó un incremento constante de 11% a 17% en el intervalo de 800 años a 300 años y después de los 300 años al Reciente, el contenido de COT disminuye a un mínimo de 11% (Fig. 4A). El contenido de ópalo biogénico tiene un promedio y una desviación estándar de  $7 \pm 0.6\%$  con un incremento casi constante a lo largo del registro sedimentario del margen de Magdalena. De manera general se distinguen tres períodos de variabilidad en el contenido de ópalo biogénico: (1) En el período de 860 a 570 años, el contenido de ópalo biogénico fue de  $6.8 \pm 0.2\%$ ; (2) Para el período de 550 a 330 años fue de  $7.5 \pm 0.2\%$ , un período de poca variabilidad en cuanto al ópalo biogénico exportado, período caracterizado por el último enfriamiento global conocido como la PEH; y (3) En los últimos 330 años, el contenido de ópalo biogénico fue de  $8.0 \pm 0.3\%$  (Fig. 4B).

El contenido de carbonatos mostró muy poca variación con un intervalo máximo de 34% y mínimo de 25% con excepción de una disminución significativa de ~20% durante el período de 450 años y 300 años (Fig. 4C). La concentración de clorinas denotó con incremento continuo a partir de 700 años hasta el Reciente, con un decremento entre 200 años y 100 años (Fig. 4D). La razón Si:N decrece de un máximo de 3.1 a 2.5 en el periodo de 850 años a 250 años e incrementa hasta un nuevo máximo en el Reciente (Fig. 4E). Los valores de la razón Si:N se mantienen en el intervalo de 3.1 a 2.5.

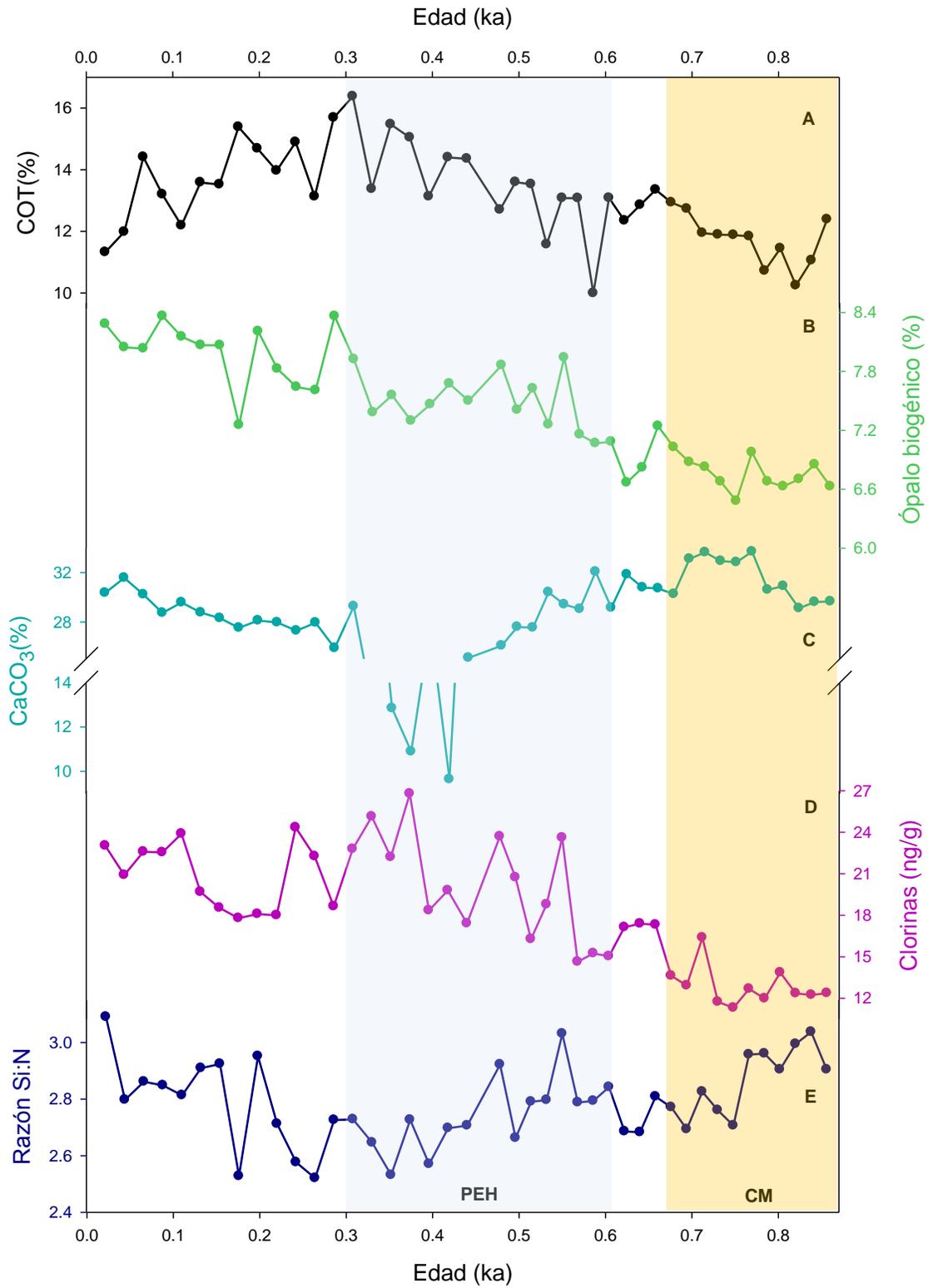


Figura 4. Trazadores de productividad primaria exportada en el núcleo de sedimento colectado en el margen de Magdalena para el último milenio.

## 7.5 Discusión

### 7.5.1 Cuenca Soledad durante los últimos 150 años

El aumento en el contenido de carbono orgánico para los pasados 130 años coincide con un incremento en la razón C:N (12.5) lo cual sugiere que hubo un incremento en flujo de materia orgánica terrestre.

El OB tuvo un promedio de 8.4% en todo el registro sin embargo presentó un incremento abrupto entre los 110-120 años. Los incrementos de OB han sido reportados en el Pacífico Tropical Oriental (PTO) asociándolos a los eventos de surgencia (Lyle *et al.* 1988, Thunell *et al.* 1995, Fisler & Hendy 2008) los cuales también podrían ser la causa para el incremento en el contenido de  $\text{CaCO}_3$  durante este mismo período de tiempo. En Cuenca Soledad el aumento en el contenido de carbonatos corresponde a la disminución en el contenido de ópalo biogénico en los últimos 80-110 años. Durante este período hubo un cambio en la dominancia de los organismos silíceos vs. los calcáreos a causa de un cambio en la disponibilidad de nutrientes y/o cambios estacionales en las surgencias (Fisler & Hendy 2008; Barron *et al.* 2012). Un factor que limita el crecimiento de diatomeas es la deficiencia de Fe (Leblanc *et al.*, 2005; Hutchins *et al.*, 1998) cuando se presenta una limitación en Fe las diatomeas comienzan a tener una mayor captación de ácido silícico creando frústulas más robustas sin embargo agotan más rápidamente el ácido silícico disponible vs. los nitratos llevando el sistema a una limitación de ácido silícico lo cual consecuentemente favorece que dominen los organismos carbonatados. Adicional si los organismos silíceos (principalmente diatomeas) agotan la disponibilidad de ácido silícico el crecimiento de diatomeas se limita incluso si otros nutrientes están disponibles, sin embargo la bomba de silicatos favorece al picoplancton que se alimenta de nutrientes reciclados, originando una ineficiencia en el carbono exportado (Hutchins *et al.*, 1998), tal como sucede con nuestros resultados en el período de 80-100 años. El incremento y decremento en la razón Si:N en Cuenca Soledad coincide con lo reportado por Wong *et al.*, (2002), quienes asocian una alta

razón a bajas calcificaciones y alta producción de diatomeas. Por el contrario si la razón Si:N es baja indica una alta producción de  $\text{CaCO}_3$  y baja producción de diatomeas en aguas superficiales.

### 7.5.2 Margen de Magdalena durante el último milenio

La disminución en el contenido de carbonato de calcio estuvo correlacionada con un incremento en la producción de ópalo biogénico entre AD 1144 y 1560. Con base en estas observaciones, el margen de Magdalena experimentó un cambio en la dominancia del plancton calcáreo u opalino durante este período. Ésto ha sido observado en el PTO, donde el plancton opalino (principalmente diatomeas) incrementa considerablemente durante los eventos de surgencia y la producción de carbonatos es baja (Lyle *et al.* 1988; Thunell *et al.* 1995; Fisler & Hendy 2008) a causa de un cambio en la disponibilidad de nutrientes y/o cambios estacionales en las surgencias (Barron & Bukry 2007; Fisler & Hendy 2008; Marchitto *et al.* 2010; Barron *et al.* 2012). Sin embargo, los carbonatos y el ópalo biogénico incrementaron desde AD 1692 al presente, lo cual contradice lo mencionado anteriormente.

Uno de los factores que controla el contenido de carbonatos en los sedimentos marinos es la disolución de carbonatos (Jahnke & Jahnke 2004; Morse 2005; Naik & Naidu 2008) que ocurre en el agua intersticial debido a la oxidación del carbono orgánico. Esta disolución es más intensa cuando está presente una capa bentónica fitodetrital, especialmente en regiones marginales del océano altamente productivas (Martin & Sayles 1999; de Villiers 2005); sin embargo, la hipótesis de la capa bentónica fitodetrital necesita ser evaluada en el área de estudio (Sánchez *et al.* 2013). En el margen de Magdalena, la disminución (el aumento) en el contenido de carbonatos se corresponde con el aumento (la disminución) en el contenido de carbono orgánico en el período de AD 1144 a 1560 (AD 1692 al presente). Esto sugiere que la variabilidad en el carbono orgánico exportado es responsable de la preservación y acumulación de carbonatos (Naik & Naidu 2010), y apoya la idea de una baja preservación de carbonatos por disolución. La disolución de los carbonatos fue estimada utilizando la abundancia relativa de foraminíferos bentónicos y

planctónicos (índice de disolución de foraminíferos [IDF], expresado como la relación entre los foraminíferos bentónicos y la suma de foraminíferos bentónicos y planctónicos; LaMontagne *et al.* 1996) debido a que los foraminíferos bentónicos son más resistentes a la disolución que los foraminíferos planctónicos (Ortiz *et al.* 2004). La correlación entre el IDF y el contenido de carbonato fue inversamente proporcional y significativa ( $R = 0.61$ ,  $P < 0.001$ ): los valores máximos de IDF se correspondieron con los contenidos mínimos de carbonatos. Esta evidencia apoya la sospecha de la pobre preservación y disolución de los carbonatos por efecto de la oxidación de la materia orgánica, derivada de la alta productividad marina exportada, y no por un cambio en la dominancia del plancton opalino o calcáreo durante este período.

El registro sedimentario del margen de Magdalena mostró dos cambios significativos en la productividad biológica marina en el último milenio. En el primer cambio, durante el período de AD 1100 a 1350, el bajo contenido de ópalo biogénico y carbono orgánico indicaron una disminución en la productividad, lo cual sugiere condiciones poco favorables para el desarrollo de surgencias, una Corriente de California débil y una baja presión de las Aleutianas fortalecida y/o más hacia el oriente, similares a las condiciones de El Niño. En el segundo cambio, los contenidos de ópalo biogénico y carbono orgánico mostraron un incremento constante a partir de AD 1400 al presente, y esto sugiere condiciones favorables para el desarrollo de surgencias debido al fortalecimiento de un centro de alta presión del Pacífico Norte y de la Corriente de California y a una menor incidencia de eventos El Niño.

La variabilidad de la productividad biológica marina en el Pacífico nororiental ha sido asociada al cambio en las condiciones fisicoquímicas de la columna de agua que son moduladas estacionalmente por el movimiento de los centros de alta y baja presión del Pacífico Norte y el movimiento de la Zona de Convergencia Intertropical, e interanualmente durante los eventos de El Niño y La Niña. El último milenio estuvo caracterizado por cambios significativos en el número de eventos de El Niño. Durante los primeros 400 años, el promedio de eventos El Niño fue de  $15 \pm 7$  cada 100 años,

lo cual resulta contrastante con el promedio de  $6 \pm 4$  eventos cada 100 años durante los últimos 600 años (Moy *et al.* 2002).

Adicionalmente, el régimen moderado de El Niño, establecido desde hace 3000 años, es susceptible a los cambios en las condiciones de frontera del clima, incluyendo—pero no limitado a—la insolación (Carré *et al.* 2014). La baja productividad marina observada en la primer parte del registro sedimentario del margen de Magdalena coincide con una temperatura del océano superficial más cálida frente a Oregón y California (Barron & Anderson 2011). Esto indica una migración de aguas subtropicales pobres en nutrientes hacia la costa y una disminución en la incidencia de surgencias frente a California, excepto en cuenca Santa Bárbara, donde las surgencias de primavera fueron más intensas (Barron & Anderson 2011). La asociación de foraminíferos planctónicos experimentó un cambio significativo durante los últimos 2000 años en cuenca Santa Bárbara (Fisler & Hendy 2008) y Cuenca Soledad (Wilsbacher 2007). La presencia de especies subtropicales (*Globigerinoides ruber* y *G. rubescens*) que coexisten con *Neogloboquadrina pachyderma* y *Globigerina quinqueloba* sugiere la ocurrencia de eventos cálidos anómalos análogos a un estado de El Niño. A partir de la reflectancia espectral difusa, trazador geoquímico del depósito de carbono orgánico (Ortiz *et al.* 2004), se logró identificar una recurrencia de eventos El Niño y La Niña durante el Holoceno Tardío en la región oriental del Pacífico Norte (Cortina & Herguera 2014).

Registros sedimentarios de los últimos 40 mil años a lo largo del margen oriental del Pacífico Tropical han sugerido que el incremento en la exportación de ópalo biogénico (Arellano-Torres *et al.* 2011) fue producto del suministro de ácido silícico hacia bajas latitudes por el Océano del Sur (Brzezinski *et al.* 2002; Matsumoto *et al.* 2002). La disminución en la razón Si:N de 2.8 a 0.9 fue interpretado como un cambio en la dominancia de plancton silíceo hacia a algas no silíceas en el margen de Mazatlán (Arellano-Torres *et al.* 2011) y en la fuente de ácido silícico hacia esta región tropical. En los últimos 1500 años no existen evidencias documentadas de un suministro de ácido silícico del océano del Sur hacia otros océanos (ya que éste

queda “secuestrado” en esta región, Matsumoto *et al.* 2014). Sin embargo, la razón Si:N de  $2.8 \pm 0.1$  en el margen de Magdalena (Fig. 3 e), así como el incremento de ópalo biogénico reportado por Hendy *et al.* (2004) y Barron *et al.* (2012) a lo largo de la Corriente de California, sugiere que otros mecanismos de fertilización del océano fueron los responsables de mantener el incremento en la exportación de ópalo biogénico en el área de estudio.

Las concentraciones de ácido silícico y nitratos son similares a los promedios anuales reportados para la entrada del Golfo de California (Bustos-Serrano & Castro 2006) y Cuenca de Guaymas (Pichevin *et al.* 2012). Al igual que en Cuenca de Guaymas, la razón silicatos:nitratos es  $>1$  en aguas subsuperficiales y estos valores son mayores a la razón Si:N para diatomeas saludables creciendo bajo condiciones no limitantes de nutrientes (Brzezinski 1985). Dos mecanismos han sido propuestos para explicar esta alta razón Si:N para el Golfo de California y en este trabajo se propone la hipótesis de un tercer mecanismo: (1) La remoción de nitrato en el agua subsuperficial e intermedia por desnitrificación (Altabet *et al.* 1999; Pride *et al.* 1999; Deustch *et al.* 2014); (2) La acumulación de ácido silícico en el Golfo de California a través del ciclamiento del ópalo biogénico y la liberación de Si del detritus en hundimiento (Pichevin *et al.* 2012, 2014); y (3) La exportación de nutrientes (ácido silícico, Pichevin *et al.* 2012, 2014, y nitratos, Álvarez-Borrego 2012) del Golfo de California hacia el océano Pacífico y, su posiblemente dispersión y contribución a la fertilización del margen suroccidental de Baja California Sur.

La desnitrificación en el Pacífico nororiental mexicano es intensa y debajo de la nutriclina la concentración de los nitratos es similar en el margen de Magdalena (van-Geen *et al.* 2003), la boca del Golfo de California (Bustos-Serrano & Castro 2006) y cuenca de Guaymas (Pichevin *et al.* 2012). Por lo tanto, la desnitrificación local, como primer mecanismo, no puede explicar la razón  $\text{Si(OH)}_4:\text{NO}_3^-$  presente en el margen de Magdalena y el Golfo de California. El segundo mecanismo, la alta concentración de ácido silícico, debido a la regeneración local (disolución de ópalo)

explica la alta razón  $\text{Si(OH)}_4:\text{NO}_3^-$  en aguas subsuperficiales e intermedias en el Golfo de California (Pichevin *et al.* 2012). El tercer mecanismo sugerido es la exportación de nutrientes del golfo hacia el margen suroccidental de Baja California y está sustentado en la bien estudiada dinámica de la boca del Golfo de California (*i.e.*, Lavin & Marinone 2003; Mascarenhas *et al.* 2004). La interacción de las corrientes del Golfo de California, Corriente de California y Corriente Costera Mexicana generan remolinos ciclónicos y anticiclónicos que se mueven en dirección oeste y noroeste (Cepeda-Morales *et al.* 2009; Pantoja *et al.* 2012) y este mecanismo puede ser el responsable de que los nutrientes exportados del Golfo de California al océano Pacífico (Álvarez-Borrego 2012) sean llevados hacia el margen suroccidental de Baja California, como se ha sugerido para un registro sedimentario de baja resolución en el margen de Magdalena (Barron *et al.* 2012).

Finalmente, la razón Si:N de  $2.8 \pm 0.1$  sugiere el crecimiento de diatomeas saludables para el último milenio, considerando, que un valor aproximado de 3 es diagnóstico de limitación por hierro y no de nutrientes, como nitratos y fosfatos (Brzezinski 1985; Arellano-Torres *et al.* 2011; Pichevin *et al.* 2012, 2014). Esta disponibilidad de nutrientes se puede ver reflejada en nuestro registro de clorinas en el que se observa incremento en la producción fotosintética en los últimos 600 años, la correlación entre el OB y las clorinas es de 0.7. Esto nos da una evidencia adicional para suponer que en el margen de Magdalena existieron condiciones óptimas (disponibilidad de nutrientes) para los organismos fotoautótrofos, reflejándose un efecto positivo sobre la productividad biológica.

## 7.6 Conclusiones

De manera general los trazadores de productividad en Cuenca Soledad muestran un incremento hacia el Reciente, las mayores fluctuaciones se ubicaron entre los 80 y 130 años lo que sugiere que durante este período la columna de agua en la cuenca tuvo condiciones favorables para el incremento en la productividad biológica, lo cual

puede deducirse con las fluctuaciones del registro de clorinas, el cual muestra con mejor detalle los cambios en la productividad.

El margen de Magdalena experimentó un cambio en la dominancia del tipo plancton (calcáreo u opalino) durante 1144 y 1560 AD. La variabilidad en el carbono orgánico exportado es responsable de la preservación y acumulación de carbonatos. El bajo contenido de ópalo biogénico y carbono orgánico (1100 a 1350 AD) indicaron una disminución en la productividad, lo cual sugiere condiciones poco favorables para el desarrollo de surgencias, una CC débil y una baja presión de las Aleutianas fortalecida y/o más hacia el oriente, similares a las condiciones de El Niño. Los contenidos de ópalo biogénico y carbono orgánico mostraron un incremento constante a partir de AD 1400 al presente, lo que sugiere condiciones favorables para el desarrollo de surgencias debido al fortalecimiento de un centro de alta presión del Pacífico Norte y de la CC y a una menor incidencia de eventos El Niño.

La razón Si:N de  $2.8 \pm 0.1$  sugiere el crecimiento de diatomeas saludables para el último milenio, considerando, que un valor aproximado de 3 es diagnóstico de limitación por hierro y no de nutrientes, como nitratos y fosfatos.

## 7.7 Referencias

- Álvarez-Borrego, S. 2012. New phytoplankton production as a tool to estimate the vertical component of water exchange between the Gulf of California and the Pacific. *Ciencias Marinas* 38: 89-99.
- Altabet, M. A., C. PilskaIn, R. Thunell, C. Pride, D. Sigman, F. Chavez & R. Francois. 1999. The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific. *Deep-Sea Research* 46: 655-679.
- Arellano-Torres, E., L.E. Pichevin, R.S. Ganeshram. 2011. High-resolution opal records from the eastern tropical Pacific provide evidence for silicic acid leakage from HNLC regions during glacial periods. *Quat. Sci. Rev.* 30: 1112–1121.

- Barron, J. A., S.E. Metcalfe & J. A. Addison. 2012. Response of the North American monsoon to regional changes in ocean surface temperature. *Paleoceanography*, 27: PA3206.
- Barron, J. A., L. Heusser, T. Herbert & M. Lyle. 2003. High-resolution climatic evolution of coastal northern California during the past 16,000 years. *Paleoceanography* 18: 1020.
- Barron, J. A. & D. Bukry. 2007. Development of the California Current during the past 12,000 years based on diatoms and silicoflagellates. *Palaeogeog. Palaeocl. Palaeoec.* 248: 313–338.
- Barron, J. A. & L. Anderson. 2011. Enhanced Late Holocene ENSO/PDO expression along the margins of the eastern North Pacific. *Quat. Int.* 235: 3-12.
- Brzezinski, M., M. Dickson, D. Nelson & R. Sambrotto. 2003. Ratios of Si, C and N uptake by microplankton in the Southern Ocean. *Deep Sea Research* 50: 619– 633.
- Brzezinski, M., C. Pride, V. Franck, D. Sigman, J. Sarmiento, K. Matsumoto, N. Gruber, G. Rau & K. Coale. 2002. A switch from Si (OH)<sub>4</sub> to NO<sub>3</sub><sup>-</sup> depletion in the glacial Southern Ocean, *Geophysical Research Letters* 29 (12): 1564.
- Brzezinski, M. 1985. The Si:C:N ratio of marine diatoms: Interspecific variability and the effect of some environmental variables. *Journal of Phycology* 21: 347– 357.
- Buesseler, K. 1998. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 12: 297–310.
- Bustos-Serrano, H. & R. Castro. 2006. Flux of nutrients in the Gulf of California: Geostrophic approach. *Marine Chemistry*, 99: 210-219
- Carré M, J. P. Sachs, S. Purca, A. J. Schauer, P. Braconnot, R. Angeles-Falcón, M. Julien & D. Lavallée. 2014. Holocene history of ENSO variance and asymmetry in the eastern tropical Pacific. *Science*, 345: 1045-1048.
- Cepeda-Morales, J., E. Beier, G. Gaxiola-Castro, M. F. Lavín & V. M. Godínez. 2009. Efecto de la zona del mínimo de oxígeno en el segundo máximo de clorofila en el Pacífico Oriental Tropical Mexicano. *Ciencias Marinas*, 35(4): 389-403.
- Chen, R. F., Y. Jiang & M. Zhao. 2000. Solid-phase fluorescence determination of chlorines in marine sediments. *Organic Geochemistry* 31: 1755-1763.
- Colmenero-Hidalgo E. 2004. Respuesta de las asociaciones de coccolitofóridos a los cambios climáticos del cuaternario final, Reconstrucción de la dinámica superficial y

- climática del Mediterráneo occidental y del mar de Arabia. Tesis de doctorado. Universidad de Salamanca. p. 281.
- Cortina, A. & J.C. Herguera. 2014. Mid-to-Late Holocene organic carbon export variability at the southern boundary of the California Current: An approach based on diffuse spectral reflectance of marine sediment cores. *Palaeogeog. Palaeocl. Palaeoecol.* 408: 1-10.
- Dahl, K. A., D. J. Repeta & R. Goericke. 2004. Reconstructing the phytoplankton community of the Cariaco Basin during the Younger Dryas cold event using chlorin steryl esters. *Paleoceanography*, 19: 1-13.
- Dean, W. E., Y. Zheng, J. D. Ortiz & A. van-Geen, 2006. Sediment Cd and Mo accumulation in the oxygen-minimum zone off western Baja California linked to global climate over the past 52 kyr. *Paleoceanography*, 21: 1-13.
- Deutsch, C., W. Berelson, R. Thunell, T. Weber, C. Tems, J. McManus, J. Crusius, T. Ito, T. Baumgartner, V. Ferreira, J. Mey, & A. van-Geen 2014. Centennial changes in North Pacific anoxia linked to tropical trade winds. *Science*, 345: 665-668.
- de Villiers, S. 2005. Foraminiferal shell-weight evidence for sedimentary calcite dissolution above the lysocline. *Deep-Sea Res. PT I* 52: 671-680.
- Escalante, F., J. E. Valdez-Holguín, S. Álvarez-Borrego & J. R. Lara-Lara. 2013. Temporal and spatial variation of sea surface temperature, chlorophyll a and primary productivity in the Gulf of California. *Ciencias Marinas* 39: 203-215.
- Fisler, J. & I. L. Hendy. 2008. California Current System response to late Holocene climate cooling in southern California. *Geophysical Research Letters*, 35: 1-5. L09702.
- Flores-Trujillo, J. G., J. Helenes, J. C. Herguera & E. Orellana-Cepeda. 2009. Palynological record (1483–1994) of *Gymnodinium catenatum* in Pescadero Basin, southern Gulf of California, Mexico. *Mar. Micro.* 73: 80-89.
- Franck, V., M. Brzezinski, K. Coale & D. Nelson. 2000. Iron and silicic acid concentrations regulate Si uptake north and south of the Polar Frontal Zone in the Pacific sector of the Southern Ocean. *Deep Sea Research* 47: 3315–3338.

- Goni, M. A., R. C. Thunell, M. P. Woodworth & F. E. Muller-Karger. 2006. Changes in wind-driven upwelling during the last three centuries: Interocean teleconnections. *Geophys. Res. Lett.* 33: L15604.
- Harris, P. G. & J. R. Maxwell. 1995. A novel method for the rapid determination of chlorin concentrations at high stratigraphic resolution in marine sediments. *Organic Geochemistry*, 23: 853-856.
- Harris, P. G., M. Zhao, A. Rosell-Melé, R. Tiedemann, M. Sarnthein & J.R. Maxwell. 1996. Chlorin accumulation rate as a proxy for Quaternary marine primary productivity. *Nature*, 383: 63-65.
- Hastings, D. W., J. Villanueva & S.E. Calvert. 1999. Chlorin accumulation as a proxy for changes in past productivity in annually laminated sediments of Saanich Inlet. *Puget Sound Research*, 388-398.
- Hendy, I.L., T. F. Pedersen, J. P. Kennett & R. Tada. 2004. Intermittent existence of a southern Californian upwelling cell during submillennial climate change of the last 60kyr. *Paleocenography*, 19: 1-15
- Higginson, M. J., J. R. Maxwell & M. A. Altabet. 2003. Nitrogen isotope and chlorin paleoproductivity records from the Northern South China Sea: remote vs. Local forcing of millennial - and orbital-scale variability. *Marine. Geology*. 3377: 1-28.
- Hutchins D. A. and Bruland K.W. 1998. Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime. *Nature*, 393:561-564.
- Jahnke, R. A. & D.B. Jahnke. 2004. Calcium carbonate dissolution in deep sea sediments: Reconciling microelectrode, pore water and benthic flux chamber results. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 68: 47-59.
- LaMontagne, R. W., R. W. Murray, W. Kuo-Yen, L. W. Margaret & W. Chung-Ho. 1996. Decoupling of carbonate preservation, carbonate concentration, and biogenic accumulation: A 400-kyr record from the central equatorial Pacific Ocean. *Paleoceanography* 11: 553-562.
- Lavín, M. F. & S. G. Marinone. 2003. An overview of the physical oceanography of the Gulf of California. *Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics*, 173-204.
- Leblanc, K., B. Quéguiner, P. Raimbault & N. Garcia. 2005. Efficiency of the silicate pump at coastal oligotrophic site in the Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 2: 219-229.

- Lyle, M., D. Murray, B. Finney, J. Dymond, J. Robbins & K. Brooksforce. 1988. The record of Late Pleistocene biogenic sedimentation in the eastern tropical Pacific Ocean. *Paleoceanography* 3: 39-59.
- Marchetti, A. & N. Cassar. 2009. Diatom elemental and morphological changes in response to iron limitation: A brief review with potential paleoceanographic applications. *Geobiology* 7: 419–431
- Marchitto, T., R. Muscheler, J. D. Ortiz, J. D. Carriquiry, & A. van-Geen. 2010. Dynamical response of the tropical Pacific Ocean to solar forcing during the early Holocene. *Science* 330: 1378-1381.
- Martin, W. & F. Sayles. 1999. Benthic cycling of biogenic components of the particulate flux to the seafloor in the Southern Ocean in March and April, 1998. *EOS Trans.* 80:241.
- Marcarenhas, A. S., R. Castro, A. C. Collins, & R. Durazo. 2004. Seasonal variation of geostrophic velocity and heat flux at the entrance to the Gulf of California, Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 109: 1-9.
- Matsumoto, K., Z. Chase & K. Kohfeld. 2014. Different mechanisms of silicic acid leakage and their biogeochemical consequences. *Paleoceanography* 29.
- Matsumoto, K., J. Sarmiento & M. A. Brezeinski. 2002. Silicic acid leakage from the Southern Ocean: A possible explanation for glacial atmospheric pCO<sub>2</sub>. *Global Biogeochem. Cy.* 16:1031.
- Morse, J. W. 2005. Formation and diagenesis of carbonate sediments, en Mackenzie, F.T. (ed), *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks: Elsevier, Treatise on Geochemistry*, 7: 67-85.
- Mortlock, R. A. & P. N. Froelich. 1989. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep-Sea Research* 36:1415-1426.
- Moy, C. M., G. O. Seltzer, D. T. Seltzer & D. M. Anderson. 2002. Variability of El Niño/Southern Oscillation activity at millennial time scales during the Holocene epoch. *Nature* 420: 162-165.
- Naik, S. S., & P. D. Naidu. 2010. Evaluation of the CaCO<sub>3</sub> dissolution proxies in sediment cores from above the lysocline. *Quat. Int.* 213: 69-73.

- Naik, S. S., & P. D. Naidu. 2008. Possible factors that control calcite dissolution in the western tropical Indian Ocean. *Curr. Sci.*: 95, 22-23.
- Ortiz, J. D., S. B. O'connell, J. Del Viscio, W. Dean, J. D. Carriquiry, T. Marchitto, Y. Zheng & A. van-Geen. 2004. Enhanced marine productivity off western North America during warm climate intervals of the past 52 k.y. *Geology*, 32: 521-524.
- Pantoja, D. A., S. G. Marinone, A. Parés-Sierra & F. Gómez-Valdivia. 2012. Modelación numérica de la hidrografía y circulación estacional y de mesoescala en el Pacífico central mexicano. *Ciencias Marinas*, 38(2): 363-379.
- Pérez-Cruz, L. 2013. Hydrological changes and paleoproductivity in the Gulf of California during middle and late Holocene and their relationship with ITCZ and North American Monsoon variability. *Quat. Res.* 79:138-151.
- Pichevin, L., R. Ganeshram, W. Geibert, R. Thunell & R. Hinton. 2014. Silica burial enhanced by iron limitation in oceanic upwelling margins. *Nature Geoscience* 7: 541-548.
- Pichevin, L., R. Ganeshram, B. Reynolds, F. G. Prahl, T. F. Pedersen, R. Thunell & E. McClymont. 2012. Silicic acid biogeochemistry in the Gulf of California: Insights from sedimentary Si isotopes. *Paleoceanography* 27: PA2201.
- Pride, C., R. Thunell, D. Sigman, L. Keigwin, M. Altabet & E. Tappa. 1999. Nitrogen isotopic variations in the Gulf of California since the Last Deglaciation: Response to global climate change. *Paleoceanography* 14: 397–409.
- Ragueneau, O., P. Treguer, A. Leynaert, R. F. Anderson, M. A. Brzezinski, D. J. DeMaster, R. C. Dugdale, J. Dymond, G. Fischer, R. Francis, C. Heinze, E. Maier-Reimer, V. Martin-Jézéquel, D. M. Nelson & B. Quéguiner. 2000. A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change*, 26: 317–365.
- Ricaurte-Villota, C., O. González-Yajimovich, A. Sánchez. 2013. Coupled response of rainfall and denitrification to solar forcing during the Holocene in Alfonso Basin. *Ciencias Marinas* 39: 151-164.

- Rosell-Melé, A. 2000. Examination of the Use of Biomarker Proxies for the Reconstruction of Paleoceanography Conditions in the Northern North Atlantic. *A Changing Environment*, 353-363.
- Rosell-Melé, A. & N. Kock. 1997. Paleoclimatic significance of the stratigraphic occurrence of photosynthetic biomarker pigments in the Nordic seas. *Geology*, 25: 49-52.
- Sánchez, A., O. González-Yajimovich, E. Balart, B. E. López-Ortiz, S. Aguíñiga-García & M. C. Ortiz-Hernández. 2013. Acumulación de carbono orgánico total y carbonato de calcio en la zona de oxígeno mínimo del Pacífico nororiental mexicano: *Rev. Mex. Cien. Geol.* 30: 222-232.
- Sarmiento, J. & N. Gruber. 2006. *Ocean Biogeochemical Dynamics*, Princeton Univ. Press, N. J. 503 p.
- Shankle, A. M., R. Goericke, P. J. S. Franks & L. A. Levin. 2002. Chlorin distribution and degradation in sediments within and below the Arabian Sea oxygen minimum zone. *Deep-Sea Research*, 49: 953-969.
- Staines-Urías, F., R. G. Douglas & D. S. Gorsline. 2009. Oceanographic variability in the southern Gulf of California over the past 400 years: Evidence from faunal and isotopic records from planktic foraminifera. *Palaeogeography. Palaeoclimatol. Palaeocol.* 284: 337-354.
- Stuiver, M. & P. J. Reimer. 1993. Extended C-14 data base and revised Calib 3.0 C-14 age calibration program. *Radiocarbon* 35: 215-230.
- Schubert, C., J. Niggemann, G. Klockgether & G. Ferdelman, 2005. Chlorin Index: A new parameter for organic matter freshness in sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6: 1-12.
- Thunell, R. C., E. Tappa & D. M. Anderson. 1995. Sediment fluxes and varve formation in Santa Barbara Basin, offshore California. *Geol.* 23:1083-1086. doi: 10.1130/0091-7613
- van-Geen, A., Y. Zheng, J. M. Bernhard, K. G. Cannariato, J. Carriquiry, W. E. Dean, B. W. Eakins, J. D. Ortiz & J. Pike. 2003. On the preservation of laminated sediments along the western margin of North America. *Paleoceanography*, 18:1-17.

- Wilsbacher, M. 2007. Reconstructing Past climate of Soledad Basin from Planktonic Foraminiferal assemblages. M.S. Thesis. Department of Geology, Kent State University.
- Wong, C. S., N. A. D. Waser, Y. Nojiric, F. A. Whitney, J. S. Page, & J. Zeng. 2002. Seasonal cycles of nutrients and dissolved inorganic carbon at high and mid latitudes in the North Pacific Ocean during the Skaugran cruises: determination of new production and nutrient uptake ratios. *Deep Sea Research Part II: Tropical Studies in Oceanography*, 49: 5317-5338.
- Zhao, M., J. L. Mercer, G. Eglinton, M. J. Higginson & C. Y. Huang. 2006. Comparative molecular biomarker assessment of phytoplankton paleoproductivity for the last 160 Kyr off Cap Blanc, NW Africa. *Organic Geochemistry*, 37: 72-97.

## 8. Capítulo 2. Desnitrificación ( $\delta^{15}\text{N}$ ) en el margen suroccidental de Baja California Sur

### 8.1 Introducción

El ciclo del nitrógeno se compone de reacciones oxido-reducción, casi todas estas transformaciones son realizadas por organismos marinos como parte de su metabolismo, ya sea para obtener nitrógeno para la síntesis de componentes estructurales o para ganancia de energía para su crecimiento. La forma química más abundante es el nitrógeno en forma gaseosa  $\text{N}_2$  pero no está biodisponible. La no disponibilidad del  $\text{N}_2$  para organismos marinos está dada por 2 procesos biológicos fijación de  $\text{N}_2$  (*i.e.* conversión de  $\text{N}_2$  a nitrógeno orgánico) y la desnitrificación (*i.e.* conversión de nitrato a  $\text{N}_2$ ); el balance entre estos 2 procesos determina primero, el reservorio oceánico de nitrógeno biodisponible y consecuentemente la productividad marina (Brandes & Devol 2002; Zehr & Ward, 2002; Capone *et al.*, 2008; Gruber N. 2008).

La desnitrificación puede ocurrir en la columna de agua y en el sedimento (Sigman *et al.*, 2007). Se piensa que la causa principal de la desnitrificación bentónica es el suministro de nitrógeno orgánico a los sedimentos (Middelburg *et al.*, 1996) vía la producción exportada. La desnitrificación en la columna de agua ocurre por la baja concentración de oxígeno o un incremento en la productividad primaria marina, y estas zonas de desnitrificación están comúnmente asociadas a zonas de mínimo oxígeno en el interior del océano, donde la demanda de oxígeno por la remineralización de la materia orgánica (MO) pueden causar una mayor deficiencia de oxígeno, y por consiguiente, aumenta la desnitrificación en la columna de agua (Ganeshram *et al.*, 2000; Altabet *et al.*, 2002).

El impacto de la fijación de  $\text{N}_2$  y la desnitrificación en la distribución oceánica se define como  $\text{N}^*$ , el cual elimina la tendencia de la fotosíntesis/remineralización ( $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$ , 16:1), *i.e.*  $\text{N}^* = [\text{NO}_3^-] - 16[\text{PO}_4^{3-}] + 2.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ , donde la constante 2.9

$\mu\text{mol kg}^{-1}$  fue adicionada para obtener un promedio global de  $N^*$  de cero (Gruber & Sarmiento, 1997, 2002).

Las concentraciones de  $N^*$  son altas en el océano Atlántico Norte y tienden a decrecer gradualmente hacia el océano Pacífico. Esto implica un transporte neto de nitrógeno fijado del Atlántico al Pacífico, sugiriendo desde una perspectiva global que el Atlántico Norte actúa como una fuente neta de nitrógeno fijado para el océano global, mientras que el Pacífico actúa como un sumidero neto. Ésto no implica que la fijación de nitrógeno sea más alta en el Atlántico que en el Pacífico, sino que el balance de fijación de  $N_2$  y desnitrificación es positiva en el Atlántico y negativa en el Pacífico. Los valores negativos de  $N^*$  son interpretados como desnitrificación neta, mientras que los valores positivos son fijación de N neta. Sitios de intensa desnitrificación, de acuerdo, a los valores negativos de  $N^*$  son Pacífico suroriental y nororiental, y mar de Arabia (Fig. 5). (Lehmann *et al.*, 2004).

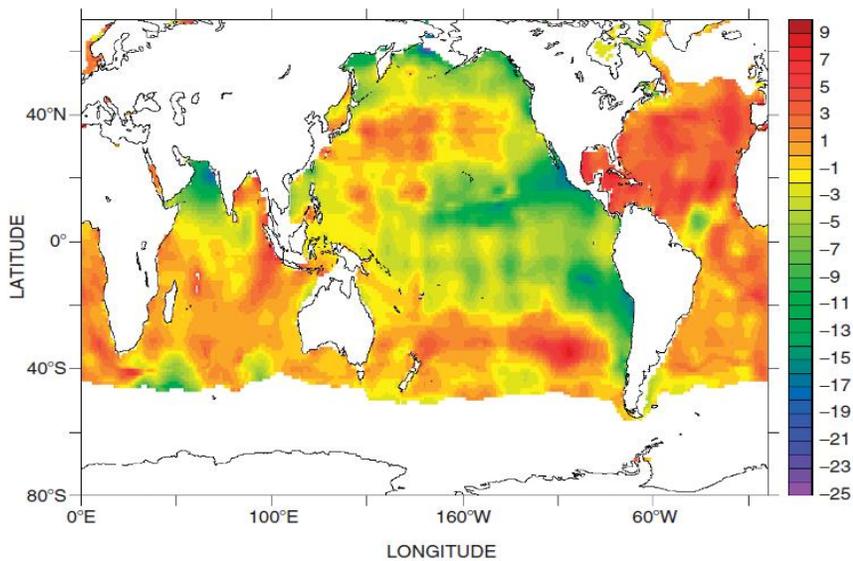


Figura 5.  $N^*$  en la superficie de densidad potencial de  $\sigma_\theta = 26.5$  (e.g., 300 m de profundidad) (Deutsch *et al.*, 2001). Los colores verdes muestran las zonas de mayor desnitrificación.

La desnitrificación en los márgenes continentales probablemente es la responsable de la mitad de la pérdida de nitratos en forma gaseosa en el océano global, y las estimaciones actuales muestran que las tasas de desnitrificación son del orden de 100 a 450 Tg N año<sup>-1</sup> (Ganeshram *et al.*, 2002; Lehmann *et al.*, 2004). El reservorio de nitrógeno sedimentario está compuesto por una fracción lábil de <sup>15</sup>N enriquecido y un empobrecimiento de <sup>15</sup>N refractario el cual está protegido de alteración. Esto podría explicar el δ<sup>15</sup>N entre las partículas en hundimiento, sedimento superficial y sedimento en enterramiento, así como diferencias regionales en este efecto por la diferencia de la contribución relativa de fracciones lábiles y refractarias (Waser *et al.*, 1998). En ambientes pobres en nutrientes, el δ<sup>15</sup>N de la materia particulada suspendida varía entre -2 y 2‰, comparado con 4 - 6‰, encontrado en áreas más eutróficas (Waser *et al.*, 1998; Lehmann *et al.*, 2007).

En regiones donde el nivel de oxígeno es deficiente y las surgencias conllevan a una alta productividad primaria, las tasas de desnitrificación en aguas subsuperficiales e intermedias son altas (Ganeshram *et al.*, 2000). La tasa de desnitrificación en estas zonas de bajos niveles de oxígeno son sensitivas a los cambios inducidos en el océano (circulación y surgencias) por el clima. En aguas del océano abierto, la composición isotópica del nitrato que es mezclado dentro de la zona fótica es 4 - 6‰. Mientras que en aguas deficientes en oxígeno, la desnitrificación ocasiona que la composición isotópica de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sea enriquecida en <sup>15</sup>N. El fraccionamiento isotópico asociado con la desnitrificación discrimina el <sup>15</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (fraccionamiento isotópico estimado de 22-30‰) por lo tanto el <sup>14</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es preferente utilizado para convertir productos gaseosos de desnitrificación (Navqui *et al.*, 1998; Ganeshram *et al.*, 2000). El balance entre los procesos de la fijación de nitrógeno suministrado al océano (principalmente por fijación *in situ* de N por las cianobacterias), y los sumideros de la desnitrificación en aguas deficientes de oxígeno en márgenes continentales, determina el contenido de nitrógeno del océano en escalas de tiempo glacial-interglacial (Ganeshram *et al.*, 2000; Codispoti *et al.*, 2001). Adicionalmente, los cambios en el δ<sup>15</sup>N pueden indicar cambios en la

productividad o niveles de nutrientes, pues el fitoplancton sólo discrimina entre  $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$  cuando los nutrientes son abundantes (Hedges & Keil 1995; Hofstetter, 2008; Ramírez- Álvarez, 2008).

## 8.2 Área de estudio

El núcleo de sedimento del margen de Magdalena y Cuenca Soledad (Fig. 1) fue muestreado cada cm para obtener un registro de alta resolución del contenido de  $\delta^{15}\text{N}$ . El modelo de edad que se utilizó en este estudio fue el desarrollado por van-Geen *et al.* (2003) y Marchitto *et al.* (2010).

## 8.3 Metodología

### 8.3.1 Determinación de la señal isotópica

El análisis de  $\delta^{15}\text{N}$  se realizó mediante el uso de un analizador elemental acoplado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas. Los datos de  $\delta^{15}\text{N}$  se expresan en unidades de partes por mil (‰), el cual para el caso de los datos de nitrógeno es un valor relativo respecto al  $\text{N}_2$  atmosférico. De esta manera los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  son obtenidos mediante la fórmula:

$$\delta X(\text{‰}) = (R_{\text{muestra}} / R_{\text{estándar}} - 1) \times 10^3$$

Donde X corresponde al  $\delta^{15}\text{N}$  y R es la razón isotópica ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ). La precisión fue de 0.2‰.

## 8.4 Resultados

### 8.4.1 Cuenca Soledad durante los últimos 150 años

El  $\delta^{15}\text{N}$  en Cuenca Soledad se muestra en la figura 8, de manera general el valor promedio es de 9.9‰ y desviación estándar de 0.7‰. Los valores del  $\delta^{15}\text{N}$

sedimentario varían entre 9‰ y 10.5‰ con dos máximos de 11.5‰ en los intervalos de 60 a 50 años y de 12.5‰ a los 10 años. En el período de 20 a 5 años, el  $\delta^{15}\text{N}$  incrementó de manera constante, hasta un mínimo de 9.8‰ (Fig. 6).

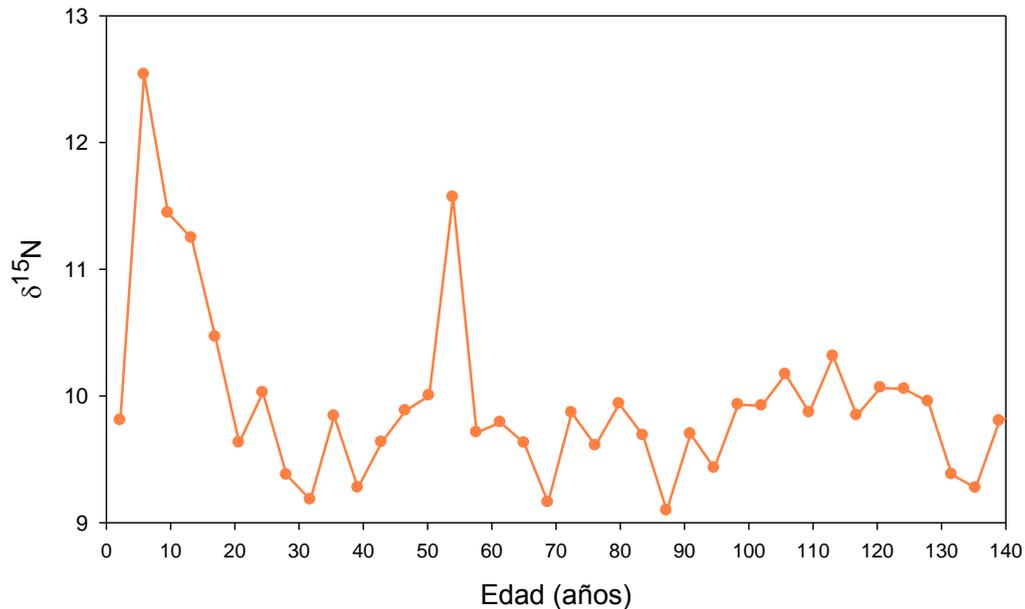


Figura 6.  $\delta^{15}\text{N}$  en el núcleo de sedimento de Cuenca Soledad para los últimos 150 años.

#### 8.4.2 Margen de Magdalena durante el último milenio

El  $\delta^{15}\text{N}$  en el núcleo de sedimento colectado en el margen de Magdalena se muestra en la figura 7. El  $\delta^{15}\text{N}$  denota un decremento de 3‰ de 850 años a 300 años, esto incluye parte del Calentamiento Medieval y la Pequeña Edad de Hielo. En los últimos 300 años, el  $\delta^{15}\text{N}$  mostró un incremento de 1.5‰. Se observa un máximo 10.7‰ en el  $\delta^{15}\text{N}$  durante el Calentamiento Medieval y un mínimo de 7.7‰ fue observado a finales de la PEH.

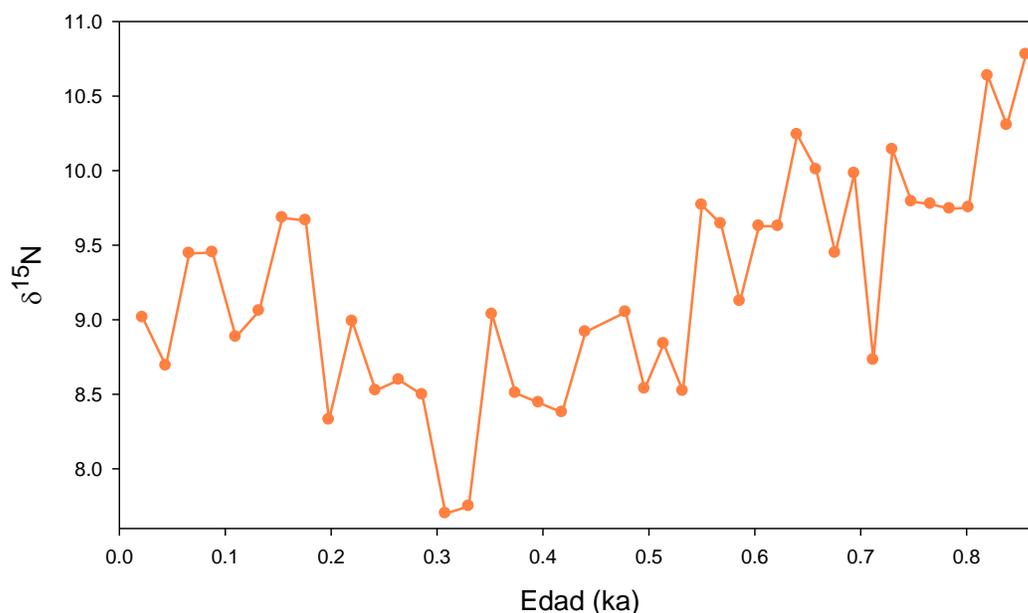


Figura 7.  $\delta^{15}\text{N}$  en el núcleo de sedimento colectado en el margen de Magdalena para los últimos 860 años.

## 8.5 Discusión

El  $\delta^{15}\text{N}$  de la materia orgánica sedimentaria es un trazador de cambios en el pasado de la desnitrificación en la columna de agua, especialmente en áreas donde el sedimento se acumula rápidamente y experimenta alta productividad superficial (Altabet *et al.*, 1999; Ganeshram *et al.*, 2000). El  $\delta^{15}\text{N}$  de la materia orgánica particulada está en función del  $\delta^{15}\text{N}$  de la fuente de  $\text{NO}_3^-$  y el fraccionamiento que ocurre durante su captación por el fitoplancton (cuando el  $\text{NO}_3^-$  no es completamente utilizado). El  $\delta^{15}\text{N}$  del  $\text{NO}_3^-$  en el agua de mar tiene un promedio de  $\sim 5\text{‰}$  (Altabet, 2006), en la zona subóxica del Pacífico Nororiental Mexicano (PNOM), la desnitrificación resultante tiene valores de  $\delta^{15}\text{N}$  en el intervalo de  $15\text{‰}$  a  $18\text{‰}$  (Sigman *et al.*, 2005). Como el nuevo nitrógeno disponible para la producción primaria en la zona fótica es derivado de aguas subsuperficiales (Altabet *et al.*,

1999), la materia orgánica suspendida y en hundimiento, como también los sedimentos superficiales están caracterizados por valores de  $\delta^{15}\text{N}$  elevados en el PNOM, donde el nitrato disponible es completamente consumido (Sigman *et al.*, 2005; Aguiñiga *et al.*, 2010).

Variaciones en el  $\delta^{15}\text{N}$  en numerosos núcleos colectados en el PNOM han mostrado que el enriquecimiento de  $\delta^{15}\text{N}$  en sedimentos ha sido frecuente no solo a lo largo del Holoceno, sino también durante los períodos glaciares en el último millón de años. Por el contrario, los valores isotópicos ( $\sim 5\text{-}6\text{‰}$ ), comparables con los que se encuentran en ambientes no reductores, hoy caracterizan a los sedimentos que se acumularon durante las etapas glaciares, lo que sugiere que la desnitrificación fue débil o estuvo ausente durante estos períodos (Altabet *et al.*, 1999; Ganeshram *et al.*, 2000; Thunell & Kepple, 2004; Hendy & Pedersen, 2006; Pichevin *et al.*, 2010; Deutsch *et al.*, 2014). Registros de alta resolución indican variaciones sobre una escala de tiempo corta (milenial), cercanamente similar y ligada al cambio climático registrado en los núcleos de hielo de Groenlandia (*e.g.*, Pichevin *et al.*, 2010) o de escala decadal en núcleos de sedimentos (*e.g.*, Deutsch *et al.*, 2014).

#### 8.5.1 Cuenca Soledad en los últimos 150 años

La desnitrificación en Cuenca Soledad se ha mantenido relativamente sin cambios significativos al oscilar entre  $10\text{‰}$  a  $9\text{‰}$  con excepción de un máximo abrupto de *ca.*  $12\text{‰}$  entre 60 años y 50 años, y un incremento constante de hasta *ca.*  $13\text{‰}$  en los últimos 20 años. Estos valores sugieren que la cuenca experimentó una alta tasa de desnitrificación en la columna de agua y no sedimentaria (*e.g.*, Deutsch *et al.*, 2014), considerando que no hay una buena correlación entre C:N y  $\delta^{15}\text{N}$  ( $R^2 = 0.062$ ,  $P = 0.12$ ), es decir, no hay diagénesis preferencial del NT sedimentario (Altabet, 2001).

La desnitrificación en la columna de agua puede ser exacerbada por dos mecanismos principales: (1); cambios en la concentración de oxígeno disuelto en

aguas subsuperficiales; y (2) variaciones en la productividad primaria. Los incrementos en el  $\delta^{15}\text{N}$  pueden estar asociados a un decremento en la concentración de oxígeno disuelto en la columna agua. Como la superficie del océano se calienta y su estratificación es más estable, la solubilidad y densidad del oxígeno decrece, lo que disminuye el suministro de oxígeno disuelto al interior del océano, apoyado por las tendencias observadas hacia una menor concentración de oxígeno disuelto en las últimas décadas, sobre muchos de los océanos del mundo (Keeling *et al.*, 2010), incluidas las zonas de mínimo oxígeno (ZMO) en los trópicos (Stramma *et al.*, 2008).

Sin embargo, las tendencias en la ZMO en el océano Pacífico, inferidas del  $\delta^{15}\text{N}$ , sugieren que la demanda de oxígeno disuelto condujo al enriquecimiento en  $^{15}\text{N}$  más que el cambio en el suministro de oxígeno disuelto, debido a la solubilidad y ventilación de la termoclina (Deutsch *et al.*, 2014). En efecto, la temperatura superficial del océano, estimada a partir del índice  $U_{37}^K$  de alquenonas, para el período de 60 años a 50 años, sugiere un enfriamiento de ca.  $2^{\circ}\text{C}$  y para los últimos 20 años un enfriamiento de  $1.5^{\circ}\text{C}$ , por lo que no soporta la evidencia de una columna de agua estratificada (datos no publicados). De hecho, estimaciones de la temperatura del océano superficial, a partir del índice  $U_{37}^K$  en Cuenca de Guaymas sugiere un enfriamiento de  $1^{\circ}\text{C}$ , desde 1950. Esto fue interpretado como un período de intensas surgencias, ocasionadas por cambios en la posición de la Zona de Convergencia Intertropical y el centro de alta presión subtropical (Goñi *et al.*, 2006).

La desnitrificación fue muy intensa para los últimos 15 años, esto coincide con lo reportado por Deutsch *et al.* (2014). Aunque, los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  de este estudio son dos unidades mayores a lo reportado por estos autores. La intensa desnitrificación fue observada en la región norte de la Corriente de California (cuenca Santa Mónica), dentro de Golfo de California en Cuenca Pescadero (Deutsch *et al.*, 2014) y en Cuenca Alfonso (Ricaurte-Villota *et al.*, 2013). Los resultados del presente estudio apoyan las evidencias sobre un incremento en la desnitrificación de la columna de

agua en los últimos 15 años. En Cuenca Alfonso, los trazadores de productividad marina (COT y OB) mostraron un aumento para las últimas décadas (Ricaurte-Villota *et al.*, 2013), lo que sustentaría el enriquecimiento de  $^{15}\text{N}$  debido a la productividad marina.

Finalmente, nuestros resultados en conjunto con Deutsch *et al.* (2014) y Ricaurte-Villota *et al.* (2013) demuestran que la zona de anóxia contemporánea del Pacífico Nororiental Tropical actualmente no es más amplia de lo que ha sido en los últimos 150 años, esto pone en duda la presunta expansión de la ZMO en la región tropical del Pacífico (Stramma *et al.*, 2008) impulsada por el calentamiento climático. Esta expansión coincide con un período de enfriamiento de la superficie (Smith *et al.*, 2008) y una reducción de la termoclina en el Pacífico Oriental Tropical que va en contra de la tendencia del calentamiento climático que prevalece y en parte explica el hiato en el calentamiento global de la superficie (England *et al.*, 2014). Si bien, la ZMO no ha experimentado cambios significativos en los últimos 150 años con excepción de algunos eventos de intensa desnitrificación (*i.e.*, 60 a 50 años y los últimos 20 años), permanece desconocido como es la variabilidad de la ZMO en el último milenio (Deutsch *et al.*, 2014). Lo que resultaría clave para entender la variabilidad de la desnitrificación asociada a los últimos dos eventos climáticos del Holoceno Tardío (PEH y CM), y como ha cambiado la ZMO en el último milenio.

#### *8.5.2 Margen de Magdalena en el último milenio*

El registro sedimentario de los últimos 800 años de margen de Magdalena muestra los últimos tres eventos climáticos del Holoceno Tardío, los últimos 300 años del Período de Calentamiento Medieval (1000 a 1400 años), la Pequeña Edad de Hielo (1400 a 1850 años) y el Reciente (1850 a 2000 años). La variabilidad de la desnitrificación en los océanos del mundo ha estado ligada a los grandes cambios del clima en escala glacial e interglacial y milenial (Altabet *et al.*, 1999; Ganeshram

*et al.*, 2000; Thunell & Kepple, 2004; Hendy & Pedersen, 2006; Pichevin *et al.*, 2010; Deutsch *et al.*, 2014). Cuando el sistema climático terrestre está inmerso en un período glacial o en el período frío del ciclo milenario (estadial), los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  sedimentario en ZMO son más bajos, cercanos al  $\delta^{15}\text{N}$  reportado para el océano abierto (5 a 6‰) donde se tiene la completa utilización de los nitratos (*e.g.*, Altabet *et al.*, 1999). En los períodos cálidos del interglacial o del ciclo milenario (interestadial), la ZMO está caracterizada por una intensa desnitrificación y los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  sedimentario reflejan las condiciones de enriquecimiento en  $^{15}\text{N}$  de la columna de agua (Ganeshram *et al.*, 2000; Thunell & Kepple, 2004; Hendy & Pedersen, 2006; Pichevin *et al.*, 2010).

La desnitrificación de la columna de agua durante el último milenio, al igual que en períodos de mayor escala de tiempo, quedó reflejada en el registro sedimentario del margen de Magdalena. Durante el período del CM, aunque no es el registro completo, los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  son similares a los reportados para el Pacífico Nororiental durante el Holoceno Tardío (Ganeshram *et al.*, 2000; Thunell & Kepple, 2004; Hendy & Pedersen, 2006; Pichevin *et al.*, 2010). Mientras que, la PEH estuvo caracterizada por un constante decremento en los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  hasta un mínimo de 7.5‰, valor similar a los reportados para el margen de Mazatlán (Ganeshram *et al.*, 2000) y Golfo de Tehuantepec (Thunell & Kepple, 2004; Hendy & Pedersen, 2006; Pichevin *et al.*, 2010) durante el último período glacial. La disminución en la desnitrificación de la columna de agua durante los períodos fríos del planeta fue inicialmente explicada por la ventilación de la columna de agua, esto es, la advección de masas de agua con alto contenido de oxígeno (Ganeshram *et al.*, 2000). Sin embargo, la variabilidad en la desnitrificación de la columna de agua fue asociada a cambios en la productividad exportada y el consecuente consumo de oxígeno por oxidación de la materia orgánica en hundimiento (Thunell & Kepple, 2004; Hendy & Pedersen, 2006; Pichevin *et al.*, 2010). Ambos mecanismos impactan la ZMO y pueden ayudar a explicar los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  en el margen de Magdalena durante el último milenio.

## 8.6 Conclusiones

La desnitrificación en Cuenca Soledad se ha mantenido relativamente constante con excepción de un máximo abrupto de ca. 12‰ entre 60 años y 50 años, y un incremento constante de hasta ca. 13‰ en los últimos 20 años. Estos valores sugieren que la cuenca experimentó una alta tasa de desnitrificación en la columna de agua. El  $\delta^{15}\text{N}$ , sugiere que la demanda de oxígeno disuelto condujo al enriquecimiento en  $^{15}\text{N}$  más que el cambio en el suministro de oxígeno disuelto. Nuestros resultados en conjunto con Deutsch *et al.* (2014) y Ricaurte-Villota *et al.* (2013) demuestran que la zona de anóxica contemporánea del Pacífico Nororiental Tropical actualmente no es más amplia de lo que ha sido en los últimos 150 años.

El registro sedimentario en margen de Magdalena documenta los últimos eventos climáticos del Holoceno Tardío (CM y PEH y el Reciente). Durante el Calentamiento Medieval los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  son similares a los reportados para el Pacífico Nororiental durante el Holoceno Tardío. La PEH estuvo caracterizada por un constante decremento en los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  similar a lo reportado para el último período glacial en el margen de Mazatlán y Golfo de Tehuantepec. La advección de masas de agua con alto contenido de oxígeno y cambios en la productividad exportada modulan la ZMO, ambos procesos podrían explicar los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  en el margen de Magdalena durante el último milenio.

## 8.7 Referencias

Aguíñiga-García, S., A. Sánchez-González & N. Silverberg. 2010. Temporal variations of C, N,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in organic matter collected by a sediment trap in Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, SW Gulf of California. *Continental Shelf Research*. 30(5): 1692-1700.

- Altabet, M. A. 2006. Isotopic Tracers of the Marine Nitrogen Cycle: Present and Past, p. 251-293. In J. Volkman [ed.], *Marine organic matter: Chemical and biological markers. The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer-Verlag.
- Altabet, M. A., M. J. Higginson & D. W. Murray. 2002. The effect of millennial-scale changes in Arabian Sea denitrification on atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature*, 415: 159-162.
- Altabet, M. A. 2001. Nitrogen isotopic evidence for micronutrient control of fractional NO<sub>3</sub>-utilization in the equatorial Pacific. *Limnol. Oceanogr.* 46: 368-380.
- Altabet, M. A., C. Pilska, R. Thunell, C. Pride, D. Sigman, F. Chavez & R. Francois. 1999. The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific. *Deep-Sea Research* 46: 655-679.
- Codispoti, L. A., J. A. Brandes, J. P. Christensen, A. H. Devol, S. W. A. Naqvi, H. W. Paerl & Yoshinari. 2001. The ocean fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the anthropocene?. *Scientia Marina*, 65,suppl.2: 85-105.
- Deutsch, C., W. Berelson, R. Thunell, T. Weber, C. Tems, J. McManus, J. Crusius, T. Ito, T. Baumgartner, V. Ferreira, J. Mey & A. van-Geen. 2014. Centennial changes in North Pacific anoxia linked to tropical trade winds. *Science* 345: 665-668.
- Deutsch, C., N. Gruber, R. M. Key & J. L. Sarmiento. 2001. Denitrification and N<sub>2</sub> fixation in the Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 15:483-506.
- England, M. H., S. McGregor, P. Spence, G. A. Meehl, A. Timmermann, W. Cai, A. S. Gupta, M. J. McPhaden, A. Purich & A. Santoso, 2014. Recent intensification of wind-driven circulation in the Pacific and the ongoing warming hiatus. *Nature Climate Change*, 4: 222-227.
- Ganeshram, R. S., T. F. Pedersen, S. E. Calvert & R. Francois. 2002. Reduced nitrogen fixation in the glacial ocean inferred from changes in marine nitrogen and phosphorus inventories. *Nature*,415:156-159.
- Ganeshram, R. S., T. F. Pederson, S. E. Calvert, G. W. McNeill & M. R. Fontugne. 2000. Glacial-interglacial variability in denitrification in the world's ocean: Causes and consequences. *Paleoceanography*, 15: 361-376.
- Goni, M. A., R. C. Thunell, M. P. Woodworth & F. E. Muller-Karger. 2006. Changes in wind-driven upwelling during the last three centuries: Interocean teleconnections. *Geophys. Res. Lett.* 33: L15604.

- Gruber, N. & J. L. Sarmiento. 2002. Large-scale biogeochemical/physical interactions in elemental cycles. In "THE SEA: Biological–Physical Interactions in the Oceans" Wiley-Interscience Publication, 12: 337–399.
- Gruber, N. & J. L. Sarmiento. 1997. Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification. *Global Biogeochem. Cycles*, 11: 235–266.
- Hedges, J. I. & R. G. Keil. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49: 81-115.
- Hendy, I. L. & T. F. Pedersen. 2006. Oxygen minimum zone expansion in the eastern tropical North Pacific during deglaciation. *Geophysical Research Letters*, 33:1-5
- Hofstetter, T. B., R. P. Schwarzenbach & S. M. Bernasconi. 2008. Assessing transformation processes of organic compounds using stable isotope fractionation. *Environmental Science & Technology*, 42: 7737-7743.
- Keeling, R. F., A. Kortzinger & N. Gruber. 2010. Ocean Deoxygenation in a Warming World. *Annual Review of Marine Science*, 2:199-229.
- Lehmann, M. F., D. M. Sigman, D. C. McCorkle, J. Granger, S. Hoffmann, G. Cane & B. G. Brunelle. 2007. The distribution of nitrate  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  in marine sediments and the impact on benthic nitrogen loss on the isotopic composition of oceanic nitrate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 5384-5404.
- Lehmann, M. F., D. M. Sigman & W. M. Berelson. 2004. Coupling the  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  y  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  of nitrate as a constraint on benthic nitrogen cycling. *Marine Chemistry*, 88: 1-20.
- Middelburg, J. J., K. Soetaert, P. M. J. Herman & C. H. R. Heip. 1996. Denitrification in marine sediments: A model study. *Global Biogeochemical Cycles*, 10:661-673.
- Naqvi, S. W. A., T. Yoshinari, D. A. Jayakumar, M. A. Altabet, P. V. Narvekar, A. H. Devol, J. A. Brandes & L. A. Codispoti. 1998. Budgetary and biogeochemical implications of  $\text{N}_2\text{O}$  isotope signatures in the Arabian Sea. *Nature*, 394: pp. 462-464.
- Pichevin, L. E., R. S. Ganeshram, S. Francavilla, E. Arellano-Torres, T. F. Pedersen & L. Beaufort. 2010. Interhemispheric leakage of isotopically heavy nitrate in the Eastern tropical Pacific during the last glacial period. *Paleoceanography*, 25:1-15.
- Ramírez-Álvarez, N. 2008. Uso de  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  y la razón C/N para evaluar el impacto del material orgánico particulado de las aguas residuales en los sedimentos superficiales

- y las comunidades béntonicas del sur de la cuenca de las Californias. Tesis de doctorado. Oceanografía Costera IIO – UABC, Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, Baja California, México., 120 p.
- Ricaurte-Villota, C., O. González-Yajimovich, A. Sánchez. 2013. Coupled response of rainfall and denitrification to solar forcing during the Holocene in Alfonso Basin. *Ciencias Marinas* 39: 151-164.
- Sigman, D. M., P. J. DiFiore, M. P. Hain, C. Deutsch & D. M. Karl. 2009. Sinking organic matter spreads the nitrogen isotope signal of pelagic denitrification in the North Pacific. *Geophysical Research Letters*, 36:1-5.
- Sigman, D. M., J. Granger, P. DiFiore, M. M. Lehmann, R. Ho, G. Cane & A. van-Geen. 2005. Coupled nitrogen and oxygen isotope measurements of nitrate along the North Pacific margin. *Global Biogeochem. Cycles*.
- Smith, A. V., S. E. Ibarra-Obando, V. Díaz-Castañeda, F. J. Aranda-Manteca, J. D. Carriquiry, B. N. Popp & O. Gonzalez-Yajimovich. 2008. Sediment Organic Carbon in Todos Santos Bay, Baja California, Mexico. *Estuaries and Coast*, 31: 719-727.
- Stramma, L., G. C. Johnson, J. Sprintall & V. Mohrholz. 2008. Expanding Oxygen-Minimum Zones in the Tropical Oceans. *Science*, 320:655-658.
- Thunell, R. C., A. B. Kepple. 2004. Glacial-Holocene  $\delta^{15}\text{N}$  record from the Gulf of Tehuantepec, Mexico: Implications for denitrification in the eastern equatorial Pacific and changes in atmospheric  $\text{N}_2\text{O}$ . *Global Biogeochem. Cycles*, 18: 1-12.
- Waser, N. A., K. Yin, Z. Yu, K. Tada, P. J. Harrison, D. H. Turpin & S. E. Calvert. 1998. Nitrogen isotope fractionation during nitrate, ammonium and urea uptake by marine diatoms and coccolitophores under various conditions of N availability. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 169: 29-41.

## 9. Capítulo 3. Origen de la materia orgánica sedimentaria en el margen suroccidental de Baja California Sur

### 9.1 Introducción

El origen de la materia orgánica (MO) puede ser caracterizado con el uso de la razón C/N, así como los isótopos estables de carbono. La razón C:N se cuantifica por el cociente entre la concentración de COT y NT. La materia orgánica planctónica marina tiene una razón C:N entre 8 y 9; mientras que, una razón entre 12 y 17 es indudablemente de origen terrestre. Las microalgas marinas en la columna de agua tienen típicamente una razón C:N entre 4-10 mientras que las plantas vasculares tienen  $C:N \geq 20$  (Meyers, 1994, 1997).

La selectiva degradación de los componentes de la MO durante la diagénesis temprana puede modificar la razón C:N de la MO en los sedimentos. La diagénesis temprana comienza en la zona eufótica y continúa durante el hundimiento de las partículas orgánicas. En la capa superficial de los sedimentos ésta puede ser más intensa, mientras que la degradación parcial durante el hundimiento puede disminuir selectivamente los componentes proteínicos y por consiguiente aumentar la razón C:N (Emerson *et al.*, 2001).

Fracciones de diferente tamaño tienen una razón C:N distinta, pero en general los sedimentos de grano fino tienen una baja razón C:N. El efecto del tamaño de grano del sedimento refleja 2 factores: (1) los tipos de detritus orgánicos; y (2) la composición de los minerales que varía con el tamaño de la partícula. El sedimento de grano grueso contiene una proporción mayor de plantas terrestres y, por lo tanto, elevadas razones C:N con respecto a sedimentos de fracción fina (Burdige, 2007).

Las variaciones de la razón de los isótopos estables del carbono ( $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ) han sido medidas en sedimentos y esta razón ha sido interpretada como una función de

la mezcla derivada de plantas terrestres y marinas usada para determinar la fuente de la MO (Peters *et al.*, 1978).

Los cambios estacionales en la productividad primaria han sido identificados como un importante factor que controla la variabilidad del fraccionamiento isotópico del fitoplancton durante la fijación de carbono. La variabilidad estacional de  $\delta^{13}\text{C}$  del fitoplancton puede ser atribuida a la demanda de carbono y a la disponibilidad de carbono inorgánico disuelto (CID) en la superficie del agua. Durante la estratificación de verano, el fitoplancton rápidamente asimila el isótopo ligero ( $^{12}\text{C}$ ) dejando el reservorio de CID, enriquecido en  $^{13}\text{C}$ . El suministro de CID por debajo de la zona eufótica está restringido por barreras de difusión que cruzan la termoclina, la cual crea una concentración y en gradiente isotópico. Subsecuentemente en la fijación de carbono en la superficie del agua usará el CID pesado y esto llevará a un enriquecimiento de  $^{13}\text{C}$  en la MO. Ambientes de bajos niveles de  $\text{CO}_2$  disuelto puede provocar un transporte activo de  $\text{CO}_2$  o asimilación de  $\text{HCO}_3^-$  por algunas especies del fitoplancton, lo cual lleva a futuros enriquecimientos de  $^{13}\text{C}$ . Inversamente el fitoplancton que vive debajo de la termoclina asimilará el isótopo ligero de  $\text{CO}_2$  resultando en un empobrecimiento de  $^{13}\text{C}$  (Gu & Schelske, 1996). Períodos con bajas tasas de crecimiento, frecuentemente coinciden con un empobrecimiento isotópico en MO particulada, mientras que períodos con altas tasas de crecimiento están asociados con enriquecimiento de  $^{13}\text{C}$  (Hollander & Mckenzi, 1991; Gu & Schelske, 1996).

El  $\delta^{13}\text{C}$  puede ser usado como un indicador de productividad primaria (PP) debido a la captación preferencial del fitoplancton sobre el isótopo ligero ( $^{12}\text{C}$ ) vs. el isótopo pesado ( $^{13}\text{C}$ ), dando lugar a un fraccionamiento durante el proceso fotosintético. El fitoplancton incorpora  $^{12}\text{C}$  dejando un reservorio de carbono disuelto enriquecido en  $^{13}\text{C}$  (Evans, 2008). De manera general, la tasa rápida de crecimiento fitoplanctónico está asociada a valores altos de  $\delta^{13}\text{C}$ , mientras que los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  bajos están asociados con tasas de crecimiento lentas (Goericke & Fry, 1994;

Evans, 2008; Graham *et al.*, 2010). Por lo tanto existe un enriquecimiento en el  $\delta^{13}\text{C}$  en zonas costeras debido a las surgencias que promueven la alta PP, mientras que hay valores  $\delta^{13}\text{C}$  más bajos en regiones del océano abierto.

Una baja concentración en el  $\text{CO}_2$  conlleva a una disminuida discriminación durante la fotosíntesis. En regiones ecuatoriales, donde la columna de agua está fuertemente estratificada, las bajas concentraciones de nutrientes conducen a tasas de crecimiento bajas, por lo que la concentración de  $\text{CO}_2$  es un factor menos importante y los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en los productores primarios son bajos. El gradiente en los valores  $\delta^{13}\text{C}$  entre productores primarios cerca de la costa y las regiones del océano abierto tienen otros factores que generan variabilidad en el fraccionamiento isotópico, como por ejemplo el tamaño de los organismos y el grupo taxonómico (Pancost *et al.*, 1997).

La composición isotópica de carbono de la MO refleja principalmente la dinámica de asimilación de carbono durante la fotosíntesis y la fuente de carbono. Al efectuar la fijación del  $\text{CO}_2$  atmosférico, por medio de la fotosíntesis, las plantas discriminan las moléculas compuestas por el isótopo  $^{13}\text{C}$ . Esta discriminación ocurre según el tipo de ciclo de conversión. A su vez, el carbohidrato, acumulado en esas plantas, tiene concentraciones diferenciadas de este elemento (Meyers, 1997; Manfrinato *et al.*, 2001; Zhao *et al.*, 2006). Consecuentemente esas diferencias pueden ser determinadas y los resultados pueden ser usados como identificadores del tipo de planta que ha fijado el carbono atmosférico.

Las plantas utilizan tres vías de fijación de carbono principalmente durante la fotosíntesis:

- a) Ciclo de Calvin-Benson ( $\text{C}_3$ )
- b) Ciclo Hatch-Slack ( $\text{C}_4$ )
- c) Ciclo Metabolismo Ácido Crasuláceas (CAM)

Las plantas C<sub>3</sub> son de clima húmedo y constituyen el 85% de la vegetación total; fijan el CO<sub>2</sub> con la enzima rubisco (1,5 bifosfato carboxilasa-oxigenasa), la cual discrimina el isótopo pesado <sup>13</sup>C enriqueciéndose en el isótopo ligero <sup>12</sup>C. Sus tejidos presentan valores de δ<sup>13</sup>C entre -22 y -28‰. Al contrario, las plantas C<sub>4</sub> son representativas de climas áridos y conforman el 5% de la vegetación. Fijan el carbono mediante la enzima fosfofenolpiruvato, la discriminación del <sup>13</sup>C es muy pequeña, por lo que se enriquecen en <sup>13</sup>C. Presentan valores de δ<sup>13</sup>C entre -10 y -20‰. Finalmente, las plantas CAM de climas tropicales y subtropicales utilizan la fosfofenolpiruvato-carboxilasa durante la noche y durante el día rubisco para la fijación de carbono. Discriminan el <sup>13</sup>C dependiendo de la dinámica de su crecimiento, por lo que sus valores de δ<sup>13</sup>C se encuentran entre las C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> (-20 y -28‰) (Huang *et al.*, 2000; Manfrinato *et al.*, 2001; Pancost & Pagani, 2006). Para fotoautótrofos marinos la fuente de carbono inorgánico para llevar a cabo la fotosíntesis es el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, el cual tiene un valor δ<sup>13</sup>C aproximado de 0‰. La MO marina consecuentemente tiene un valor típico δ<sup>13</sup>C entre -18 y -23‰ (Meyers, 1997; Pancost & Pagani, 2006; Roberts *et al.*, 2007).

Rau *et al.* (1989) mostraron que la MO, producida por algas marinas que viven en aguas polares frías, tiene valores δ<sup>13</sup>C bajos de aproximadamente -28‰, lo cual nos sugiere que las aguas frías son capaces de soportar más CO<sub>2</sub> disuelto que en temperaturas tropicales y por lo tanto la discriminación isotópica es más grande. Los cambios estacionales influyen en el valor δ<sup>13</sup>C. Durante la estratificación de verano hay una incorporación preferencial de <sup>12</sup>C, seguido por un hundimiento de detritus algal que transfiere hacia aguas profundas isótopo ligero <sup>12</sup>C. El objetivo de este trabajo es determinar el origen de la materia orgánica presente en Cuenca Soledad y margen de Magdalena mediante el uso de la razón C:N y δ<sup>13</sup>C para el último milenio.

## 9.2 Área de estudio

El núcleo de sedimento del margen de Magdalena y Cuenca Soledad (Fig. 1) fue seccionado cada cm para obtener un registro de alta resolución de  $\delta^{13}\text{C}$  y C:N. El modelo de edad que se utilizó en este estudio es el desarrollado por van-Geen *et al.* (2003) y Marchitto *et al.* (2010).

## 9.3 Metodología

### 9.3.1 Determinación de carbono orgánico total y nitrógeno total

El análisis de carbono orgánico total y nitrógeno total se llevó a cabo mediante un analizador elemental acoplado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas. Para ello se tomó una alícuota de 10 mg de sedimentos y se colocó en cápsulas de estaño. Previo al análisis de carbono orgánico total se realizó una remoción de carbonatos con HCl al 10%. Para el análisis de nitrógeno total las muestras no fueron sometidas a ningún tratamiento previo.

### 9.3.2 Determinación de la señal isotópica

El análisis de  $\delta^{13}\text{C}$  se realizó mediante el uso de un analizador elemental acoplado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas. Los datos de  $\delta^{13}\text{C}$  se expresan en unidades de partes por mil (‰), el cual para el caso de los datos de carbono es un valor relativo respecto al estándar de referencia *Vienna Peedee Belemnite*. De esta manera los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son obtenidos mediante la fórmula:

$$\delta X(\text{‰}) = (R_{\text{muestra}} / R_{\text{estándar}} - 1) \times 10^3$$

Donde X corresponde al  $\delta^{13}\text{C}$  y R es la razón isotópica ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ). La precisión fue de 0.2‰.

## 9.4 Resultados

### 9.4.1 Cuenca Soledad en los últimos 150 años

El  $\delta^{13}\text{C}$  en Cuenca Soledad se muestra en la figura 8. El  $\delta^{13}\text{C}$  tiene un promedio y desviación estándar de  $-20.8 \pm 0.3\text{‰}$  con mínimo de  $-21.5\text{‰}$  y máximo de  $-20.4\text{‰}$ . De manera general, el  $\delta^{13}\text{C}$  denota una tendencia de enriquecimiento en  $^{12}\text{C}$  hacia el período Reciente. El  $\delta^{13}\text{C}$  presentó en el período de 140 años a 20 años fluctuaciones cada 20 años hacia valores enriquecidos en  $^{12}\text{C}$ . En los últimos 20 años, el  $\delta^{13}\text{C}$  mostró muy poco cambio respecto a los 130 años anteriores.

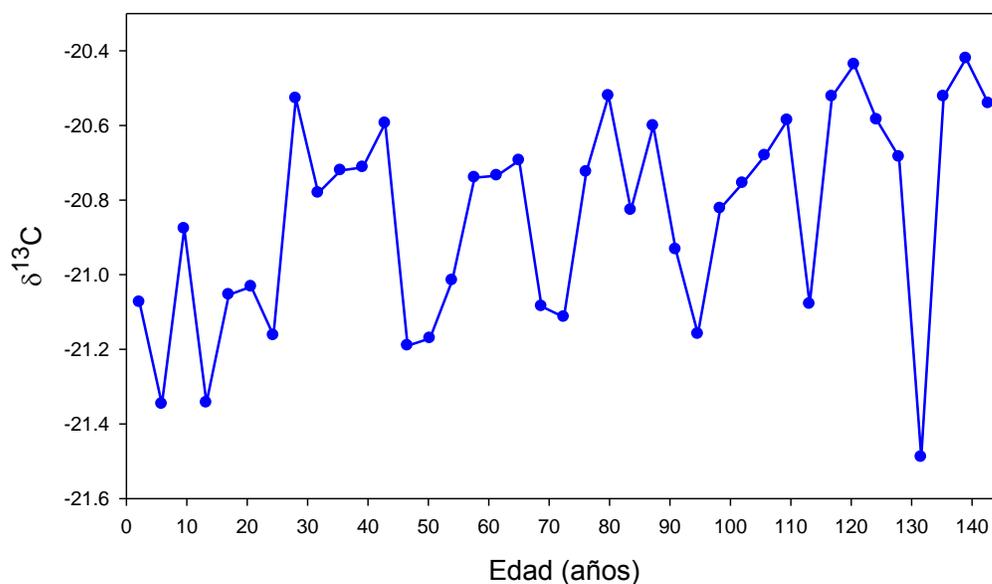


Figura 8.  $\delta^{13}\text{C}$  en la materia orgánica del núcleo de sedimento colectado en Cuenca Soledad para los últimos 140 años.

#### 9.4.2 Margen de Magdalena en el último milenio

El  $\delta^{13}\text{C}$  en la MO del núcleo de sedimentos del margen de Magdalena se muestra en la figura 9. El  $\delta^{13}\text{C}$  tiene un promedio y desviación estándar de  $-21.1\pm 0.3\text{‰}$  con mínimo de  $-22.0\text{‰}$  y máximo de  $-20.7\text{‰}$ . Los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  no mostraron ninguna tendencia a disminuir hacia el Reciente en los últimos 800 años. En los últimos años del CM, el  $\delta^{13}\text{C}$  tuvo muy poca variabilidad con un cambio de  $0.5\text{‰}$ . Durante el período de la PEH, el  $\delta^{13}\text{C}$  tuvo un cambio de  $1.4\text{‰}$  a 400 años. En los últimos 150 años, el  $\delta^{13}\text{C}$  denotó un decremento hacia el Reciente, como el observado en Cuenca Soledad, este cambio fue de menor magnitud (de  $0.5\text{‰}$ ).

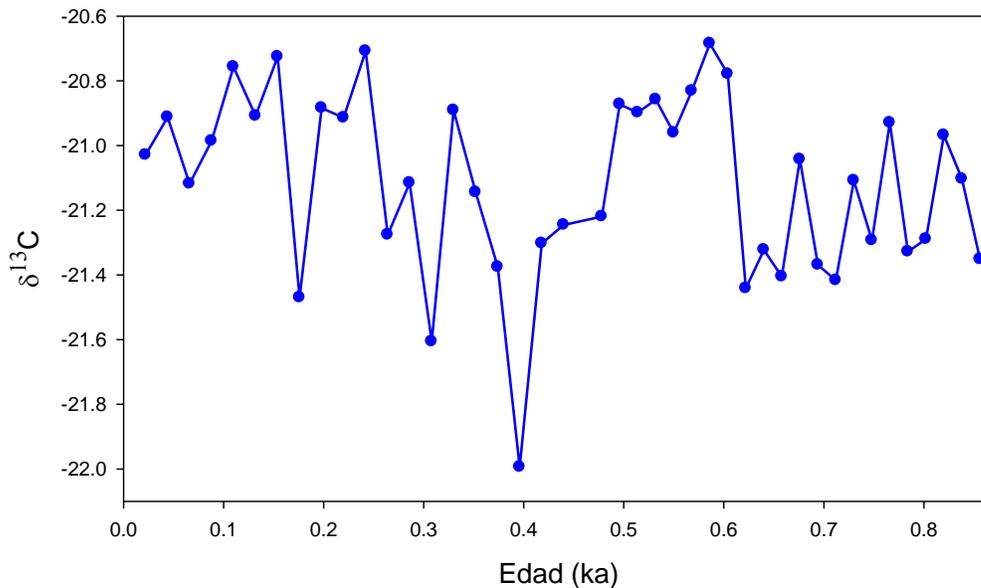


Figura 8.  $\delta^{13}\text{C}$  en la materia orgánica del núcleo de sedimento colectado en el margen de Magdalena para los últimos 860 años.

En la figura 10 se presenta la razón C:N y los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para Cuenca Soledad y margen de Magdalena. La razón C:N y el  $\delta^{13}\text{C}$  son comparados con los valores mínimo y máximo de los *end-members* (cajas grises) de las posibles fuentes de materia orgánica a los sedimentos del margen suroccidental de la península de

Baja California. Los datos de sedimentos superficiales provienen de Sánchez *et al.* (2013). La amplia dispersión de estas dos variables en los sedimentos superficiales sugiere la contribución de fuentes marinas y terrestre (Fig. 10). La baja dispersión de la razón C:N y el  $\delta^{13}\text{C}$  en ambos núcleos muestran claramente que el origen de la materia orgánica es una fuente marina.

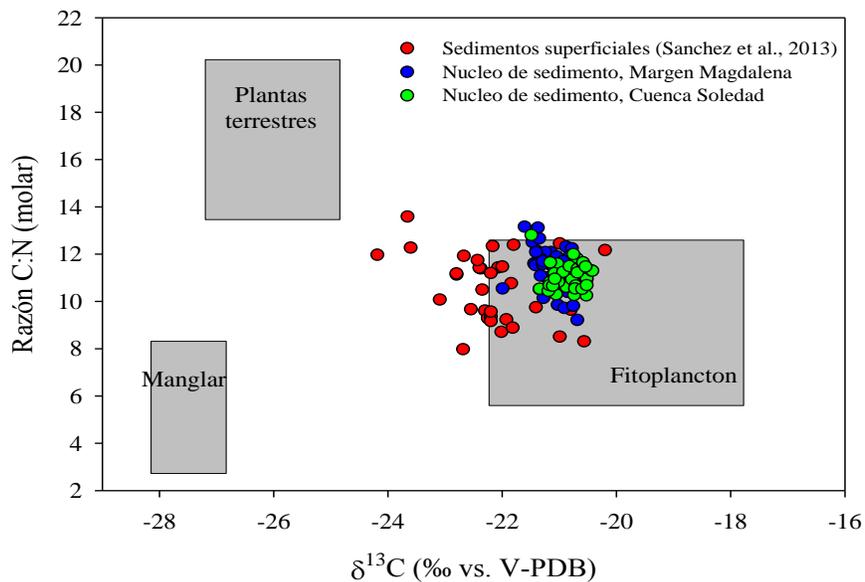


Figura 9. Razón C:N y  $\delta^{13}\text{C}$  para la materia orgánica de los núcleos de sedimento colectados en Cuenca Soledad y margen de Magdalena.

## 9.5 Discusión

### 9.5.1 Cuenca Soledad: razón C:N y $\delta^{13}\text{C}$ durante los últimos 150 años

Para Cuenca Soledad, la razón C:N presenta un promedio de  $11.1 \pm 0.5$ , este valor es cercano a los valores de aporte de origen marino, proporcionado por microalgas (Meyers, 1994, 1997) quien sugiere razones de C:N en el intervalo de 4 a 10. A lo largo de todo el registro, la razón C:N decrece de un máximo de 12.8 hasta un

mínimo 10.3 en el Reciente. Esto sugiere que la fuente dominante de materia orgánica fue marina hacia los sedimentos de Cuenca Soledad. Sin embargo, las razones C:N en algunos intervalos a lo largo del registro alcanzaron valores, que de acuerdo a lo establecido por Meyers (1994, 1997) sugiere una contribución de materia orgánica de origen terrestre (razón de 12 a 17). Los valores de la razón C:N para los sedimentos de Cuenca Soledad están en el mismo intervalo (8 a 12) reportado para una serie de tiempo del material en hundimiento colectado en una trampa de sedimento en esta cuenca, indicando que estos valores son el doble de la razón de Redfield, pero continúan siendo característicos de materia orgánica de origen marino (Silverberg *et al.*, 2004).

La tendencia observada en Cuenca Soledad para los últimos 150 años, donde la razón C:N tiende hacia valores menores (12.8 a 10.3) hacia el Reciente, es igualmente observada para cuenca Alfonso (13 a 10), en el Golfo de California (Ricaurte-Villota *et al.*, 2013) sugiriendo una tendencia hacia un mayor aporte de materia orgánica de origen marino. Lo cual es confirmado por la razón C:N (12 a 7) para el material en hundimiento de una trampa de sedimento ubicada en dicha cuenca (Aguñiga *et al.*, 2010).

La semejanza de los valores de la razón C:N para los registros sedimentarios de Cuenca Soledad y Cuenca Alfonso con sus respectivo material en hundimiento de las trampas de sedimento ubicadas para cada cuenca, sugiere que la razón C:N no estuvo sujeta a diagénesis preferencial de los compuestos nitrogenados.

La fuente de materia orgánica predominantemente de origen marino definida de la razón C:N es sustentada por los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de la materia orgánica en Cuenca Soledad. Meyers (1997), Manfrinato *et al.* (2001) y Zhao *et al.* (2006) estipulan que las diferencias en el  $\delta^{13}\text{C}$  se pueden determinar por medio de la composición isotópica de carbono de la MO. Para Cuenca Soledad, el  $\delta^{13}\text{C}$  tuvo un promedio de -

20.8±0.3‰, lo que indica que el mayor aporte fue materia orgánica de origen marino con alguna contribución de plantas terrestres.

#### 9.5.2 Margen de Magdalena: razón C:N y $\delta^{13}\text{C}$ durante el último milenio

El promedio de la razón C:N para margen de Magdalena (11.5±0.9) indica que el aporte para esta razón es en mayor proporción de origen marino, teniendo algunos episodios de aporte de origen terrestre pero en menor proporción (Meyers, 1994, 1997). Estos aportes terrestres ocurrieron a 850 años, últimos años del CM, a mediados de la PEH fue evidente la contribución de aportes terrestres. Finalmente, hacia el Reciente (últimos 150 años) la razón C:N tiende hacia valores de fuentes marinas. Cabe destacar la razón C:N para los 850 años es claramente de origen marino (planctónica marina y microalgas) con alguna contribución de materia orgánica terrestre, como es sugerido para esta zona de estudio en sedimentos superficiales y núcleos de sedimento (Dean *et al.*, 2006; Sánchez & Carriquiry, 2007; Sánchez *et al.*, 2013) y Golfo de California (Ganeshram *et al.*, 1999; Arellano-Torres *et al.*, 2011; Ricaurte-Villota *et al.*, 2013).

El aporte marino que resulta en la razón C:N es apoyado con los valores obtenidos en el  $\delta^{13}\text{C}$ , los cuales para margen de Magdalena presentan un promedio de -21.1±0.9‰, de acuerdo a Meyers (1997), Pancost & Pagani (2006) y Roberts *et al.* (2007) son valores típicos de MO marina (-18‰ a -23‰). Durante la PEH, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  fueron mínimos (-22‰) a mediados de la PEH, lo que sugiere un aporte de plantas tipo CAM, las cuales presentan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de -20‰ a -28‰ (Huang *et al.*, 2000, Manfrinato *et al.*, 2001; Pancost & Pagani, 2006). Sin embargo, las plantas CAM utilizan la fosfofenolpiruvato-carboxilasa durante la noche y el rubisco durante el día para la fijación de carbono, por lo que discriminan el  $^{13}\text{C}$  y sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se encuentran entre los valores de las plantas  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_4$ , por lo que el aporte puede provenir de este tipo de plantas  $\text{C}_3$ , por su valor más cercano de  $\delta^{13}\text{C}$ .

El  $\delta^{13}\text{C}$  puede ser usado como un indicador de PP, asociando valores altos de  $\delta^{13}\text{C}$  a tasas de crecimiento rápido del fitoplancton y valores bajos a tasas de crecimiento lento (Goericke & Fry, 1994; Evans, 2008; Graham *et al.*, 2010). Por lo tanto, se puede decir que en margen de Magdalena durante el inicio de la PEH hubo un crecimiento rápido de fitoplancton, es decir hubo una alta PP, la cual disminuyó en los 0.4 Ka al disminuir el crecimiento del fitoplancton; sin embargo para el periodo reciente se observan picos de altos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que indican una alta PP, esto coincide con los resultados obtenidos por los trazadores de PP (Fig. 3 apartado 7.4.2) y respalda que hubo un incremento en la productividad exportada, excepto en el 0.2 Ka en donde hubo una disminución, misma que puede ser explicada a través de la razón C:N en donde hubo aporte terrestre; o bien, esto se puede deber a los cambios estacionales, tal como lo sugieren Rau *et al.* (1989) quienes reportan que las aguas frías son capaces de soportar más  $\text{CO}_2$  disuelto que las aguas cálidas, por lo tanto la discriminación isotópica es más grande debido a la captación preferencial del fitoplancton sobre el isótopo ligero ( $^{12}\text{C}$ ) vs. el isótopo pesado ( $^{13}\text{C}$ ).

### 9.5.3 Contribución de las fuentes terrestres

La contribución de las fuentes terrestres a la MO de los ambientes marinos puede ser estimada, aceptando las incertidumbres, de la razón C:N y de la composición isotópica de carbono de la materia orgánica sedimentaria. La aproximación de las proporciones relativas de la materia orgánica marina y terrestre fue evaluada por el modelo de mezcla de Schultz & Calder (1976), que asume valores  $\delta^{13}\text{C}$  de varios *end-member* terrestres y marinos. El valor  $\delta^{13}\text{C}$  de -27‰ del *end-member* terrestre se basa en el valor de la vegetación nativa de la región. Mientras que, el *end-member* marino fue considerado un valor de -20.5‰ (Aguñiga *et al.*, 2010; Sanchez *et al.*, 2013). Estos valores fueron utilizados para estimar el porcentaje relativo de la materia orgánica de origen terrestre de acuerdo a la ecuación de Schultz & Calder (1976).

La contribución de la materia orgánica terrestre varió entre 1 y 10 % en la MO de los sedimentos de Cuenca Soledad para los últimos 140 años (Fig. 11A). De los 140 años a 30 años, la contribución terrestre mostró una periodicidad de aproximadamente 10 años alcanzando su máxima contribución (Fig. 11A). En los últimos 30 años, la contribución de materia orgánica terrestre se mantuvo con muy poca variación (~10%). En el margen de Magdalena, la contribución de la materia orgánica terrestre varió entre 3 y 23% en los últimos 850 años (Fig. 11B). En los últimos 300 años del Calentamiento Medieval, la contribución de la materia orgánica terrestre osciló entre 7% y 13%. Durante el inicio de la PEH, la contribución terrestre en la MO sedimentaria alcanzó el menor valor de 3%, para posteriormente incrementar de manera constante a un máximo de 23% a mediados de la PEH y volver a disminuir a un 3% a finales de la PEH. En los últimos 150 años, el aporte de materia de orgánica terrestre fluctuó entre 3% y 10%, muy similares a la contribución observada para Cuenca Soledad. Esto sugiere, que el aporte de materia orgánica terrestre se ha mantenido sin cambio para los últimos 150 años en el margen suroccidental de Baja California. Esto puede corroborarse con los resultados presentados en el capítulo 7 (Fig. 2 y Fig. 3).

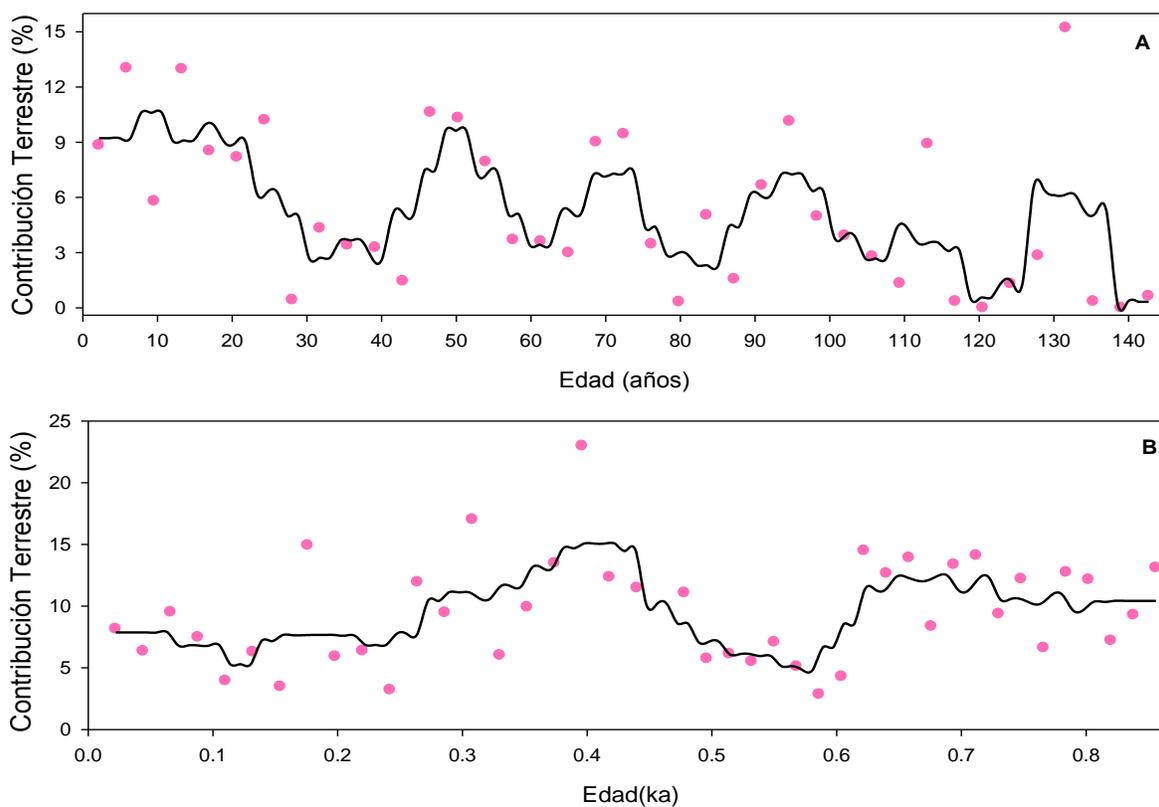


Figura 10. Contribución de la materia orgánica terrestre a los sedimentos de Cuenca Soledad (A) y margen de Magdalena (B), estimado a partir de la ecuación de Schultz & Calder (1976). La línea continua representa una media móvil de 1.4 años para Cuenca Soledad y de 8.4 años para margen de Magdalena.

## 9.6 Conclusiones

Los valores de la razón C:N para el registro sedimentario de Cuenca Soledad sugieren que la razón C:N no estuvo sujeta a diagénesis preferencial de compuestos nitrogenados. La fuente de materia orgánica predominantemente de origen marino definida por razón C:N es corroborada por los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de la materia orgánica un promedio de  $-20.8\text{‰}$  indica que el mayor aporte de materia orgánica fue de origen marino con alguna contribución de plantas terrestres.

El promedio de la razón C:N para margen de Magdalena es de 11.5, lo que indica que el aporte de materia orgánica es en mayor proporción de origen marino, esto es apoyado los valores obtenidos de  $\delta^{13}\text{C}$  (promedio -21.1‰). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  registrados a mediados de la PEH, sugieren un aporte de plantas tipo CAM (materia orgánica terrestre), sin embargo debido a las diferentes rutas fotosintéticas que utilizan el aporte podría provenir de tipo de plantas  $\text{C}_3$ , por su valor más cercano de  $\delta^{13}\text{C}$ .

En los últimos 150 años, el aporte de materia de orgánica terrestre fluctuó entre 3% y 10%, muy similares a la contribución observada para Cuenca Soledad. Esto sugiere, que el aporte de materia orgánica terrestre se ha mantenido sin cambio para los últimos 150 años en el margen suroccidental de Baja California.

Para el periodo reciente se observan picos de altos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , esto coincide con los resultados obtenidos por los trazadores de PP y respalda que hubo un incremento en la productividad exportada.

## 9.7 Referencias

- Aguñiga-García, S., A. Sánchez-González & N. Silverberg. 2010. Temporal variations of C, N,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in organic matter collected by a sediment trap in Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, SW Gulf of California. *Continental Shelf Research*. 30(5): 1692-1700.
- Arellano-Torres, E., L. E. Pichevin & R. S. Ganeshram. 2011. High-resolution opal records from the eastern tropical Pacific provide evidence for silicic acid leakage from HNLC regions during glacial periods. *Quat. Sci. Rev.* 30: 1112–1121.
- Burdige, D. J. 2007. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budget? *Chem. Rev.*, 107: 467-485.

- Dean, W. E., Y. Zheng, J. D. Ortiz & A. van-Geen. 2006. Sediment Cd and Mo accumulation in the oxygen-minimum zone off western Baja California linked to global climate over the past 52 kyr. *Paleoceanography*, 21: 1-13.
- Emerson, S., S. Mecking & J. Abell. 2001. The biological pump in the subtropical North Pacific Ocean: nutrient sources, Redfield ratios, and recent changes. *Global biogeochemical cycles*. 15: 535-554.
- Evans, S. L. 2008. Carbon and nitrogen stable isotope patterns in south Florida Coastal ecosystems: modern and paleoceanographic perspectives. FIU Electronic Theses and Dissertations. Paper 189.
- Ganeshram, R. S., S. E. Calvert, T. F. Pedersen & G. L. Cowie. 1999. Factors controlling the burial of organic carbon in laminated and bioturbated sediments off NW Mexico: Implications for hydrocarbon preservation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63: 1723-1734.
- Goericke, R. & B. Fry. 1994. Variations of marine  $\delta^{13}\text{C}$  with latitude, temperature, and dissolved  $\text{CO}_2$  in the world ocean. *Global Biogeochemistry Cycles*, 8: 85-90.
- Graham, B. S., P. L. Koch, S. D. Newsome, K. W. McMahon & D. Aurioles. 2010. Using isoscapes to trace the movements and foraging behavior of top predators in oceanic ecosystems. In: *Isoscapes: Understanding movement, pattern and process on the earth through isotope mapping*. Springer, London. 299-318.
- Gu, B. & C. L. Schelske. 1996. Temporal and spatial variations in phytoplankton carbon isotope in polymictic subtropical lake. *Journal of Plankton Research*, 18: 2081-2092.
- Hollander, D. J. & J. A. McKenzie. 1991.  $\text{CO}_2$  control on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo- $\text{pCO}_2$  barometer. *Geology*, 19: 929-932.
- Huang, Y., L. Dupont, M. Sarnthein, J. M. Hayes & G. Eglinton. 2000. Mapping of  $\text{C}_4$  plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 3505-3513.
- Meyers, P. A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Org. Geochemistry*, 27: 213-250.

- Meyers, P. A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.*, 114: 289-302.
- Pancost, R. D., K. H. Freeman, S. G. Wakeham & C. Y. Robertson. 1997. Controls on carbon isotope fractionation by diatoms in the Peru upwelling region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 4983-4991.
- Pancost, R. D. & M. Pagani. 2006. Controls on the carbon isotopic compositions of lipids in marine environments. In: *Handbook Environment Chemistry*. Springer, Berlin. 2: 209-249.
- Peters, K. E., R. E. Sweeney, & I. R. Kaplan. 1978. Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 598-604.
- Roberts, K., E. Granum, R. C. Leegoo & J. A. Raven. 2007. C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> pathways of photosynthetic carbon assimilation in marine diatoms are under genetic, not environmental, control. *Plant Physiology*, 145:230-235.
- Ricaurte-Villota, C., O. González-Yajimovich & A. Sánchez. 2013. Coupled response of rainfall and denitrification to solar forcing during the Holocene in Alfonso Basin. *Ciencias Marinas* 39: 151-164.
- Sánchez, A., O. González-Yajimovich, E. Balart, B. E. López-Ortiz, S. Aguiñiga-García & M. C. Ortiz-Hernández. 2013. Acumulación de carbono orgánico total y carbonato de calcio en la zona de oxígeno mínimo del Pacífico nororiental mexicano: *Rev. Mex. Cien. Geol.* 30: 222-232.
- Sánchez, A. & J. D. Carriquiry. 2007. Acumulación de Corg, Norg, Porg y BSi en la margen Magdalena, BCS (México) durante los últimos 26 ka. *Ciencias Marinas*, 33: 23-35.
- Schultz, D., J. A. Calder. 1976. Organic carbon <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C variations in estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 381-385.
- Silverberg, N., A. Martínez, S. Aguiñiga, J. D. Carriquiry, N. Romero, E. Shumilin & S. Cota. 2004. Contrasts in sedimentation flux below the southern California Current in late 1996 and during the El Niño event of 1997-1998. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59, 575-587.

Zhao, M., J. L. Mercer, G. Eglinton, M. J. Higginson & C-Y. Huang. 2006. Comparative molecular biomarker assessment of phytoplankton paleoproductivity for the last 160 Kyr off Cap Blanc, NW Africa. *Organic Geochemistry*. 37: 72-97.

## 10. Conclusiones generales

El uso de multi-trazadores en este estudio permitió reconstruir la paleoproductividad exportada en Cuenca Soledad para los últimos 140 años y en margen de Magdalena para los últimos 860 años.

Los perfiles de paleoproductividad en Cuenca Soledad muestran de manera general un incremento hacia el Reciente. Las concentraciones más altas se ubicaron entre los años 1880 y 1926 (50 años) lo que sugiere que durante este período existieron condiciones favorables para el incremento en la productividad biológica debido a un incremento en las surgencias costeras y/o advección de masas de agua ricas en nutrientes. El perfil de clorinas mostró con mejor detalle los cambios en la productividad.

El margen de Magdalena experimentó un cambio en la dominancia del tipo plancton de calcáreo a opalino, la razón Si:N de  $2.8 \pm 0.1$  indica el crecimiento de diatomeas saludables para el último milenio. El bajo contenido de ópalo biogénico y carbono orgánico sugieren una posible disminución en la productividad debido a una relajación en las surgencias y una baja presión las Aleutianas ubicada más al oriente. El incremento en las concentraciones de los trazadores de productividad exportada sugiere condiciones oceanográficas tipo La Niña en esta región del Pacífico. Los perfiles de CO, OB, CaCO<sub>3</sub>, Clorinas y la razón Si:N mostraron los cambios en la PP entre la Pequeña Edad de Hielo y el Calentamiento Medieval en la región sur de la Corriente de California (margen de Magdalena).

La desnitrificación en Cuenca Soledad se ha mantenido relativamente constante con excepción de un máximo abrupto entre los años 1948 y 1959. El  $\delta^{15}\text{N}$ , sugiere que la demanda de oxígeno disuelto para la degradación de la materia orgánica condujo al enriquecimiento en  $^{15}\text{N}$  más que el cambio en el suministro de oxígeno disuelto. Nuestros resultados en conjunto con Deutsch *et al.* (2014) y Ricaurte-Villota *et al.* (2013) demuestran que la zona anóxica contemporánea del Pacífico Nororiental Tropical actualmente no es más amplia de lo que ha sido en los últimos 150 años.

En el margen de Magdalena los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  registrados durante el período del Calentamiento Medieval son similares a los reportados para el Pacífico Nororiental durante el Holoceno Tardío. Durante el evento frío de la Pequeña Edad de Hielo hubo un constante decremento en los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  similar a lo reportado para el último período glaciario en el margen de Mazatlán y en el Golfo de Tehuantepec. La advección de masas de agua con alto contenido de oxígeno y cambios en la productividad exportada podrían explicar los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  en el margen de Magdalena para los pasados 860 años.

De manera general los valores isotópicos del  $\delta^{13}\text{C}$  y la razón C:N en ambos sitios (Cuenca Soledad y margen de Magdalena) muestran claramente que el origen de la materia orgánica es predominantemente de origen marino, y el aporte de material orgánico de origen terrestre es minoritario.

Los valores de la razón C:N para el registro sedimentario de Cuenca Soledad sugieren que la razón C:N no estuvo sujeta a diagénesis preferencial de compuestos nitrogenados. La fuente de materia orgánica predominantemente de origen marino definida por razón C:N es corroborada por los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de la materia orgánica un promedio de  $-20.8\text{‰}$  indica que el mayor aporte de materia orgánica fue de origen marino con alguna contribución de plantas terrestres.

El promedio de la razón C:N para margen de Magdalena es de 11.5, lo que indica que el aporte de materia orgánica es en mayor proporción de origen marino, esto es apoyado los valores obtenidos de  $\delta^{13}\text{C}$  (promedio -21.1‰). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  registrados a mediados de la PEH, sugieren un aporte de plantas tipo CAM (materia orgánica terrestre), sin embargo debido a las diferentes rutas fotosintéticas que utilizan el aporte podría provenir de tipo de plantas  $\text{C}_3$ , por su valor más cercano de  $\delta^{13}\text{C}$ .

## 11. Referencias generales

- Aveytua – Alcazar, L. 1998. Ácidos grasos como indicadores del origen y degradación de materia orgánica en sedimentos de la cuenca Delfín, Norte del Golfo de California. Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Marinas. Tesis de licenciatura.
- Bakun, A., & C. S. Nelson. 1977. Climatology of upwelling related processes off Baja California. Calif. Coop. Oceanic Fish. Invest. Rep. 19:107–127.
- Barron, J. A., L. Heusser, T. Herbert & M. Lyle. 2003. High-resolution climatic evolution of coastal northern California during the past 16,000 years. *Paleoceanography*, 18- 1: 20-1 – 20-19.
- Behl, R. J. & J. P. Kennett. 1996. Evidence for brief interstadials events in the Santa Barbara Basin, NE Pacific, during the past 60 kyr: *Nature* v.379, pp.243-246.
- Berelson, W. M., M. Prokopenko, F. J. Sansone, A. W. Graham, J. McManus & J. M. Bernhard. 2005. Anaerobic diagenesis of silica and carbon in continental margin sediments: Discrete zone of  $\text{TCO}_2$  production. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 19, 4611-4629.
- Bradley, R. S. & Jones P. D. 1993. Little Ice Age summer temperature variations: their nature and relevance to recent global warming trends. *The Holocene* 3,4:367-376.
- Castro-Valdez, R., C. A. Collins, A. Mascarenhas, R. Durazo & A. Traviña-Castro. 2012. Circulación frente a la península de Baja California en el Pacífico y en la entrada al

- Golfo de California. Libro de resúmenes de la reunión anual de la Unión Geofísica Mexicana 2012, p. 147.
- Chong, L. S., M. G. Prokopenko, W. M. Berelson, A. Townsend-Small & J. McManus. 2012. Nitrogen cycling within suboxic and anoxic sediments from the continental margin of West North America. *Marine Chemistry*. 13-25.
- Colmenero-Hidalgo, E. 2004. Respuesta de las asociaciones de cocolitofóridos a los cambios climáticos del cuaternario final, Reconstrucción de la dinámica superficial y climática del Mediterráneo occidental y del mar de Arabia. Tesis de doctorado. Universidad de Salamanca, p. 281.
- Dean, W. E., Y. Zheng, J. D. Ortiz & A. van-Geen. 2006. Sediment Cd and Mo accumulation in the oxygen-minimum zone off western Baja California linked to global climate over the past 52 kyr. *Paleoceanography*, 21: 1-13.
- deMenocal, P., J. Ortiz, T. Guilderson & M. Sarnthein. 2000. Coherent High – and Low-Latitude Climate Variability During the Holocene Warm Period. *Science*, 288: 2198-2202.
- Durazo, R. 2009. Climate and upper ocean variability off Baja California, Mexico: 1997-2008. *Progress in Oceanography*, 83: 361-368.
- Durazo, R. & T. R. Baumgartner. 2002. Evolution of oceanographic conditions off Baja California: 1997-1998. *Progress in Oceanography*, 54: 7-31
- Figueroa, D., C. Moffat. 2000. On the influence of topography in the induction of coastal upwelling along the Chilean coast. *Geophys. Res. Lett.* 27: 3905–3908.
- Fisler, J. & I. L. Hendy. 2008. California Current System response to late Holocene climate cooling in southern California. *Geophysical Research Letters*, 35: 1-5. L09702.
- Graham, N. E., M. K. Hughes, C. M. Ammann, K. M. Cobb, M. P. Hoerling, D. J. Kennett, J. P. Kennett, B. Rein, L. Stott, P. E. Wigand & T. Xu. 2007. Tropical Pacific-mid-latitude teleconnections in medieval times. *Climatic Change*, 83: 241-285.
- Harris, P. G. & J. R. Maxwell. 1995. A novel method for the rapid determination of chlorin concentrations at high stratigraphic resolution in marine sediments. *Organic Geochemistry*. 23 : 853-856.

- Hastings, D. W., J. Villanueva & S. E. Calvert. 1999. Chlorin accumulation as a proxy for changes in past productivity in annually laminated sediments of Saanich Inlet. Puget Sound Research. 388-398.
- Hendy, I. L. & J. P. Kennett. 2003. Tropical forcing of North Pacific intermediate water distribution during Late Quaternary rapid climate change?. Quaternary Science Reviews 22, p. 673-689.
- Hendy, I. L., J. P. Kennett, E. B. Roark & B. L. Ingram. 2002. Apparent synchronicity of submillennial scale climate events between Greenland and Santa Barbara Basin, California from 30-10ka. Quaternary Science Reviews. V. 21 pp 1167-1184.
- Herbert, T. D., J. D. Schuffert, D. Andreassen, L. Heusser, M. Lyle, A. Mix, A. C. Ravelo, L. D. Stott & J. C. Herguera. 2001. Collapse of the California Current During Glacial Maxima Linked to Climate Change on Land. Science, 293: 71-76.
- Keigwin, L. D. & E. A. Boyle. 2000. Detecting Holocene Changes in thermohaline circulation. PNAS, 97- 4: 1343-1346.
- Lam, H. H. 1965. The Early Medieval Warm Epoch and Its Sequel. *Palaogeography, Palaeoclimatol, Palaeoecol*, 1: 13-37.
- Lynn, R. J. & J. J. Simpson. 1987. The California Current System: The seasonal variability of its physical characteristic. Journal Geophysic Research. 92: 12947-12966.
- Mann, M. E., Z. Zhang, S. Rutherford, R. S. Bradley, M. K. Hughes, D. Shindell, C. Ammann, G. Faluvegi & F. Ni. 2009. Global Signatures and Dynamical Origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. Science, 326: 1256-1260.
- Mann, M. E. 2002. Little Ice Age. The Earth system: physical and chemical dimensions of global environmental change, 1: 504–509.
- Marchitto, T., R. Muscheler, J. D. Ortiz, J. D. Carriquiry & A. van-Geen. 2010. Dynamical response of the tropical Pacific Ocean to solar forcing during the early Holocene. Science 330: 1378-1381.
- Mayewski, P. A., E. E. Rohling, J. C. Stager, W. Karlén, K. A. Maasch, L. D. Meeker, E. A. Meyerson, F. Gasse, S. Kreveld, K. Holmgren, J. Lee-Thorp, G. Rosqvist, F. Rack, M. Staubwasser, R. R. Schneider & E. J. Steig. 2004. Holocene climate variability. Quaternary Research 62: 243-255.

- Nederbragt, A. J., J. W. Thurow & P. R. Bown. 2008. Paleoproductivity, ventilation, and organic carbon burial in the Santa Barbara Basin (ODP Site 893, off California) since the last glacial. *Paleoceanography*, 23:121.
- Ortiz, J. D., S. B. O'connell, J. Del Viscio, W. Dean, J. D. Carriquiry, T. Marchitto, Y. Zheng & A. van-Geen. 2004. Enhanced marine productivity off western North America during warm climate intervals of the past 52 k.y. *Geology*: June 2004; V. 32; No. 6; p. 521-524.
- Poulson, R. L. 2008. The Influence of Early Diagenesis on Trace Element and Molybdenum Isotope Geochemistry. Oregon State University, Phd thesis.
- Prokopenko, M. G., M. B. Hirst, L. De Brabandere, D. J. P. Lawrence, W. M. Berelson, J. Granger, B. X. Chang, S. Dawson, E. J. Crane III, L. Chong, B. Thamdrup, A. Townsend-Small & D. M. Sigman. 2013. Nitrogen losses in anoxic marine sediments driven by Thioploca-anammox bacterial consortia. *Letter to Nature*, 000:1-7.
- Ragueneau, O., P. Treguer, A. Leynaert, R. F. Anderson, M. A. Brzezinski, D. J. DeMaster, R. C. Dugdale, J. Dymond, G. Fischer, R. Francis, C. Heinze, E. Maier-Reimer, V. Martin-Jézéquel, D. M. Nelson & B. Quéguiner. 2000. A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change*, 26: 317–365.
- Rimbu, N., G. Lohmann, S. J. Lorenz, J. H. Kim & R. R. Schneider. 2004. Holocene climate variability as derived from alkenone sea surface temperature and coupled ocean-atmosphere model experiments. *Climate Dynamics*, 23: 215-227.
- Rosell-Melé, A. 2000. Examination of the Use of Biomarker Proxies for the Reconstruction of Paleoceanography Conditions in the Northern North Atlantic. Pp. 353-363. IN: Schäfer, P., W. Ritzrau, M. Schlüter & J. Thiede (Eds). *The Northern North Atlantic: A changing Environment*. University of Durham, Berlin.
- Sánchez, A. & J. D. Carriquiry. 2007. Acumulación de Corg, Norg, Porg y BSi en la margen Magdalena, BCS (México) durante los últimos 26 ka. *Ciencias Marinas*, 33: 23-35.
- Sánchez-González, A. 2006. Paleoproductividad y ventilación en el Pacífico Nororiental Mexicano. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Baja California pp. 90.

- Sansone, F. J., W. Graham & W. M. Berelson. 2004. Methane along the western Mexican margin. *Limnol. Oceanogr.* pp.255-268.
- Schmidt, G., D. T. Shindell, R. L. Miller, M. E. Mann & D. Rind. 2004. General circulation modeling of Holocene climate variability. *Quaternary Science Reviews* 23, p. 2167-2181.
- Silverberg, N., A. Martínez, S. Aguiñiga, J. D. Carriquiry, N. Romero, E. Shumilin & S. Cota. 2004. Contrasts in sedimentation flux below the southern California Current in late 1996 and during the El Niño event of 1997-1998. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59, 575-587.
- Stuiver, M. & P. J. Reimer. 1993. Extended C-14 data base and revised Calib 3. 0 C-14 age calibration program. *Radiocarbon* 35: 215-230.
- Thunell, R. C. & A. B. Kepple. 2004. Glacial-Holocene  $d^{15}N$  record from the Gulf of Tehuantepec, Mexico: Implications for denitrification in the eastern equatorial Pacific and changes in atmospheric  $N_2O$ . *Global Biogeochem. Cycles*, 18:1-12.
- van-Geen, A., Y. Zheng, J. M. Bernhard, K. G. Cannariato, J. Carriquiry, W. E. Dean, B. W. Eakins, J. D. Ortiz & J. Pike. 2003. On the preservation of laminated sediments along the western margin of North America. *Paleoceanography* 18:1098.
- Wanner, H., J. Beer, J. Butikofer, T. J. Crowley, U. Cubasch, J. Fluckeiger, H. Goosse. M. Grosjean, F. Joos, J. O. Kaplan, M. Kuttel, S. A. Muller, I. C. Prentice, O. Solomina, T. F. Stocker, P. Tarasov, M. Wagner & M. Widmann. 2008. Mid- to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews*, 27: 1791-1828.
- Zaitsev, O, O. Sánchez-Montante & C. J. Robinson. 2007. Características del ambiente hidrofísico en la plataforma continental y zona oceánica adyacente al sistema lagunar de Bahía Magdalena. In: Funes-Rodríguez, R., J. Gómez-Gutiérrez, R. Palomares-García (eds.), *Estudios Ecológicos en Bahía Magdalena*. CICIMAR-IPN, Baja California Sur, México, pp. 29–43.
- Zhao, M., J. L. Mercer, G. Eglinton, M. J. Higginson & C-Y. Huang. 2006. Comparative molecular biomarker assessment of phytoplankton paleoproductivity for the last 160 Kyr off Cap Blanc, NW Africa. *Organic Geochemistry*. 37: 72-97.