



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS



**RUTAS Y PROCESOS FISIOLÓGICOS DEL
CICLO DEL NITRÓGENO EN CUENCA
ALFONSO, GOLFO DE CALIFORNIA**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR
EN
CIENCIAS MARINAS

PRESENTA:
M. EN C. CRISTIAN HAKSPIEL SEGURA

LA PAZ, B.C.S., DICIEMBRE DE 2014



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 10 del mes de Noviembre del 2014 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:

“RUTAS Y PROCESOS FISIOLÓGICOS DEL CICLO DEL NITRÓGENO
EN CUENCA ALFONSO, GOLFO DE CALIFORNIA”

Presentada por el alumno:

HAKSPIEL
Apellido paterno

SEGURA
materno

CRISTIAN
nombre(s)

Con registro:

A	1	1	0	4	9	7
---	---	---	---	---	---	---

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

Director(a) de Tesis

DRA. AIDA MARTÍNEZ LÓPEZ

DR. SERGIO AGUÍNIGA GARCÍA

DR. JAIME GÓMEZ GUTIÉRREZ

DR. GERARDO VERDUGO DÍAZ

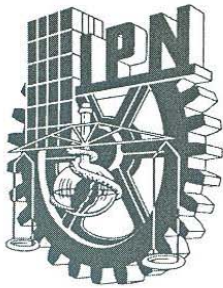
DR. REGINALDO DURAZO ARVIZU

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 13 del mes Noviembre del año 2014
el (la) que suscribe MC. CRISTIAN HAKSPIEL SEGURA alumno(a) del
Programa de DOCTORADO EN CIENCIAS MARINAS
con número de registro A110497 adscrito al CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS
manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis, bajo la dirección de:
DRA. AÍDA MARTÍNEZ LÓPEZ

y cede los derechos del trabajo titulado:

“RUTAS Y PROCESOS FISIOLÓGICOS DEL CICLO DEL NITRÓGENO
EN CUENCA ALFONSO, GOLFO DE CALIFORNIA”

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: cristian_hakspiel@yahoo.com - amartin@ipn.mx -

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

MC. CRISTIAN HAKSPIEL SEGURA

nombre y firma

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a las personas que amo, a todos aquellos que me quieren y también a esos que han aportado significativamente a mi crecimiento personal.

Muy especialmente a mi mamá, María Consuelo Segura, que es la mujer más importante en mi vida, la que me brinda su amor sin límites, y que a pesar del tiempo y la distancia me sigue ofreciendo el mismo cariño, protección y el apoyo incondicional para seguir buscando mi realización personal y profesional.

A mi abuela, a quien adoro en mi alma y admiro profundamente. Su preocupación y entrega por sus hijos y nietos, así como su ejemplo de vida han sido la inspiración de lucha que me ha permitido llegar a donde me encuentro.

A mis hermanos Erika y Yorgen, por acompañarme de la mano en gran parte del camino de la vida. A pesar de las distancias su presencia ha sido más intensa en mi corazón. Recuerdo que más joven, ustedes fueron mi razón para obrar bien y la motivación para buscar el éxito. Hoy en día, son mi modelo a seguir y la prueba de que la unidad familiar supera todos los malos momentos del pasado. Conservo la ilusión de que algún día estemos físicamente juntos de nuevo.

A mis amigos de Colombia, de México y del mundo por estar ahí conmigo, ya sea en cuerpo, alma o corazón.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin la asesoría y apoyo constante e invaluable de la Dra. Aída Martínez López, quien invirtió su tiempo, paciencia, dedicación y todo tipo de recursos en mi formación durante estos siete años.

Al Dr. Gerardo Verdugo Díaz por toda la asistencia brindada para la ejecución de los muestreos y el procesamiento de productividad primaria, así como su ayuda personal y la de su familia durante mi convalecencia por la operación de la vesícula.

Al Dr. Reginaldo Durazo por su aporte y asesoría en la parte hidrográfica.

A todos aquellos que participaron en la realización de los muestreos sobre todo a Francisco Gómez “El Toro”, Francisco Javier Álvarez Espinoza, Carlos Antuna Contreras, Jesús Espinoza Álvarez, Dr. Gerardo Verdugo Díaz y Juan David Acevedo.

A la comisión evaluadora de esta tesis integrada por los Drs. Gerardo Verdugo, Reginaldo Durazo Arvizu, Jaime Gómez Guitiérrez y Sergio Agñiga García por todos los aportes para mejorar el trabajo y por su exigencia infringida a mí con el propósito de acercarme a la excelencia.

A los investigadores Bo Thamdrup y Laura Bristow de la Universidad del Sur de Dinamarca y a Tage Dalsgaard de Universidad de Aarhus, por su contribución en mi capacitación para la técnica de desnitrificación-ANAMMOX y nitrificación, así como en el suministro de material, reactivos y equipo para el análisis de las muestras en el Nordic Center for Earth Evolution (NordCEE).

Douglas Capone, Troy Gunderson, Sergio Sañudo Wilhelmy y Paulina Pinedo de la Universidad del Sur de California por el entrenamiento brindado para las técnicas de fijación de nitrógeno y procesamiento de metales particulados, respectivamente, así como por permitirme la ejecución de los análisis por HR- ICP-MS.

A mis hermanos académicos Juan David Acevedo, Anidia Blanco, Andrea Bautista, por haberme soportado y contribuir a una atmósfera de trabajo más agradable.

Uno muy especial a la Dra. Diana Escobedo Urías y al Laboratorio de Eutrofización Costera del CIIDIR – IPN, Unidad Sinaloa, por los análisis de nutrientes y asesoría en la aplicación

de las técnicas analíticas y manejo de los datos. También a su personal técnico de laboratorio conformado por Alma Yuri Chiquete y Jenny.

Al CP Humberto Ceseña Amador, jefe de Departamento de Servicios Educativos del CICIMAR-IPN, por su amable colaboración y disposición para hacer posible el cumplimiento de los requisitos administrativos de la institución politécnica, y asuntos consulares y del Instituto Nacional de Migración.

A la dirección y subdirección académica, y a las demás dependencias administrativas y contables del CICIMAR-IPN por su valiosa labor en pro del bienestar de los estudiantes, maestros y trabajadores del centro.

Al jefe del Laboratorio de Fitoplancton, José R. Hernández (Pepe) por su entusiasta y desinteresada ayuda en la solución y mejoramiento de las condiciones del lugar de trabajo.

A Jorge Cobos del taller del CIBNOR por la construcción de los aditamentos para la colecta del aporte atmosférico y el procesamiento de muestras de seston.

ÍNDICE GENERAL

	Página
RELACIÓN DE TABLAS.....	VII
RELACIÓN DE FIGURAS	VIII
PRÓLOGO	- 0 -
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	- 1 -
OBJETIVO GENERAL	- 6 -
HIPÓTESIS.....	- 7 -
I VARIABILIDAD ESTACIONAL DEL MEDIO FÍSICO-QUÍMICO Y LOS COMPONENTES PLANCTÓNICOS MICROBIANOS EN CUENCA ALFONSO	- 8 -
I.1 INTRODUCCIÓN	- 8 -
I.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	- 10 -
I.3 MATERIALES Y MÉTODOS	- 11 -
Área de estudio.....	- 11 -
I.3.1 Trabajo de campo.....	- 13 -
I.3.2 Trabajo de laboratorio.....	- 15 -
I.3.3 Trabajo de gabinete.....	- 16 -
I.5 RESULTADOS	- 19 -
I.5.1 Variables ambientales	- 19 -
I.5.2 Medio físico-químico.....	- 26 -
I.5.3 Componentes microbianos (picoplancton y nanoplancton autótrofo, nanoplancton heterótrofo, virioplancton y bacterioplancton).....	- 38 -
I.5.4 Asimilación de carbono (AC)	- 47 -
I.5.5 Relaciones entre los componentes planctónicos.....	- 50 -
I.5.6 Influencia de las variables ambientales sobre los componentes microbianos ..	- 52 -
I.6 DISCUSIÓN	- 56 -
I.6.1 Dinámica estacional del medio físicoquímico y la producción planctónica microbiana.....	- 56 -
I.6.2 Abundancias microbianas y distribución vertical	- 62 -
I.6.3 Asimilación de carbono.....	- 65 -
II CONTRIBUCIÓN DE PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS A LA DINAMICA DE NITRÓGENO EN CUENCA ALFONSO.....	- 73 -
II.1 INTRODUCCIÓN	- 73 -
II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	- 76 -
II.3 MATERIALES Y MÉTODOS	- 76 -
II.3.1 Trabajo de campo	- 76 -

II.3.2	Trabajo de laboratorio	- 78 -
II.3.3	Trabajo de gabinete	- 82 -
II.4	RESULTADOS	- 85 -
II.4.1	Fijación de nitrógeno	- 85 -
II.4.2	Nitrificación.....	- 86 -
II.4.3	Desnitrificación y ANAMMOX	- 88 -
II.4.4	Deposición atmosférica seca	- 90 -
II.4.5	Distribución vertical y temporal de N*	- 90 -
II.5	DISCUSIÓN	- 91 -
II.5.1	Rutas biogeoquímicas del nitrógeno en Cuenca Alfonso	- 91 -
II.5.2	Inventario de nitrógeno	- 107 -
III	CONCLUSIONES.....	- 117 -
III.1.1	Recomendaciones	- 120 -
IV	Referencias bibliográficas	- 122 -
V	ANEXOS.....	- 157 -

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1. Valores promedios y rangos de variación observados entre 2012 – 2013 del oxígeno disuelto ($\text{ml O}_2 \text{ l}^{-1}$) y de concentración (μM) de nutrientes oxidados (nitratos, fosfatos y ácido silícico) entre 0-300m para los tipos de agua identificados en Cuenca Alfonso.....	- 31 -
Tabla 2. Resumen de los resultados del análisis de correspondencia canónica (CCA) entre componentes planctónicos microbianos y variables físico-químicas de Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 – noviembre de 2013.....	- 54 -
Tabla 3. Resumen de las correlaciones de las variables ambientales con los ejes del ACC....	- 55 -
Tabla 4. Programación de experimentos y porcentaje de irradiancia superficial (E_0)/profundidad de las muestras usadas en la determinación de tasas de fijación biológica de nitrógeno (FBN), nitrificación (NTR) y desnitrificación-ANAMMOX (D/AMX).	- 77 -
Tabla 5. Valores comparativos de tasas de desnitrificación (D) y ANAMMOX (AMX) por el método de pareamiento isotópico (ITP).....	- 93 -
Tabla 6. Valores comparativos de tasas de fijación biológica de nitrógeno (FBN) por el método de asimilación de $^{15}\text{N}_2$	- 100 -
Tabla 7. Valores comparativos de tasas de nitrificación por el método de pareamiento isotópico.....	- 106 -
Tabla 8. Ponderación anual del aporte de nitrógeno por precipitación seca (gas + aerosol) para los puntos de monitoreo en la isla El Pardito y el CICIMAR-IPN.	- 109 -
Tabla 9. Contribución anual de procesos fisiológicos y mecanismos físicos al inventario de nitrógeno en Cuenca Alfonso	- 113 -

RELACIÓN DE FIGURAS

- Figura 1. Estaciones de muestreo en la zona norte de Bahía de La Paz (B.C.S.). El número 1 corresponde al centro de la Cuenca Alfonso en donde se realizó el monitoreo de variables fisicoquímicas y biológicas durante febrero de 2012 – abril de 2014. - 11 -
- Figura 2. Periodicidad de los muestreos para la obtención de variables hidrográficas y recuentos planctónicos, ejecución de experimentos para productividad primaria (flecha amarilla), determinación de metales traza particulados (recuadro negro) y rutas del ciclo del nitrógeno (flecha azul). - 13 -
- Figura 3. Variación temporal de la precipitación pluvial entre enero de 2012 – diciembre de 2013. Datos proporcionados por la estación meteorológica de la comisión nacional del agua (CONAGUA) en La Paz. - 19 -
- Figura 4. Variación temporal de la dirección (a) y la rapidez (a) de los vientos en la zona de la ciudad de La Paz entre enero de 2012 – septiembre de 2013. En (a) la dirección de los vientos; en (b) Rapidez del viento. Datos originales en puntos y la tendencia (línea azul) es el resultado del ajuste de los datos con un modelo polinomial. Datos proporcionados por la CONAGUA (2013). - 20 -
- Figura 5. Diagramas T-S para Cuenca Alfonso con datos discriminados por (a) profundidad y (b y c) meses de muestreo dentro de los periodos de febrero de 2012 – diciembre de 2012 (b) y enero de 2013 – abril de 2014 (c). Clasificación de masas de agua propuesta por Lavin *et al.* (2009). - 21 -
- Figura 6. Diagramas T-S para Cuenca Alfonso con datos discriminados por (a) meses de muestreo dentro del periodo enero de 2013 – abril de 2014 y (b) por estaciones durante septiembre de 2013. Clasificación de masas de agua propuesta por Lavin *et al.* (2009). . - 22 -
- Figura 7. Diagrama Hovmöller de la variación espacial y temporal de la (a) temperatura y (b) salinidad a un corte 30 m de profundidad del transecto latitudinal de la parte norte de la Bahía de la Paz entre febrero de 2012 – abril de 2014. Las líneas blancas discontinuas marcan los periodos de 15 de mayo y 15 de octubre los cuales marcan los periodos de calentamiento y enfriamiento a un corte de 30 m, respectivamente. - 23 -
- Figura 8. Variación temporal de los perfiles de (a) temperatura, (b) densidad y (c) salinidad en la estación 1 correspondiente a Cuenca Alfonso. - 24 -
- Figura 9. Diagrama Hovmöller de la variación espacial y temporal del (a) parámetro de estratificación ϕ hasta 80 m y (b) la profundidad de capa de mezcla (PCM) para el transecto latitudinal de la parte norte de la Bahía de la Paz. Las líneas blancas discontinuas marcan los periodos de 15 de mayo y 15 de octubre los cuales marcan los periodos de calentamiento y enfriamiento a un corte de 30 m, respectivamente. - 26 -
- Figura 10. Variación temporal de la profundidad del coeficiente de atenuación de luz difusa (K_d) para Cuenca Alfonso. - 27 -
- Figura 11. Variación temporal de los perfiles de oxígeno disuelto (OD) en la Cuenca Alfonso. Las líneas continua y discontinua corresponden a la oxipleto de $1.4 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$ y a la isolínea de densidad de 26 kg m^{-3} , respectivamente. - 28 -
- Figura 12. Variación temporal de los perfiles (panel izquierdo) y valores integrados (panel izquierdo) de concentración de nutrientes oxidados: a) nitritos; b) nitratos; c) fosfatos; d) ácido silícico. Líneas negras continuas y discontinuas en las gráficas del panel izquierdo

corresponden a las isolíneas de nutrientes y a la isopicna de 26 kg m^{-3} , respectivamente.- 29

-

Figura 13. Variación temporal de los perfiles (panel superior) e integrados (panel inferior) de (a) Amonio (NH_4^+) y (b) urea en Cuenca Alfonso. - 32 -

Figura 14. Contribución del nitrógeno inorgánico disuelto (NID) al nitrógeno total disuelto entre febrero – agosto de 2012 en Cuenca Alfonso. Los brazos en las barras corresponden a la desviación estándar de las mediciones. - 33 -

Figura 15. Distribución temporal de los perfiles de cocientes (a) NID:fosfato (NID:PID) y (b) NID: silicato (NID:Si) entre febrero – agosto de 2012 en Cuenca Alfonso. Línea negra discontinua corresponde a la isopicna de 26 kg m^{-3} - 34 -

Figura 16. Distribución temporal de la utilización aparente de oxígeno (UAO) y nitrato preformado (PreNO_3) entre febrero de 2012 – abril de 2013 en Cuenca Alfonso. Línea negra discontinua corresponde a la isopicna de 26 kg m^{-3} - 35 -

Figura 17. Variación temporal de (a) concentración de clorofila *a* (Clo *a*) integrada y (b) los perfiles verticales para la fracción $0.4\text{--}20 \mu\text{m}$ entre febrero de 2012 – abril de 2014 en la en Cuenca Alfonso. Línea punteada negra corresponde a la profundidad de la capa de mezcla. - 37 -

Figura 18. Variación temporal de (a) concentración de clorofila *a* (Clo *a*) integrada y (b) los perfiles verticales para la fracción $>20 \mu\text{m}$ entre febrero de 2012 – abril de 2014 en la en Cuenca Alfonso. Línea punteada negra corresponde a la profundidad de la capa de mezcla. - 38 -

Figura 19. Variación temporal de (a) la abundancia integrada en la zona eufótica y de (b) los perfiles de picoplancton autótrofo (PA) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM). - 39 -

Figura 20. Variación temporal de (a) la abundancia integrada en la zona eufótica y de (b) los perfiles de nanoplancton autótrofo (NA) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM). - 40 -

Figura 21. Variación temporal de (a) la abundancia integrada en la zona eufótica y de (b) los perfiles de picoplancton autótrofo (NH) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM). - 41 -

Figura 22. Variación temporal de (a) la abundancia integrada en la zona eufótica y de (b) los perfiles de bacterioplancton (BP) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM). - 42 -

Figura 23. Variación temporal de la abundancia integrada (a) y de los perfiles (b) de virioplancton (PSV) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM).. - 43 -

Figura 24. Diagrama de caja del promedio anual de la abundancia de PA (a), NA (b) y NH (c) discriminada espacialmente por estrato afótico y eufótico de los años monitoreados. La amplitud de la caja representa el 95% de los datos; las líneas negra y blanca dentro de caja corresponden a la mediana y media, respectivamente; las barras indican el error estándar; los puntos negros son valores extremos. - 44 -

Figura 25. Diagrama de caja de abundancia de BP (a) y PSV (b) discriminada espacialmente por estrato afótico y eufótico de los años monitoreados. La amplitud de la caja representa el 95% de los datos; las líneas negra y blanca dentro de caja corresponden a la mediana y media, respectivamente; las barras indican el error estándar; los puntos negros son valores extremos.	- 45 -
Figura 26. Diagrama de caja de abundancia de PA (a), NA (b) y NH (c) discriminada temporalmente por periodos hidrográficos (mezcla, remolino ciclónico, estratificado). La amplitud de la caja representa el 95% de los datos; las líneas negra y blanca dentro de caja corresponden a la mediana y media, respectivamente; las barras indican el error estándar; los puntos negros son valores extremos.	- 46 -
Figura 27. Diagrama de caja de abundancia de BP (a) y PSV (b) discriminada temporalmente por periodos hidrográficos (mezcla, remolino ciclónico, estratificado). La amplitud de la caja representa el 95% de los datos; las líneas negra y blanca dentro de caja corresponden a la mediana y media, respectivamente; las barras indican el error estándar; los puntos negros son valores extremos.....	- 47 -
Figura 28. Variación temporal de (a) la tasa de asimilación de carbono integrada ($100 - 0.1 \% E_o$) para las fracciones por tamaño ($AC_{0.4-20\mu m}$ y $AC_{>20\mu m}$) en la Z_{eu} y de (b) la contribución relativa a la AC_{Tot} en la columna de agua de la Z_{eu} y entre $0.1 \% E_o - 150$ m durante el periodo de estudio en Cuenca Alfonso.	- 49 -
Figura 29. Perfiles verticales de tasas instantáneas de fijación de carbono para las fracciones por tamaño ($AC_{0.4-20\mu m}$ y $AC_{>20\mu m}$) durante el periodo de estudio en Cuenca Alfonso.	- 50 -
Figura 30. Variación temporal de los perfiles de los cocientes virus:microorganismo en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 – enero de 2013. (a) PSV:BP; (b) PSV:PA; (c) PSV:NA y (d) PSV:NH.	- 51 -
Figura 31. Variación temporal de los perfiles de los cocientes microorganismo:nanoplancton heterótrofo en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 – abril de 2014. (a) BP:NH y (b) PA:NH.	- 53 -
Figura 32. Diagrama de ordenación del análisis de correspondencia canónico (ACC) para los componentes planctónicos microbianos (círculo azul) y los muestreos discretos en la zona eufótica (triángulo naranja) y zona afótica (triángulo verde) en relación a las variables físico-químicas (vectores) evaluadas en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 – noviembre de 2013.	- 54 -
Figura 33. Altura de nivel del mar satelital: promedio semanal (a) entre 31 de octubre – 28 de noviembre de 2012; y climatología de noviembre (b) y diciembre (c) para la parte sur del Golfo de California. Flechas corresponden al flujo geostrofico asociado con las diferencias de elevación de la superficie oceánica (datos tomados de Ocean Color Web, http://oceancolor.gsfc.nasa.gov).	- 62 -
Figura 34. Modelo conceptual del ciclo del nitrógeno en sistemas acuáticos enfatizando las rutas que ocurren tanto en ambientes aeróbicos ($>O_2$) como anaeróbicos ($<O_2$), separados por la línea discontinua. Tomado y modificado de Ward <i>et al.</i> (2013).	- 74 -
Figura 35. Esquema conceptual de la distribución de isótopos en el N_2 por la técnica de pareamiento isotópico (IPT) para los experimentos enriquecimientos con nitrito marcado ($^{15}NO_2^-$) para (a) desnitrificación y (b) ANAMMOX (panel superior) y con amonio marcado ($^{15}NH_4^+$) para ANAMMOX (panel inferior).	- 79 -
Figura 36. Fotografías de los dispositivos de recolección de los componentes de la depositación atmosférica seca (gases, aerosoles y partículas litogénicas). En (a) se muestran	

dos tipos de dispositivos colectores de los cuales la caja de madera provista de bastidores de acrílico con los filtros GFF pretratados en su interior (b) correspondiente al usado para la colecta de la fracción de gases + aerosoles. - 84 -

Figura 37. Variación temporal de (a) tasas integradas de FBN y perfiles de tasas instantáneas en (b) los meses de 2012 y (c) de 2013 y 2014 para Cuenca Alfonso. La profundidad de integración en todos los caso fue 0-150 m, excepto en noviembre de 2012 (0-78 m). Nótese el cambio de las escalas en los paneles b y c. - 85 -

Figura 38. Variación temporal de (a) perfiles verticales de tasas instantáneas y (b) tasas integradas de nitrificación en Cuenca Alfonso. En (b) los números verticales de las barras indican la profundidad de integración. En mayo la integración se hizo con base en dos mediciones a 200 y 300 m. - 87 -

Figura 39. Perfiles verticales de las tasas de nitrificación y oxígeno disuelto (panel izquierdo), y amonio y nitrito (panel derecho) entre 100 y 300 m durante los meses de (a y a') marzo, (b y b') agosto y (c y c') noviembre de 2012, (d y d') septiembre de 2013, y (e y e') febrero y (f y f') abril de 2014. - 88 -

Figura 40. Variación temporal de perfiles verticales de las tasas instantáneas de (a) desnitrificación y (b) ANAMMOX, y (c) sus respectivas tasas integradas estimadas para Cuenca Alfonso durante febrero y abril de 2014. En (c) los números verticales de las barras indican el rango de la profundidad de integración. - 89 -

Figura 41. Valores promedio mensuales de depositación atmosférica seca de las formas reactivas del nitrógeno (NID) en los componentes de gases + aerosoles en las estaciones de muestreo de CICIMAR-IPN (verde oscuro) y la Isla El Pardito (verde claro) octubre y diciembre de 2010. - 90 -

Figura 42. Potenciales cianobacterias diazotróficas observadas en Cuenca Alfonso. a) *R. intracellularis* en simbiosis con *Rhizosolenia* spp. (a, a') y con *Hemiaulus* spp. (e, e'); agregados de morfologías filamentosas (b, c, c') y unicelulares (g'); tricomas con heterocistos de vida libre (f); morfotipos unicelulares en simbiosis con dinoflagelados (d'). Letras con apóstrofe corresponden a observaciones con epifluorescencia. - 98 -

Figura 43. Diagrama del inventario de nitrógeno de Cuenca Alfonso (b). Panel izquierdo corresponde al perfil de valores promedios de concentración de oxígeno disuelto (OD, línea verde) y amonio (línea discontinua rosa); panel derecho igual que el izquierdo pero para nitrito (línea discontinua azul) y nitrato (línea roja). Lineas negras y grises corresponden a rutas de ingreso/transformación y de remoción de NID, respectivamente. FBN₂O se refiere a la fijación biológica de oxido nitroso. Unidades de magnitud de flujos en kg N Ha⁻¹ año⁻¹.- 111 -

GLOSARIO

Adhesión: Elementos o moléculas disueltas con carga, se refiere a la propiedad de mantenerse unida a superficies a través de fuerzas intermoleculares.

Adsorción: Proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, para el cual una sustancia soluble (adsorbato) es eliminado del solvente por contacto con una superficie sólida (adsorbente).

Amonificación: Conjunto de reacciones bioquímicas sucesivas por el cual las moléculas orgánicas son degradadas en unidades más pequeñas hasta que las fracciones nitrogenadas son reducidas a amonio por procesos de transaminación.

ANAMMOX: Proceso denominado oxidación anaeróbica del amonio que ocurre en presencia de nitrito y bajo concentraciones bajas de oxígeno disuelto ($<40 \mu\text{mol O}_2 \text{ l}^{-1} \approx \sim 0.9 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$) y que es llevado a cabo por bacterias del orden planctomicetales y algunas arqueas.

Anaplaróticas: reacciones asociadas al ciclo del ácido tricarboxílico por la ruta fosfoenol piruvato carboxilasa, las cuales pueden reutilizar productos intermedios (e.g. CO_2 , piruvato) para la obtención de compuestos que participan en la respiración celular de la materia orgánica.

Asimilación: Conversión de un compuesto inorgánico dentro de la célula en un compuesto orgánico.

Autotrófico: Tipo de metabolismo en el cual la fuente de carbono es inorgánica y la fuente de energía es solar o derivada de alguna sustancia inorgánica.

Captación: Captura y transporte de un elemento o molécula dentro de la célula.

Desnitrificación: Tipo de respiración anaeróbica de la materia orgánica con nitrato como aceptor de electrones. Durante el proceso el nitrato es removido en forma de gas dinitrógeno (N_2) u óxido nitroso (N_2O).

Diazótrofo: Organismo capaz de fijar dinitrógeno (N_2)

Fijación biológica de nitrógeno: Proceso bioquímico por el cual el gas dinitrógeno (N_2) es reducido a dos molécula de nitrógeno reactivo (amonio). Es llevado a cabo por algunos poblaciones diazotróficas de procariotas (bacterias, arqueas y cianobacterias) coloniales y unicelulares de vida libre o en simbiosis.

Fotosíntesis: Proceso biológico que convierte la materia inorgánica en compuestos orgánicos utilizando como fuente de energía la luz solar.

Heterotrófico: Organismo con metabolismo en el cual la fuente de carbono y energía es derivada de la materia orgánica.

Hipoxia: Condición de bajo oxígeno disuelto, correspondiente a $0.45 - 1.4 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$ ($\sim 20 - 60 \mu\text{M O}_2$).

Isótopo: Átomos de un mismo elemento pero con diferente masa atómica determinada por la desigualdad de neutrones.

Isolínea: Superficies o líneas de igual valor o constante en un plano cartesiano.

Materia orgánica particulada: Fracción de compuestos de origen biológico de tamaño entre $0.2 - 0.4 \mu\text{m}$.

Mesotrófico: Sistema acuático caracterizado por moderadas concentraciones de nutrientes inorgánicos y/o provista por una productividad intermedia.

Metales traza: Elemento químico de grupo de los metales que es necesario en cantidades ínfimamente pequeñas ($<0.1 \text{ mg g}^{-1}$) para el crecimiento y actividad fisiológica de un organismo.

Mixotrofia: Metabolismo que incluye la combinación de metabolismos autótrofo y heterótrofo. Esto incluye la posibilidad de adquirir fuentes de carbono y energía tanto de origen orgánico como inorgánico o luz solar.

Nanoplancton: Fracción por tamaño de los organismos del plancton que se encuentran dentro del intervalo de los $2.0 - 20 \mu\text{m}$ de longitud.

Nitrificación: Reacciones bioquímicas por el cual los microorganismos convierten el amonio a nitrito y posteriormente a nitrato. Este proceso constituye un paso importante del reciclamiento del nitrógeno.

Nitrógeno reactivo: Conjunto de especies químicas disueltas del nitrógeno que potencialmente pueden reaccionar con otros elementos o moléculas y por consiguiente ser biodisponibles para ciertos microorganismos.

Pastoreo: Actividad de los seres vivos que implica el consumo de la biomasa de los productores primarios. Concepto similar a herbivoría.

Picoplancton: Fracción por tamaño de los organismos del plancton que se encuentran dentro del intervalo de los 0.2-2.0 μm . Incluye principalmente bacterias, arqueas, cianobacterias y algunos pequeños eucariotas unicelulares.

Deposición atmosférica o Deposito atmosférico: Proceso en el cual elementos, nutrientes, o compuestos en diferentes estados de la materia (sólido, líquido, gaseoso y aerosol) son transferidos de la atmósfera al océano o a la superficie terrestre.

Preformado: Compuestos o moléculas presentes en un sitio que no son producto de la remineralización local. Compuestos cuyo punto de origen es diferente al lugar o superficie isopícnica de donde se encuentran contenidos.

Quimiolitotrófico: Tipo de metabolismo en el que la obtención de energía se genera a partir de materia inorgánica.

Razón de Redfield: Proporción estequiométrica promedio detectada para los nutrientes inorgánicos en el océano profundo. Asimismo, indica los requerimientos de nutrientes de las especies, y representa las razones teóricas de estos requerimientos específicos.

Razón isotópica: Es la proporción de isótopos pesados y ligeros en una muestra en relación a un estándar establecido internacionalmente para que los datos recopilados de todo el mundo sean comparables. La notación que se usa para describir la relación en la muestra se expresa como δ del elemento X.

Reciclamiento o remineralización: Conjunto de procesos bioquímicos que tienen como fin la degradación de la materia orgánica inerte en compuestos inorgánicos más sencillos o elementos que son biodisponibles.

Respiración aeróbica: Oxidación de la materia orgánica con oxígeno molecular como aceptor final de electrones.

Respiración anaeróbica: Oxidación de la materia orgánica con elementos o compuestos diferentes al oxígeno molecular como aceptor final de electrones.

Zona afótica: Estrato en donde no es posible efectuar procesos fotosintéticos debido a que la cantidad de luz que penetra; generalmente es definida por debajo del 0.1% de la irradiancia solar (E_0).

Zona eufótica (Z_{eu}): El estrato más superficial de la columna de agua en donde la incidencia de luz disminuye con la profundidad hasta el 0.1% E_0 .

Zona deficiente de oxígeno (ZDO): Estrato en la columna de agua, generalmente cercano a la superficie con niveles de oxígeno correspondientes a la hipoxia ($0.4\text{--}1.4\text{ ml O}_2\text{ l}^{-1} \approx 20\text{--}60\text{ }\mu\text{M O}_2$). Se producen por la congruencia de alta producción de materia orgánica y remineralización y pobre ventilación.

Zona de mínimo oxígeno (ZMO): Áreas del océano de extensión y profundidad variable, generalmente cercano a la superficie, con niveles de concentración de oxígeno cercanos a la disoxia ($<0.4\text{ ml O}_2\text{ l}^{-1} \approx <20\text{ }\mu\text{M O}_2$).

Suboxia: Nivel de oxígeno disuelto correspondiente a $\sim 0.06\text{--}0.45\text{ ml O}_2\text{ l}^{-1}$ ($2\text{--}20\text{ }\mu\text{M O}_2$).

RESUMEN

Se estudiaron algunos procesos fisiológicos del ciclo biogeoquímico del nitrógeno y las rutas de depositación atmosférica seca (aerosoles y gases) y transporte vertical de nitrato (debido al remolino ciclónico), así como la variabilidad estacional de los componentes planctónicos microbianos, asimilación de carbono (AC) y variables físico-químicas en la columna de agua de Cuenca Alfonso. La dinámica de las propiedades termohalinas y la distribución de nutrientes oxidados favorecieron un periodo prolongado de mayor abundancia planctónica influenciado por los procesos de mezcla invernal y la elevación de agua profunda debida al bombeo de un remolino ciclónico entre abril y julio. No obstante, dicho incremento ocurrió en la parte más superficial, lo cual podría atribuirse a menores requerimientos de macronutrientes en estos grupos y la adición de factores biológicos de control, como la exclusión competitiva del microfitoplancton y el aumento de la lisis viral y pastoreo por microzooplancton y fracciones mayores en subsuperficie. La AC fue substancialmente alta durante el periodo de estudio ($6741 \text{ Kg C Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) en la zona eufótica, en donde la fracción entre $0.4\text{--}20 \mu\text{m}$ tuvo una contribución del $\sim 63\%$. A 150 m se detectaron tasas de AC entre $0.26\text{--}3.2 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ las cuales fueron atribuidas tanto a la actividad de organismos quimiolitotróficos, como a grupos fitoplanctónicos adaptados a muy bajas irradiancias, los cuales fueron consistentes con las abundancias detectadas en este estrato. Entre los aportes evaluados de nitrógeno, el transporte vertical de nitrato debido al remolino ciclónico fue el más importante para la zona eufótica ($63 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), seguido por la fijación biológica de N_2 (FBN) y la depositación atmosférica de gases+aerosoles (26 y $7 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, respectivamente). No obstante, la FBN registró valores altos comparado con otras mediciones para el Golfo de California y otros ambientes costeros y oceánicos, así como niveles de detección hasta 150 m en condiciones de alta concentración de nitrógeno inorgánico disuelto, sugiriendo una posiblemente retroalimentación positiva por los bajos cocientes nitrógeno:fósforo. Las pérdidas de nitrógeno entre $100\text{--}300 \text{ m}$ por producción de N_2 vía desnitrificación y ANAMMOX fueron bajas comparadas con otras tasas observadas para sistemas inmersos en las zonas de mínimo oxígeno. Así mismo, se observó un predominio de ANAMMOX (79%) sobre desnitrificación. Esta particularidad fue atribuida principalmente a la inhibición fisiológica por el relativamente alto contenido de oxígeno disuelto en el sitio ($0.15\text{--}1.72 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$), y a la posible presencia de inhibidores del proceso de desnitrificación (e.g. H_2S y HS^-), y/o al desconocimiento en la producción de formas intermedias como N_2O . La nitrificación en el estrato afótico, como mecanismo de regeneración de formas inorgánicas disueltas, presentó una contribución alta a la movilización del nitrógeno ($251 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) respecto a demás tasas fisiológicas, así como valores integrados similares a estimaciones previas de nitrificación para la zona eufótica del Golfo y el Pacífico mexicano. Sin embargo, la variabilidad temporal de estas tasas se mostró fuertemente asociada a la disponibilidad de sustratos (e.g. nitrito y amonio) durante los periodos de mayor producción biológica. Cálculos indirectos de asimilación de nitrógeno inorgánico disuelto a partir de las tasas de AC corroboran el predominio de esta actividad a la movilización de nitrógeno en el estrato eufótico ($949 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$). El balance de nitrógeno indicó que los aportes externos y la nitrificación en la columna de agua apenas contribuyeron con un 53% del

requerimiento de este elemento para los organismos fotosintéticos. Lo anterior sugiere la presencia de rutas alternas o reservorios asociados a la fracción orgánica disuelta como mecanismo de abastecimiento de nitrógeno a poblaciones mixotróficas. Claramente los resultados suministrados por este estudio indican un ciclo altamente dinámico y con el potencial para retroalimentar positivamente el inventario de nitrógeno y atenuar el desbalance de N:P que predomina en Cuenca Alfonso.

Palabras clave: plancton microbiano, remolino ciclónico, cuenca hipóxica, fijación biológica de nitrógeno, nitrificación, desnitrificación, ANAMMOX.

ABSTRACT

Some physiological processes of the biogeochemical nitrogen cycle and the pathway of dry atmospheric deposition (aerosols and gases) and vertical transport of nitrate (due to the cyclonic eddy) were studied as well as the seasonal variability of planktonic microbial components, carbon assimilation (AC) and physico-chemical properties of the water column Cuenca Alfonso variables. The dynamics of the thermohaline properties and distribution of oxidized nutrients favored a more prolonged period of high planktonic abundance by the influence of winter mixing and the elevation of deep water due to pumping of a cyclonic eddy from April to July. This increase of microbial abundances occurred in the uppermost part of the euphotic zone, which could be attributed to lower requirements of macronutrients in these groups and the addition of biological control such as the competitive exclusion of microphytoplankton and the increased viral lysis and grazing by microzooplankton and greater fractions at subsurface. The AC was substantially higher during the study period ($6741 \text{ Kg C Ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$) in the euphotic zone, where the 0.4 – 20 μm fraction had a contribution of $\sim 63\%$. At 150m rates between $0.26\text{--}3.2 \text{ mg AC C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ were attributed to the activity of both chemolithotrophic organisms and phytoplankton groups adapted to very low irradiances, which were consistent with the abundances detected in this layer. Among the contributions of the nitrogen inputs, the vertical transport of nitrate due to the cyclonic eddy was the most important to the euphotic zone ($63 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$), followed by biological N_2 fixation (FBN) and the atmospheric deposition of gas + aerosol (26 and $7 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$, respectively). However, the FBN recorded high values compared with other measurements for the Gulf of California and other coastal and ocean environments as well as detection levels to 150 m under high concentration of dissolved inorganic nitrogen, suggesting a positive feedback by low ratios nitrogen: phosphorus. Nitrogen losses from 100-300 m N_2 production via denitrification and ANAMMOX were low compared to rates observed for other systems immersed in oxygen minimum zones. Also, a predominance of ANAMMOX (79%) of denitrification was observed. This feature was attributed mainly to the physiological inhibition by relatively high dissolved oxygen content in the environment ($0.15\text{--}1.72 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$), and the possible presence of denitrification inhibitors (e.g. H_2S and HS^-), and/or the lack of quantifications of intermediates such as N_2O . Nitrification in the aphotic layer as a mechanism for regeneration of dissolved inorganic forms, showed a high contribution to the mobilization of nitrogen ($251 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$) compared to other physiological rates, and integrated values were similar to previous estimates of nitrification for the euphotic zone of the Gulf of California and Mexican Pacific Ocean. However, the temporal variability of these rates was strongly associated with the availability of substrates (eg nitrite and ammonium) during periods of high biological production. Indirect calculations of dissolved inorganic nitrogen assimilation through AC rates corroborate the predominance of this activity to the mobilization of nitrogen in the euphotic layer ($949 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$). The nitrogen budget indicated that external inputs and nitrification in the water column only contributed 53% of the requirement of this element for phytoplankton growth organisms. This suggests the presence of alternative routes or reservoirs associated with the dissolved organic fraction as nitrogen supply mechanism for mixotrophic populations. Clearly the results provided by this study indicate a highly dynamic cycle of nitrogen

and its potential for positive feedback nitrogen inventory and to mitigate the N:P unbalance prevailing in Cuenca Alfonso.

Keywords: microbial plankton, cyclonic eddy, hypoxic basin, biologic nitrogen fixation, nitrification, denitrification, ANAMMOX.

PRÓLOGO

El contenido del presente trabajo de tesis doctoral titulado “contribución de algunos aportes y vías metabólicas al balance de nitrógeno en Cuenca Alfonso, Golfo de California” está conformado por cinco partes consistentes en una sección introductoria, dos capítulos, un sumario integrado y las referencias bibliográficas y anexos. La primera parte incluye una introducción general a la problemática del nitrógeno como nutriente limitante y sus rutas biogeoquímicas preponderantes que intervienen en su balance. Asimismo, se hace una contextualización del área de estudio, los antecedentes y la justificación de esta investigación, del cual se deriva la hipótesis que se pretende corroborar y el objetivo general a cumplir.

Las secciones referentes a los capítulos contienen la siguiente información:

El Capítulo I describe la variabilidad ambiental de la Cuenca Alfonso, entre febrero de 2012 – abril de 2014, la cual incluye el componente hidrográfico, meteorológico y la dinámica de las concentraciones de nutrientes, todo esto como parte de los principales factores que modulan la distribución temporal y vertical de la producción fitoplanctónica. Adicionalmente, este capítulo se remite al documento en el anexo 1 que comprende una publicación derivada de este trabajo en el que se describe la variabilidad del fósforo y metales particulados como elementos esenciales para el crecimiento y metabolismo de los microorganismos, y como potenciales reservorios de estos que influyen su biogeoquímica en la cuenca.

Capítulo II inicia con la descripción de las estimaciones directas de los procesos fisiológicos de remoción (desnitrificación/ANAMMOX), fijación biológica de nitrógeno y nitrificación, así como la cuantificación ponderada de las rutas por deposición atmosférica y transporte vertical. Paralelamente, durante el cuerpo del documento se remite al anexo 2, el cual comprende una publicación sometida sobre la dinámica del trazador biogeoquímico N^* y sus aproximaciones a la deducción de los procesos dominantes de remoción o fijación de nitrógeno nuevo en la cuenca. Posteriormente, se hace una discusión general de las diferentes rutas y su contribución al balance de nitrógeno, y al final de este capítulo se realiza un sumario con las conclusiones más relevantes.

INTRODUCCIÓN GENERAL

La distribución de nutrientes en los océanos y los patrones de producción biológica se encuentran estrechamente relacionados con los procesos físicos y biogeoquímicos, así como con las fuentes externas de nutrientes (Williams & Follows, 2003). Desde hace algún tiempo, algunos trabajos en ambientes oceánicos oligotróficos indican que las estimaciones de producción primaria basada en los mecanismos tradicionales de aporte de nutrientes (e.g. mezcla vertical por convección durante el invierno, afloramiento de agua por efecto del transporte de Ekman) a la zona eufótica (Z_{eu}) contribuyen apenas con un 50 % de la producción nueva anual, lo que sugiere que en esas regiones oligotróficas la participación de otras fuentes de nutrientes necesarias para sostener los requerimientos nutricionales del fitoplancton y por ende la producción de materia orgánica en el océano (Jenkins & Goldman, 1985; Siegel *et al.*, 1999).

Pese a la predominancia que tiene el carbono como componente de la materia orgánica, gran parte de la problemática alrededor del balance de nutrientes en ecosistemas marinos se ha basado en torno a la disponibilidad del nitrógeno, como el elemento predominantemente limitante para el crecimiento del fitoplancton (Codispoti, 1989; Tyrell, 1999; Falkowski *et al.*, 2003). A diferencia de otros ciclos biogeoquímicos, el ciclo del nitrógeno es particularmente complejo debido a la variedad de especies químicas y transformaciones que presenta a través de los sistemas acuáticos (Capone, 2000; Ward *et al.*, 2007; Zehr & Kudela, 2011).

De acuerdo con algunos modelos biogeoquímicos globales basados en mediciones *in situ* de algunos procesos del ciclo del nitrógeno como la fijación biológica de nitrógeno (FBN) y la nitrificación (e.g. Raimbault & García, 2008; Gandhi, 2010; Shiozaki *et al.*, 2013), prevalecía una sobrestimación generalizada en los niveles de producción primaria nueva basada en el cálculo de la razón-*f* propuesta por Eppley & Peterson (1979). Lo anterior fue soportado básicamente por la apreciación de que una fracción considerable del nitrato que es captado por el fitoplancton ha sido regenerado en el estrato próximo a la superficie (Yool *et al.*,

2007). Asimismo, la detección alterna de tasas altas de FBN sugiere el ingreso de cantidades relevantes de nitrógeno nuevo a través de formas químicas reducidas (Capone, 2000). Esto último conllevó a la postulación de nuevos paradigmas sobre la importancia relativa de los mecanismos de ingreso, remoción y de reciclaje que regulan el inventario de nitrógeno, y de las condiciones ambientales que modulan la actividad metabólica de los diferentes grupos de microorganismos que intervienen en estos procesos (e.g. Lam *et al.*, 2009; Zehr & Kudela, 2011; Thamdrup, 2012).

El proceso de FBN es llevado a cabo por numerosos microorganismos denominados diazótrofos, el cual incluye algunas poblaciones del bacterioplancton y cianobacterias unicelulares y en tricomas, tanto de vida libre como en simbiosis. Varios reportes indican que las cianobacterias contribuyen de manera significativa a la producción primaria en regiones oceánicas tropicales y subtropicales (Stockner, 1988; Goericke & Welschmeyer, 1993; Montoya *et al.*, 2007; Holl *et al.*, 2007). Por esta razón, la actividad diazotrófica y su aporte a la producción nueva ha sido vinculada con la exportación de carbono al océano profundo, así como con el establecimiento de cierto tipo de trama trófica y sus implicaciones sobre los flujos de materia y energía (Karl *et al.*, 2002; Berman-Frank *et al.*, 2008).

A pesar de las contribuciones de nitrógeno por nitrificación, FBN y por otras fuentes como la advección de aguas profundas, la depositación atmosférica y los aportes continentales, entre otros, el balance global de nitrógeno se considera teóricamente desfavorable para la producción fitoplanctónica de acuerdo a la proporción promedio de C:N:P propuesta por Redfield (Zehr & Ward, 2002). Al respecto, actualmente, existe una amplia discusión acerca de si el hundimiento del nitrógeno particulado o la remoción podrían ser responsables de este desbalance en el modelo generalizado (Codispoti, 2007). En relación a la remoción, varias evidencias indican que la desnitrificación heterotrófica en ambientes marinos con bajas concentraciones de oxígeno disuelto es el mecanismo predominante sobre otros procesos de pérdidas como oxidación anaeróbica de amonio (ANAMMOX) y la reducción desasimilatoria de nitrato a amonio (DNRA), entre otras. Algunas

estimaciones globales atribuyen a la desnitrificación pérdidas de 175 – 400 Tg N año⁻¹ (Gruber & Sarmiento, 1997; Codispoti *et al.*, 2001) lo que en algunos sitios, como las zonas de mínimo oxígeno del Mar Árabe y de las costas de Perú-Chile, representa hasta el 99 y 77 %, respectivamente del N₂ o N₂O producido (Ward, *et al.*, 2009; Dalsgaard *et al.*, 2012), en tanto que ANAMMOX contribuye con 20 – 40 % de la remoción global (Kuypers *et al.*, 2003, 2005; Dalsgaard *et al.*, 2003; Hammersley *et al.*, 2007).

Continuamente el concepto de desbalance de nitrógeno ha sido el tópico central de diferentes discusiones tanto para el océano actual como para escenarios paleoclimáticos (Altabet, 2006). La mejora de las técnicas analíticas y el creciente acervo de bases de datos con estimaciones directas han permitido objetar y construir constantemente nuevos paradigmas en la conceptualización de el ciclo biogeoquímico del nitrógeno y otros elementos. Lo que se reconoce actualmente, es que gran parte de las estimaciones de desnitrificación y FBN con las que se habían trabajado podrían estar subestimadas, y lo que realmente se aprecia como una condición desfavorable para el inventario de nitrógeno puede ser simplemente la falta de resolución espacial y temporal de las observaciones, o el mismo desconocimiento de la función y cuantificación relativa de los diferentes procesos fisiológicos y vías alternas que equilibran el inventario teórico global de este elemento en diferentes regiones biogeográficas (Brandes *et al.*, 2007). Por ejemplo, para sistemas costeros tropicales y de latitudes altas, el aporte de nutrientes por ríos y precipitación de agua ejercen una retroalimentación positiva en el balance de las fracciones reactivas de nitrógeno; mientras que para zonas subtropicales, el transporte eólico de partículas, aerosoles y gases, en sinergia con la disponibilidad de fósforo y hierro para la FBN constituyen los mayoritarios aportes externos de nitrógeno (Mills *et al.*, 2004; Gruber & Galloway, 2008; Voss *et al.*, 2011, 2013).

En relación a la contribución de la FBN al balance del nitrógeno realmente es poco lo que se conoce para el Golfo de California, donde en teoría predomina un déficit de nitrógeno inorgánico disuelto (NID) respecto al fósforo orgánico disuelto (PID) para la producción primaria existente en esta región, especialmente durante la

fase cálida del año (Escobedo-Urías, 2010; White *et al.*, 2007, 2013). No obstante, es aún más escasa la información acerca de otras actividades mediadas por microorganismos, relacionadas con las pérdidas o remoción del nitrógeno, en especial con respecto a la estimación de tasas de producción de N_2 y/o N_2O en columna de agua o sedimentos. Uno de los mecanismos más influyentes en términos de cantidad y extensión geográfica es el proceso de desnitrificación heterótrofa, la cual ha sido vinculada con ambientes caracterizados por baja concentración de oxígeno disuelto (Somasundar & Naqvi, 1988; Ward, 2009), como las prevaleciente en Cuenca Alfonso (Monreal-Gómez *et al.*, 2001).

Las condiciones hidrológicas, topográficas y de nutrientes observadas en Cuenca Alfonso, en conjunto con el régimen de producción estacional (Monreal-Gómez *et al.*, 2001; Villegas-Aguilera, 2009), posiblemente favorecen el establecimiento de una comunidad microbiana con capacidad desnitrificante en la zona deficiente de oxígeno disuelto (ZDO), y el establecimiento de esta actividad como la ruta predominante de remoción de nitrógeno como ha sido sugerido a partir del eventual enriquecimiento de $\delta^{15}N$ en material orgánico particulado (Aguíñiga *et al.*, 2010), lo que coincide también con altos valores de $\delta^{15}N$ (8 – 10 ‰) reportados para las cuencas de Guaymas y Carmen (Altabet *et al.*, 1999). Sin embargo, no se descarta la posibilidad de otras rutas alternas del nitrógeno como ANAMMOX y/o el ingreso de agua procedente del Pacífico Tropical Oriental hacia el interior del golfo que pudieran influenciar las razones isotópicas del material colectado (Rafter *et al.*, 2012).

Estas apreciaciones fueron congruentes con algunos modelos numéricos sobre el transporte horizontal de aguas deficientes en nitratos en la región tropical oriental del Pacífico norte, cuyas pérdidas de nitrógeno fueron atribuidas a la amplia distribución de la zona de mínimo oxígeno (ZMO) y su asociación al proceso de desnitrificación (Codispoti & Richard, 1976). Dentro de este mismo contexto, pero a través del análisis de isótopos de $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$ en nitratos (NO_3^-) y estimaciones de déficit de NO_3^- , Sigman *et al.* (2005), confirmaron el predominio de esta actividad desnitrificadora en condiciones subóxicas ($<5 \mu M O_2$) de la columna de agua (200 –

500 m de profundidad) de las cuencas de Santa Bárbara, Soledad y UB (sin nombre); las dos últimas localidades adyacentes a la costa suroeste de la península de Baja California.

Además de las características biogeoquímicas y de la fisiología de los tipos de microorganismos presentes en cada sitio, la dinámica física del océano es un factor relevante que define la predominancia de varias de las rutas del ciclo nitrógeno, como por ejemplo la mezcla estacional de la columna de agua generada por convección de invierno, mecanismos de difusión turbulenta y la presencia de las estructuras de mesoescala o sub-mesoescala (2 - 20 km) como los remolinos (Siegel *et al.*, 1999; Cianca *et al.*, 2007). Los remolinos de sub-mesoescala están presentes en numerosas regiones del océano, aunque existe un amplio debate sobre la función que desempeñan en la variabilidad espacio-temporal de los niveles de producción y el inventario de nutrientes. En algunos ambientes oligotróficos, se ha reportado que la incidencia de remolinos, especialmente de naturaleza ciclónica (en el hemisferio norte), presenta una conexión mecánica con la advección de nutrientes procedentes de aguas profundas hacia los estratos superficiales de la columna de agua y el incremento en los niveles de productividad (McGillicuddy *et al.*, 1998, 2003; Siegel *et al.*, 1999). Este tipo de estructuras también han sido observadas en otras regiones con niveles de producción mesotróficas y eutróficas como el Golfo de California (Díaz De León, 2001; Pegau *et al.*, 2002). Sin embargo, en esta región la mayoría de los trabajos de investigación han sido dirigidos principalmente a la caracterización de la dinámica física y del ictioplancton, lo que deja aún la incertidumbre acerca la distribución y naturaleza de los elementos químicos y de las respuestas por parte de las comunidades biológicas autotróficas, diazotróficas y heterotróficas.

Particularmente la información es escasa para el remolino ciclónico de Cuenca Alfonso, no obstante que su existencia ha sido observacionalmente corroborada (García-Reyes, 2005). La dinámica estacional de las características termohalinas y los nutrientes registrados por Villegas-Aguilera (2009) en una estación de este sitio,

sugieren una mayor actividad del remolino entre abril y julio, como un mecanismo importante para la incursión de nutrientes hacia la base y parte intermedia de la Z_{eu} . Lo anterior fue asociado al desarrollo de una comunidad fitoplanctónica dominada por diatomeas de talla pequeña a mediana (Villegas-Aguilera, 2009) y al incremento en las concentraciones de clorofila *a* durante el periodo del año de activación del remolino ciclónico, lo que coincidió con observaciones previas realizadas a través de imágenes de satélite (García-Reyes, 2005).

Todas las fuentes posibles de ingreso de nitrógeno a la Z_{eu} y las rutas mediadas biológicamente que ocurren en el océano, definen la estructura y especiación de este elemento en la columna de agua, así como la firma isotópica del nitrógeno en el material particulado (Sigman *et al.*, 2009). Esto sustenta su relevancia en estudios de la biogeoquímica del nitrógeno y otros elementos. En el presente estudio se plantea establecer el inventario parcial de nitrógeno mediante la cuantificación de algunas fuentes y tasas metabólicas de sus rutas (a través de la utilización de información de isótopos estables del nitrógeno) en el área de Cuenca Alfonso. de igual forma se pretende identificar los mecanismos que regulan la distribución y concentración de los microorganismos planctónicos, en especial aquellos que potencialmente contribuyen a los procesos de FBN, la nitrificación, la desnitrificación y ANAMMOX. Entender la estructura trófica en estos sistemas es de fundamental importancia para la comprensión de los cambios potenciales en la productividad biológica, los balances de carbono y el reclutamiento de especies clave en el ecosistema y de valor comercial en el Golfo de California.

OBJETIVO GENERAL

Estimar la contribución de los procesos de FBN, nitrificación, desnitrificación y ANAMMOX al inventario de nitrógeno de un sistema marino influenciado por la actividad estacional de un remolino ciclónico.

HIPÓTESIS

Las condiciones ambientales presentes en la Bahía de La Paz BCS, México durante el verano (fuerte estratificación y entrada de aguas oligotróficas tropicales provenientes del sur del Golfo de California) favorecen el desarrollo de las poblaciones de organismos diazótrofos, por lo que las tasas de FBN estimadas para este periodo representarán el mayor ingreso de nitrógeno a la Z_{eu} , en comparación con otras formas nitrogenadas introducidas con el aporte atmosférico y la influencia del remolino ciclónico reportado para esta área. Por otra parte, las pérdidas de este elemento en el estrato afótico por desnitrificación y/o ANAMMOX superarán la magnitud de todos los posibles ingresos de NID lo que conlleva a un déficit regional del Pacífico Oriental Tropical .

CAPÍTULO 1

I VARIABILIDAD ESTACIONAL DEL MEDIO FÍSICO-QUÍMICO Y LOS COMPONENTES PLANCTÓNICOS MICROBIANOS EN CUENCA ALFONSO

I.1 INTRODUCCIÓN

Las cuencas marginales constituyen sitios interesantes para el estudio de la producción planctónica debido a los factores de control derivados de las características geomorfológicas, las cuales gobiernan la distribución espacial y temporal de los diferentes componentes biológicos. Estos sitios son capaces de acumular y retener biomasa, así como de mantener condiciones ambientales que resultan en una tasa relativamente baja de intercambio de estas propiedades con el océano abierto y otros ecosistemas costeros adyacentes (Kuwabara, *et al.*, 1999; Taylor *et al.*, 2006, Orsi *et al.*, 2011). A lo largo de la columna de agua, la presencia de pronunciados gradientes o zonas transicionales de las condiciones fisicoquímicas (e.g. potencial red-ox, salinidad, concentración de nutrientes y oxígeno disuelto, entre otras.) afectan la actividad metabólica de las poblaciones microbianas y emergen una variedad de nichos con relevantes implicaciones ecológicas para los procesos biogeoquímicos tales como la bomba biológica, el reciclaje de nutrientes, el abatimiento de la concentración de oxígeno disuelto, la producción de gases de invernadero y la FBN, entre otros (Podlaska *et al.*, 2012; Edgcomb & Bernhard, 2013; Rodríguez-Mora *et al.*, 2013).

No obstante, en estos lugares se han iniciado investigaciones relativas a la función ecológica y las presiones selectivas que impulsan la estructura y el destino de las comunidades eucariotas (autótrofos y heterótrofos), que con anterioridad no se consideraban parte de los procesos biológicos activos por debajo de la capa eufótica, donde son sometidos a condiciones hipóxicas o inclusive anóxicas (Orsi *et al.*, 2012; Filker *et al.*, 2012).

A lo largo del Golfo de California, existen numerosas cuencas marginales, ventilas hidrotermales y algunos sistemas marinos aislados como bahías semicerradas (Ayala-Castañares & Knox, 2000) que parecen ser zonas con elevada producción primaria y de actividad microbiana cuya distribución espacial y temporal es aún pobremente estudiada (White *et al.*, 2007, 2013), o responde a marcadas diferencias con respecto a la producción biológica observada en el océano abierto y demás sistemas costeros (Berg & Van Dover, 1987). La Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, está localizada en la costa suroeste del golfo, es un punto estratégico para el estudio de series de tiempo de diversas características biológicas y oceanográficas. Desde el 2002, este sitio se ha constituido como un observatorio del material particulado en hundimiento, así como de algunas variables ambientales de la columna de agua (Aguíñiga *et al.*, 2010; Silverber *et al.*, 2006, 2014). Como muchas otras cuencas altamente productivas, posee sus propias condiciones oceanográficas que parecen tener fuertes implicaciones espaciales y temporales en la distribución de las propiedades físico-químicas y de la comunidad planctónica (Salinas-González *et al.*, 2003; Reyes-Salinas *et al.*, 2003; Silverberg *et al.* 2006, 2007; Aguilera-Villegas, 2009). Entre estas, la ocurrencia estacional (abril – julio) de un remolino ciclónico de submesoescala el cual ha sido asociado a procesos de fertilización y proliferaciones fitoplanctónicas en la base de la Z_{eu} (Martínez-López *et al.*, 2012), así como un estrato deficiente de oxígeno ($<1.4 \text{ ml l}^{-1}$), que ha sido reportado desde los 50 m de profundidad (Monreal *et al.*, 2001) y cuyas implicaciones sobre la distribución y actividad de los microorganismos son aún escasamente comprendidos.

Por esta razón se ha propuesto que la incidencia del remolino en la bahía podría condicionar el periodo de alta producción y acumulación de biomasa que generalmente comienza entre octubre – noviembre y finaliza hasta junio – julio, a consecuencia de la mezcla de la columna de agua (por convección térmica y forzamiento del viento) y el levantamiento de las isopicnas, tal y como indica la dinámica espacio-temporal del microfitoplancton (Villegas-Aguilera, 2009). Asimismo, algunos de estos resultados han sugerido indirectamente, que los niveles de producción primaria y el acoplamiento con la actividad microbiana en la cuenca, de

alguna manera podrían estar relacionados con la dinámica del límite superior de la zona hipóxica a través de la exportación y remineralización de la materia orgánica. Sin embargo, esta hipótesis no ha sido estudiada anteriormente.

El presente capítulo describe por primera vez la dinámica estacional y vertical (0 – 300 m) de las abundancias de las fracciones planctónicas microbianas en términos de su abundancia y participación en los niveles de productividad primaria, así como su relación con la variabilidad ambiental y con énfasis en la Z_{eu} pero sin dejar de lado las particularidades de los estratos más profundos de la Cuenca Alfonso. Finalmente, la información proporcionada por este estudio provee nuevas evidencias para un mejor entendimiento del comportamiento de las tramas tróficas planctónicas a escala estacional y sus posibles implicaciones sobre los flujos potenciales de carbono y otros elementos relevantes en la biogeoquímica del océano y el cambio climático, entre otros aspectos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar la hidrodinámica físico-química de la zona de Cuenca Alfonso, incluido el remolino ciclónico, con base en la distribución vertical de los valores de temperatura del agua, salinidad, densidad, y concentración de nutrientes y oxígeno disuelto.
- Determinar las tasas de asimilación de carbono e identificar la contribución de dos fracciones de tamaños (0.4 – 20 μm y $>20 \mu\text{m}$) durante los periodos hidrográficos contrastantes de la cuenca.
- Identificar la dinámica temporal y espacial de los componentes planctónicos microbianos, y su relación con la variabilidad ambiental y la asilación de carbono.
- Establecer la relación espacio-temporal entre la presencia de metales traza particulados con la dinámica de las fracciones planctónicas y las condiciones hidrográficas.

I.3 MATERIALES Y MÉTODOS

ÁREA DE ESTUDIO

La Bahía de La Paz está ubicada en la costa oriental de la península de Baja California con aproximadamente 80 km de largo por 35 km de ancho (Figura 1). Se encuentra semiprotegida por la presencia de las islas Espíritu Santo y La Partida y una pequeña península en su parte sur, las cuales permiten el intercambio de aguas con el Golfo de California a través del canal San Lorenzo y la Boca Grande localizados al este y al norte de la bahía, respectivamente. En este último sector se encuentra la Cuenca Alfonso, la cual presenta una profundidad máxima de 415 m (Cruz-Orozco *et al.*, 1989, 1996; Nava-Sánchez *et al.*, 2001; Obeso-Nieblas *et al.*, 2008).

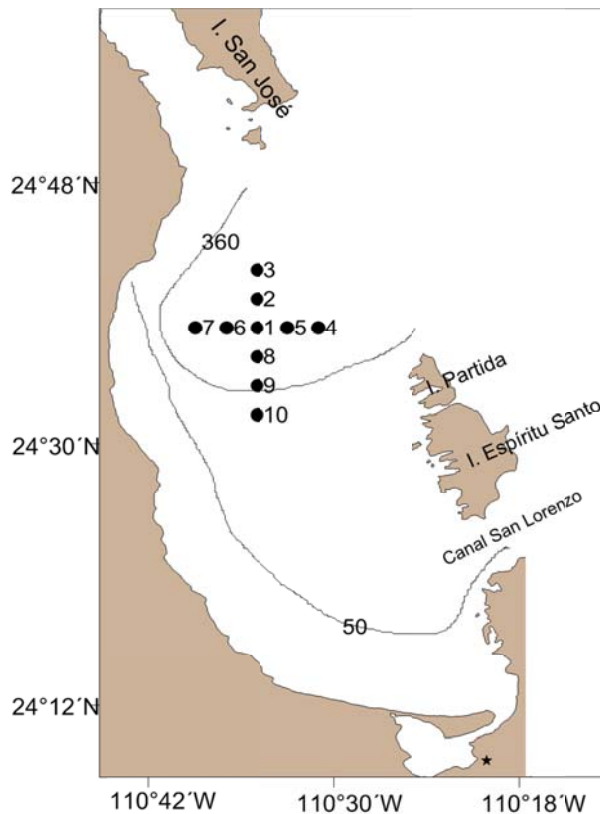


Figura 1. Estaciones de muestreo en la zona norte de Bahía de La Paz (B.C.S.). El número 1 corresponde al centro de la Cuenca Alfonso en donde se realizó el monitoreo de variables fisicoquímicas y biológicas durante febrero de 2012 – abril de 2014.

En la Bahía de La Paz se ha registrado una capa de mezcla reducida y la presencia de una termoclina y haloclina superficial (cercana a la superficie hasta los 50 m de profundidad) durante los periodos de primavera y verano, que denotan en este último periodo una fuerte estratificación y altos valores de salinidad que son el resultado de la elevada radiación solar y débiles o intermitentes vientos (Obeso-Nieblas *et al.*, 2008). En otoño y principalmente en invierno, la incidencia de intensos vientos del noroeste y del norte provoca el hundimiento de la termoclina y haloclina, así como el establecimiento de una capa de mezcla profunda. En el otoño esta capa se encuentra desde los 30 m hasta los 50 m de profundidad, con relativamente altas temperaturas (~28.5 °C). En el invierno, la capa de mezcla se profundiza y en ocasiones alcanza hasta ~100 m, con baja temperatura superficial (~18.7 °C) (Salinas-González *et al.*, 2003; Obeso-Nieblas *et al.*, 2004 y 2008).

Las características termohalinas de la capa superficial y la sub-superficial de Cuenca Alfonso, la boca norte de la bahía y la zona adyacente al Golfo de California son generalmente influenciadas por las condiciones hidrográficas imperantes de la region sur del Golfo de California. Sin embargo, otros factores ambientales, como el forzamiento y dinámica de los vientos locales, alta radiación solar y elevadas tasas de evaporación contribuyen de manera particular a la pronunciada variabilidad estacional de las condiciones oceanográficas observadas en toda la Bahía (Obeso-Nieblas, 2003; Obeso-Nieblas *et al.*, 2004).

La ausencia de Agua Intermedia del Pacífico (AIP) es quizás uno de los principales rasgos distintivos de la Bahía de La Paz con respecto a la estructura hidrográfica del golfo. Esto se debe esencialmente a las condiciones topográficas y batimétricas que limitan su ingreso por la boca norte (Obeso-Nieblas *et al.*, 2007). Dentro de las características termohalinas distintivas de la bahía y el sector de la boca norte se observa Agua del Golfo de California (AGC) en los primeros 100 m de profundidad durante invierno y primavera, y en menor proporción Agua Superficial Ecuatorial (ASE) y Agua Sub-superficial Subtropical (ASS). Esta última, ha sido detectada por debajo de los 100 dentro de la bahía. En verano se ha registrado una disminución gradual de la salinidad desde superficie (35.23 ups) hasta los 600 m

(34.56) en la boca norte de la bahía. Durante este periodo en superficie (<100 m) se identifican bajas cantidades de ASE y ASS, así como una fuerte incursión de AGC que en ocasiones alcanza los 200 m. A profundidades mayores se detectan principalmente ASS tanto en la bahía como en el golfo. Esta última condición es similar en otoño; sin embargo, en los primeros 110 m de profundidad se ha registrado tanto la intromisión de ASE como de AGC, aunque la proporción de ambas masas parece fluctuar interanualmente. En invierno predomina AGC en los primeros 100 m y debajo de esta y hasta los 230 m, la masa de agua ASS (Obeso-Nieblas *et al.*, 2007 y 2008).

I.3.1 Trabajo de campo

Las campañas de muestreo se efectuaron entre febrero de 2012 y abril de 2014 a través de campañas mensuales que cubrieron inicialmente un ciclo anual (febrero de 2012 – enero de 2013; las campañas restantes se realizaron para tratar de cubrir una frecuencia bimensual siguiendo el itinerario indicado en la figura 2.

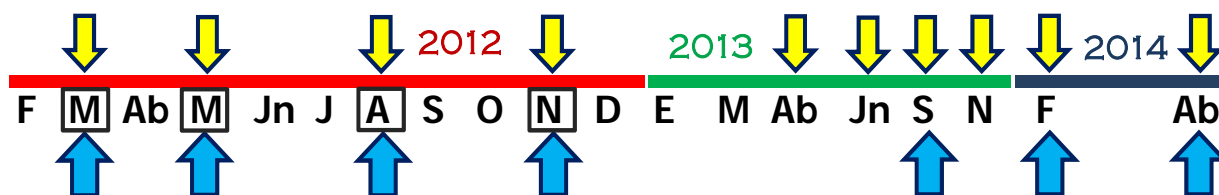


Figura 2. Periodicidad de los muestreos para la obtención de variables hidrográficas y recuentos planctónicos, ejecución de experimentos para productividad primaria (flecha amarilla), determinación de metales traza particulados (recuadro negro) y rutas del ciclo del nitrógeno (flecha azul).

Con el propósito de caracterizar hidrológicamente el área de estudio se monitorearon 10 estaciones a lo largo de dos transectos perpendiculares y con vértice en el centro de Cuenca Alfonso (24° 38'N y 110° 35'W), área correspondiente al núcleo del remolino ciclónico que se ha reportado usualmente entre mayo-julio (Monreal-Gómez *et al.*, 2001; García-Reyes, 2005). En ambos transectos, la separación entre estaciones fue de 3.7 km (~2 m.n., Figura 2). Para la obtención de los perfiles verticales de temperatura, salinidad, densidad y conductividad, en cada

una de estas estaciones de muestreo se realizaron lances de CTD hasta una profundidad máxima de 300 m, de acuerdo con la batimetría de cada estación.

Al arribar a la estación central de Cuenca Alfonso, se determinaron las profundidades para la toma de muestras en la Z_{eu} de acuerdo a la lectura de desaparición del disco de Secchi (Z_s). Para ello, se calculó el coeficiente de atenuación de la luz difusa promedio de la columna de agua (K_d) mediante la relación empírica:

$$K_d = 1.7 / Z_s \quad (1)$$

En donde, 1.7 es la constante que corresponde al 3 % de la intensidad vertical de la luz incidente en la superficie que es dispersada bajo las condiciones naturales de ambientes costeros o influenciados por procesos físicos de mesoescala como en la mayor parte del Golfo de California (Murty, 1969, Kirk, 1994). Una vez determinado este valor, fue posible estimar las profundidades ópticas de muestreo (Z) a un determinado porcentaje de irradiancia solar (E_z) respecto al valor en superficie ($E_0=100\%$) de acuerdo a la ecuación de Lambert-beer:

$$Z = \ln(E_z / E_0) / K_d \quad (2)$$

Con base en estudios previos para la cuenca se consideraron las profundidades ópticas de 100, 33, 3 y 0.1% E_0 . Así mismo, se monitorearon 4 profundidades dentro del estrato afótico correspondientes a 150, 200, 250 y 300 m; durante febrero y abril de 2014 se incluyó la profundidad de 100 m como punto intermedio de información biológica y físico-química entre 0.1 % E_0 y 150 m, para minimizar la distancia entre los puntos de colecta de muestras cuando la base de la zona eufótica fue somera (<70 m).

Las muestras se obtuvieron por medio de lances de botella Niskin de 8 litros (Modelo 1010, General Oceanics) y se destinaron para análisis de oxígeno disuelto (OD), nutrientes, metales y abundancias de los componentes planctónicos, así como para la estimación de asimilación de carbono en los cinco primeros niveles durante los meses ya mencionados en la figura 2.

I.3.2 Trabajo de laboratorio

I.3.2.1 Determinación de nutrientes y clorofila *a* (Clo *a*)

De una parte de cada muestra de agua de la botella Niskin se determinó la concentración de nutrientes (ácido silícico, nitritos, nitratos, amonio, fosfatos y urea) y Clo *a*, de acuerdo a las técnicas propuestas en el manual de análisis químicos para aguas marinas (Strickland & Parsons, 1972) y algunas publicaciones especializadas (Solórzano, 1969; Mulvenna & Savidge, 1992). Algunas de estas variables (amonio y urea) se determinaron en el espectrofotómetro Perkin Elmer modelo LAMBDA 25 UV/Vis del Laboratorio de Fitoplancton del CICIMAR-IPN y el resto en el Laboratorio de Eutrofización Costera del CIIDIR – IPN, Unidad Sinaloa con un espectrofotómetro UV/Vis Jenway modelo 6705.

Para conocer la contribución por tamaño de las fracciones por tamaño entre 0.4–20 μm y $>20 \mu\text{m}$ a la concentración total de Clo *a*, las muestras de agua se fraccionaron por filtración a través de membranas de policarbonato de 0.4 y 20 μm de diámetro de poro, respectivamente. La extracción de pigmentos se efectuó en una solución de acetona al 90% y se cuantificó por espectrofotometría. La ecuación empleada para el cálculo de Clo *a* fue tomada de Jeffrey & Humphrey (1975).

I.3.2.2 Determinación de fósforo (P_p) y metales particulados (MP)

Ver anexo 1 (manuscrito sometido para su publicación).

I.3.2.3 Cuantificación de componentes planctónicos

Del volumen restante de muestra colectada se tomaron alicuotas para la preservación y cuantificación de las diferentes fracciones planctónicas (virioplancton, bacterioplancton, picoplancton autótrofo y nanoplancton), así como para el montaje de los diferentes experimentos de incubación en el laboratorio, relacionados con el ciclo del nitrógeno. Respecto a los procedimientos necesarios para la exploración de las abundancias de los componentes planctónicos, estos se realizaron de acuerdo al manual de procedimientos estandarizados para recuento por microscopía de

epifluorescencia en el Laboratorio de Fitoplancton de CICIMAR-IPN (Hakspiel-Segura *et al.*, 2010).

I.3.2.4 Asimilación de carbono (AC)

Se estimó a través del método de asimilación de carbono radiactivo (^{14}C), según lo propuesto por Steemann-Nielsen (1952, 1958). Dichas estimaciones se realizaron en los cuatro niveles definidos en la Z_{eu} y a los 150 m de profundidad. Las incubaciones se realizaron *in situ*, en botellas de policarbonato de 200 ml y con una duración entre 1 – 2 h. Previo al llenado de cada botella se le realizó un filtrado con una malla de 350 μm a fin de eliminar al microzooplancton. A cada uno de estos recipientes se le inoculó con 2 μCi de $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$.

Una vez finalizada la incubación, se fraccionó la muestra por filtración en el laboratorio con el propósito de estimar el aporte de dos rangos de tamaños celulares (0.4 – 20 μm y >20 μm) a la tasa de asimilación total de carbono (AC_{Tot}).

Para los cálculos de AC se consideró la ecuación sugerida por Steemann-Nielsen (1958):

$$\text{AC} = R_s \times W \times 1.05 / (R \times N) \quad (3)$$

Donde R_s : es la actividad del fitoplancton en unidades de decaimiento de DPMs; R : es la actividad total agregada al vial en unidades de DPMs; W : es la concentración del carbono inorgánico disuelto en mg m^{-3} ; 1.05: es el factor de discriminación isotópica; 1.06: es el factor de corrección debido a la respiración; N : es el tiempo de incubación. Las tasas instantáneas obtenidas de AC fueron expresados como $\text{mg C m}^{-3} \text{h}^{-1}$, y los valores integrados como $\text{mg C m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

I.3.3 Trabajo de gabinete

I.3.3.1 Variables meteorológicas

Los datos meteorológicos de precipitación pluvial, radiación solar, temperatura ambiental, evaporación y dirección y rapidez del viento fueron obtenidos de la

estación meteorológica de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) de la ciudad de La Paz.

I.3.3.2 Variables hidrográficas

La caracterización de las propiedades termohalinas en los transectos monitoreados se representó temporalmente a través de diagramas tipo Hovmöller de temperatura y salinidad a un corte de 30 m de profundidad. La profundidad de la capa de mezcla (PCM) se estimó con base en una modificación del criterio de Kara *et al.* (2000), a través de la detección de la capa quasi-isotermal ($\Delta\theta \leq 1.2$ °C) a partir de los 10 m de profundidad con el fin de evitar los efectos transitorios de los vientos locales y la insolación. Con el propósito de evaluar el grado de estabilidad de la columna de agua se utilizó el parámetro de estratificación ϕ (Simpson & Bowers, 1981) calculado de la superficie a 100 m de profundidad. Este se expresó en unidades de $J m^{-3}$ que representa la energía necesaria para mezclar dicha columna de agua.

I.3.3.2.1 Nitrato preformado ($PreNO_3$) y utilización aparente de oxígeno (UAO)

Debido a que no todas las variaciones de las concentraciones de nitrato son resultado de la remineralización local de la materia orgánica con su respectivo consumo de oxígeno, en este estudio se consideró trazar la contribución de la fracción preformada del nitrato, es decir aquella que fue remineralizada o procede de un lugar o superficie isopícnica diferente al de la masa de agua en el que se encuentra contenido (Emerson & Hayward, 1995). Para este propósito se consideró que el nitrato observado es la suma de las concentraciones de la fracción remineralizada más la preformada. De manera que:

$$PreNO_3 = [NO_3]_{observado} - [NO_3]_{remineralizado} \quad (4)$$

En donde: la fracción $RemNO_3$ es calculada a partir de la relación entre la razón teórica rN:O₂ (13:162 para el Pacífico Norte Subtropical; Li & Peng, 2002), la cual indica la cantidad de oxígeno empleado para remineralizar el nitrato, y la UAO ($[O_2]_{Saturación} - [O_2]_{Observado}$) de acuerdo con siguiente la ecuación:

$$RemNO_3 = UAO/rN:O_2 \quad (5)$$

I.3.3.3 Manejo de datos ambientales y biológicos

Para facilitar el manejo de la información obtenida de los datos de las variables ambientales y recuentos de microorganismos se elaboraron diferentes matrices. A partir de estas se procedió a la realización de diferentes análisis exploratorios, cálculos de integración en la columna de agua, visualización en gráficos para la descripción de tendencias espaciales y temporales, así como la ejecución pruebas estadísticas que, de acuerdo a los supuestos de homocedasticidad se tomaron las respectivas alternativas no paramétricas.

Las relaciones entre la composición de especies de fitoplancton y los factores ambientales se calcularon mediante análisis de correspondencia canónica (ACC) por medio de PCORD v. 6 MjM Software (Gleneden Beach, Oregon, U.S.A.; McCune & Mefford, 2011). El ACC es una ordenación directa que selecciona la combinación de variables ambientales que maximizan la dispersión de las puntuaciones de las fracciones planctónicas (ter Braak, 1986; Palmer, 2006). Los resultados de las variables ambientales se esquematizan mediante vectores que se proyectan desde el centro de la ordenación junto con los puntos de unidades de muestreo y los componentes biológicos. El vector que representa la variable ambiental indica la dirección del cambio máximo (gradiente) de esa variable a través de la ordenación multidimensional. La posición de los puntos de las fracciones planctónicas representa la preferencia ambiental promedio de estos.

I.5 RESULTADOS

I.5.1 Variables ambientales

I.5.1.1 Datos meteorológicos

La precipitación pluvial de la zona de la ciudad de La Paz, y 2013 fue de 286 mm año⁻¹ para el 2012 y 171 mm año⁻¹ para el 2013, respectivamente. Los mayores niveles de precipitación mensual acumulada se concentraron entre agosto – octubre, y correspondieron a un 88 % y 98 % del total anual del 2012 y 2013, respectivamente. A pesar de que la tasa de precipitación anual del 2013 representó ~60 % (~115 mm) del registrado en 2012, la tendencia temporal no mostró diferencias estadísticamente significativas entre ambos años (Wilcoxon, $Z= 0.94$; $p >0.05$; Figura 3).

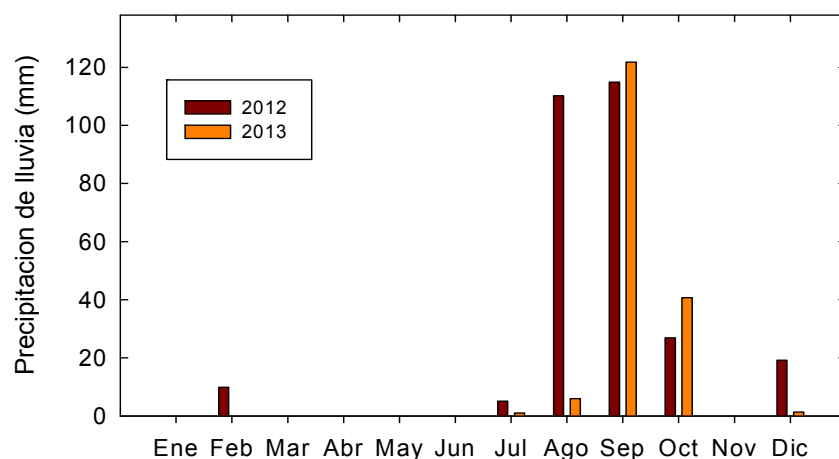


Figura 3. Variación temporal de la precipitación pluvial entre enero de 2012 – diciembre de 2013. Datos proporcionados por la estación meteorológica de la comisión nacional del agua (CONAGUA) en La Paz.

En general, la dirección del viento entre enero de 2012 – septiembre de 2013 comprendió una estacionalidad bimodal más o menos bien definida con un predominio de las componentes de los vientos del norte y noroeste entre octubre – marzo, y de las correspondientes del sur y sureste entre abril – septiembre (Figura 4a). Estos últimos alcanzaron los máximos valores de rapidez con rachas de hasta 8.3 m s^{-1} en marzo de 2012. Se registraron diferencias significativas de la rapidez entre ambos años (Wilcoxon, $Z= 2.07$; $p <0.05$), las cuales se atribuyeron

principalmente a una prolongada disminución en los valores promedio de velocidad de los vientos del sur-sureste entre abril – julio de 2013 de ~27 – ~37 % en relación al valor mensual del año anterior, y en menor grado a incrementos puntuales en los vientos del norte y del sur en enero (~29 %) y septiembre (~58 %) de 2013, respectivamente, en relación a los correspondientes meses del 2012 (Figura 4b).

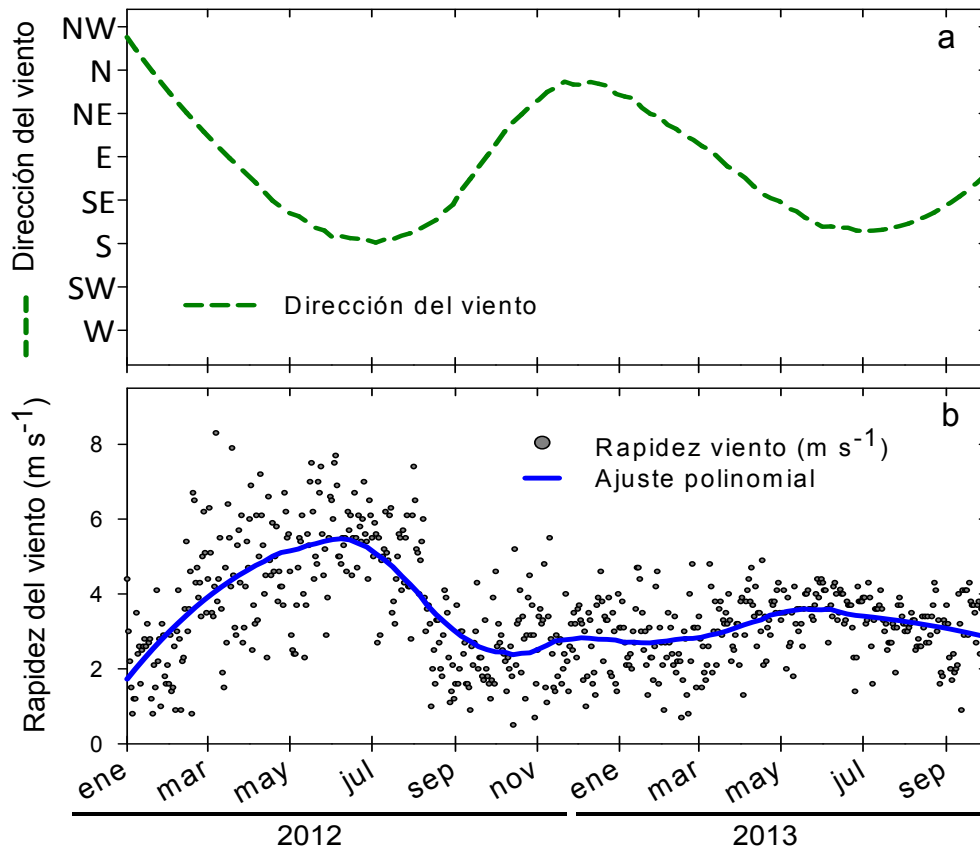


Figura 4. Variación temporal de la dirección (a) y la rapidez (a) de los vientos en la zona de la ciudad de La Paz entre enero de 2012 – septiembre de 2013. En (a) la dirección de los vientos; en (b) Rapidez del viento. Datos originales en puntos y la tendencia (línea azul) es el resultado del ajuste de los datos con un modelo polinomial. Datos proporcionados por la CONAGUA (2013).

1.5.1.2 Hidrografía

Las tipos de agua presentes en la Cuenca Alfonso fueron el Agua del Golfo de California (AGC), Agua Subsuperficial Subtropical (ASsSt) y Agua Superficial Tropical (AST) y se encuentran ilustrados en el diagrama T/S de la figura 5. El agua identificada como AGC se caracterizó por presentar temperaturas y salinidades

superiores a 11 °C y 34.9 ups, respectivamente. Esta predominó en los primeros ~150 m durante la mayor parte del año, excepto entre agosto – octubre. En este último periodo se debilitaron los vientos del norte y noroeste, y coincidió con un flujo hacia el norte de la ATS entre los 0 – 80 m, caracterizada por agua de menor salinidad (<34.9 ups) y mayor temperatura (>20 °C) a la bahía (Figura 5a, b).

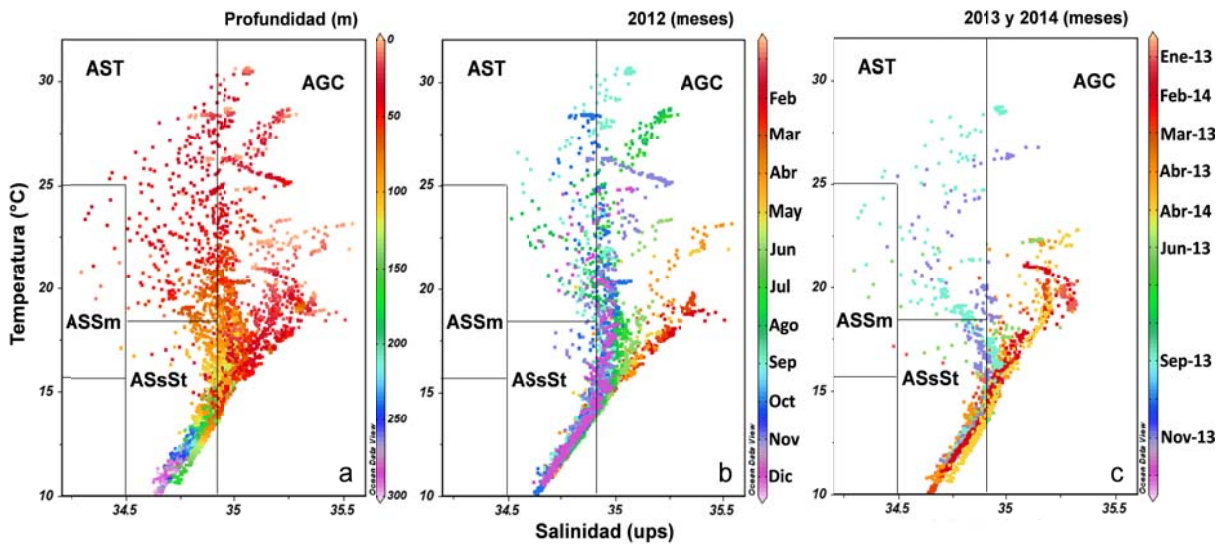


Figura 5. Diagramas T-S para Cuenca Alfonso con datos discriminados por (a) profundidad y (b y c) meses de muestreo dentro de los periodos de febrero de 2012 – diciembre de 2012 (b) y enero de 2013 – abril de 2014 (c). Clasificación de masas de agua propuesta por Lavin *et al.* (2009).

En el 2012, julio y agosto aún registraron en la parte más superficial una combinación de AST y AGC. No obstante, en el 2013 el AST se detectó desde junio hasta noviembre, y sus valores de salinidad fueron substancialmente menores que el año anterior (Figura 5c). Una posible explicación a esta condición en septiembre de 2013 podría ser resultado de la dilución por lluvias moderadas y altas (5 – 9 de septiembre) previo al día de muestreo (10 de septiembre) (CONAGUA, 2014). Sin embargo, algunos de estos valores mínimos de salinidad coinciden en temperatura (16 – 25 °C) con la señal del Agua Superficial Salina Modificada (ASSm) que se encuentra entre 10 – 110 m (Lavin *et al.*, 2009). De acuerdo a las mediciones de las estaciones 1, 2 y 3 del transecto latitudinal, esta agua podría haber incursionado a la bahía por la boca norte durante septiembre de 2013 (Figura 6).

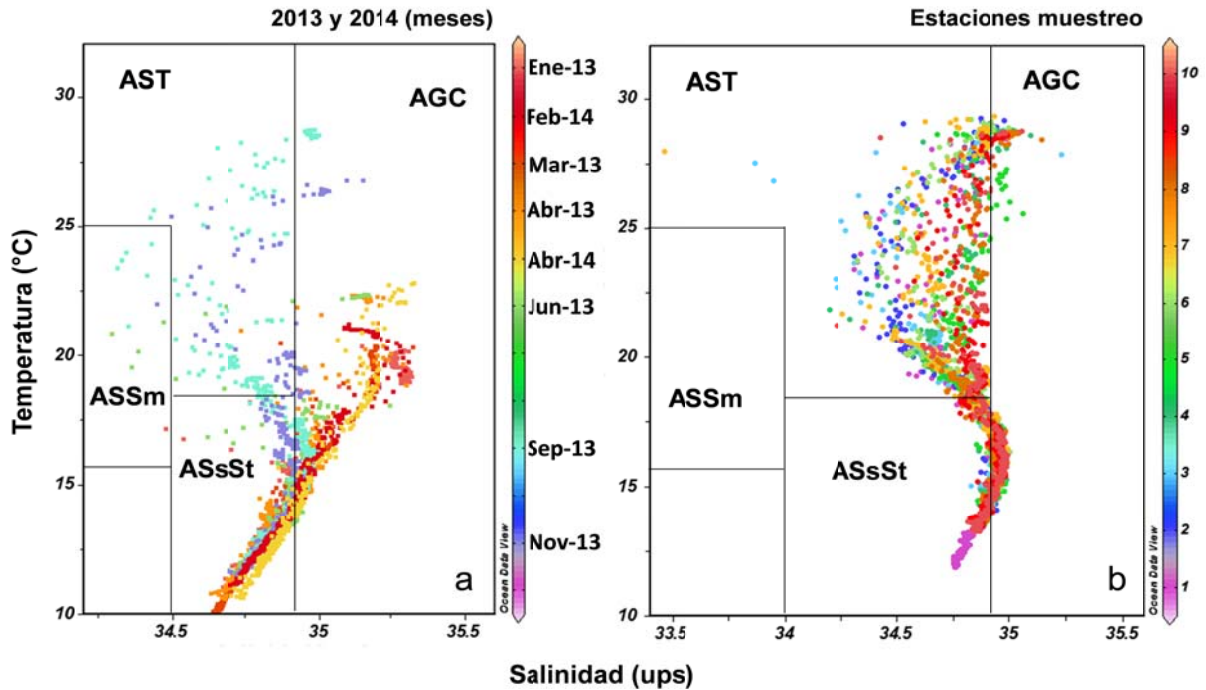


Figura 6. Diagramas T-S para Cuenca Alfonso con datos discriminados por (a) meses de muestreo dentro del periodo enero de 2013 – abril de 2014 y (b) por estaciones durante septiembre de 2013. Clasificación de masas de agua propuesta por Lavin *et al.* (2009).

Generalmente, la ASsSt se encontró presente por debajo de los ~200 m a lo largo de todo el ciclo anual. Sin embargo, su límite superior ascendió substancialmente cerca de los ~50 m y 70 m en mayo de 2012 y junio de 2013, respectivamente para luego profundizarse (Figura 5). Debido a que el umbral batimétrico que limita el intercambio entre el golfo y la cuenca se encuentra a 200 m en el sector oriental, no se detectó la señal de la Agua Intermedia del Pacífico (AIP) que típicamente se encuentra a una profundidad mayor a 400 m en el Golfo de California y a rangos de temperatura y salinidad entre 4 – 9 °C y 34.5 – 34.8 ups, respectivamente (Lavin *et al.*, 2009).

En la Figura 7 se presentan diagramas de tipo Hovmöller para ilustrar la evolución temporal de las características termohalinas del transecto latitudinal a 30 m de profundidad. En el panel izquierdo, la dinámica de la salinidad corroboró la presencia de los tipos de agua descritos anteriormente en el diagrama T-S. En el diagrama para temperatura se muestran condiciones más frías a 30 m de

profundidad entre diciembre – julio, seguido de un fuerte calentamiento ($>23 - 28\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta el final del año. Las mínimas temperaturas se observaron en mayo – junio, y las máximas en septiembre – octubre. En mayo de 2012, las aguas más frías estuvieron localizadas cerca al centro de la cuenca (estaciones 1, 8 y 9) con temperaturas ligeramente mayores en las partes más someras. Esto indica una termoclina más somera en la sección central que se asemejó al efecto de una circulación de tipo ciclónico (Figura 7a). Este mayor enfriamiento en la porción central del transecto, posteriormente desaparece al final de julio – agosto en consistencia con el comienzo del periodo de inversión del monzón americano que para la porción sur del golfo marca el fortalecimiento de los vientos del sur (Marinone *et al.*, 2004). A diferencia del 2012, el enfriamiento en junio de 2013 apenas muestra temperaturas ligeramente mayores en las estaciones más norteñas de la cuenca (Figura 7b).

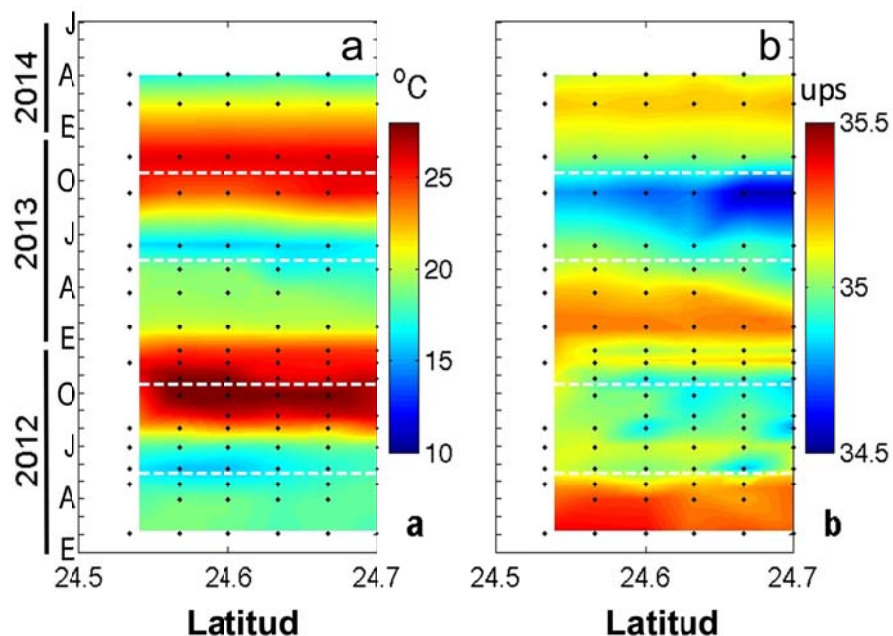


Figura 7. Diagrama Hovmöller de la variación espacial y temporal de la (a) temperatura y (b) salinidad a un corte 30 m de profundidad del transecto latitudinal de la parte norte de la Bahía de la Paz entre febrero de 2012 – abril de 2014. Las líneas blancas discontinuas marcan los periodos de 15 de mayo y 15 de octubre los cuales marcan los periodos de calentamiento y enfriamiento a un corte de 30 m, respectivamente.

En consistencia con lo anterior, la evolución temporal de los perfiles verticales de temperatura y sigma-t para la Cuenca Alfonso describieron una tendencia

conjunta a la elevación de las isopicnas y de la termoclina entre abril – julio, periodo sugerido para la máxima activación del remolino ciclónico. De acuerdo al trazado temporal de los contornos de sigma-t y temperatura, este ascenso para la isopicna de 26 kg m^{-3} y la isoterma de $17 \text{ }^\circ\text{C}$ fue respectivamente de ~ 58 y ~ 52 m entre febrero – mayo de 2012, de ~ 19 y ~ 36 m entre marzo – junio de 2013, y de ~ 21 y ~ 39 m entre febrero – abril de 2014 (Figura 8a, b).

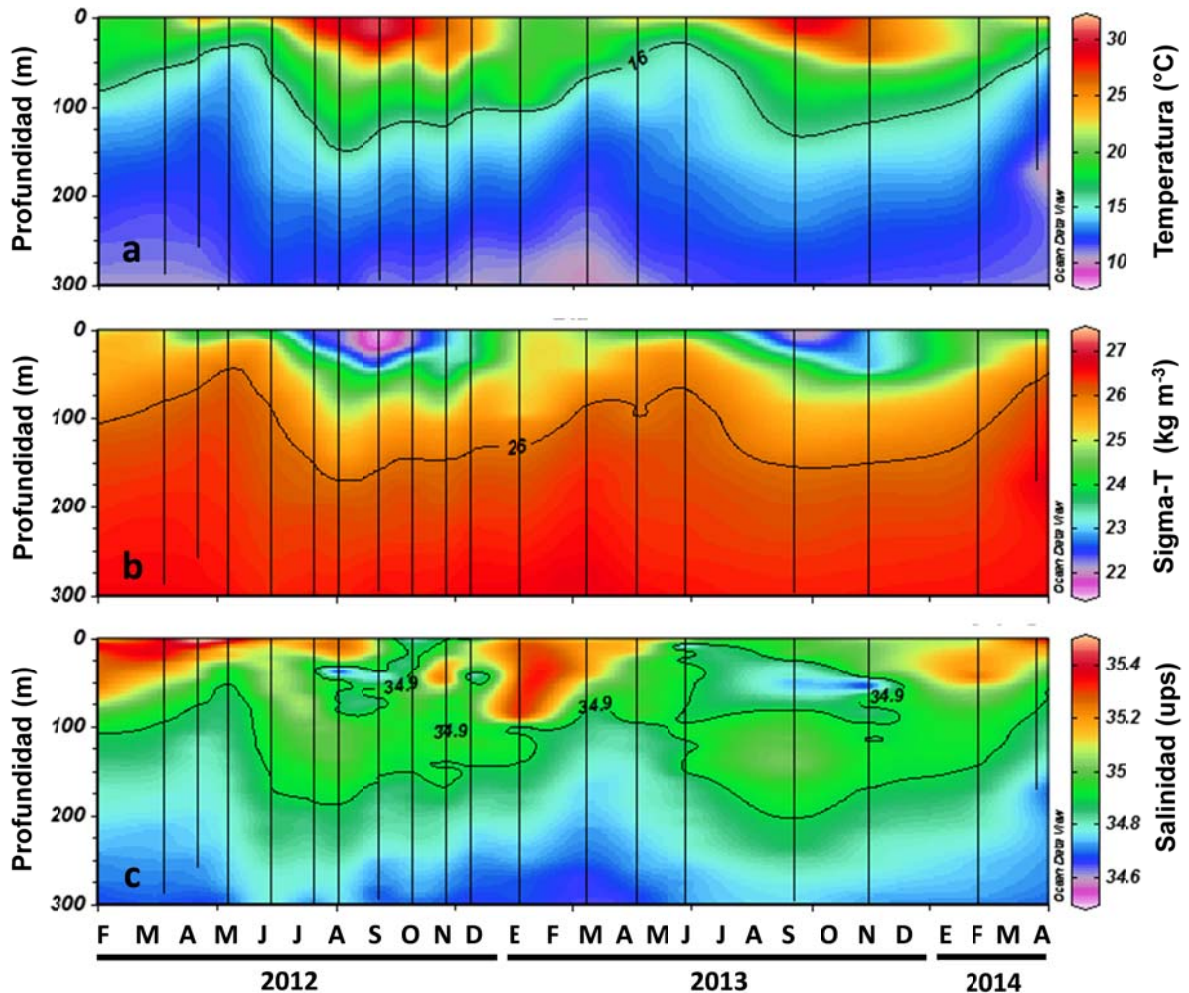


Figura 8. Variación temporal de los perfiles de (a) temperatura, (b) densidad y (c) salinidad en la estación 1 correspondiente a Cuenca Alfonso.

A diferencia de las variables anteriores, la distribución vertical de la salinidad en la cuenca apenas manifestó una elevación de agua profunda para las isohalinas menores a 34.9 ups. En aguas por encima de los 100 m, un estrato de mayor salinidad (>35.1) correspondiente al AGC, fueron registrados ampliamente en enero

– febrero con una tendencia a comprimirse gradualmente hacia la superficie entre mayo y junio en consistencia con la incursión de aguas menos salinas correspondientes a la AST (Figura 8c). Noviembre de 2012 difirió substancialmente del patrón por la incursión de un núcleo de mayor salinidad entre los 30 – 55 m de profundidad. Sin embargo, también fueron detectados núcleos de baja salinidad alrededor de los 50 m en agosto de 2012 y ligeramente más expandidos en septiembre y noviembre de 2013.

El comportamiento estacional del parámetro ϕ en el transecto latitudinal para los primeros 100 m de la columna de agua revelaron un cambio de condiciones de muy baja estabilidad de la columna de agua entre diciembre – marzo ($\sim 20 - 156 \text{ J m}^{-3}$) a una pronunciada estratificación entre julio – septiembre ($\sim 196 - 271 \text{ J m}^{-3}$), para así nuevamente en octubre-noviembre ($\sim 92 - 160 \text{ J m}^{-3}$) iniciar el retorno a una columna de agua más mezclada (Figura 9a). Estadísticamente, no se registraron diferencias significativas de los valores de ϕ observados en el 2012 con respecto a los mismos meses calculados para 2013 (Wilcoxon, $Z= 0.94$; $p > 0.05$).

La PCM, por otra parte, corroboró lo observado arriba con el parámetro ϕ de estratificación de la columna de agua. El inicio e intensificación de los vientos del norte y noroeste marcó un incremento gradual en la turbulencia y convección térmica que profundizó la PCM entre noviembre – marzo ($\sim 37 - 100 \text{ m}$). En abril – junio se observó generalmente una capa homogénea y más estrecha entre $\sim 11 - 31 \text{ m}$ en concordancia con la intensificación de la radiación solar y la somerización de agua de menor salinidad (ASsSt) al mismo tiempo que se estableció la circulación ciclónica de submesoescala. Por otro lado, a pesar de que entre julio – octubre se observa la mayor estratificación térmica, el grosor de la PCM ($\sim 16 - 56 \text{ m}$) es ligeramente mayor (Figura 9b).

De acuerdo a lo anteriormente descrito respecto a la variabilidad estacional de las propiedades termohalinas y en coincidencia con la literatura (Monreal-Gómez et al., 2001; Obeso-Nieblas et al., 2007, 2008), bases de datos históricos y climatologías de variables ambientales (Silverberg et al., 2006) y biológicas (Martínez-López datos no publicados) se definieron tres periodos hidrográficos que

en adelante se les hará referencia en el presente texto como: mezcla (octubre – marzo), remolino ciclónico (abril – julio) y estratificado (agosto – septiembre).

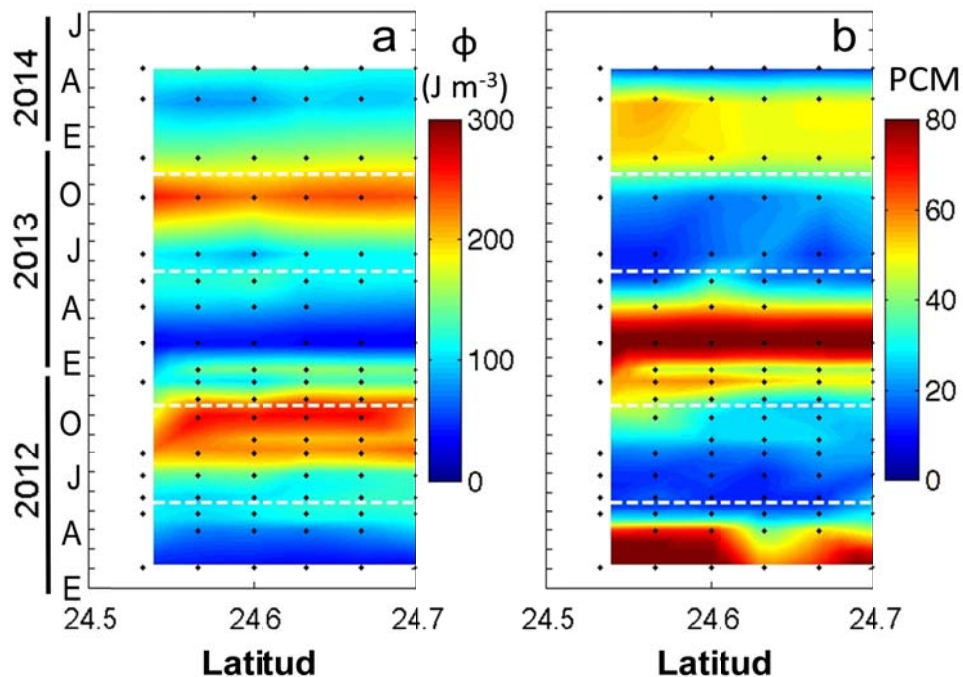


Figura 9. Diagrama Hovmøller de la variación espacial y temporal del (a) parámetro de estratificación ϕ hasta 80 m y (b) la profundidad de capa de mezcla (PCM) para el transecto latitudinal de la parte norte de la Bahía de la Paz. Las líneas blancas discontinuas marcan los periodos de 15 de mayo y 15 de octubre los cuales marcan los periodos de calentamiento y enfriamiento a un corte de 30 m, respectivamente.

1.5.2 Medio físico-químico

1.5.2.1 Transparencia y coeficiente de atenuación vertical de luz difusa

La profundidad de desaparición del disco Secchi (Z_S) no mostró un patrón estacional bien definido. El rango de variación estuvo entre 7 – 27 m, con mayores valores (>15 m) generalmente entre agosto y noviembre, y eventuales repuntes en febrero de 2012 y 2014, abril de 2012, 2013 y 2014, y julio de 2014. Los coeficientes de atenuación (K_d), los cuales son inversamente proporcionales a la Z_S , mostraron los mayores valores (>0.15) durante marzo y mayo de 2012, y enero y junio de 2013 (Figura 10).

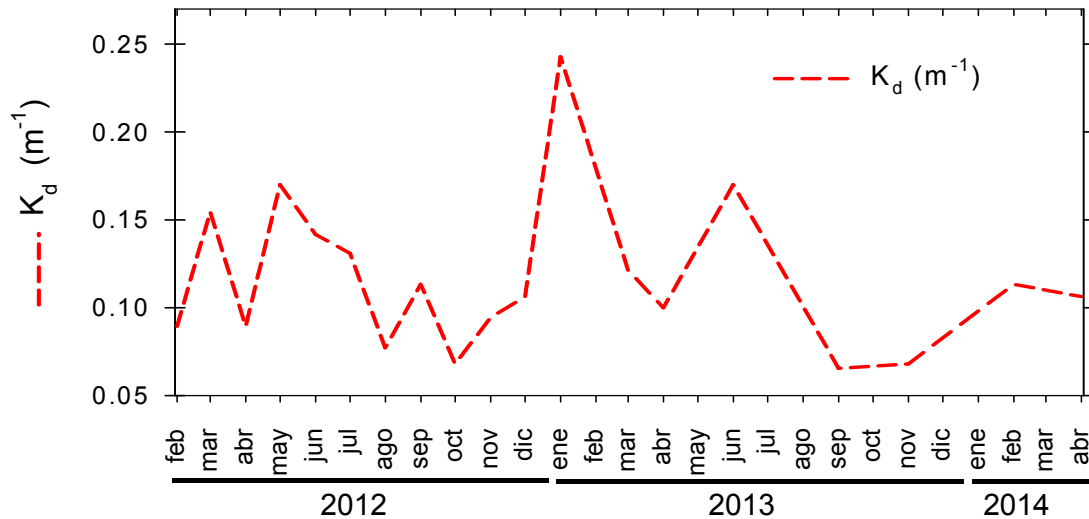


Figura 10. Variación temporal de la profundidad del coeficiente de atenuación de luz difusa (K_d) para Cuenca Alfonso.

1.5.2.2 Oxígeno disuelto (OD)

Particularmente, en el estrato superficial la concentración de OD presentó un patrón estacional acorde a los efectos conjuntos de la turbulencia generada por el viento, la actividad fotosintética y de la temperatura del agua sobre la solubilidad del gas en el agua, presentado así mayores niveles ($5.2 - 5.6 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$) entre enero-junio. A profundidades intermedias, en cambio, el comportamiento de la concentración del OD se mostró influenciado principalmente por la dinámica oceanográfica, en el cual se detectó agua con menor contenido de OD en niveles más superficiales. Este patrón es consistente con el patrón previamente descrito de distribución de las isolíneas de densidad y temperatura que corroboran la estacionalidad del periodo de activación de la circulación ciclónica. La expansión del límite superior de la ZDO durante del remolino fue más pronunciada en el 2012 que en el 2013, y alcanza en el primero cerca de los 40 m de profundidad entre mayo y junio (Figura 11).

Como resultado complementario, en la tabla 1 se resumen los rangos de variación observados de OD de acuerdo con el tipo de agua identificada en los perfiles verticales del sitio de estudio.

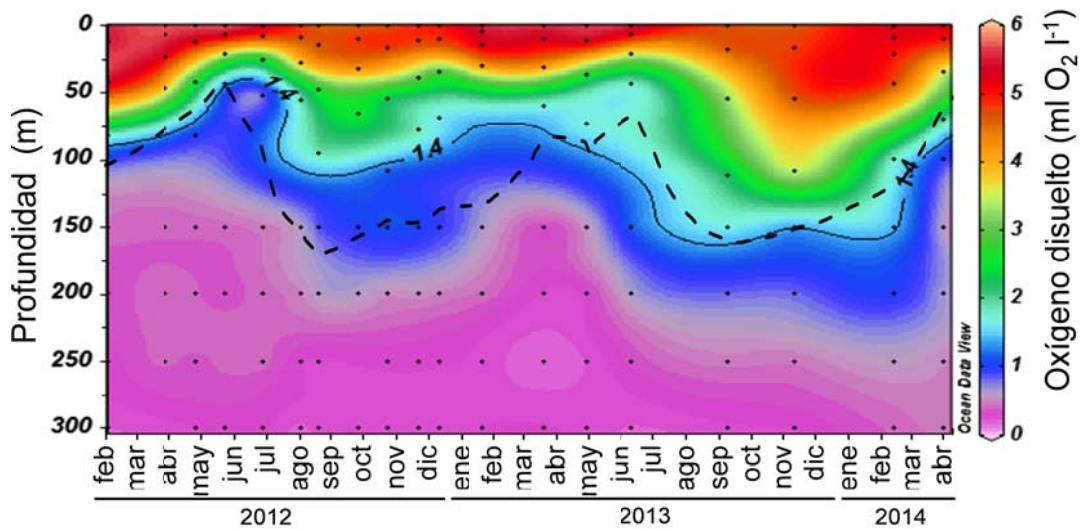


Figura 11. Variación temporal de los perfiles de oxígeno disuelto (OD) en la Cuenca Alfonso. Las líneas continua y discontinua corresponden a la oxipleto de $1.4 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$ y a la isolínea de densidad de 26 kg m^{-3} , respectivamente.

I.5.2.3 Nutrientes

Nutrientes oxidados

Desde el punto de vista de la distribución de los valores integrados de nutrientes oxidados se registró una alta variabilidad intraestacional, la cual no permitió ver claras tendencias estacionales. No obstante, para los nitritos se observaron altas concentraciones en marzo – mayo de 2012 y marzo – junio de 2013 en la zona afótica y similarmente en febrero y abril de 2012 y marzo – abril de 2013 en la Z_{eu} ; asimismo, este nutriente a diferencia del nitrato fue el único, en presentar en la mayoría de los meses concentraciones superiores para el estrato eufótico (Figura 12a).

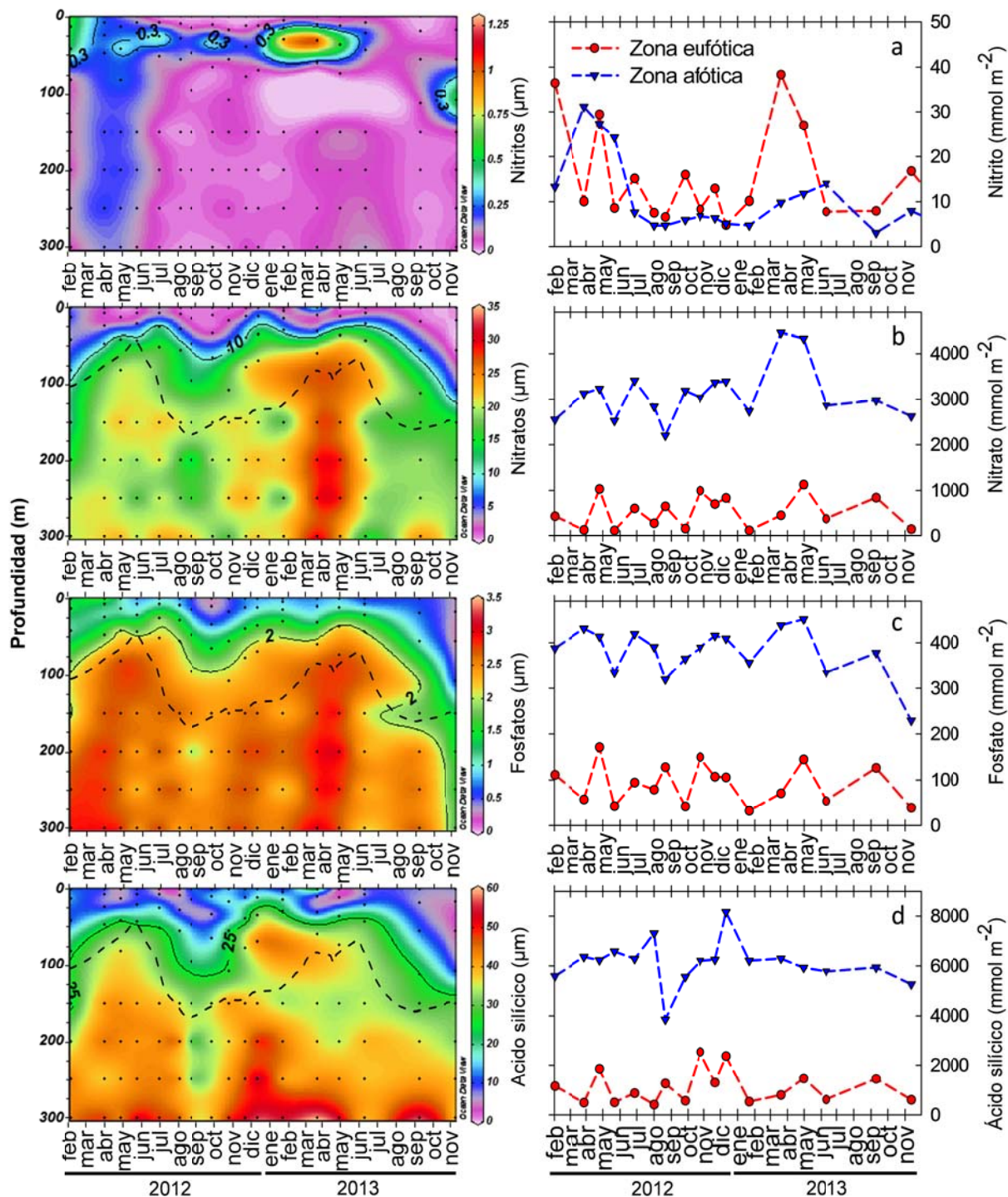


Figura 12. Variación temporal de los perfiles (panel izquierdo) y valores integrados (panel izquierdo) de concentración de nutrientes oxidados: a) nitritos; b) nitratos; c) fosfatos; d) ácido silícico. Líneas negras continuas y discontinuas en las gráficas del panel izquierdo corresponden a las isólinas de nutrientes y a la isopícnica de 26 kg m^{-3} , respectivamente.

El comportamiento temporal de los valores integrados de nitrato y fosfato estuvo positivamente correlacionado (Spearman, $\rho = 0.83$; $p < 0.05$). En el reservorio afótico, nitratos y fosfatos alcanzaron concentraciones altas entre 4431 – 4454 μM y 438 – 451 μM , respectivamente entre marzo – abril de 2013. Sin embargo, estos últimos presentaron una acentuada disminución en noviembre de 2013. El silicio (ácido silícico) tuvo el comportamiento menos fluctuante que los anteriores en el reservorio profundo, excepto quizás por una abrupta disminución en agosto de 2012. Por su parte, para la Z_{eu} , escasamente evidenció un incremento moderado entre octubre – diciembre de 2012 (Figura 12b, c, d).

La mayoría de los nutrientes oxidados mostraron la típica tendencia a incrementar con la profundidad, excepto los nitritos. Estos últimos, presentaron núcleos de alta concentración en subsuperficie en la mayoría de los muestreos (máximos en febrero de 2012 y enero y marzo de 2013), por lo general asociados a los niveles de 3 y 0.1 % E_0 . No obstante, en marzo y abril de 2012 se observaron valores moderadamente altos por debajo de 150 m (Figura 12a).

A pesar de una menor resolución temporal de los muestreos en el 2013, se detectó que gran parte de la distribución estacional de los perfiles de los nutrientes oxidados estuvo fuertemente asociada al periodo de activación del remolino ciclónico (Figura 12). No obstante, de acuerdo al trazado de las isolíneas de 2, 10 y 26 μM para fosfatos, nitratos y ácido silícico, respectivamente, se observó una advección subsuperficial de nutrientes entre noviembre de 2012 – enero de 2013 que no demostró ninguna relación con la elevación de isopícnas que fuera evidencia de algún transporte vertical de agua más profunda. Este comportamiento fue substancialmente diferente a lo observado en 2012, el cual reveló menores concentraciones de nutrientes asociados a el hundimiento progresivo de las isopícnas desde septiembre hasta noviembre (Figura 12b, c, d).

En la tabla 1 se describe el rango de concentraciones de nutrientes oxidados y OD para los tipos de agua presentes en la cuenca. Asimismo, se establece una jerarquía que indica mayores valores para el ASsSt, seguido por AGC y AST.

Amonio y Urea

Estos nutrientes correspondientes a la fracción reducida inorgánica (amonio) y orgánica (urea) del nitrógeno, a diferencia de los oxidados no presentaron un patrón claro de distribución estacional. Los valores integrados mostraron generalmente mayores valores en el estrato afótico. Sin embargo, para amonio ambas zonas estuvieron directamente correlacionados (Spearman, $\rho = 0.61$; $p < 0.05$). Los mayores valores integrados de amonio se observaron en febrero, marzo, abril y julio de 2012 y en septiembre y noviembre de 2013, mismos meses en los cuales se presentaron los principales núcleos de concentraciones intermedias a altas ($>1.2 - 3.9 \mu\text{M}$) a lo largo de la columna de agua (Figura 13a).

Tabla 1. Valores promedios y rangos de variación observados entre 2012 – 2013 del oxígeno disuelto ($\text{ml O}_2 \text{l}^{-1}$) y de concentración (μM) de nutrientes oxidados (nitratos, fosfatos y ácido silícico) entre 0-300m para los tipos de agua identificados en Cuenca Alfonso.

Variable	ASsSt			AGC			AST		
	Prom	Min	Max	Prom	Min	Max	Prom	Min	Max
Oxígeno disuelto	0.72	0.15	3.72	4.74	1.81	5.75	3.82	1.97	4.93
Nitratos	20.09	5.55	30.33	4.46	0.44	21.95	4.52	0.48	10.12
Fosfatos	2.46	0.56	3.14	1.06	0.26	2.32	0.90	0.30	1.54
Ácido silícico	38.90	10.24	60.02	12.21	1.62	38.96	12.01	4.02	24.40

Prom: valor promedio; Min: mínimo; Max: máximo.

A diferencia del anterior, los valores integrados de urea no mostraron correlación entre ambos estratos (Spearman, $\rho = 0.44$; $p > 0.05$). De los muestreos que se disponen de datos para 2013, los valores en ambos estratos fueron entre $\sim 1.1 - \sim 19$ veces menores respecto a sus correspondientes meses para el 2012, con excepción de septiembre que para el estrato afótico obtuvo una concentración similar y para el eufótico una ligeramente mayor (Figura 13b). Los principales incrementos de valores integrados en la Z_{eu} ocurrieron en febrero (299 mmol m^{-2}) y octubre (449 mmol m^{-2}) de 2012. No obstante, en marzo, mayo y diciembre de 2012, marzo de

2013 y abril de 2014 se detectaron al menos en algún nivel de luz un núcleo de alta concentración ($>3.0 \mu\text{M}$). Para la zona afótica sobresalieron datos integrados altos entre febrero y julio de 2012 ($327 - 1043 \text{ mmol m}^{-2}$), así como octubre – noviembre del mismo año ($351 - 459 \text{ mmol m}^{-2}$) y febrero de 2014 (644 mmol m^{-2}), también en coherencia con máximas concentraciones puntuales (Figura 13b).

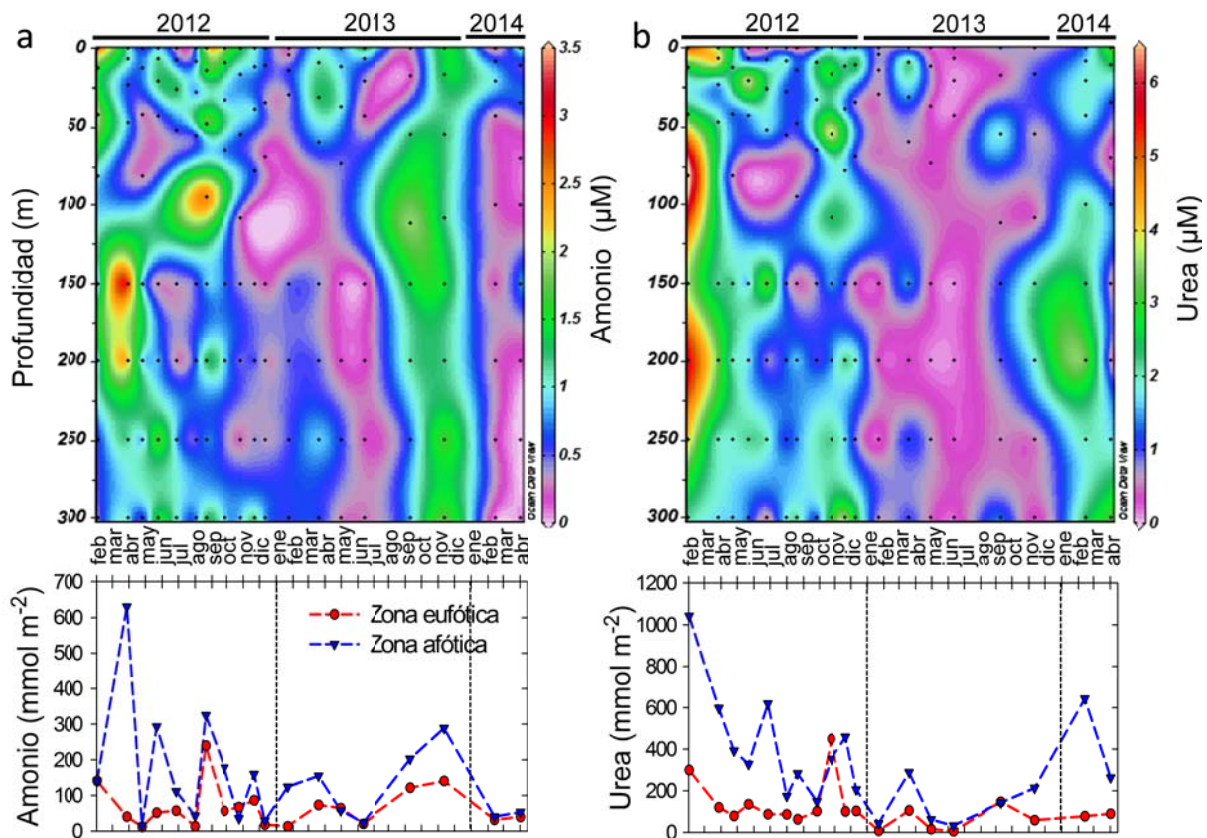


Figura 13. Variación temporal de los perfiles (panel superior) e integrados (panel inferior) de (a) Amonio (NH_4^+) y (b) urea en Cuenca Alfonso.

I.5.2.4 Contribución de las formas inorgánicas del nitrógeno

A partir de los datos disponibles para nitrógeno total disuelto (febrero – agosto de 2012), se estimaron contribuciones mensuales promedio de NID entre $\sim 8 - 28 \%$ y $\sim 29 - 64 \%$ en el estrato eufótico y la zona 150 – 300 m, respectivamente. Las mayores contribuciones de esta fracción inorgánica se observaron en junio y agosto (ambas con 28%), mientras que para el estrato afótico en junio (56 %) y julio (56 %) (Figura 14).

Dentro las especies disueltas que constituyen el NID, el nitrato fue la molécula predominante tanto por debajo de 150 m (media= 20.7 μM ; 95.9 % del NID), como en la Z_{eu} (media= 6.8 μM ; 72.2 %). Su reducción en este último estrato estuvo también acompañada de un ligero incremento en la contribución del amonio (0.93 media de μM ; 24.3 %) respecto a lo observado en la parte más profunda (media de 0.77 μM ; 3.8 %). Los nitritos contribuyeron al NID apenas con el 3.5 % para el estrato eufótico y el 0.3 % para el afótico, con promedios de 0.18 y 0.07 μM , respectivamente (Figura 14).

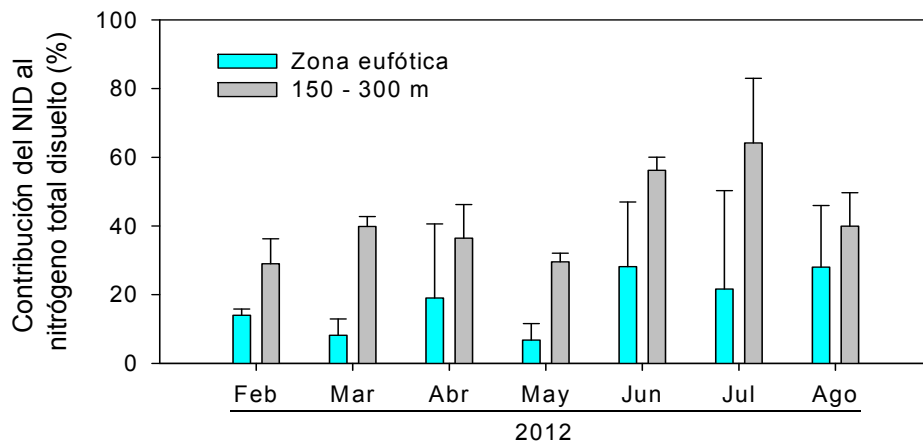


Figura 14. Contribución del nitrógeno inorgánico disuelto (NID) al nitrógeno total disuelto entre febrero – agosto de 2012 en Cuenca Alfonso. Los brazos en las barras corresponden a la desviación estándar de las mediciones.

I.5.2.5 Cociente NID:silicio:fósforo

En la figura 15 se ilustra la dinámica estacional y vertical de los cocientes de NID:silicio (NID:Si) y NID:fósforo (NID:PID) para la Cuenca Alfonso. En general, el comportamiento de ambos cocientes estuvo relativamente acoplado (Spearman, $\rho = 0.46$; $p < 0.05$), y sus valores consistentes con el predominio de condiciones limitantes por nitrógeno para el crecimiento fitoplanctónico (NID:Si < 1 y NID:PID < 16). Eventualmente, la información proporcionada por uno NID:PID de los dos cocientes mostró una mejoría de esta condición que no se detectó con el NID:Si, lo que podría ser resultado de las variaciones en las concentraciones de sílice o fósforo debida a distintos requerimientos nutricionales de las poblaciones fitoplanctónicas más que a la del NID.

La limitación por NID fue por lo general más acentuada y variable en niveles superficiales, especialmente durante marzo – julio de 2012 y marzo – septiembre de 2013 para NID:PID (Figura 15a); mientras que para NID:Si lo fue entre septiembre de 2012 – enero de 2013 y septiembre – noviembre de 2013 (Figura 15b). De acuerdo a este último cociente durante ambos años se detectaron condiciones menos limitantes en subsuperficie (3 y 0.1 % E_0) entre junio – octubre de 2012 y marzo – noviembre de 2013. No obstante, según el NID:PID, esta atenuación reveló diferencias substanciales entre ambos años, con mayores cocientes desde noviembre de 2012 – hasta noviembre de 2013 en la base de la Z_{eu} , y a partir de marzo de 2013 en adelante para el estrato afótico (Figura 15a).

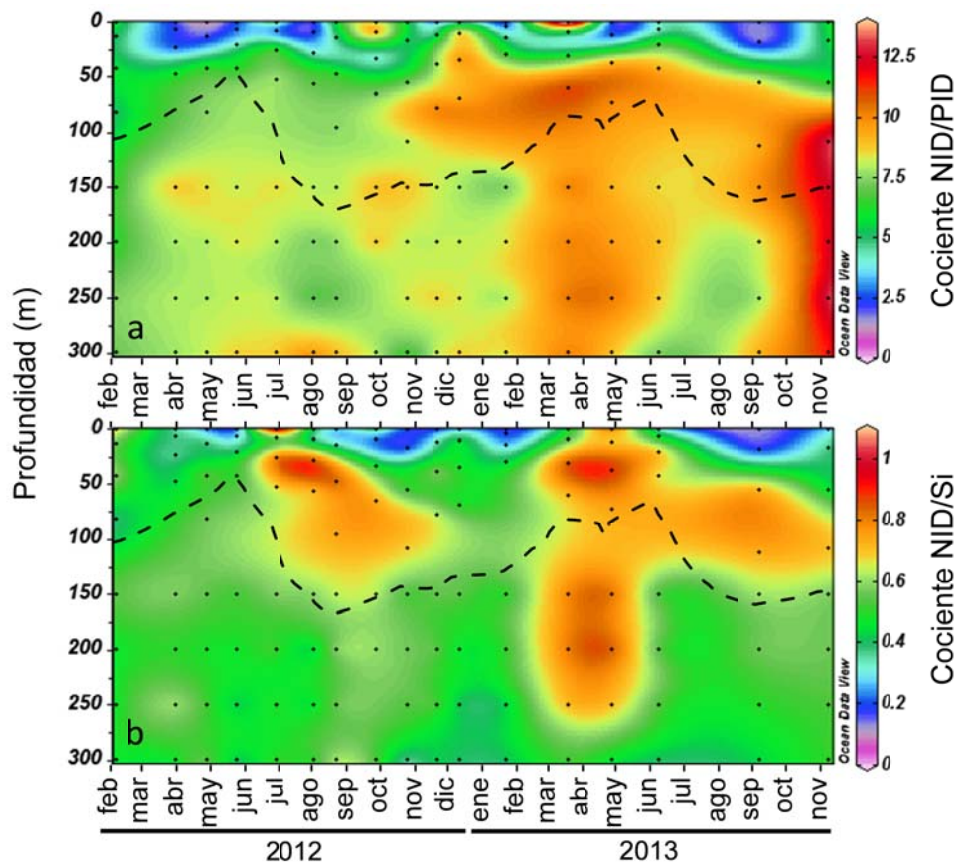


Figura 15. Distribución temporal de los perfiles de cocientes (a) NID:fosfato (NID:PID) y (b) NID: silicato (NID:Si) entre febrero – agosto de 2012 en Cuenca Alfonso. Línea negra discontinua corresponde a la isopícnica de 26 kg m⁻³.

I.5.2.6 Utilización aparente de oxígeno (UAO) y nitrato preformado (PreNO₃)

Valores de UAO $<1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ en estratos superficiales denotaron condiciones en donde la sobresaturación de OD por intercambio con la atmósfera o por producción fotosintética excedieron su consumo. Esta variable se incrementó progresivamente con la profundidad en función de la respiración y el flujo de materia orgánica. Su variabilidad temporal estuvo acoplada al igual que el OD a la distribución de las isopicnas, lo cual reveló un ascenso a subsuperficie de valores elevados de UAO durante el periodo de activación del remolino ciclónico (Figura 16a).

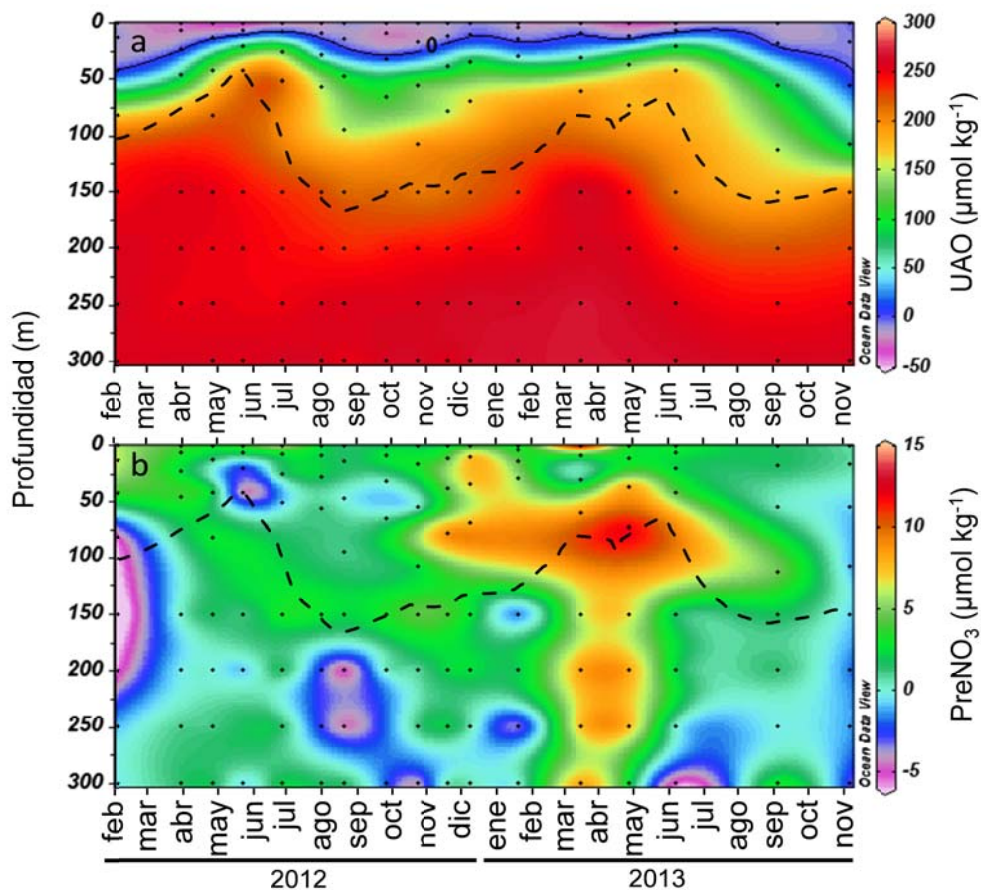


Figura 16. Distribución temporal de la utilización aparente de oxígeno (UAO) y nitrato preformado (PreNO₃) entre febrero de 2012 – abril de 2013 en Cuenca Alfonso. Línea negra discontinua corresponde a la isopicna de 26 kg m^{-3} .

Los valores negativos de PreNO₃ indican un contenido de nitrato en el medio menor al que es remineralizado, mientras que los positivos sugieren una cantidad de

nitrateo adicional que no es producto de la remineralización en ese sitio. El 56 % de los valores calculados para PreNO₃ se concentraron entre 0 – 4 $\mu\text{mol N kg}^{-3}$, mientras un 26 % fueron $<0 \mu\text{mol N kg}^{-1}$. En subsuperficie se observaron valores relativamente altos desde noviembre de 2012 hasta agosto de 2013, y en marzo y abril de 2013 en casi toda la columna de agua, con sus respectivos máximos en superficie (15.5 $\mu\text{mol kg}^{-3}$) y a 0.1 % E₀ (12.6 $\mu\text{mol kg}^{-3}$) (Figura 16b).

I.5.2.7 Fósforo y metales particulados

Ver anexo 1 (manuscrito sometido para su publicación).

I.5.2.8 Clorofila *a*

La distribución temporal de la concentración fraccionada de Clo *a* mostró una clara variabilidad estacional de la fracción pequeña (de 0.4 – 20 μm) en la Z_{eu} que no correspondió en su totalidad con la fracción de talla grande ($>20 \mu\text{m}$) (Wilcoxon, Z= 2.74; $p<0.05$). De acuerdo a los valores integrados, ambas fracciones, tanto en el estrato eufótico como el afótico, revelaron valores intermedios y altos entre febrero – julio de 2012 en relación cercana con el periodo de mezcla y actividad del remolino ciclónico (Figura 17 y 18). En 2013 y 2014, ambas fracciones en el estrato afótico y la fracción de mayor tamaño en Z_{eu} presentaron de manera constante valores menores (Wilcoxon, Z= 0.56 y 0.60, respectivamente; $p>0.05$). A diferencia del comportamiento anterior, la fracción 0.4 – 20 μm mostró un repunte sobresaliente en junio ($\sim 132 \text{ mmol m}^{-2}$), y posteriormente una tendencia a incrementar hasta un máximo valor integrado ($\sim 164 \text{ mmol m}^{-2}$) en abril de 2014 (Figura 17a y 18a).

Los perfiles verticales mostraron mayores concentraciones dentro de la Z_{eu}, principalmente a 33, 3 y 0.1 % E₀, y durante los periodos hidrográficos mencionados anteriormente en coherencia con los valores integrados. La distribución de los perfiles para ambas fracciones de tamaño presentaron diferencias estadísticamente significativas (Wilcoxon, Z= 4.42; $p<0.05$). Eventualmente, algunos núcleos de concentración intermedia a alta ($>1.2 \text{ mg Clo } a \text{ m}^{-3}$) coincidieron espacial y temporalmente para ambas fracciones en el 2012, como ocurrió en febrero (33 % E₀), mayo (3 % E₀) y julio (3 % E₀) (Figuras 17b y 18b). Para el 2013, el periodo

productivo se retrasó y acortó temporalmente en relación con 2012. Este estuvo casi ausente y ligeramente reducido para la fracción grande y pequeña, respectivamente. Sin embargo, en esta última talla los valores observados durante junio de 2013 (33 y 3 % E_0) y abril de 2014 (3 % E_0) correspondieron a los máximos núcleos (3.3 – 4.6 mg Clo a m^{-3}) registrados (Figuras 17b y 18b).

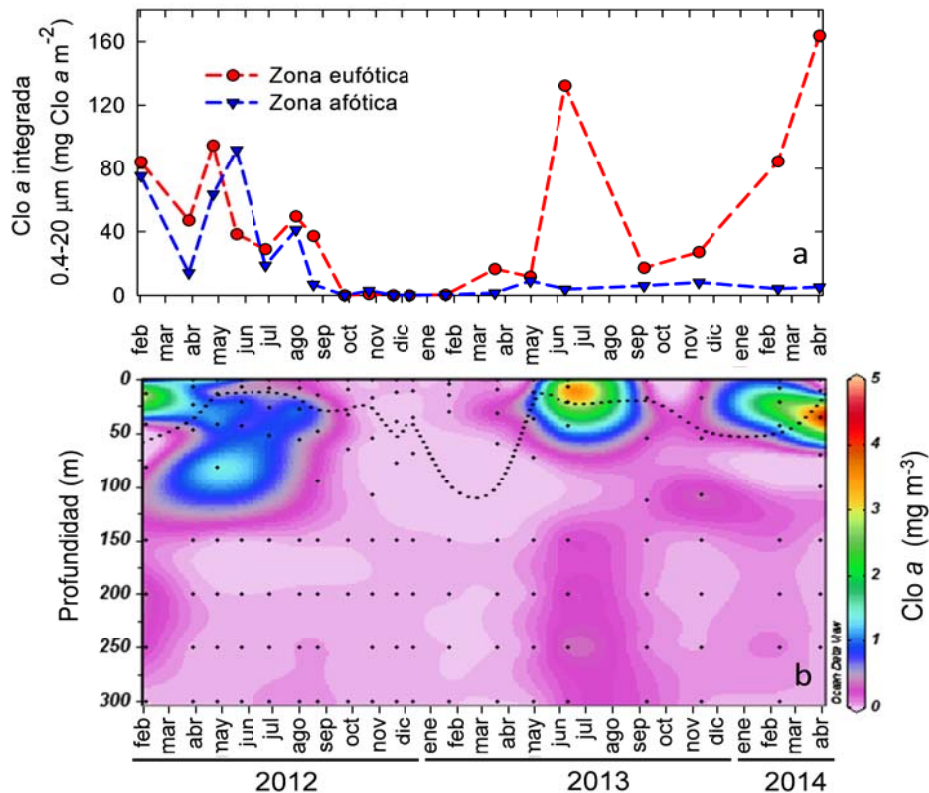


Figura 17. Variación temporal de (a) concentración de clorofila a (Clo a) integrada y (b) los perfiles verticales para la fracción 0.4–20 μm entre febrero de 2012 – abril de 2014 en la en Cuenca Alfonso. Línea punteada negra corresponde a la profundidad de la capa de mezcla.

Particularmente, entre 150 – 300 m de profundidad con la fracción de 0.4 – 20 μm se detectaron las mayores concentraciones ($\sim 0.1 - 0.4 \text{ mg Clo a m}^{-3}$) para este estrato en febrero de 2012 y 2014, y junio – septiembre de 2013. Estos valores fueron incluso mayores y/o similares a algunas de las observaciones en la Z_{eu} durante periodos de relativamente baja producción (Figura 17b).

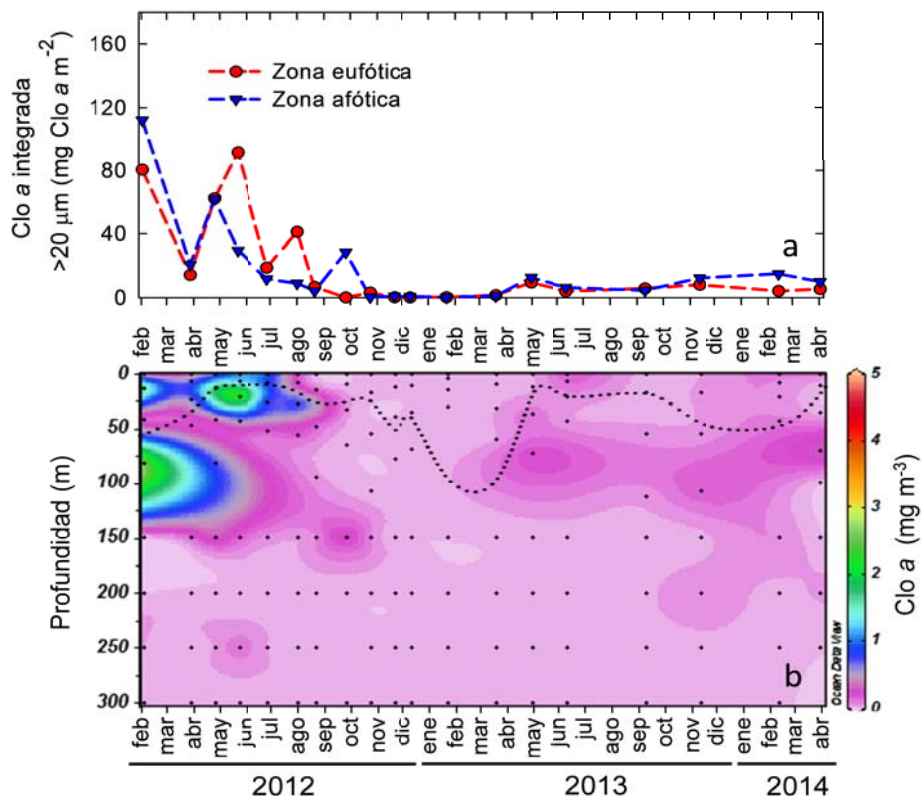


Figura 18. Variación temporal de (a) concentración de clorofila a (Clo a) integrada y (b) los perfiles verticales para la fracción >20 μm entre febrero de 2012 – abril de 2014 en la Cuenca Alfonso. Línea punteada negra corresponde a la profundidad de la capa de mezcla.

I.5.3 Componentes microbianos (picoplancton y nanoplancton autótrofo, nanoplancton heterótrofo, virioplancton y bacterioplancton)

A través de las observaciones por microscopía de epifluorescencia se detectó que la mayor proporción de los conteos de PA correspondieron a cianobacterias y en menor proporción a picoeucariotas, estos últimos principalmente restringidos en el estrato eufótico. Dentro de las picocianobacterias se distinguieron básicamente tres morfotipos unicelulares. Uno que generalmente predominó en el estrato superficial y subsuperficial fue de autofluorescencia color naranja y brillante (bajo incidencia de luz azul). Los otros dos correspondieron a un morfotipo de forma cocoide a cocobacilar y a otro de tamaño muy pequeño, los cuales presentaron una autofluorescencia rosa a roja muy débil que se desvanecía rápidamente bajo la exposición de la luz incidente; estos últimos predominaron en zonas intermedias y profundas. Eventualmente se detectaron tapetes de picocianobacterias con mayor

frecuencia en estratos por debajo de la Z_{eu} , aunque esto podría ser consecuencia de un mayor esfuerzo por el número de campos contados. El nanoplancton estuvo representado principalmente por flagelados de diversas taxa, aunque para la fracción autótrofa se evidenciaron cianobacterias unicelulares y rara vez en tapetes, así como cocolitofóridos y pequeñas diatomeas. Por limitaciones del poder de aumento y resolución del microscopio no fue posible distinguir diferencias en los tamaños y morfologías de las partículas similares a virus (PSV), aunque para bacterias fue evidente la incidencia de mayor diversidad de tamaños y formas en el estrato eufótico que en profundidad, donde generalmente predominaron pequeñas formas cocoides, asociadas en algunas ocasiones con aglomerados de materia particulada.

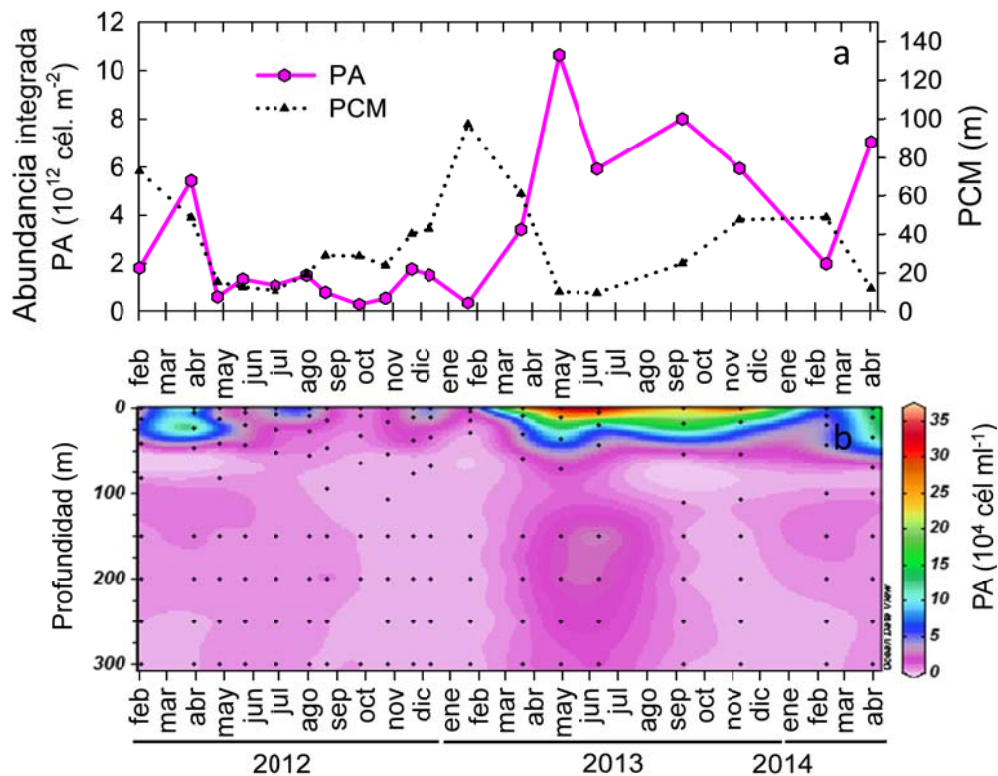


Figura 19. Variación temporal de (a) la abundancia integrada en la zona eufótica y de (b) los perfiles de picoplancton autótrofo (PA) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM).

En el estrato eufótico, que es en donde la mayoría de las fracciones planctónicas evaluadas obtienen sus requerimientos energéticos para crecer, se distinguieron en los perfiles tres periodos de alta producción de microorganismos

entre febrero de 2012 – abril de 2014. Cada uno de estos incluyó consistentemente el periodo de mezcla y en la mayoría de los casos el del remolino ciclónico (Figuras 19 – 23). No obstante, en términos de los valores integrados de abundancia entre 0.1 % – 100 % E_0 , este patrón de alta producción no estuvo fielmente representado. Esto se asoció a la dinámica de la extensión del estrato eufótico y de la PCM durante los periodos hidrográficos, los cuales no se correlacionaron con las abundancia integradas de las fracciones planctónicas (Spearman, $\rho = -0.18 - 0.27$; $p > 0.05$). Sin embargo, las mayores abundancias ocurrieron durante periodos con capas de mezcla someras (Figuras 19 – 23). A pesar de lo anterior, todos los valores integrados de microorganismos, con excepción del de PA y NH, estuvieron positivamente relacionados con los valores integrados de Clo $a < 0.4 - 20 \mu m$ (Spearman, $\rho = 0.53 - 0.89$; $p < 0.05$).

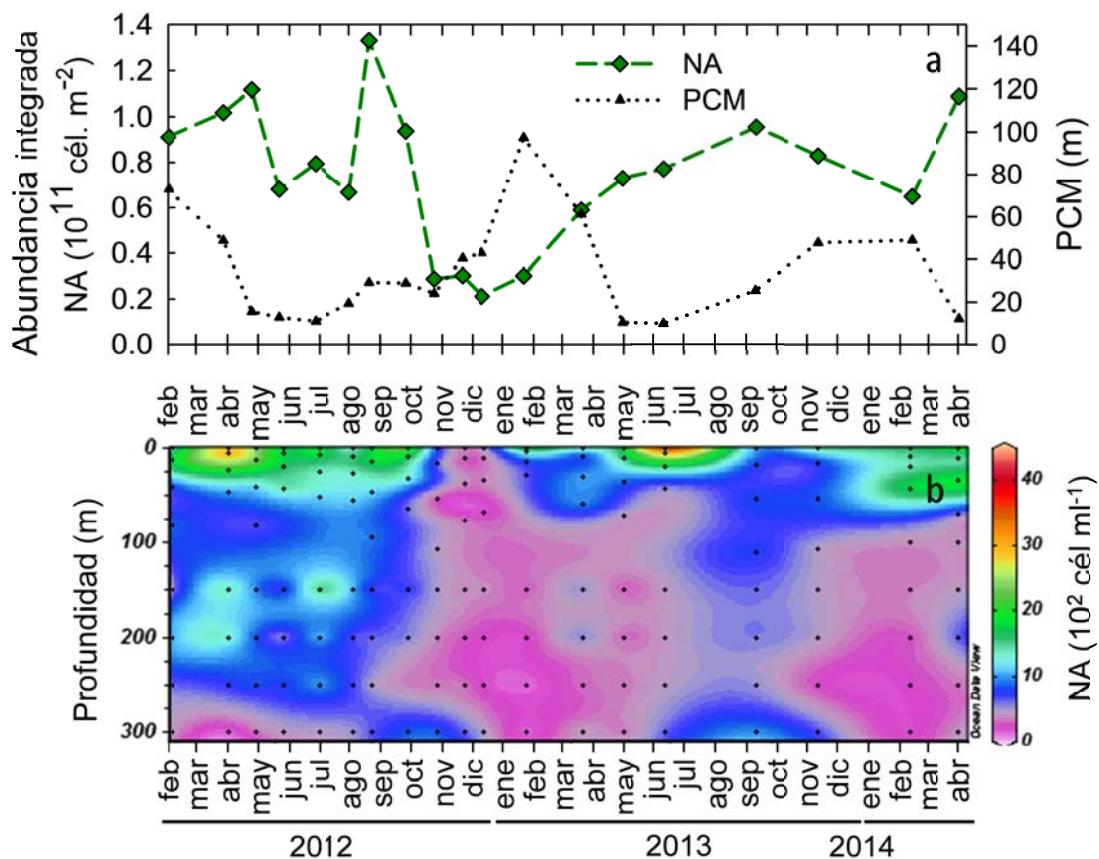


Figura 20. Variación temporal de (a) la abundancia integrada en la zona eufótica y de (b) los perfiles de nanoplancton autótrofo (NA) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM).

Las abundancias integradas de NA y NH para la Z_{eu} estuvieron directamente correlacionadas entre sí (Spearman, $\rho= 0.64$; $p< 0.05$), y mostraron una mejor correspondencia al patrón descrito con anterioridad (Figuras 20a y 21a). En cambio, PA se caracterizó por valores bajos uniformemente distribuidos entre abril de 2012 y enero de 2013, y valores altos desde marzo de 2013 hasta el final del estudio (Figura 19a). Por el contrario, el BP y las PSV presentaron consistentemente sus mayores valores integrados en febrero, mayo y agosto de 2012, el resto de los meses monitoreados fueron bajos y poco fluctuantes (Figuras 22 – 23). Las abundancias de PSV sólo se estimaron hasta marzo de 2013. Sin embargo, sus valores integrados estuvieron positivamente correlacionados con BP, NA y NH (Spearman, $\rho= 0.64$, 0.77 y 0.58 , respectivamente; $p< 0.05$).

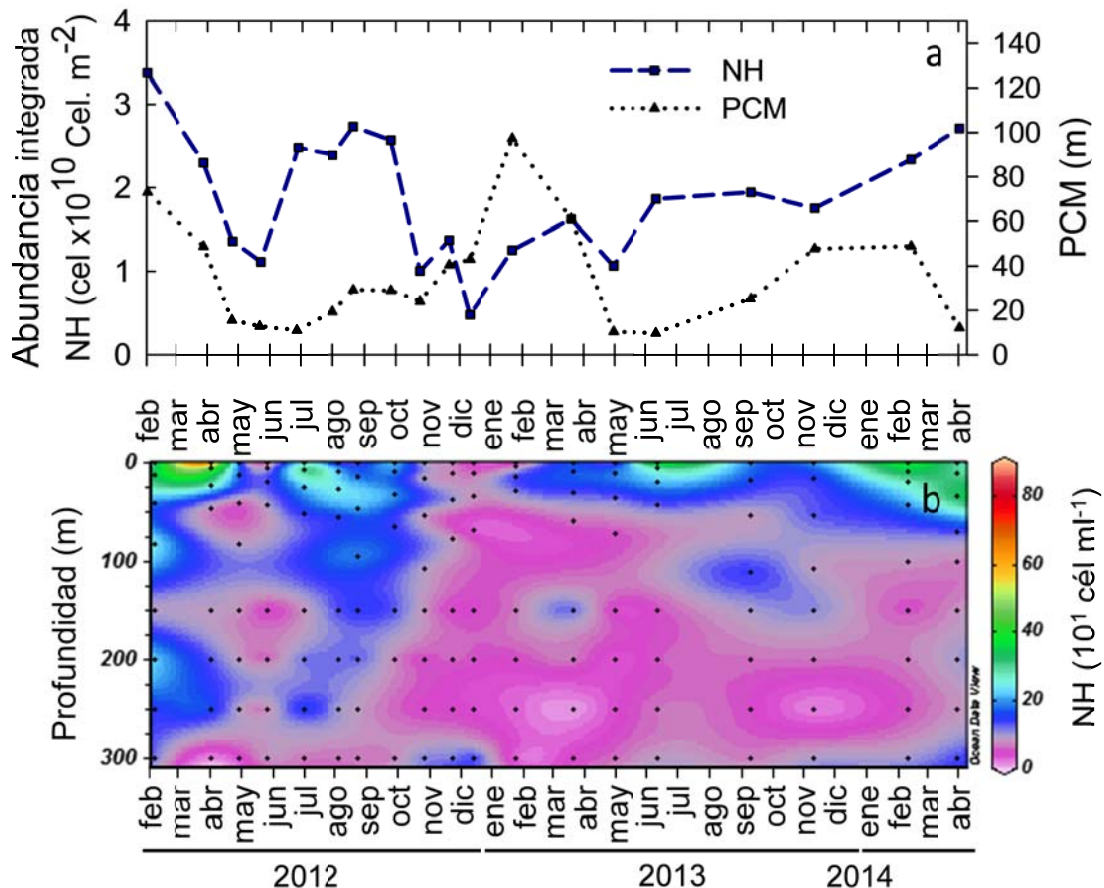


Figura 21. Variación temporal de (a) la abundancia integrada en la zona eufótica y de (b) los perfiles de picoplancton autótrofo (NH) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM).

En general, los máximos núcleos de abundancia de los componentes microbianos fueron registrados principalmente en los dos primeros niveles de luz (100 y 33 % E_0) a lo largo de los periodos influenciados por la baja estabilidad de la columna de agua y el ascenso de las isopícnas hasta la base de la Z_{eu} (Figura 19b – 23b). Algunas excepciones puntuales a este patrón se detectaron para NA y NH en 2012 por la extensión del periodo de mayor abundancia planctónica hasta septiembre (Figuras 20b y 21b).

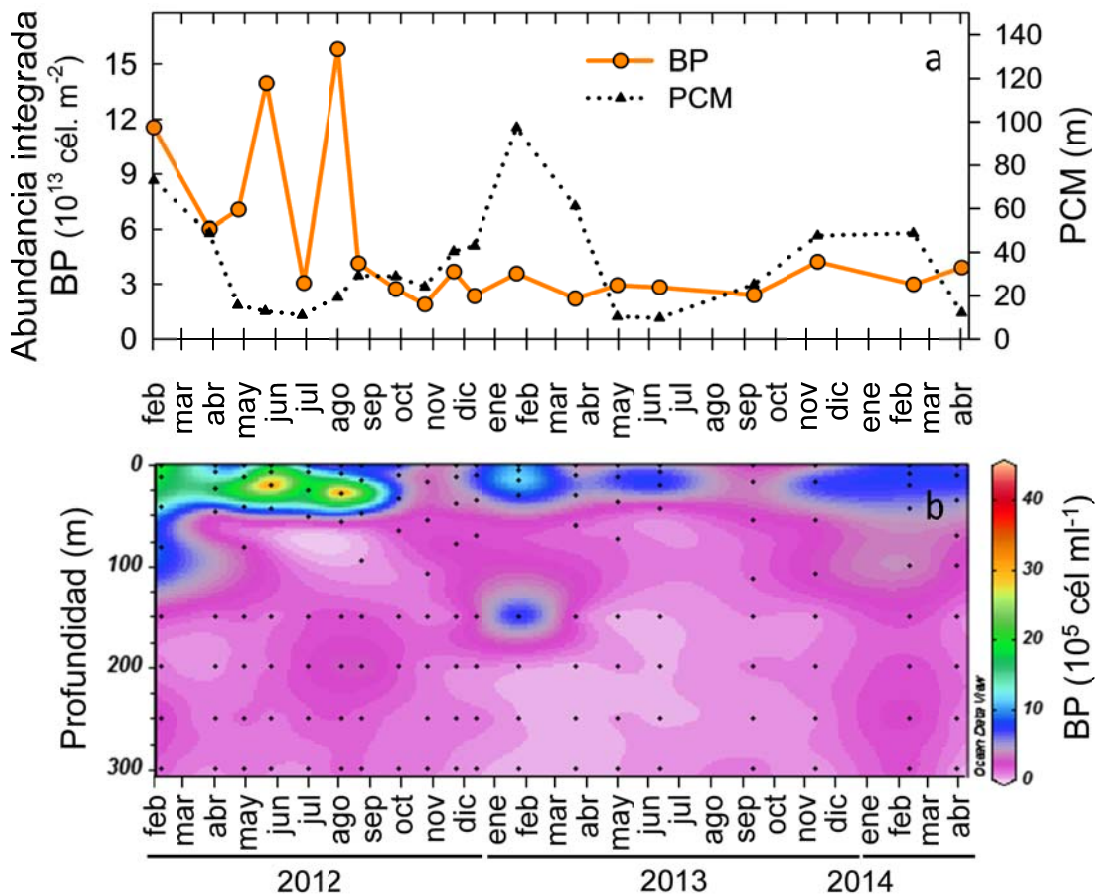


Figura 22. Variación temporal de (a) la abundancia integrada en la zona eufótica y de (b) los perfiles de bacterioplancton (BP) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM).

Al igual que como se observó con el comportamiento de la *Clo a*, también se registraron núcleos de abundancias moderadas de los componentes microbianos entre 150 – 300 m de profundidad. Sin embargo, para este estrato únicamente el PA se relacionó positivamente con la *Clo a* $<20 \mu m$ durante el 2012 y 2013 (Spearman,

$\rho = 0.68$; $p < 0.05$). Por lo general, altas abundancias de PSV, BP, NA y NH en la zona afótica coincidieron durante el periodo productivo del 2012, incluyendo algunos meses posteriores como agosto y septiembre en el caso de nanoplancton. Para NA también se detectaron por debajo de 150 m abundancias moderadas en marzo y abril de 2013 y altas en septiembre del mismo año, cuando la Z_{eu} tuvo su máxima profundidad (112 m). Eventualmente, NH mostró abundancias altas aisladas a 150 m en abril de 2013 y a 300 m en diciembre de 2013 y abril de 2014 (Figura 19a – 21a). Otros núcleos profundos de mayor abundancia para BP se observaron a 150 m en enero de 2013 y en la mayor parte del estrato afótico en febrero de 2014. Para el estrato 150 – 300 m las PSV se relacionaron positivamente con todos los demás componentes (Spearman, $\rho = 0.51, 0.36, 0.40$ y 0.84 para PA, NA, NH y BP, respectivamente; $p < 0.05$), mientras que NH y BP lo hicieron de la misma manera (Spearman, $\rho = 0.28$; $p < 0.05$).

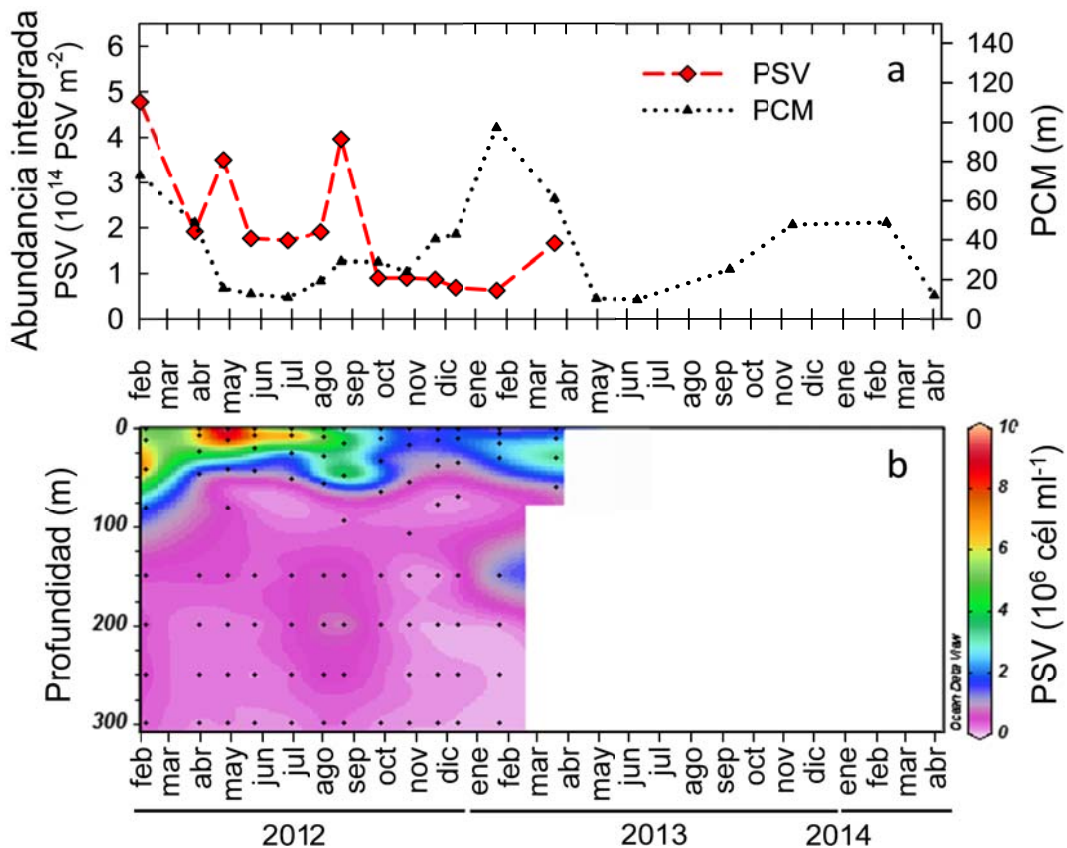


Figura 23. Variación temporal de la abundancia integrada (a) y de los perfiles (b) de virioplancton (PSV) en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 y abril de 2014. Línea punteada en panel superior corresponde a la profundidad de la capa de mezcla (PCM).

Las medidas de tendencia central (media aritmética y mediana) y de desviación (percentil y desviación estándar) de las abundancias microbianas agrupadas anualmente en la columna de agua por estrato eufótico y afótico, y temporalmente por periodo hidrológico (mezcla, remolino ciclónico y estratificación), se comparan en los diagramas tipo caja de las figuras de la 24 a la 27.

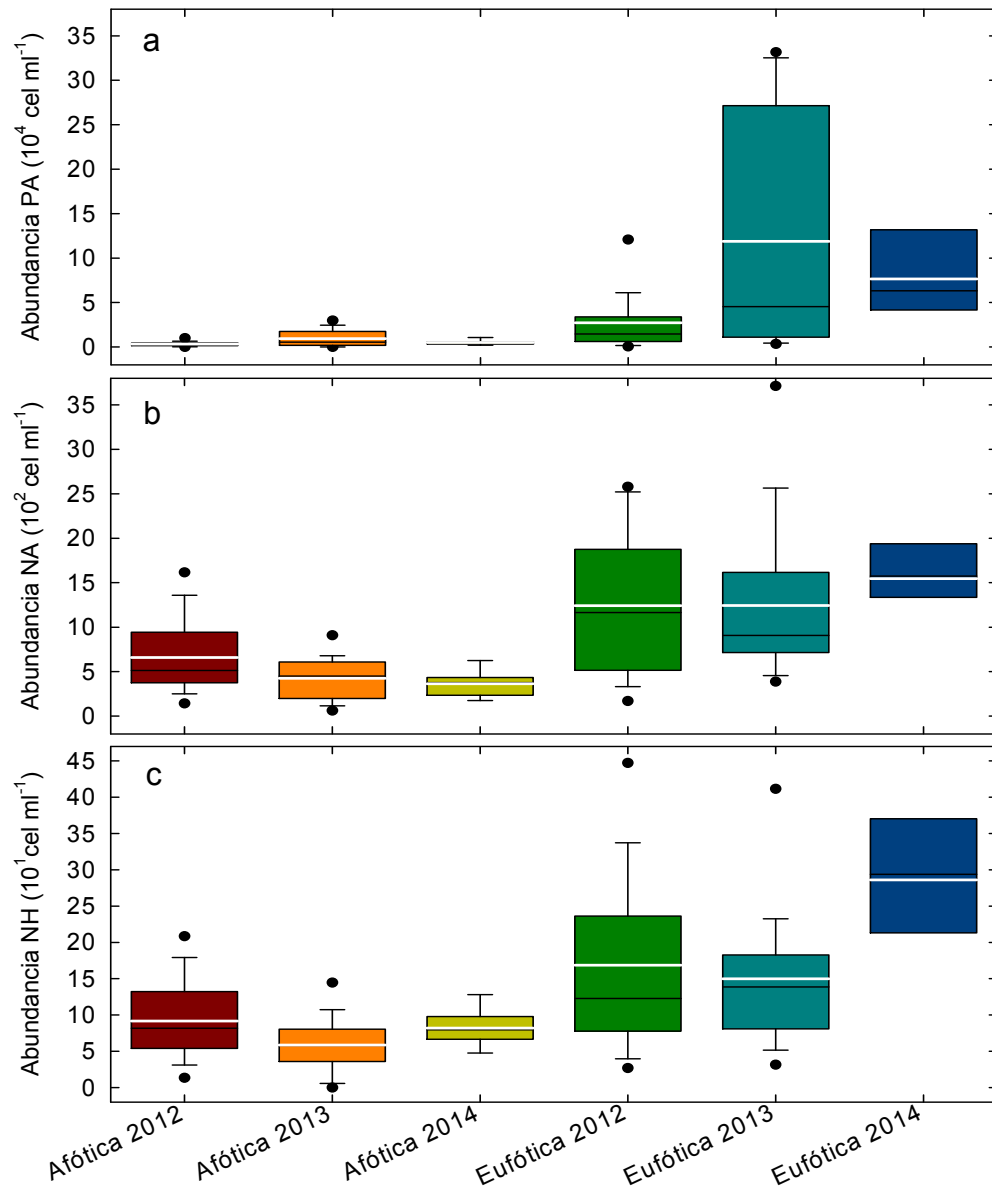


Figura 24. Diagrama de caja del promedio anual de la abundancia de PA (a), NA (b) y NH (c) discriminada espacialmente por estrato afótico y eufótico de los años monitoreados. La amplitud de la caja representa el 95% de los datos; las líneas negra y blanca dentro de caja corresponden a la mediana y media, respectivamente; las barras indican el error estándar; los puntos negros son valores extremos.

De acuerdo a estas figuras, la comparación entre la zona afótica de los diferentes años no reveló marcadas diferencias, excepto tal vez por el NH que tuvo mayor promedio y desviación en el 2012. Para la Z_{eu} , NA, NH, BP y PSV mostraron mayor variabilidad en el 2012 respecto los otros años, aunque sólo para los dos últimos componentes lo fue también su promedio general. Para este mismo estrato, el PA tuvo la mayor desviación y promedio durante el 2013 (Figura 24 y 25).

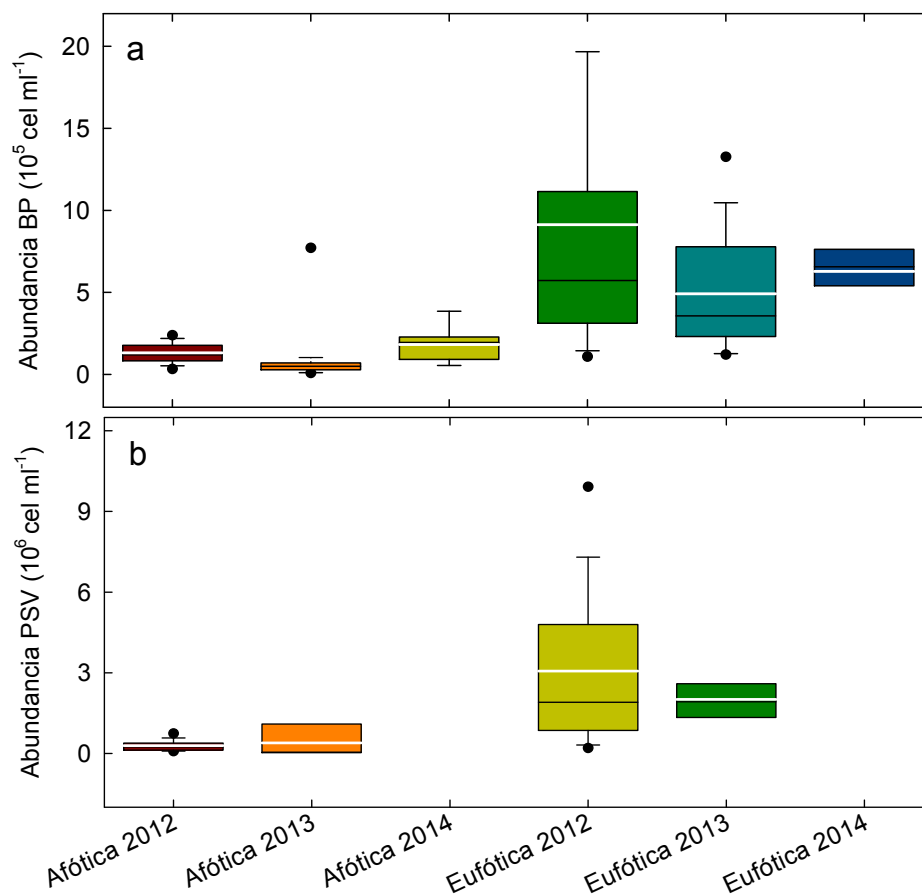


Figura 25. Diagrama de caja de abundancia de BP (a) y PSV (b) discriminada espacialmente por estrato afótico y eufótico de los años monitoreados. La amplitud de la caja representa el 95% de los datos; las líneas negra y blanca dentro de caja corresponden a la mediana y media, respectivamente; las barras indican el error estándar; los puntos negros son valores extremos.

Los mayores valores promedios y variabilidad del BP y PSV se presentaron durante el periodo del remolino de 2012, seguido por el de mezcla del mismo año (Figura 27). Lo anterior no fue el caso para los componentes autótrofo, lo cuales presentaron los valores más altos de estos estadísticos durante el remolino del 2013.

Para el NH, las medidas de tenencia central son mayores para el periodo de estratificación de 2014, mientras que la máxima desviación estándar ocurrió durante el remolino de 2012 (Figura 26).

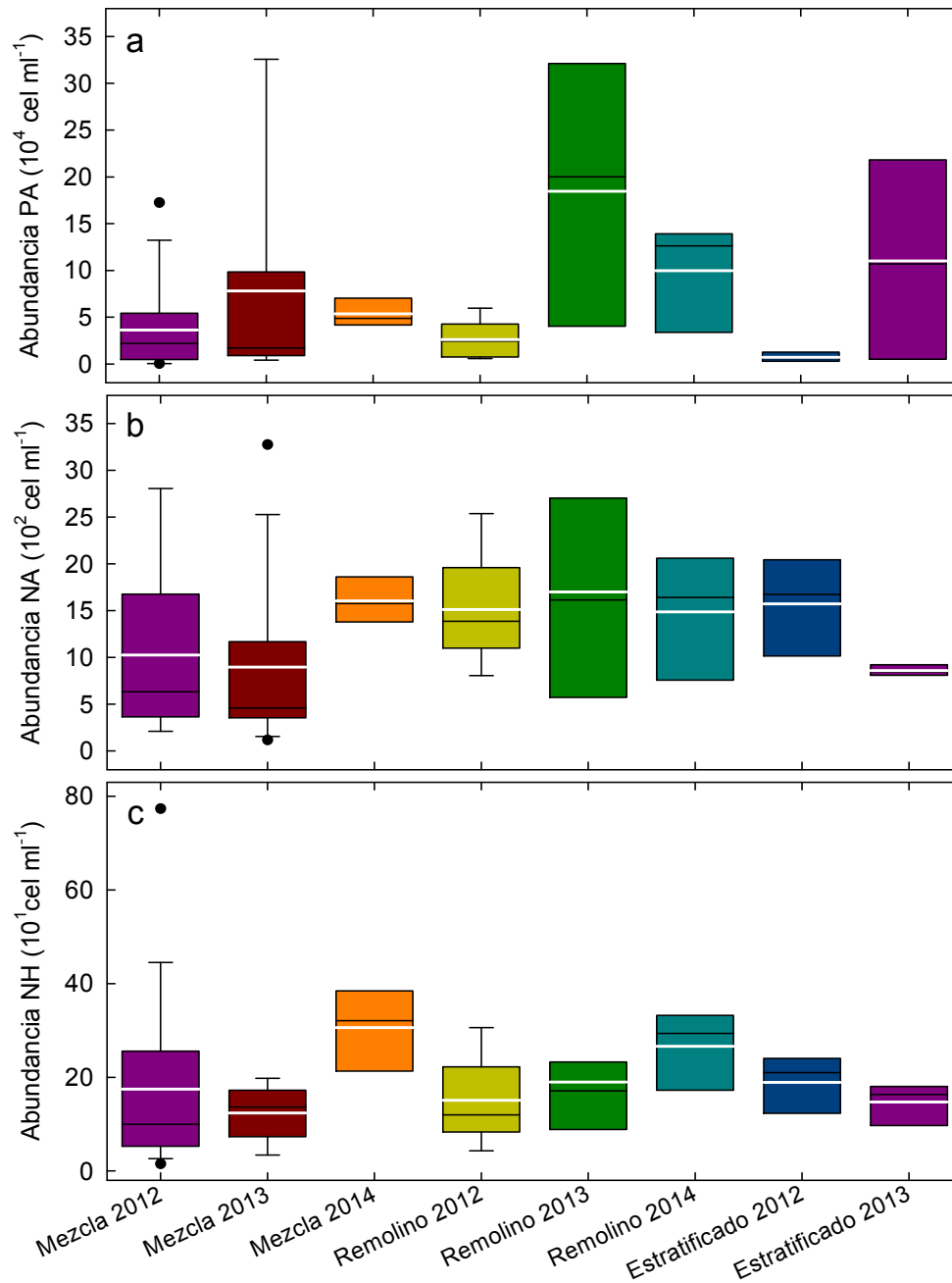


Figura 26. Diagrama de caja de abundancia de PA (a), NA (b) y NH (c) discriminada temporalmente por periodos hidrográficos (mezcla, remolino ciclónico, estratificado). La amplitud de la caja representa el 95% de los datos; las líneas negra y blanca dentro de caja corresponden a la mediana y media, respectivamente; las barras indican el error estándar; los puntos negros son valores extremos.

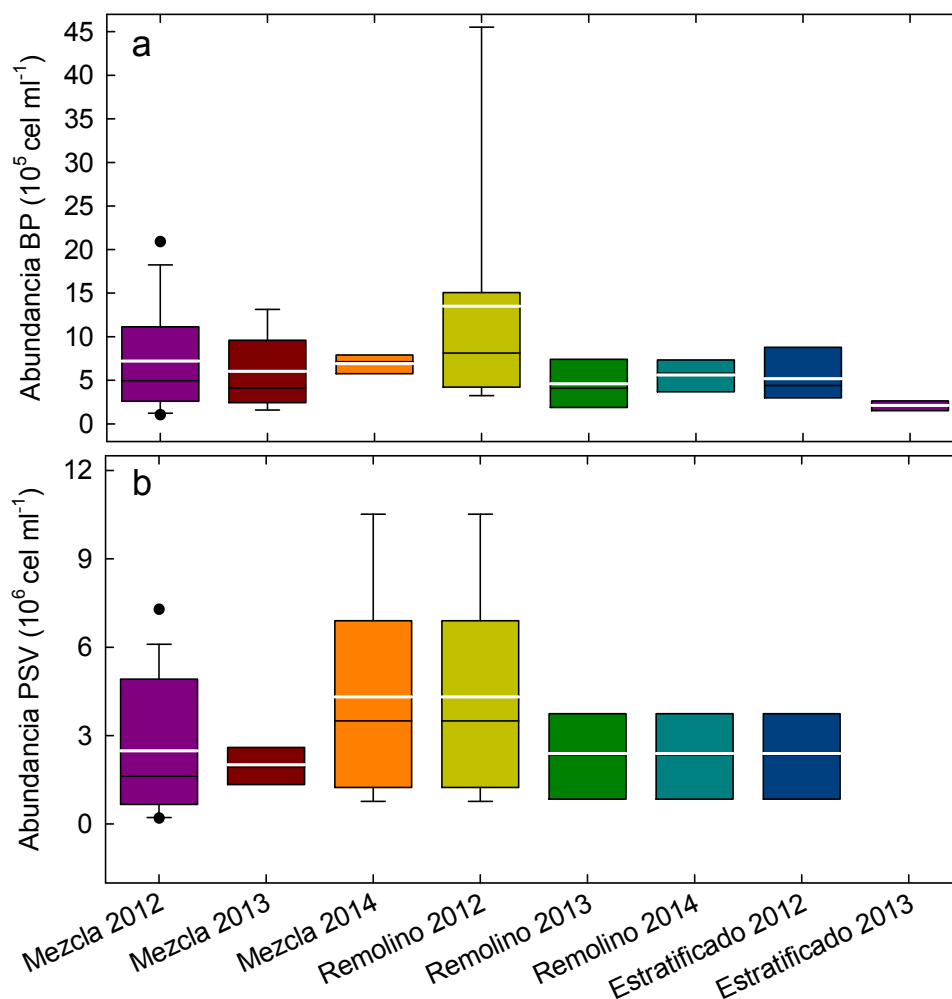


Figura 27. Diagrama de caja de abundancia de BP (a) y PSV (b) discriminada temporalmente por periodos hidrográficos (mezcla, remolino ciclónico, estratificado). La amplitud de la caja representa el 95% de los datos; las líneas negra y blanca dentro de caja corresponden a la mediana y media, respectivamente; las barras indican el error estándar; los puntos negros son valores extremos.

I.5.4 Asimilación de carbono (AC)

Se detectaron diferencias temporales estadísticamente significativas entre los perfiles de tasas instantáneas de AC tanto para la fracción de 0.4 – 20 μm como para la de >20 μm (Friedman-ANOVA, $t^2(5,10) = 42.94$ y 29.98 , respectivamente; $p < 0.05$). Durante el periodo analizado (marzo 2012 – abril 2014), las tasas integrales por

fracciones de tamaño y total no mostraron una tendencia estacional clara. Los valores máximos totales de AC en la Z_{eu} ocurrieron en noviembre de 2012 ($224 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), abril de 2013 ($347 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) y abril de 2014 ($245 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), caracterizados por altas contribuciones de la fracción $0.4 - 20 \mu\text{m}$ en los dos primeros meses (74 y 91 %, respectivamente), mientras que la de $>20 \mu\text{m}$ registró un aporte mayoritario durante el último mes mencionado (~ 82 %). Los mínimos ocurrieron en marzo de 2012 ($66 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) y febrero de 2014 ($27 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) y el aporte de ambos tamaños fue muy similar ($\sim 48 - \sim 52$ %). Dentro de las particularidades más relevantes de la serie temporal se observó una contribución similar de ambas fracciones en la mayoría de los meses del 2012 (47 – 51 %), excepto en noviembre. Así mismo resaltó un predominio de la fracción de menor tamaño en el 2013 (66 – 91 %). En promedio, las tasas integrales para la fracción de menor y mayor tamaño fueron de $92.0 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (60.7 % de la AC_{Tot}) y $52.9 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (39.3 % de la AC_{Tot}), respectivamente (Figura 28a). El valor anual ponderado de AC_{Tot} integrada fue equivalente a $6741 \text{ Kg C Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$.

En relación a los valores integrados de la AC_{Tot} en la Z_{eu} y entre $0.1\% E_0 - 150 \text{ m}$ se observó una contribución promedio de 57 % y 43 %, respectivamente, en donde el mayor aporte de la Z_{eu} se registró en agosto (~ 72 %), septiembre (~ 79 %) y noviembre (~ 82 %) de 2013, mientras que para el estrato afótico lo fue durante marzo de 2012 (~ 62 %), junio de 2013 (~ 68 %) y febrero (~ 74 %) de 2014 (Figura 28b).

Respecto a la distribución vertical, la mayoría de los perfiles mostraron poca variación de las tasas instantáneas desde superficie hasta $0.1 \% E_0$, y eventualmente hasta 150 m. En algunos meses (marzo, mayo y agosto de 2012, y abril de 2013) fue evidente una disminución marcada a 150 m. Los principales repuntes se observaron restringidos a los primeros 15 m de profundidad, en donde los meses de abril de 2013 y 2014 se caracterizaron por tener máximos valores (4.39 y $5.77 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, respectivamente) aunque para el segundo mes el mayor aporte a la AC correspondió a la fracción de mayor tamaño (Figura 29).

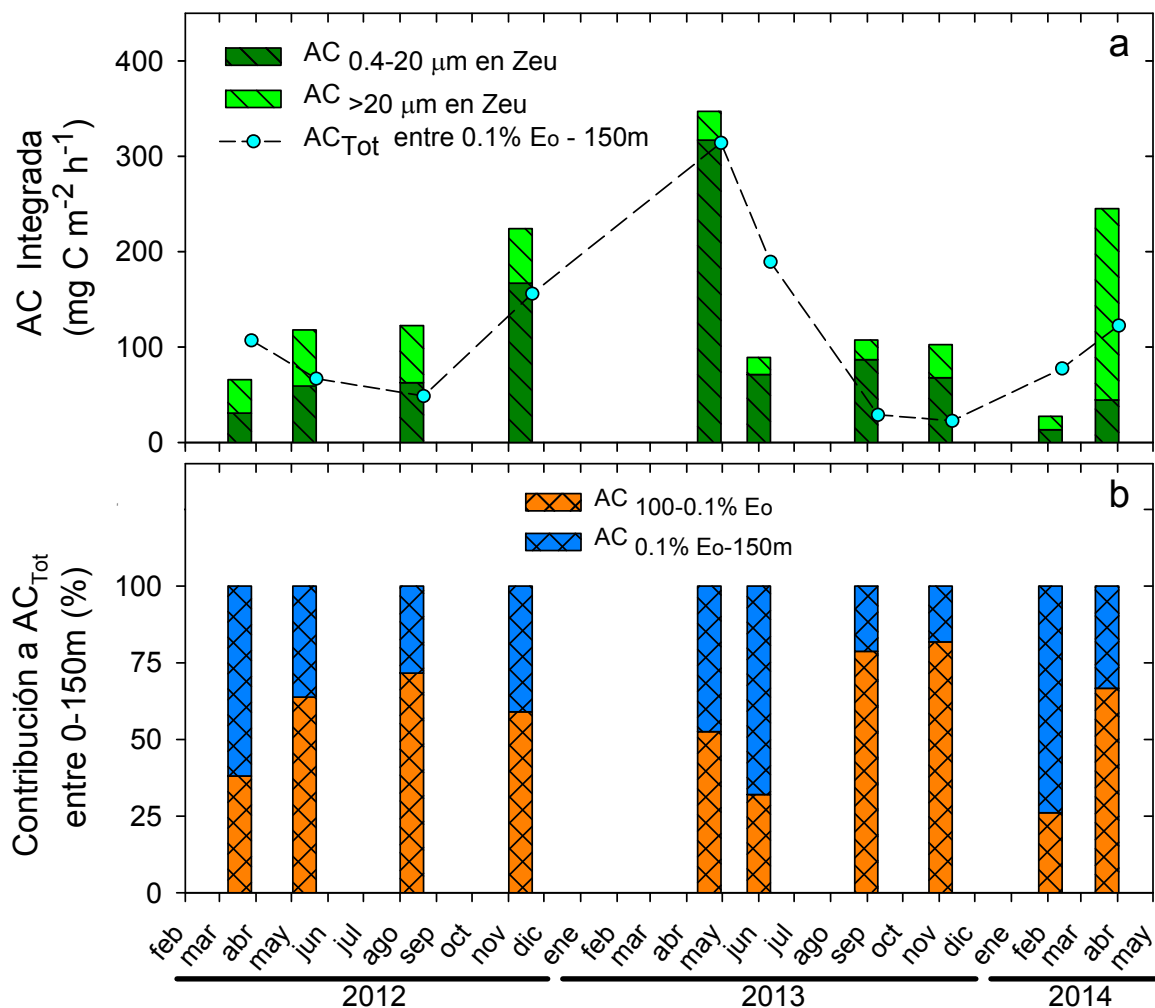


Figura 28. Variación temporal de (a) la tasa de asimilación de carbono integrada (100 – 0.1 % E_o) para las fracciones por tamaño (AC_{0.4-20μm} y AC_{>20μm}) en la Z_{eu} y de (b) la contribución relativa a la AC_{Tot} en la columna de agua de la Z_{eu} y entre 0.1 % E_o – 150 m durante el periodo de estudio en Cuenca Alfonso.

En relación a las estimaciones de AC a 150 m, los máximos valores de tasas instantáneas para la fracción de 0.4 – 20 μm se registraron en junio de 2013, y febrero y abril de 2014 (1.69, 2.80 y 1.45 mg C m⁻³ h⁻¹, respectivamente), mientras que para la fracción >20 μm en febrero y abril de 2014 (0.68 y 0.93 mg C m⁻³ h⁻¹, respectivamente; Figura 29).

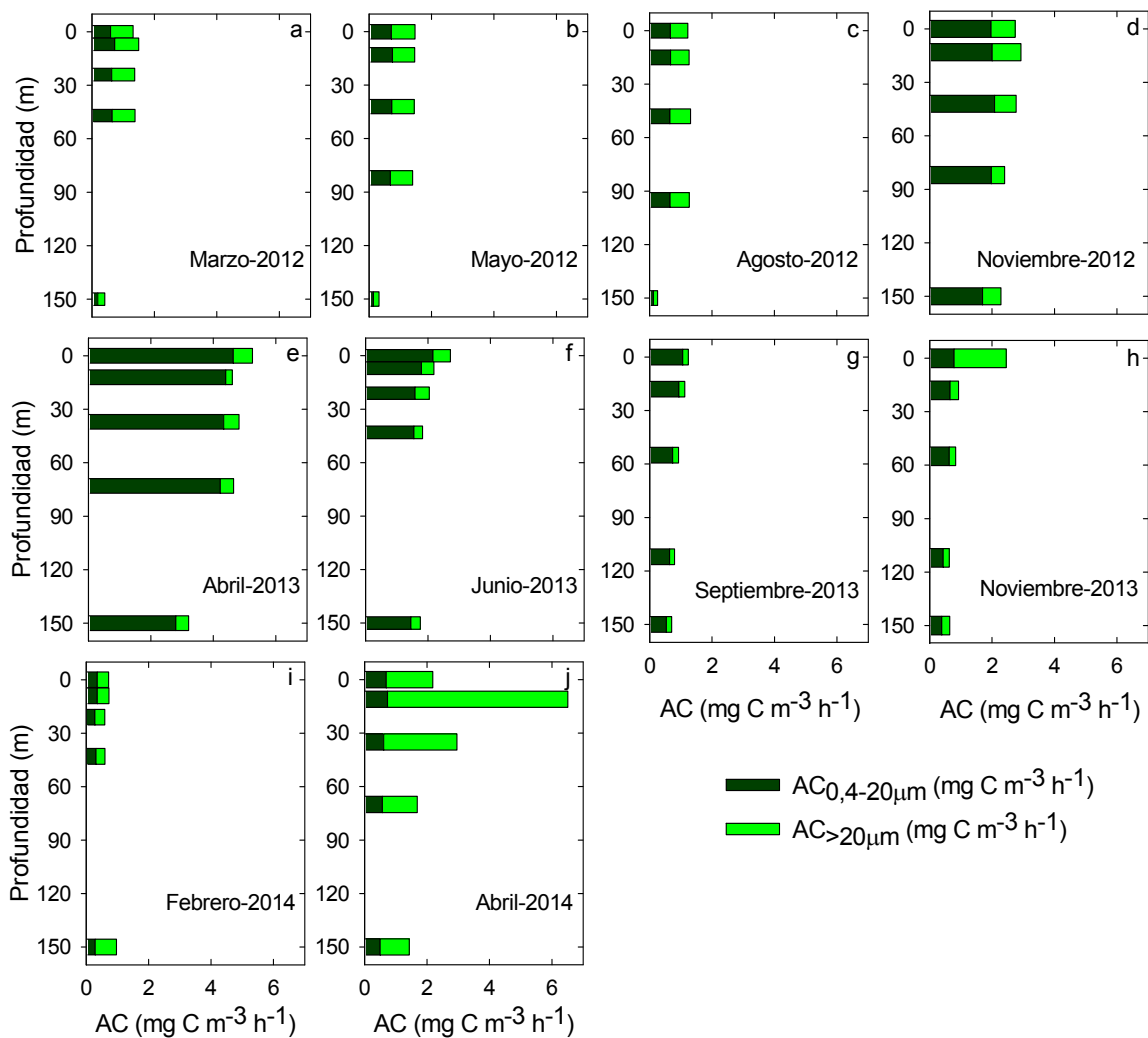


Figura 29. Perfiles verticales de tasas instantáneas de fijación de carbono para las fracciones por tamaño ($AC_{0,4-20\mu m}$ y $AC_{>20\mu m}$) durante el periodo de estudio en Cuenca Alfonso.

I.5.5 Relaciones entre los componentes planctónicos

Se utilizaron índices basados en las abundancias de los componentes planctónicos microbianos con el propósito de inferir posibles relaciones tróficas y/o ecológicas. A partir de las desviaciones en los cocientes de sus abundancias se determinaron potenciales variaciones en la presión por depredación por parte de NZ y por lisis viral.

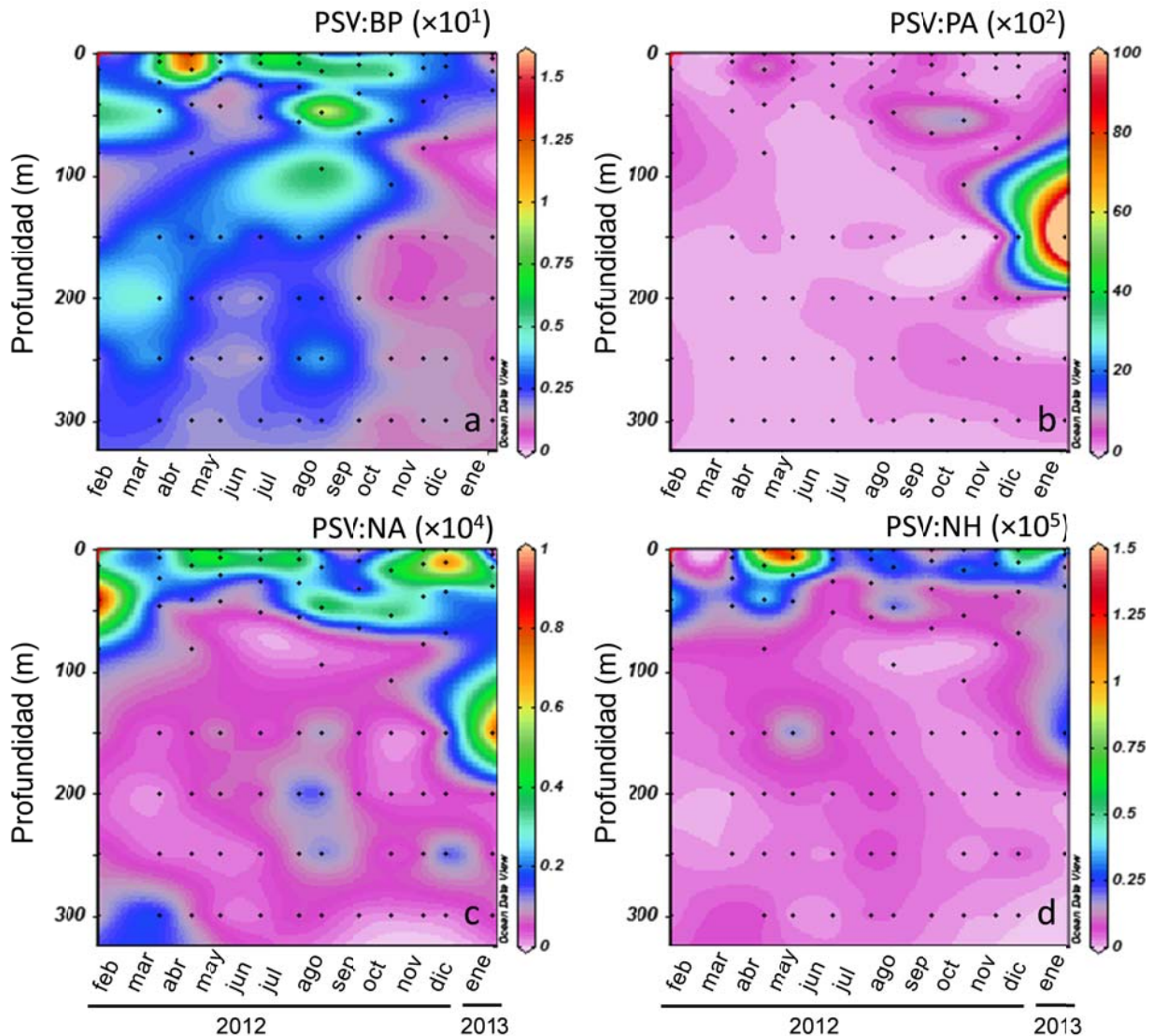


Figura 30. Variación temporal de los perfiles de los cocientes virus:microorganismo en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 – enero de 2013. (a) PSV:BP; (b) PSV:PA; (c) PSV:NA y (d) PSV:NH.

1.5.5.1 Control viral

El número de partículas virales mantiene una estrecha relación con la actividad fisiológica y la abundancia de sus células hospedadoras, ya que a partir de ellos obtiene la maquinaria celular para replicarse y causar en la mayoría de los casos la muerte (lisis celular) de estos. A pesar de que la mayoría de virus son bacteriófagos, debido a la mayor disponibilidad de hospederos bacterianos, en este trabajo también

se decidió explorar los cocientes con PA, NA y NH en vista de la gran diversidad viral para infectar y controlar las poblaciones dentro de estos grupos microbianos. Los mayores valores de cocientes virus:microorganismo, (indicadores de fuerte control por lisis viral) se restringieron principalmente a manera de núcleos aislados dentro de la Z_{eu} , aunque fue menos evidente para PSV:PA (Figura 30). Para este estrato, el control viral se mostró con mayor intensidad en febrero – agosto de 2012, excepto para el PA que apenas mostró incrementos en febrero, abril y en subsuperficie durante el verano. Sin embargo, se observó una tendencia a incrementar progresivamente el valor de los cocientes PSV:NA y PSV:NH en subsuperficie entre octubre y diciembre. Como resultado de las marcadas disminuciones de estos grupos respecto a la cantidad de virus, es posible que pudieron haber existido aumentos en el control viral a 150 m en enero de 2013 para PA, NA y NH (Figura 30).

I.5.5.2 Depredación por nanoplancton heterótrofo

Los valores más pequeños de este cociente (microorganismo:nanozooplancton) determinan cuando la depredación por NH puede ser de mayor importancia sobre sus potenciales presas (BP y PA). En general se detectó una baja variabilidad tanto espacial, como temporal para BP:NH y PA:NH, lo que sugiere un efecto de remoción por pastoreo relativamente homogéneo (Figura 31a, b). Una baja presión por pastoreo para BP se detectó en abril – mayo 2012 y enero 2013 en los estratos más superficiales, y aun menor en estratos profundos para ambas fracciones principalmente durante marzo 2012 (300 m) y enero-marzo (250 – 300 m).

I.5.6 Influencia de las variables ambientales sobre los componentes microbianos

Para el ACC, se consideraron muestreos discretos de la columna de agua desde febrero de 2012 hasta noviembre de 2013, seleccionando diez variables ambientales físico-químicas con sus respectivos recuentos de componentes plánticos microbianos, excepto PSV que fue excluido por presentar diferencias en la extensión de la serie cuantificada.

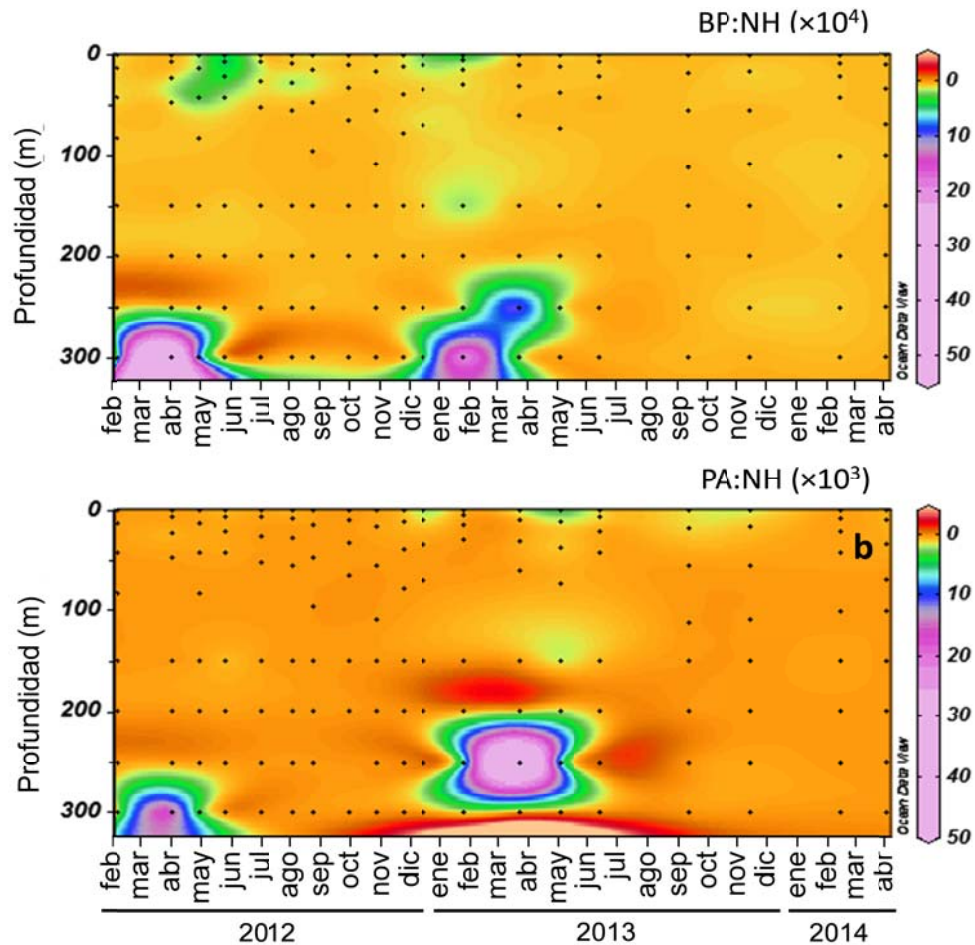


Figura 31. Variación temporal de los perfiles de los cocientes microorganismo:nanoplancton heterótrofo en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 – abril de 2014. (a) BP:NH y (b) PA:NH.

En el diagrama de ordenación del ACC se obtuvieron eigenvalores significativos (Monte Carlo; $p = 0.002$) para el primer ($\lambda_1 = 0.14$) y segundo eje ($\lambda_2 = 0.15$) que contribuyeron con el 27.1% y 9.6 %, respectivamente, de la varianza explicada de la relación entre abundancias microbianas-variabilidad ambiental (Tabla 2).

A lo largo del primer eje se observó una clara separación entre los estratos de la zona afótica y eufótica, los cuales estuvieron relacionados con dos grupos opuestos de variables ambientales con altas correlaciones. El primer juego de vectores, integrado por fosfatos (PO_4), nitratos (NO_3) y Sigma-t, se relacionaron tanto con la fracción autotrófica, como la heterotrófica del nanoplancton, mientras

que en el lado opuesto del eje, el grupo de variables conformado por OD, temperatura (Tem.) y salinidad (Sal.) se ubicó al PA (Tabla 3; Figura 32).

Tabla 2. Resumen de los resultados del análisis de correspondencia canónica (CCA) entre componentes planctónicos microbianos y variables físico-químicas de Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 – noviembre de 2013.

	Eje 1	Eje 2
Eigenvalor	0.14	0.05
Porcentaje de varianza explicada (%)	27.1	9.6
Porcentaje acumulado de varianza explicada (%)	27.1	36.7
Correlación abundancias microbianas - variabilidad ambiental (Pearson)	0.70	0.52
Correlación abundancias microbianas - variabilidad ambiental (Kendall)	0.40	0.39

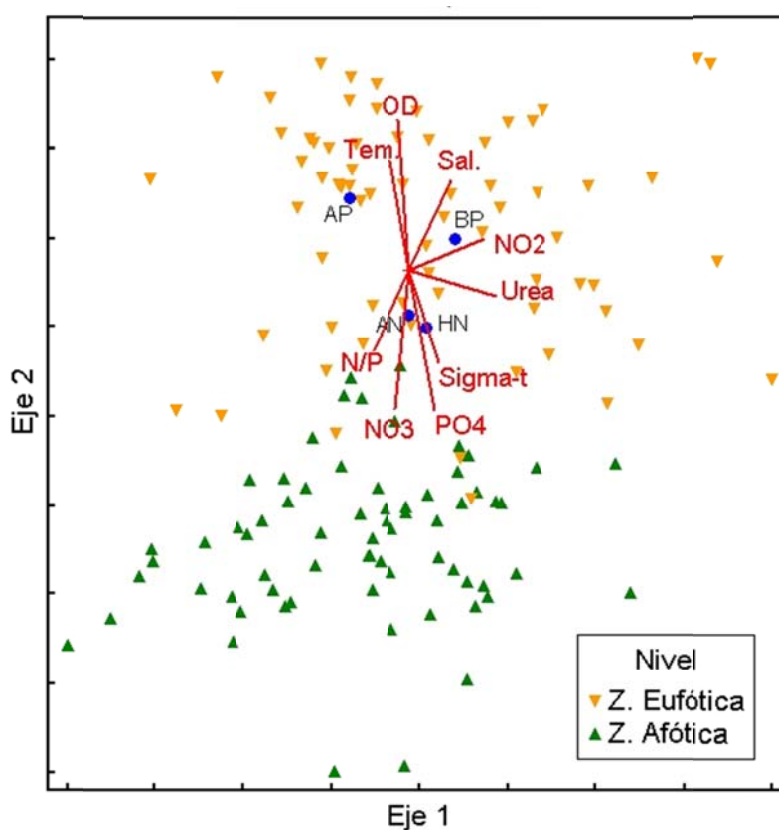


Figura 32. Diagrama de ordenación del análisis de correspondencia canónica (ACC) para los componentes planctónicos microbianos (círculo azul) y los muestreos discretos en la zona eufótica (triángulo naranja) y zona afótica (triángulo verde) en relación a las variables físico-químicas (vectores) evaluadas en Cuenca Alfonso entre febrero de 2012 – noviembre de 2013.

Tabla 3. Resumen de las correlaciones de las variables ambientales con los ejes del ACC.

Variable	Correlaciones	
	Eje 1	Eje 2
Nitrato (NO ₃)	0.40	-0.32
Nitrito (NO ₂)	0.15	0.29
Amonio (NH ₄)	0.11	-0.00
Fosfato (PO ₄)	0.53	-0.21
NID:fosfato (N:P)	0.13	-0.27
Urea	0.37	0.21
Oxígeno disuelto (DO)	-0.52	0.27
Temperatura (Tem.)	-0.42	0.16
Salinidad (Sal.)	-0.14	0.30
Sigma-t	0.39	-0.09

En la segunda abscisa, la posición de los microorganismos con respecto a las variables no fue clara. Sin embargo, la urea, los nitritos y la salinidad mostraron una relación positiva con el BP, en tanto que al otro lado del eje, la razón NID:fosfato (N/P) definió una relación similar con el PA (Tabla 3; Figura 32).

I.6 DISCUSIÓN

I.6.1 Dinámica estacional del medio físicoquímico y la producción planctónica microbiana

La hipótesis en torno a un periodo extendido de alta producción y acumulación de biomasa planctónica a lo largo del invierno – primavera fue corroborada a través de las observaciones de las interacciones físicoquímicas y biológicas en Cuenca Alfonso. Situaciones similares han sido registradas en otros sistemas en donde la adición de estructuras físicas de mesoescala, como los remolinos, inyectan nutrientes en subsuperficie bajo condiciones estratificadas (Hong *et al.*, 2013; Son *et al.*, 2014).

La mezcla invernal y la elevación de las isopícnas constituyen dos de los procesos dominantes a los cuales se les ha atribuido el ingreso de nutrientes oxidados y elementos traza que estimulan los altos niveles de producción biológica en superficie y subsuperficie (Monreal-Gómez *et al.* 2001; García-Reyes, 2005; Martínez-López *et al.*, 2012; Pardo *et al.*, 2013). El primer proceso es principalmente inducido por la convección térmica, así como por el mayor forzamiento de rachas de vientos o “coyas” ($> 5 \text{ m s}^{-1}$) y probablemente, por la persistencia y dinámica de vientos locales o “brisas” (Jiménez-Illescas *et al.*, 1994; Obeso-Nieblas *et al.*, 2008; Zaytsev *et al.*, 2010).

De acuerdo con los resultados de este trabajo, la activación de la circulación ciclónica fue corriente en los años monitoreados y comprendió el periodo entre abril y julio. Actualmente, no existe claridad sobre los mecanismos que activan y mantienen esta estructura de submesoescala debido a la ausencia de una adecuada resolución espacial y temporal de los estudios realizados. En torno a la evolución de esta estructura física, se han propuesto dos hipótesis: la primera, implica una formación interna en la bahía que es influenciada por la distribución del calor y de la evaporación. Esto básicamente produce una disminución en la densidad y un aumento en la salinidad y en el nivel del mar de la columna de agua en la periferia de la cuenca respecto al centro, lo cual proporciona una vorticidad positiva (Hill, 1996). La segunda en cambio, está soportada por el estudio de García-Mirafuentes (2010),

en el cual sugiere un origen del remolino externo a la bahía a finales del invierno, a través de su ingreso por la boca grande hacia el interior de la cuenca impulsado por la circulación del golfo que viene de norte a sur en la costa oeste; una vez allí es mantenido posiblemente por el cambio de dirección de los vientos predominantes del sureste (Fernández-Barajas *et al.*, 1994; Beier, 1997). En el presente estudio sin embargo, los perfiles mensuales de temperatura registrados en el transecto latitudinal no revelan evidencia que sustente una posible migración de un núcleo frío característico de esta estructura al interior de la cuenca, pero si soportan la idea de una genesis interna y de su recurrencia estacional. Por lo tanto, el mecanismo probable de activación implica la acumulación gradual de energía potencial en las áreas más someras de la cuenca y un fuerte gradiente en contraste con una columna de agua más profunda en su zona central.

Durante los periodos hidrográficos de mezcla y el remolino ciclónico se registraron importantes incrementos de los componentes planctónicos microbianos y proliferaciones fitoplanctónicas en concurrencia con los máximos valores de concentración de Clo *a* fraccionada. Esta dinámica es coherente con reportes previos de abundancia del microfitoplancton, representado principalmente por los grupos silíceos (diatomeas y silicoflagelados), dinoflagelados (Aguilera-Villegas, 2009; Álvarez-Gómez, 2010), así como por componentes del NA tales como cianobacterias y fitoplancton calcáreo (cocolitofóridos), que hasta el momento se consideraban la fracción dominante en la cuenca (Villegas-Aguilera, 2009; Sidón-Ceseña, 2012; Rochín-Bañaga, 2012).

Por otra parte, la distribución vertical de PA y NA en el estrato eufótico difiere substancialmente de los reportes previos del microfitoplancton. Esto resultó paradójico, ya que sus mayores densidades ocurrieron en los niveles más superficiales en donde los macronutrientes están menos disponibles, en vez de presentar una distribución homogénea durante la mezcla o si bien, subsuperficial cerca de la base de la zona eufótica durante el periodo del giro. Esta segregación espacial puede ser atribuida a una exclusión competitiva por parte de poblaciones microfitoplanctónicas en niveles subsuperficiales, caracterizadas por una mayor

capacidad de captación y almacenamiento de nutrientes y altas tasas máximas de crecimiento (Lomas & Glibert, 2000; Litchman *et al.*, 2006), así como por una remoción más intensa de células individuales del PA y NA y en agregados o en tapetes microbianos por parte de pastoreadores del microzooplancton, e incluso por meso y macrozooplancton (e.g. Sanders & Wickham, 1993; Chen *et al.*, 2012). Esta última hipótesis está soportada por la mayor abundancia y producción de biomasa de ciliados heterotróficos (Aguilera Villegas, 2009) y eufausidos (De Silva-Dávila, 1997; De Silva-Dávila & Palomares-García, 2002) durante los periodos hidrográficos de mezcla y del remolino ciclónico, así como por algunas observaciones experimentales y en campo sobre el incremento en la ingestión de pico y nanoplancton asociado a materia particulada suspendida en estratos intermedios (e.g. Gasparini & Castel, 1997; Kach & Ward, 2008; Wilson & Steinberg, 2010). Esta producción de biomasa de microorganismos es consistente con la estacionalidad del flujo de carbono orgánico (Aguirre-Bahena, 2007; Aguíñiga *et al.*, 2010), lo que sugiere su participación a través de mecanismos de agregación en matrices orgánicas (e.g. exopolímeros transparentes, nieve marina), formación de tapetes microbianos, y/o por su consumo y producción de pelotillas fecales que contribuyen a la exportación de material orgánico particulado, el cual es posiblemente incrementado por el efecto de balastro de partículas litogénicas que arriban a la cuenca (por transporte eólico) o que son resuspendidas de los sedimentos de la plataforma (Waite *et al.*, 2000; Romero, 2003; Silverberg *et al.*, 2006, 2014).

Con el descenso de las isopícnas que coincide con el arribo de aguas oligotróficas tropicales, el incremento en la estratificación debido a una intensa insolación y disminución en la frecuencia de rachas y vientos locales, se establece un periodo caracterizado por un aporte disminuido de nutrientes provenientes de la parte profunda hacia estratos superficiales (Silverberg *et al.*, 2006, 2014; Martínez-López *et al.*, 2012). A pesar de que la mayoría de los componentes presentaron disminuciones en las abundancias durante este periodo en 2012 y 2013, las asociaciones de NA y PA se mantuvieron dominantes en superficie. Lo anterior ha sido observado en otros sistemas y atribuido al establecimiento de poblaciones

colonizadoras/invasivas (selección C; Smayda & Reynolds, 2001) caracterizadas por su pequeño tamaño, rápido crecimiento y alta proporción superficie/volumen que le confieren ventajas competitivas en ambientes relativamente adversas para fracciones de mayor tamaño (Valdez-Holguín & Lala-lara, 1987; Reynolds *et al.*, 2002), las cuales se presume podrían haber ingresado a la cuenca como resultado del cambio de circulación que influye en el reemplazamiento estacional de la AGC por las aguas oligotróficas de la AST (Álvarez-Borrego & Schwartzlose, 1979; Millán-Nuñez & Yentsch, 2000; Smayda & Reynolds, 2001). Alteraciones abruptas en la estructura de las comunidades fitoplanctónicas por la intrusión de algún tipo de agua o eventos meteorológicos han sido previamente registrados en varios ecosistemas de la costa este del Golfo de California (Poot-Delgado, 2006; Martínez-López *et al.*, 2007; Ayala-Rodríguez, 2008).

Si bien las concentraciones de nutrientes fueron bajas entre agosto y octubre (0.84 – 3.96 μM NID entre 100 – 33 % E_o), siempre estuvieron en niveles detectables, e incluso la razón NID:PID mostró una ligera atenuación de la condición limitante prevalente, por lo que la densidad de los organismos autótrofos planctónicos podría ser el resultado del forzamiento de otras variables diferentes a la disponibilidad de macronutrientes. Estas observaciones se ajustan a lo definido en el primer eje del diagrama del ACC, en el cual PA mostró una asociación inversa a los nitratos y fosfatos, y positiva al OD y temperatura, cuyos altos valores caracterizan el estrato más superficial. Estudios en ambientes controlados y en campo indican que bajo condiciones de mayor temperatura e irradiancia solar se incrementan los requerimientos fisiológicos de algunos macronutrientes, así como los coeficientes medios de saturación (K_s) de los procesos de transporte al interior de la célula (Pasciak & Gavis, 1974; Ernst *et al.*, 2005; Fang *et al.*, 2006; Weissbach *et al.*, 2011; Mackey *et al.*, 2013), por lo que entre agosto y octubre algunas poblaciones menos tolerantes podrían haber estado limitadas en su crecimiento.

Durante este periodo disminuyeron también substancialmente los niveles de metales particulados asociados a la fracción biológica (Anexo 1). Esto fue evidencia de condiciones subóptimas para el crecimiento y/o la captación de nitrógeno por

limitación de micronutrientes (e.g. Sunda, 1989; Sunda & Huntsman, 1995; Dupont *et al.*, 2008), las cuales fueron quizás menos acentuada en el estrato superficial (<30 m), en donde se observaron relativamente mayores concentraciones de microorganismos. Un modelo numérico aplicado para la zona de surgencia del Perú reveló que el incremento substancial de Clo *a* en condiciones estratificadas puede ser resultado de una mayor disponibilidad y menor efecto de dilución de hierro (Fe) en la superficie en comparación con temporadas donde la capa de mezcla es más profunda (Echevin *et al.*, 2008). Esto podría ser factible en Cuenca Alfonso, siempre y cuando el aporte de micronutrientes estuviera exclusivamente relacionado con la vía eólica y no por transporte vertical de aguas profundas o resuspensión de sedimentos, lo cual hasta el momento esta explicación, aún no ha sido descartada.

Entre otros factores de control se presume que la lisis viral podría haber tenido un impacto substancial entre agosto y octubre. Durante este periodo, los cocientes de PSV:microorganismo denotan una potencial intensificación del control viral sobre todas las fracciones microbianas, cuyas implicaciones a través de la lisis inducen la liberación de materiales celulares al medio podrían y favorecen la remineralización de macronutrientes y elementos traza de importancia biológica como el hierro (Poorvin *et al.*, 2004; Jover *et al.*, 2014), así como a inducir cambios en la estructura y diversidad microbiana (Wommack & Colwel, 2000).

Para finales del otoño e inicios de invierno, la inversión de la dirección de los vientos del sureste a vientos del noroeste marca el restablecimiento de una nueva condición de circulación y enriquecimiento en la columna de agua (Obeso-Nieblas *et al.*, 2008; Villegas-Aguilera, 2009, Silverberg *et al.*, 2014). La respuesta positiva de las fracciones planctónicas microbianas a este cambio de condición se muestra más o menos acoplada a la producción estacional de biomasa microfitoplanctónica en la columna de agua tal y como ha sido propuesto recientemente para diversos ambientes marinos (Barber & Hiscock, 2006). No obstante, factores como la remoción por pastoreo podrían haber dificultado la detección de incrementos en la abundancia microbiana en las etapas iniciales del aumento en la AC. Lo anterior estuvo soportado en parte por la observación de una relativamente mayor mayor

diversidad de grupos del microzooplancton (radiolarios, tintínidos, ciliados y nauplios) y fracciones mayores (copépodos) en las muestras cualitativas de red >20 μm respecto a otros muestreos (datos no mostrados).

Por otro lado y no obstante que la serie de datos es relativamente corta, se notaron algunas diferencias entre los años estudiados. Noviembre es uno de los meses en donde esto fue más evidente, ya que en 2013 se presentaron abundancias integradas de 1.15, 3.36, 2.74 y 1.28 veces mayores para BP, PA, NA y NH, respectivamente, que lo observado en el 2012. A pesar de ello, la tasa de asimilación de carbono integrada en 2012 fue máxima (~74 % de contribución de la fracción <20 μm) para ese año y ~2.2 veces mayor a la de 2013. Durante este estudio, la AC fue aparentemente abastecida por un incremento inusual de nutrientes oxidados en subsuperficie, en donde el aporte de nitrato preformado pareció mantenerse hasta diciembre sin estar asociado a la mezcla o al ascenso de isopícnas. Este evento episódico atípico pudo ser resultado del transporte horizontal desde el lado oriental del golfo de agua enriquecida por surgencias. Esta hipótesis es soportada por la dirección de los flujos geostróficos calculados por altimetría satelital previo al muestreo (21 de noviembre, 2012) y su respectiva comparación con la climatología (Figuras 33), además de estructuras de mesoescala en el golfo y temperaturas bajas, alturas negativas del nivel del mar cerca a la costa de Sonora y viento lo que denota la influencia de eventos físicos externos sobre la costa peninsular como ya ha sido sugerido previamente (Badan-Dangon *et al.*, 1985; Hammann *et al.*, 1988).

Otras diferencias contrastantes de la variabilidad interanual fueron observadas con relación al decremento notable de las abundancias microbianas y Clo *a* en los primeros meses del periodo productivo en 2013 con un subsecuente incremento de las poblaciones de PA transportadas por el AST que prolongó su permanencia hasta septiembre. En este año, por ejemplo, fue evidente una mayor extensión del periodo de AST (junio – noviembre) respecto al 2012, lo cual fue similar a la condición detectada en el otoño de 1995 por Obeso-Nieblas *et al.* (2008).

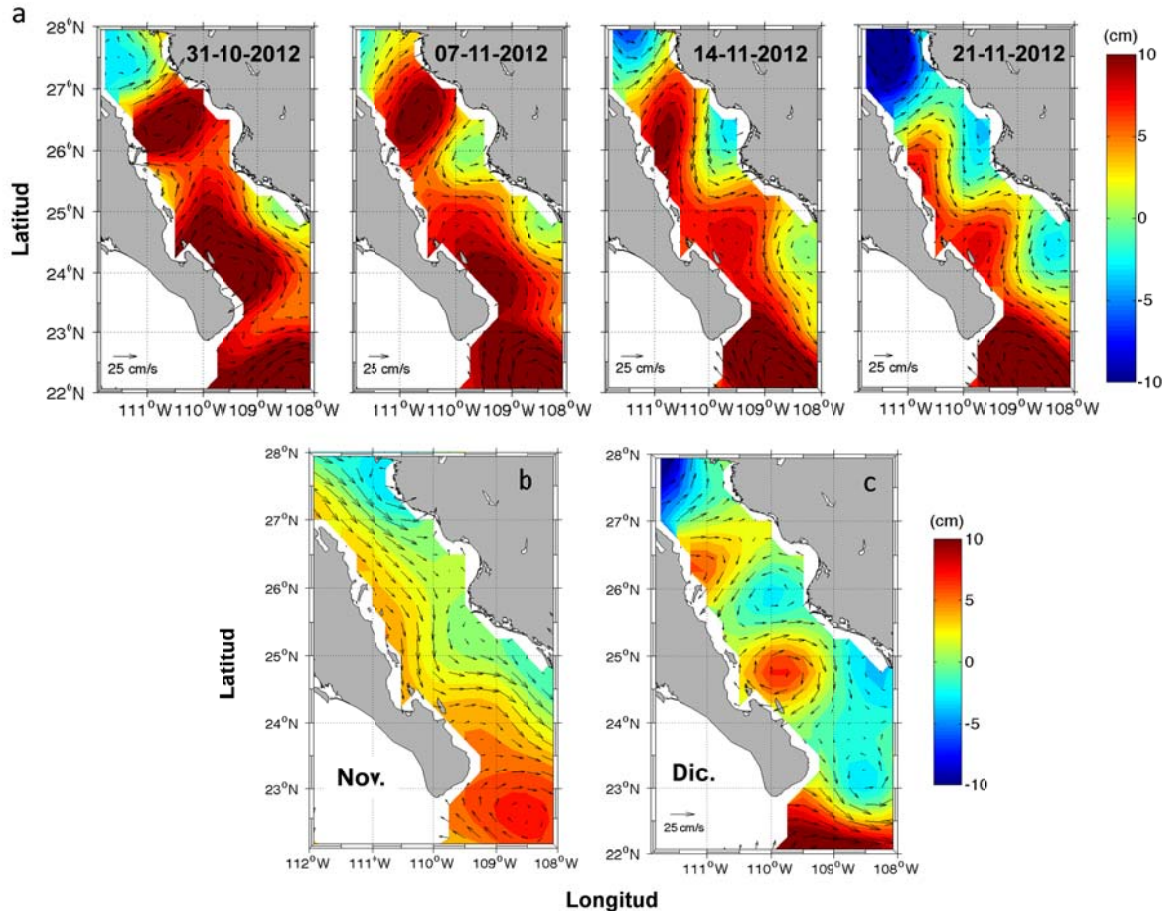


Figura 33. Altura de nivel del mar satelital: promedio semanal (a) entre 31 de octubre – 28 de noviembre de 2012; y climatología de noviembre (b) y diciembre (c) para la parte sur del Golfo de California. Flechas corresponden al flujo geostrófico asociado con las diferencias de elevación de la superficie oceánica (datos tomados de Ocean Color Web, <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov>).

I.6.2 Abundancias microbianas y distribución vertical

De acuerdo con la magnitud de las abundancias microbianas prevaleció que $PSV > BP > PA > NA > NH$, lo cual corresponde a la condición general observada para numerosos sistemas dentro de rango de condiciones oligotróficas a mesoeutróficas (Azam & Malfatti, 2007; Munn, 2011). Alteraciones en esta jerarquía ocurren eventualmente bajo condiciones de eutrofia e hipereutrofia, que en sinergia con la variabilidad ambiental favorecen la proliferación de ciertos microorganismos (e.g. poblaciones nocivas, parásitos, virus líticos, etc.) y ejercen efectos antagónicos

sobre la abundancia y diversidad de otros grupos de la trama trófica (e.g. Weinbauer *et al.* 1993; Paerl & Otten, 2013).

La mayoría de los componentes planctónicos microbianos evaluados (~59 – 65 %), con excepción del NA (~36 % de la abundancia integrada promedio), estuvieron relativamente restringidos al estrato superficial y subsuperficial en donde prevalecieron las condiciones de OD que pueden ser adecuadas para el metabolismo aeróbico ($1.4 - 5.7 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$), temperatura, y de luz para los procesos fotosintéticos. Dentro de los componentes fotoautotróficos, PA fue la fracción numéricamente dominante, mientras que la comunidad de NA representó un componente secundario con apenas 0.8 – 28 % y 0.7 – 32 % de la abundancia integrada del PA en la Z_{eu} y la columna de agua, respectivamente. Sus abundancias, así como las de los componentes heterotróficos microbianos y viral fluctuaron dentro de un rango amplio comparable con diversos sistemas costeros tropicales y subtropicales con condiciones desde mesotróficas a meso-eutróficas (e.g. Maranger & Bird, 1995; Agawin *et al.*, 1998; Li, 1998; Díaz & Maske; 2000; Murrell & Caffrey, 2005; Cuevas *et al.*, 2004; Iwamoto *et al.*, 1994; Krstulović *et al.*, 1997; Jiao *et al.*, 2007; Clasen *et al.*, 2008; Aquino-Cruz *et al.*, 2013).

Con relación a valores comparativos de abundancias planctónicas microbianas en Cuenca Alfonso, sobresalen los trabajos de Verdugo-Díaz (2004), Aguilera-Villegas (2009) y Muciño-Márquez (2010) sobre recuentos de NA (por microscopía invertida), y de Sidón-Ceseña (2012) para cocolitofóridos (por microscopía electrónica de barrido). No obstante, sus rangos de abundancias podrían no ser comparables debido a las limitaciones metodológicas inherentes de cada técnica (Paerl, 1978), sobre todo cuando se compara microscopía electrónica con los otros tipos de técnicas. Los valores comparativos más cercanos para estas fracciones y obtenidos por métodos equivalentes al de este estudio se presentan para la zona de surgencia frente a Bahía Magdalena en la costa oeste de la península de Baja California (Sánchez-Robles, 2011), y para una laguna costeras eutrofizada (Macapule) en la costa norte de Sinaloa (Hakspiel-Segura, 2009). Los rangos registrados aquí para la Z_{eu} son similares a los de la zona de surgencia, aunque

substancialmente menores en todas las fracciones comparado con la laguna de Macapule. Estas discrepancias radican fundamentalmente en la dinámica oceanográfica de cada sitio, así como en la cantidad y estacionalidad de los aportes naturales y antropogénicos de nutrientes, que para el caso de las lagunas costeras, la producción y retención de estos organismos parece relacionarse positivamente con un alto grado de interacción entre la columna de agua-sedimento y los tiempos de residencia (e.g. Escobedo-Urías, 2010, Gracia-Escobar *et al.*, 2014).

Un rasgo distintivo del sitio de estudio fue que se cuantificaron abundancias de microorganismos masomenos altas por debajo de 150 m bajo condiciones de ausencia de luz e hipoxia/suboxia, lo cual puede indicar la incidencia de poblaciones microbianas compuestas en gran proporción por procariotas facultativos y eucariotas microaerófilos (e.g. Edgcomb *et al.*, 2007; Kamp *et al.*, 2011). No obstante, con frecuencia fueron evidenciadas células fotosintéticas aparentemente activas dentro de agregados de materia orgánica y en tapetes microbianos por debajo de 150 m, especialmente durante los periodos de alta producción en 2012 (febrero – abril de 2012), y en todos los meses monitoreados de 2013 y abril de 2014. Varios estudios en sistemas experimentales y en campo sugieren que algunas poblaciones fitoplanctónicas de cianobacterias, diatomeas y fitoflagelados podrían sobrevivir por prolongados periodos fuera de la zona eufótica mediante la alternancia a un metabolismo mixotrófico y/o osmotrófico (Edgcomb *et al.*, 2007; Aristegui *et al.*, 2009). Asimismo, los consorcios microbianos asociados a material particulado en suspensión constituyen una fuente de sustratos orgánicos lábiles para osmotróficos y una fuente de presas para pastoreadores (Volkman & Tanoue, 2002; Zubkov *et al.*, 2003; Azam & Malfaffati, 2007).

Para sistemas marginales y/o sistemas con similares características oceanográficas en el Golfo de California (Cuenca de Guaymas), Edgcomb *et al.* (2002) y Coyne *et al.* (2013) han identificado molecularmente en ventilas hidrotermales de la Cuenca de Guaymas, comunidades endémicas de protozoarios heterotróficos y ciliados en simbiosis, así como células fotoautotróficas (e.g. dinoflagelados, diatomeas y clorófitas) que ligaron la producción en superficie y la

exportación de la misma. Lo más cercano a las características de la columna de agua de Cuenca Alfonso se ha observado en la Cuenca de Cariaco, un sistema marginal del Caribe con características subóxicas, en donde se han registrado fluctuaciones estacionales para PSV (10^8 a 10^9 PSV ml^{-1}) de hasta dos órdenes de magnitud, así como al menos un repunte relevante en BP y PSV entre 200 – 400 m asociado al reemplazamiento en el contenido de OD por H_2S (Taylor *et al.*, 2003).

Otras fracciones microbianas, generalmente más sensibles a disminuciones en la intensidad lumínica y a los niveles de OD, son el nanoplancton (NA y NH), y algunas poblaciones activas del PA (*Prochlorococcus* spp., *Synechococcus* spp.) las cuales han sido descritas en perfiles profundos (150 – 800 m) de zonas del talud continental y la franja sur del Mar de China y en zonas hipóxicas de la parte central del Mar Báltico (Detmer *et al.*, 1993; Sukuki, 1999; Jiao *et al.*, 2014). Al igual que en Cuenca Alfonso, en estos ambientes se reportaron abundancias comparables a las encontradas en ciertos niveles de la zona eufótica, las cuales constituyeron núcleos de mayor agregación de células. Este patrón de distribución vertical ha sido atribuida a mecanismos eficientes de transporte pasivo de células fitoplanctónicas, a través de su asociación con fitodetritus, nieve marina, aglomerados orgánicos con partículas litogénicas como balastro, formación de tapetes microbianos y algales, y empaquetamiento de células sin digerir en pelotillas fecales (e.g. Silver & Bruland, 1981; Suzuki, 1999; Grob *et al.*, 2007; Jansen & Bathmann, 2007; Lomas & Moran, 2011; Stukel *et al.*, 2013). Trabajos recientes sugieren también mecanismos físicos del océano a través de la depresión y elevación de ondas internas sobre la base de la zona eufótica (Jiao *et al.*, 2014).

I.6.3 Asimilación de carbono

Tanto los rangos de tasas instantáneas como integradas de AC observados para la Z_{eu} fueron similares a las reportadas previamente para la Bahía de La Paz por el mismo método de radiocarbono (~ 70 – ~ 105 $\text{mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, Villegas-Aguilera, 2009; Verdugo-Díaz *et al.*, 2014), y a otras estimaciones indirectas a través de la técnica de fluorescencia natural de la Clo *a* in vivo (~ 2 – 16 $\text{mg C mg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, Reyes-Salinas,

1999; Reyes-Salinas *et al.*, 2003; Cervantes-Duarte *et al.*, 2005), las cuales son consideradas dentro de los rangos de valores relativamente altos para el Golfo de California (Lara-Lara *et al.*, 1993; Valdez-Holguín *et al.*, 1995; Gaxiola-Castro *et al.*, 1995). Sin embargo, las estimaciones de AC por radiocarbono en los antecedentes regionales y en este estudio, no consideraron la corrección de las lecturas de DPMs en la botella oscura para discriminar la actividad fotosintética de otros procesos fisiológicos que no requieren de energía lumínica.

La detección de valores relativamente importantes de DPMs en las muestras incubadas a 150 m (<0.1 % E_0) sugieren dos posibles explicaciones: 1) la incidencia de actividad fotosintética en poblaciones adaptadas a muy bajas irradiancias (<0.1 % E_0); y/o 2) una contribución substancial de AC de origen no fotosintético por parte de organismos quimiolitotróficos. Esto último estuvo también soportado por las lecturas de DPMs en las respectivas botellas oscuras incubadas a partir de las muestras colectadas dentro de la Z_{eu} , que a pesar de que fueron menores que las lecturas de las botellas claras mostraron una actividad considerable (datos no mostrados). Respecto a la primera hipótesis, la gran mayoría de los trabajos han decidido establecer el 1 % E_0 como un límite para la fotosíntesis con base en la definición del nivel de compensación de la luz (Lange *et al.*, 1982). No obstante, a partir de estudios previos en la cuenca se expuso la necesidad de redefinir este umbral hasta el 0.1 % E_0 debido a que se observó que la zona comprendida entre el 1 y el 0.1% de E_0 puede contribuir hasta con un 33 % en la productividad primaria integrada en la Z_{eu} (Villegas-Aguilera, 2009; Verdugo-Díaz *et al.*, 2014). Paralelamente, varios trabajos experimentales y en sistemas naturales han corroborado la existencia de poblaciones fitoplanctónicas (e.g. cepas de *Synechococcus* y *Prochlorococcus*) adaptadas a bajos niveles de irradiancia (E_k) que saturan el proceso fotosintético entre >0.5 – 50 $\mu\text{mol cuanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (e.g. Moore *et al.*, 1995; Moore & Chisholm, 1999; Callieri & Piscia, 2002; Mackey *et al.*, 2008; Hiscock *et al.*, 2008; Moore, 2010; Neale *et al.*, 2014). Este rango comprende una pequeña porción en el límite inferior de los valores calculados a 0.1 % E_0 (2.8 – 3.5 $\mu\text{mol cuanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$) a partir de los promedios mensuales de irradiancia observados en la estación meteorológica del

CIBNOR en Comitán (aledaña a la Bahía de La Paz) durante las horas de ejecución de los experimentos de AC (12:00 – 14:30) entre agosto de 2012 y febrero de 2013. No obstante, sugieren la posibilidad de que ciertos ecotipos con índices de compensación de luz muy bajos, como es el caso de la cepa *Prochlorococcus marinus* SS120 (0.4 – 1.4 y 0.4 – 2.4 $\mu\text{mol cuanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$ bajo luz azul y blanca, respectivamente; Moore *et al.*, 1995) puedan activar el proceso de fotosintético y ser responsable de las tasas registradas. De acuerdo a lo anterior, AC por vía fotosintética a profundidades alrededor de 150 m podría ser de igual manera factible a un porcentaje de E_0 tan bajo como 0.06 % ($\approx 1.5 \mu\text{mol cuanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$) siempre y cuando $E_0 \geq 2500 \mu\text{mol cuanta m}^{-2} \text{s}^{-1}$ y una penetración de luz en la columna de agua elevada ($K_d < 0.05$ o $Z_s > 35$ m), por lo que la detección de importantes abundancias de PA y/o NA en este estrato para la cuenca podría estar vinculada al establecimiento de poblaciones adaptadas a irradiancias bajas y con una actividad fotosintética posiblemente segregada a periodos relativamente cortos del día durante una máxima irradiancia superficial.

En relación a grupos funcionales del fitoplancton, se ha observado una mayor capacidad de cianobacterias del PA para sobrellevar las condiciones limitantes por la poca disponibilidad de PAR (Ting *et al.*, 2002). A nivel fisiológico, los géneros *Synechococcus* y *Prochlorococcus*, correspondientes a los organismos del PA más abundantes en las zonas tropicales y subtropicales de los océanos Atlántico y Pacífico (Partensky *et al.*, 1999), y recientemente detectados en la Cuenca Alfonso entre 0 – 300 m (Martínez-López, datos no publicados), presentan complejos colectores de luz que han evolucionado distintivamente para adaptarse tanto a ambientes de alta, como de baja irradiancia en la columna de agua (Ting *et al.*, 2002). Bajo estas últimas condiciones, ecotipos de *Synechococcus* aumentan la concentración de ficoeritrinas más que de Clo *a* o de ficocianina en los filicobilisomas que constituyen el complejo antena (Kana & Gilbert, 1987), lo cual confiere un incremento en la absorción de las longitudes de onda del verde (~500–550 nm), que en aguas costeras inciden de manera similar a las del azul (Morel *et al.*, 1993; Kirk, 1994). En cambio *Prochlorococcus*, cuyos complejos colectores de luz carecen de

ficobilisomas, el mecanismo para sobrellevar esta limitación de energía lumínica ha sido asociada para diversos ecotipos a modificaciones en los cocientes de clorofila *b* y divinil Clo *a/b* (Moore *et al.*, 1993; Moore & Chisholm, 1999). Estos últimos caracterizados por conformar una huella pigmentaria única del grupo de los proclorofitos, el cual le permite una mayor absorción de fotones en las longitudes de onda del verde y el azul (~443–450 nm) que pueden incidir hasta los 100 – 200 m en aguas oceánicas (Kirk, 1994; Ting *et al.*, 2002). A nivel de expresión genética, la cepa *Prochlorococcus* SS120 adaptada a condiciones de baja irradiancia, codifica mayor número de las proteínas de unión especial (*pcb*, por sus siglas en inglés) para divinil Clo *a/b* de los complejos antena del fotosistema I y II, con respecto a otros genotipos adaptados a niveles de luz intermedios y altos (Bibby *et al.*, 2003).

En la mayoría de los casos, las lecturas de botella oscura fueron menores a las de la Z_{eu} lo que demuestra que la mayor cantidad de carbono fue quizás incorporada por reacciones fotosintéticas. Sin embargo, varios antecedentes soportan la relevancia de discriminar entre las rutas de síntesis que sigue el carbono en el océano. Por ejemplo en el Mar Negro, otra cuenca marginal con muy bajos niveles de OD y altos contenidos de H_2S , Sorokin *et al.* (1995) corroboraron una relevante actividad de AC por debajo de la zona eufótica y detectaron una tendencia a incrementar entre 135 – 200 m ($4.4 - 18 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1} \approx 0.18 - 0.75 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) en asociación con bajos niveles de OD ($<0.1 - 0.2 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) y concentraciones intermedias de H_2S ($0.4 - 1 \text{ mg l}^{-1}$). Así mismo, mediante la aplicación de inhibidores de crecimiento para ciertos grupos de microorganismos contribuyentes a la AC se identificó que el mayor aporte a este proceso (80 % del total de AC) provenía de la bacteria quimiolitotrófica *Acidithiobacillus* spp. (oxidadora del azufre y hierro, anteriormente *Thiobacilli*) y en menor proporción de bacterias nitrificantes (2 – 3 % del total de AC). Para la Cuenca Cariaco, algunos estudios han corroborado la presencia de tasas bajas de AC tanto instantáneas ($\sim 0.1 - 0.45 \text{ } \mu\text{mol C l}^{-1} \text{ d}^{-1} \approx 0.06 - 0.26 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), como integradas ($37 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1} \approx 18 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) presumiblemente por quimiolitotrofia en la zona eufótica (Taylor *et al.*, 2001; Muller-Karger *et al.*, 2001). Para este mismo sitio entre ~100 – 1200 m, la contribución

promedio del metabolismo quimiolitotrófico (>97 %) y de las reacciones anapleróticas (<2.2 %) de bacterias heterotróficas a la AC fue de ~68 % ($82 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1} \approx 1140 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) de la productividad primaria promedio en superficie ($120 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1} \approx 1680 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (Taylor *et al.*, 2001). Verticalmente, estas estimaciones revelaron que las máximas tasas de AC ($\sim 17 - 105 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ h}^{-1} \approx 0.2 - 1.3 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) ocurrieron principalmente entre 300 – 400 m, que comparativamente son similares en magnitud a los niveles observados en 150 m ($0.6 - 6.5 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) para Cuenca Alfonso en el presente estudio lo que sugiere que esta actividad podría ser considerablemente más elevadas en profundidades mayores y que las condiciones ambientales de la columna de agua de una cuenca marginal (e.g. hipoxia/suboxia, fuertes gradientes redox, posible acumulación de H_2S , etc.) favorecen una producción de carbono orgánico, alterna a la fotosíntesis que no era considerada antes.

Respecto a la dinámica temporal, existen pocos estudios para la Cuenca Alfonso y el Golfo de California. La mayoría de los antecedentes que la han abordado han sido con base en el procesamiento de imágenes satelitales (e.g. Kahru *et al.*, 2004; Espinosa-Carreón *et al.*, 2007; Pardo *et al.*, 2013; Escalante *et al.*, 2013) o con métodos indirectos (e.g. Sosa-Ávalos *et al.*, 1995; Quiroz Del Campo, 2014), puesto que los efectuados con mediciones *in situ* carecen de muestreos sistemáticos, o se focalizan en los periodos de invierno y primavera asociados a la mayor acumulación de biomasa (e.g. Lara-Lara & Valdez-Holguín, 1988; Lara-Lara *et al.*, 1993; Valdez-Holguín *et al.*, 1995; Lara-Lara & Bazán, 2005). Las mediciones de AC efectuadas en este estudio no muestran una señal estacional clara, lo cual podría ser comparable con la variabilidad observada en monitoreos continuos por teledetección cuya señal estacional aún se encuentra oscurecida por la sinergia de eventos climáticos de diferente frecuencia (Escalante *et al.*, 2013).

De estos estudios estacionales se destaca el de Kahru *et al.* (2004) quienes a través de la aplicación del modelo de Behrenfeld-Falkowski (1997) de productividad primaria verticalmente generalizada (VGPM), extrajeron la señal estacional de una serie de seis años, en donde identificaron para diferentes regiones del golfo un

periodo común de máxima productividad en invierno-primavera y mínimos en verano, y cuya variabilidad interanual estuvo influenciada por la incidencia de eventos El Niño y La Niña. Por el método de radiocarbono, patrones más o menos similares al propuesto anteriormente se detectaron para una serie temporal (noviembre de 1996 – mayo de 1999) de productividad primaria integrada (0 – 100 m) en la Cuenca de Cariaco (Muller-Karger *et al.*, 2001), en donde se reportó un rango de valores ($\sim 38 - \sim 550 \text{ mg C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) menor al observado para este trabajo. Para diferentes sectores de la Bahía de La Paz y por medio del método de fluorescencia natural, Reyes-Salinas *et al.* (2003) visualizaron en los valores promedio mensuales de valores de productividad primaria (discretos e integrados) la tendencia ya mencionada, la cual atribuyeron en gran medida al efecto de la estratificación de la columna de agua sobre la disponibilidad de nutrientes.

Estimaciones más recientes para la Cuenca Alfonso durante seis monitoreos distribuidos entre diciembre de 2005 y noviembre de 2007 (Verdugo-Díaz *et al.*, 2014), reportaron baja estacionalidad y alta variabilidad entre mediciones del mismo periodo hidrográfico en años consecutivos. Esto sugiere que posiblemente la variabilidad climática a diferentes escalas modula las condiciones ambientales (e.g. corrientes, circulación, arribo de masas de agua, la profundidad de la capa de mezcla, temperatura, ingreso de macronutrientes y metales traza, etc.) que afectan tanto la estructura de las comunidades fitoplanctónicas como la actividad fisiológica fotosintética (Nogueira *et al.*, 2006; Cloern & Jassby, 2012; Son *et al.*, 2014; Rousseaux & Gregg, 2014).

Este trabajo constituyó el primer reporte de AC fraccionada por tamaños, en el cual durante la mayor parte del estudio, más del 50 % de la contribución a la AC total correspondió al componente 0.4 – 20 μm (pico + nanoplancton). Lara-Lara *et al.* (1993) reportaron para la parte central del golfo tasas fraccionadas de AC, en las cuales la fracción entre 0.7 – 20 μm aportó entre 15 – 98 % de la producción total, con una tendencia a incrementarse al alejarse de la costa. Esta particularidad había sido con frecuencia asociada a sistemas oceánicos y/o ambientes oligotróficos, en donde sus ventajas fisiológicas los hace más competitivos frente a condiciones

limitantes (e.g. macronutrientes, elementos traza, desbalances N:P, entre otros procesos) para el desarrollo del componente microfitoplanctónico, del cual se presume se derivan los mayores flujos de carbono (e.g. Søndergaard *et al.*, 1991; Iriarte & Purdie, 1994). En Cuenca Alfonso, sin embargo, componentes como el NA calcáreo contribuyen de manera significativa al flujo de carbono total comparado al de otras cuencas (Sidón-Ceseña, 2012; Rochín-Bañaga, 2012), por lo cual los altos valores y la dinámica temporal de la AC_{0.4–20 μm} podrían estar en parte sustentados por la señal de estos más la de otros grupos fitoplanctónicos pequeños.

De acuerdo a lo observado para la Cuenca Alfonso y en coherencia con modelos conceptuales basados en observaciones experimentales en un amplio espectro de ambientes acuáticos (e.g. Landry & Kirchman, 2002; Barber & Hiscock, 2006; Barber *et al.*, 2007), la contribución de los componentes planctónicos <20 μm es substancial y su dinámica estacional está acoplada al ciclo de producción fitoplanctónica reportado para el sitio. No obstante, diferentes factores ambientales y biológicos actúan de manera diferencial y sinérgica sobre estos componentes. Esto dificulta la detección de variables comunes que expliquen la mayor parte de su variabilidad. Parte de la dificultad para identificar los factores de control sobre el patrón de distribución de abundancias y su actividad (e.g. AC) está asociado al desconocimiento actual de la estructura taxonómica de los componentes, que si bien en los últimos años se ha demostrado es más diversa y compleja de lo que se pensaba en términos de la plasticidad fenotípica y genotípica, e incluso hace posible la definición de ecotipos (e.g. Urbach & Chisholm, 1998; Justice *et al.*, 2008; Scanlan *et al.*, 2009; Mazard *et al.*, 2012). Ni los niveles de macronutrientes a lo largo del año, ni la variación del cociente N:P parecieron regular preferencialmente la distribución vertical de los microorganismos, lo que sugiere una mayor influencia del aporte de los elementos traza, así como el control por pastoreo y la lisis viral. Aunado a lo anterior, todo indica que existe una porción de la variabilidad espacial y temporal de los componentes planctónicos que pudiera ser explicada parcialmente por eventos regionales y/o globales a escalas interanuales o mayores, los cuales solo podrán

elucidarse si se mantiene un monitoreo continuo tanto de las variables biológicas como ambientales de las series de tiempo.

Los anteriores resultados corroboran un aporte relevante de los microorganismos en la Z_{eu} al mantenimiento de la producción local de carbono a lo largo del año, el cual es tan elevado como los niveles de productividad primaria observados para otros estudios dentro del Golfo de California (Gaxiola-Castro *et al.* (1995; Cervantes-Duarte *et al.*, 2005; Martínez-Gaxiola *et al.*, 2007). Si las suposiciones en torno a que la producción microbiana es eficientemente removida de la zona eufótica durante los periodos influenciados por la mezcla y el remolino ciclónico, entonces se espera que parte de la biomasa observada entre 150 – 300 m corresponda a materia orgánica exportada al fondo, que simultáneamente es objeto del reciclamiento que reabastece el reservorio de macronutrientes y elementos traza son reciclados. La AC a 150 m es producto probablemente tanto de reacciones fotosintéticas, como de quimiosíntesis, o una contribución de ambas. Sin embargo, más allá de esta profundidad la importancia relativa del metabolismo de organismos quimilitotróficos debería ser substancialmente mayor, a pesar de que los mecanismos ambientales que regulan esta actividad no están del todo comprendidos.

CAPÍTULO 2

II CONTRIBUCIÓN DE PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS A LA DINAMICA DE NITRÓGENO EN CUENCA ALFONSO

II.1 INTRODUCCIÓN

El ciclo biogeoquímico del nitrógeno está compuesto por numerosas rutas y/o procesos que regulan directa e indirectamente los flujos de este elemento a través de los diferentes componentes inertes y biológicos (Zehr & Ward, 2002; Ward *et al.*, 2007). Los fenómenos físicos y meteorológicos que operan en la baja atmósfera y el océano suelen movilizar cantidades considerables de nitrógeno reactivo en un amplio rango de escalas espaciales y temporales, los cuales varían desde dimensiones moleculares y de varios centímetros a metros (e.g. difusión molecular y diapícnica), a procesos de mesoescala (e.g. corrientes de marea, frentes, remolinos y surgencias) y macroescala (e.g. movimiento de masas de agua, circulación profunda, depositación atmosférica, giros, entre otros) (e.g. Chávez *et al.*, 1991; Hales *et al.*, 2005; Church *et al.*, 2009; Okin *et al.*, 2011; Resplandy *et al.*, 2011). A pesar de ello, la cantidad y complejidad de estos procesos físicos es posiblemente menor comparada con la diversidad de reacciones metabólicas que involucran tanto la redistribución del nitrógeno en el ambiente, como la alteración de las propiedades químicas de los numerosos compuestos, y por tanto su disponibilidad para todos los seres vivos que dependen de este para la construcción de biomasa (Zehr & Ward, 2002; Ward *et al.*, 2007).

El sentido y la magnitud en la que el nitrógeno fluye a través de las diferentes rutas y componentes biológicos determinan el mecanismo por el cual el suplemento de este elemento puede abastecer la producción primaria y favorecer a la exportación de materia orgánica al fondo oceánico (Capone *et al.*, 1997; Karl *et al.*, 1997).

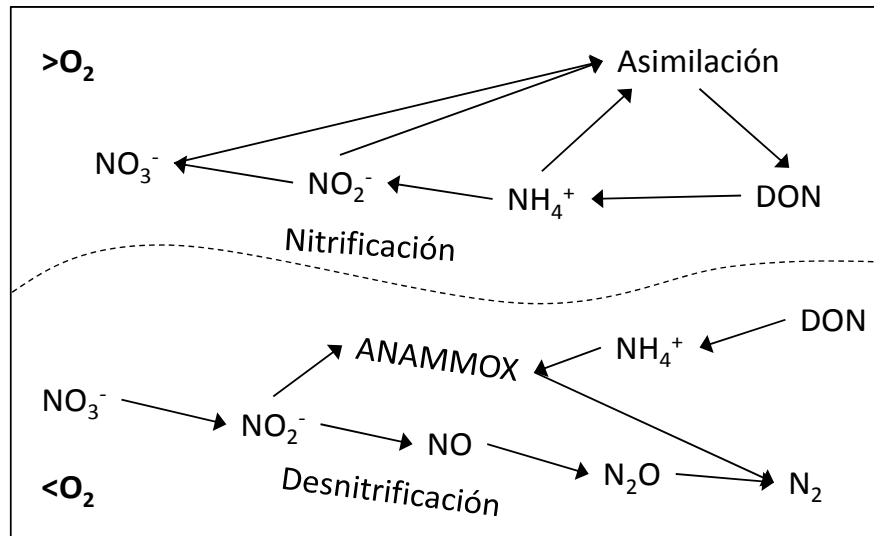


Figura 34. Modelo conceptual del ciclo del nitrógeno en sistemas acuáticos enfatizando las rutas que ocurren tanto en ambientes aeróbicos ($>O_2$) como anaeróbicos ($<O_2$), separados por la línea discontinua. Tomado y modificado de Ward *et al.* (2013).

Recientemente, varios esfuerzos se han enfocado en describir como estos mecanismos que transforman el nitrógeno en sistemas marinos, contribuyen a la estimación del inventario de este elemento. Para ello, ha sido imprescindible ponderar las principales rutas que ingresan, reciclan y remueven el nitrógeno de la columna de agua a lo largo de las diferentes escalas espaciales y temporales (Galloway *et al.*, 2004).

Dentro de estas rutas, el reciclamiento es responsable de abastecer la mayor cantidad de nitrato, el cual constituye la especie reactiva del nitrógeno más abundante en el océano (Gruber, 2008). No obstante, las fluctuaciones en la intensidad de procesos como la fijación biológica de nitrógeno (FBN) y la desnitrificación se les ha considerado un factor determinante en la retroalimentación positiva y negativa respectivamente, del balance global de nitrógeno en correspondencia con cambios ambientales y climáticos de largo plazo (e.g. Galbraith *et al.*, 2008).

Para el Pacífico Nororiental Tropical y Subtropical, algunas modelaciones geoquímicas, registros de proxies y estimaciones de tasas fisiológicas sugieren que las pérdidas de nitrógeno por desnitrificación superan ampliamente la magnitud de

las entradas (Codispoti & Richards, 1976; Altabet, 1999; Sigman *et al.*, 2005, 2009; MacMillan, 2012). Lo anterior ha sido vinculado particularmente con su predominante actividad dentro de las cuatro ZMO's más extensas e importantes del océano, en donde las condiciones ambientales y de productividad biológica favorecen la desnitrificación sea más intensa (Codispoti, 1989).

Dentro del Golfo de California y el Pacífico Nororiental Tropical, algunos reportes de cocientes NID:PID y trazadores isotópicos (e.g. $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) y biogeoquímicos (e.g. $^*\text{N}$, déficit NO_3^- , $\text{N}_2:\text{Ar}$) coinciden en el aparente predominio de la señal de procesos como la desnitrificación y/o ANAMMOX (Brandes *et al.*, 1998; Sigman *et al.*, 2005, 2009; Bustos-Serrano *et al.*, 2010; Chang *et al.*, 2012). Sin embargo, frente a la carencia de mediciones de procesos fisiológicos (e.g. FBN, desnitrificación/ANAMMOX y nitrificación) y cuantificaciones de las fuentes de nutrientes (e.g. depositación atmosférica, fluvial, escorrentía, transporte vertical y horizontal, etc.) no se tiene la certeza de que lo observado a través de trazadores sea una propiedad intrínseca de estos sistemas, más que la influencia geoquímica de la península y/o el continente, o aquella relacionada con los tipos de agua en contacto con la ZMO que arriban estacionalmente al golfo durante los cambios de circulación.

Los sistemas marginales como la Cuenca Alfonso presentan características geomorfológicas y topográficas que les confiere una menor influencia de las condiciones ambientales del golfo respecto a otros ambientes costeros aledaños, y por tanto el establecimiento de su propia dinámica oceanográfica y de producción biológica. Estas características permiten la formación de una variedad de microambientes a lo largo de la columna de agua y en los sedimentos, en donde tienen lugar distintos procesos de los ciclos biogeoquímicos. Por lo anterior, la cuenca es un ecosistema interesante para estudiar la dinámica biogeoquímica del nitrógeno, y así corroborar algunas de las suposiciones enunciadas para el Pacífico Oriental Tropical y Subtropical.

El presente capítulo se abordan algunas de las particularidades del ciclo del nitrógeno en Cuenca Alfonso, a través de la exploración de la dinámica estacional del

trazador biogeoquímico N^* , que es un indicador de dos procesos antagónicos que retroalimentan el ciclo del nitrógeno, y mediante la estimación directa de procesos fisiológicos como nitrificación, FBN y desnitrificación/ANAMMOX (D/AMX), y cuantificaciones de la advección vertical de nitrato durante la incidencia del remolino ciclónico y la depositación atmosférica seca. De igual manera, se presenta una aproximación a un modelo conceptual y numérico de estas rutas y su contribución relativa al inventario de nitrógeno para este ecosistema.

II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar las contribuciones de nitrógeno nuevo a la Z_{eu} por FBN, advección desde el reservorio profundo durante el remolino y depositación atmosférica, así como las rutas de reciclaje (nitrificación) y remoción (desnitrificación y ANAMMOX) de este elemento en Cuenca Alfonso.
- Establecer a través de un modelo conceptual y numérico el balance de los procesos evaluados de ingreso, pérdida y movilización interna del nitrógeno para el ecosistema.

II.3 MATERIALES Y MÉTODOS

II.3.1 Trabajo de campo

Las muestras de agua utilizadas para la ejecución de los experimentos relacionados con las rutas del ciclo del nitrógeno se obtuvieron de los niveles de luz y/o profundidades que se encuentran resumidos en la planeación de la tabla 4.

Para la determinación de las tasas de FBN, las incubaciones de las muestras de agua se efectuaron *in situ* en 5 profundidades durante ~24 h en botellas de policarbonato de ~2 litros (lavadas con ácido) selladas con tapa de rosca y septo de silicón, de acuerdo al método de incorporación de $^{15}N_2$ basado en los procedimientos descritos por Montoya *et al.* (1996), Zehr & Montoya (2007) y Capone & Montoya

(2001). Para cada profundidad considerada se utilizaron dos botellas; una fue previamente destinada como control, y la otra inoculada con el gas $^{15}\text{N}_2$ (al 98 % de ^{15}N) como trazador.

Para nitrificación, D/AMX, las muestras procedentes de la zona afótica fueron recolectadas por duplicado en botellas de vidrio de 500 ml (lavadas con ácido), totalmente llenas (sin burbujas) para evadir la posible introducción de oxígeno. Todas las muestras fueron transportadas bajo refrigeración y en oscuridad hasta el laboratorio en donde se prepararon para los análisis o la realización de los experimentos.

Tabla 4. Programación de experimentos y porcentaje de irradiancia superficial (E_o)/profundidad de las muestras usadas en la determinación de tasas de fijación biológica de nitrógeno (FBN), nitrificación (NTR) y desnitrificación-ANAMMOX (D/AMX).

Periodos	Variable	%E _o / Profundidad (m)								
		100 %	33 %	3 %	0.10 %	100 m	150 m	200 m	250 m	300 m
Mar-2012	FBN	X	X	X	X	-	X	-	-	-
	NTR	-	-	-	-	-	X	X	X	X
May-2012	FBN	X	X	X	X	-	X	-	-	-
	NTR	-	-	-	-	-	-	X	X	-
Ago-2012	FBN	X	X	X	X	-	X	-	-	-
	NTR	-	-	-	-	-	X	X	X	X
Nov-2012	FBN	X	X	X	X	-	X	-	-	-
	NTR	-	-	-	-	-	X	X	X	X
Sep-13	FBN	X	X	X	X	-	X	-	-	-
	NTR	-	-	-	-	-	X	X	X	X
Feb-2014	FBN	X	X	X	X	-	X	-	-	-
	NTR	-	-	-	-	X	X	X	X	X
	D/AMX	-	-	-	-	-	X	X	X	X
Abr-2014	FBN	X	X	X	X	X	X	-	-	-
	NTR	-	-	-	-	-	X	X	X	X
	D/AMX	-	-	-	-	X	X	X	X	X

FBN: fijación biológica de N_2 ; NTR: nitrificación; D/AMX: desnitrificación y ANAMMOX; - No hubo.

II.3.2 Trabajo de laboratorio

II.3.2.1 Tasas de fijación biológica de nitrógeno (FBN)

Una vez en el laboratorio, un volumen de cada muestra (~1 litro) se filtró a baja presión de vacío (<100 mm Hg) a través de un filtro pre-combustionado GF/F (20 min a 550 °C), los cuales se conservaron a -20 °C hasta su posterior preparación previo al análisis, el cual consistió en el secado a 50 °C por 24 h, pesado en microbalanza y empacado del material en capsulas de estaño, con el fin de eliminar la presencia de gas intersticial y adecuarlas para su procesamiento en el espectrómetro de masas de razones isotópicas (IRMS) del laboratorio de isótopos estables (SIF) de la Universidad de California, Davis (<http://stableisotopefacility.ucdavis.edu/>).

La fijación de nitrógeno se calculó de acuerdo al incremento del contenido de nitrógeno y el $\delta^{15}\text{N}$ en la materia orgánica de la muestra en relación al enriquecimiento isotópico aportado por el trazador. A continuación se presenta la ecuación que demuestra dicha relación:

$$N_2 \text{ Fijado (moles } N_2 \text{ t}^{-1}) = \frac{PA_{NP-final} - PA_{NP-inicial}}{PA_{N_2} - PA_{NP-inicial}} \times \frac{CN_{final(mol)}}{2} \times \frac{1}{\Delta t} \quad (6)$$

dónde PA = porcentaje átomo de ^{15}N ; NP = nitrógeno particulado; PA_{N_2} = PA en el reservorio del sustrato (gas $^{15}\text{N}_2$); $PA_{NP-final}$ = PA en el NP de la muestra al final de la incubación; $PA_{NP-inicial}$ = PA en el NP de la muestra al principio de la incubación (cantidad presente naturalmente de ^{15}N dentro de la muestra), a menudo es aproximado a la abundancia global promedio del ^{15}N (0.366 % atom.), aunque en este trabajo fue calculado con base en los valores de los controles. CN_{final} = concentración del nitrógeno particulado al final de la incubación. Δt = tiempo transcurrido.

II.3.2.2 Tasas de nitrificación, desnitrificación-ANAMMOX

Se empleó el método de isótopos pareados o pareamiento de isótopos de ^{15}N (IPT, por sus siglas en ingles) el cual fue originalmente descrito para la determinación de las tasas de desnitrificación en ambientes terrestres (Hauck *et al.*, 1958). En los 90's la IPT fue adaptada para su aplicación en muestras de sedimentos acuáticos por

Nielsen (1992), y desde ese entonces un creciente número de adecuaciones y reportes han sido desarrollados tanto en sedimentos como en columna de agua. El principio de la técnica se basa en la acumulación de $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ (^{28}N), $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ (^{29}N) y $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ (^{30}N) en el dinitrógeno (N_2) producido durante la incubación con diferentes fuentes de nitrógeno ($\text{Na}^{15}\text{NO}_2$, $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ y/o $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$) marcadas con ^{15}N (Figura 35; Thamdrup & Dalsgaard, 2002).

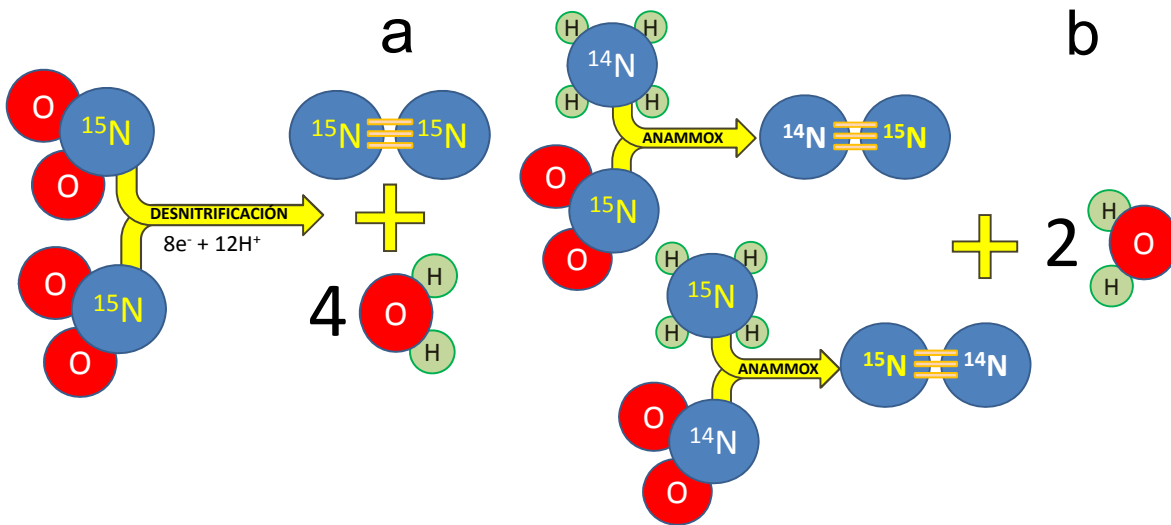


Figura 35. Esquema conceptual de la distribución de isótopos en el N_2 por la técnica de pareamiento isotópico (IPT) para los experimentos enriquecimientos con nitrato marcado ($^{15}\text{NO}_2^-$) para (a) desnitrificación y (b) ANAMMOX (panel superior) y con amonio marcado ($^{15}\text{NH}_4^+$) para ANAMMOX (panel inferior).

Con el fin de estimar el enriquecimiento de ^{15}N (ϵ) y su contribución a la producción de $^{29}\text{N}_2$ y $^{30}\text{N}_2$, antes y después de la adición de los trazadores se tomaron volúmenes de muestra (filtradas a través de filtros GFF precombustionados) para determinar la concentración de NO_2^- y NH_4^+ mediante el uso de las metodologías espectrofotométricas estándar descritas anteriormente. Para definir el valor teórico de enriquecimiento se tuvieron en cuenta los niveles base de nutrientes en la columna de agua de Cuenca Alfonso (Martínez-López *et al.*, datos no publicados). Se realizaron paralelamente dos adiciones de trazadores para la preparación de los experimentos para D/AMX y de ANAMMOX, uno con solución de $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ y otro con $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ (ambas al $\sim 98\%$ de ^{15}N), respectivamente, a una

concentración de nitrógeno aproximada al 50 % adicional de la media natural para asegurar una sobresaturación del trazador (Dalsgaard, 2005).

Para asegurar la remoción de oxígeno durante la manipulación de la muestra, las botellas fueron selladas con un tapón de goma con dos perforaciones, cada una atravesada con un cilindro de vidrio. Una de estas se destinó para el ingreso controlado de helio al interior de la botella, mientras que el otro cilindro permitió la salida de gases (oxígeno, nitrógeno y helio) y de líquido al exterior, con el fin de mantener condiciones sub-óxicas y dispensar el líquido, respectivamente. Las botellas se dejaron en burbujeo durante 15 minutos y posteriormente, se colocaron en posición invertida para transferir el líquido enriquecido con ayuda de un ligero flujo de helio a una serie de 10 viales de 12.6 ml (exetainer, Labco) por botella. Estos viales fueron sellados herméticamente con un tapón con septo de goma butílica (en tapa tipo rosca) sin dejar burbujas en su interior. Una vez llenos, a cada vial se le retiró 2 ml de líquido mediante una jeringa, lo cual se realizó de forma simultánea a la introducción de helio a través del septo. Luego, se agitaron vigorosamente para liberar gases remanentes en el líquido, y se dejó fluir helio para removerlos del espacio liberado después de tomar la muestra. Posteriormente, todos los viales se incubaron en condiciones de oscuridad a una temperatura de 12 ± 1 °C, similar a la del sitio donde fueron recolectadas.

Se incuban 20 viales por profundidad. Los 10 viales correspondieron a un tratamiento con un trazador incubados en 5 series de tiempos de incubación (~6 hrs) por duplicado a lo largo de ~24 h. Al término de cada serie de incubación, a cada vial se le inyectó 50 µl de una solución de $ZnCl_2$ al 50% para detener toda actividad biológica (Thamdrup *et al.*, 2006). Los viales se almacenaron en posición invertida hasta la ejecución de los respectivos análisis isotópicos del gas (N_2) producido en el headspace para la estimación de las tasas de D/AMX.

Posteriormente, se extrajeron volúmenes de cada muestra incubada con $^{15}NH_4Cl$ con el propósito de estimar la tasa de nitrificación, la cual incluyó el proceso de oxidación del amonio hasta nitrito y nitrato. De manera similar a las tasas de D/AMX, el procedimiento se basó en la conversión de estos productos a gas N_2 de

acuerdo al procedimiento propuesto por McIlvin & Altabet (2005), con algunas modificaciones realizadas por Füssel *et al.* (2012). El nitrato producido en los 5 ml de muestra fue reducido a nitrito mediante la reacción con cadmio/óxido de magnesio dentro de viales plásticos de 10 ml. A continuación, 3 ml fueron dispensados en viales de 6 ml para reaccionar con ácido sulfámico y concluir la reducción hasta N₂. El porcentaje de conversión de las muestras a N₂ fue evaluado paralelamente mediante la construcción de una curva de calibración con estándares de ¹⁵NH₄Cl de concentración conocida.

Los niveles de ²⁹N₂ y ³⁰N₂ en el reservorio gaseoso de las botellas después de la incubación o conversión, se analizaron en el espectrómetro de masas de razones isotópicas acoplado a un cromatógrafo de gases del Centro Nórdico para la Evolución de la Tierra (NCEE, por sus siglas en inglés) de la Universidad del Sur de Dinamarca (Syddansk Universitet). Las concentraciones de N₂ producido por ANAMMOX y desnitrificación se calcularon a partir de las fracciones marcadas (²⁹N₂ y ³⁰N₂) y su exceso en el N₂, de acuerdo a las ecuaciones sugeridas por Thamdrup & Dalsgaard (2002), Thamdrup *et al.* (2006) y Dalsgaard *et al.* (2012).

Durante la desnitrificación se asume la producción de gas ²⁸N₂, ²⁹N₂ y ³⁰N₂ a través de un pareamiento isotópico aleatorio, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$D_{28} = A_{total} \times (1 - F_N^{-1})^2; D_{29} = D_{total} \times 2 \times (1 - F_N^{-1}) \times F_N^{-1};$$

$$D_{30} = D_{total} \times F_N^{-2} \quad (7)$$

Donde D denota la producción de N₂ de masa m por desnitrificación en la incubación con ¹⁵NO₂⁻; F_N es el factor de enriquecimiento proporcionado por la adición del trazador ¹⁵N en el sustrato nitrogenado. Debido a la saturación del trazador, para efectos prácticos se tiene en cuenta únicamente la contribución de la fracción de D_{30} .

De acuerdo con la ecuación química de ANAMMOX, esta vía se define como la reacción en donde un átomo NH₄⁺ es oxidado anaerobicamente usando como

oxidante al NO_2^- [$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$]. De esta manera, la incubación con las muestras enriquecidas con $^{15}\text{NH}_4^+$ o con $^{15}\text{NO}_2^-$ producen durante el proceso un exceso de gas $^{28}\text{N}_2$ y $^{29}\text{N}_2$, y el cociente de estos dos productos dependerá del factor de enriquecimiento (F_N). Esta relación está representada en las siguientes ecuaciones:

$$A_{total} = A_{28} + A_{29}; A_{28} = A_{total} \times (1 - F_N^{-1}); A_{29} = A_{total} \times F_N^{-1} \quad (8)$$

Donde A representa la producción de N_2 de masa m por ANAMMOX. Para el tratamiento con $^{15}\text{NH}_4^+$, debido a la saturación del trazador, se tuvo en cuenta la ecuación para la fracción de A_{29} . En cuanto al cálculo para el tratamiento con $^{15}\text{NO}_2^-$ la producción de N_2 por ANAMMOX se dedujo de la ecuación:

$$A_{29} = {}^{29}\text{N}_2 \times F_N^{-1} - [D_{30} \times 2 \times (1 - F_N)] \quad (9)$$

Para D/AMX se analizaron un total de 100 muestras correspondientes a dos muestreos durante febrero y abril de 2014 integrado por 5 profundidades en el estrato afótico (100 – 300 m). Cada profundidad estuvo compuesta por 5 series de muestras por duplicado para cada tratamiento ($^{15}\text{NH}_4^+$ o $^{15}\text{NO}_3^-$). Para nitrificación se analizaron un total de ~270 muestras de 2012, 2013, y 2014, que corresponden a un total de 27 mediciones de tasas distribuidas en 7 muestreos (Tabla 4).

II.3.3 Trabajo de gabinete

II.3.3.1 Análisis de datos

Para evaluar la significancia de las estimaciones de las tasas de nitrificación y D/AMX, los datos de producción de N_2 en función del tiempo se realizó un análisis de regresión lineal. Aquellas tasas cuya pendiente no fue significativa y mayor que cero se asumieron como no detectables.

A partir de las tasas instantáneas se procedió a la realización de diferentes gráficos de perfiles verticales, así como al cálculo de valores integrados para la descripción de tendencias espaciales y temporales.

II.3.3.2 Trazadores biogeoquímicos

Procesos biogeoquímicos activos en el ambiente marino pueden ser detectados o cuantificados mediante el comportamiento de macronutrientes, elementos traza, carbón orgánico e inorgánico y gases de relevancia climática por ser gases de invernadero (metano, óxido nitroso, DMS, etc.), entre otros, y que también se encuentran en fuerte interacción con el componente terrestre y atmosférico (Vancoppenolle *et al.*, 2013). En este trabajo, con el propósito de inferir las particularidades de algunas rutas del ciclo del nitrógeno y de las condiciones propicias para que se lleven a cabo ciertos procesos se implementó la estimación de trazadores biogeoquímicos como complemento a las mediciones directas.

II.3.3.2.1 Trazador N*

Ver anexo 2 (manuscrito sometido para su publicación).

II.3.3.3 Inventario de nitrógeno

Para este propósito se tuvieron en cuenta las mediciones integradas de las tasas fisiológicas y los aportes de depositación seca y transporte vertical debido al remolino. Las tasas de nitrificación y FBN fueron agrupadas por estaciones del año, posteriormente promediadas entre sí y extrapoladas a un año. De igual manera, se hizo una ponderación anual de la ruta de remoción de nitrógeno a partir de los dos únicos perfiles integrados de D/AMX.

Durante el periodo de influencia del remolino ciclónico, la contribución del transporte vertical de nitrato a la zona eufótica al balance general se estimó a través del procedimiento efectuado por Johnson *et al.* (2010) para el giro del Atlántico Norte, basado en el cálculo integral de las anomalías de la concentración integrada de nitrato por encima de los primeros 100 m de profundidad de acuerdo a un valor de referencia calculado a partir de la base de datos histórica de nutrientes (2005 – 2012) para la Cuenca Alfonso (Martínez-López, datos no publicados). Valores positivos de las anomalías corresponden con la incursión vertical de nutrientes. De esta forma, el aporte vertical se derivó de la ponderación anual de las anomalías positivas durante

el periodo reportado de activación del remolino ciclónico. Finalmente, todos los datos de flujos de las rutas del inventario del nitrógeno fueron expresados en $\text{mmol N m}^{-2} \text{año}^{-1}$ y $\text{kg N Ha}^{-2} \text{año}^{-1}$, y luego esquematizados en un modelo conceptual.

El aporte atmosférico de nitrógeno por deposición de la fracción de aerosoles y gases se determinó de acuerdo a los procedimientos propuestos por De Temmerman (1996) y Kleemola & Sodermann (1993). Los colectores (Figura 36) para deposición pasiva tomaron muestras mensuales entre octubre – diciembre de 2010 en el techo de la UPIMA del CICIMAR-IPN y en la Isla El Pardito, una zona cercana a Cuenca Alfonso. Se analizaron las concentraciones de las especies reactivas del NID (amonio, nitritos y nitratos) retenidas en filtros GFF pretratados con ácido cítrico. Para el cálculo se tuvo en consideración el diámetro del filtro de papel, así como el tiempo durante el cual se mantuvo el colector en operación. Los aportes de nitrógeno de cada sitio fueron promediados y reportados como $\text{g N Ha}^{-1} \text{mes}^{-1}$.

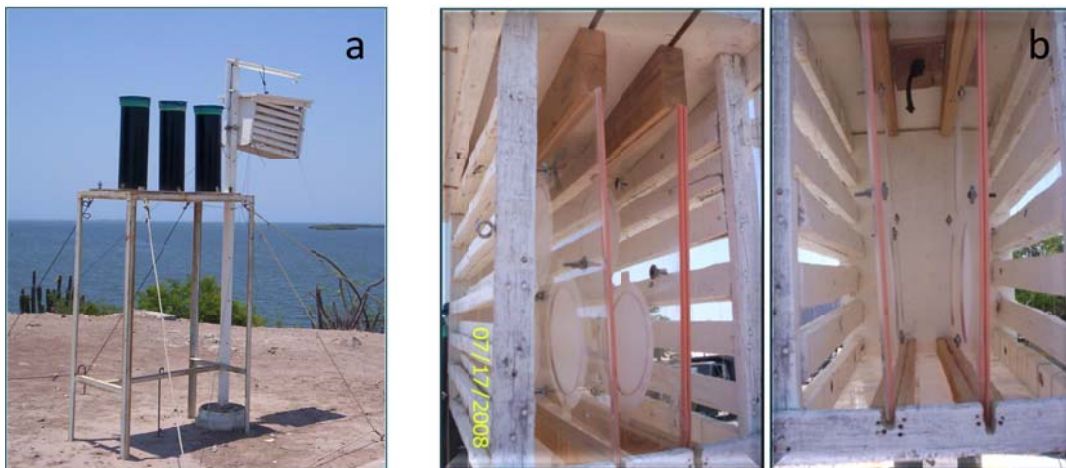


Figura 36. Fotografías de los dispositivos de recolección de los componentes de la depositación atmosférica seca (gases, aerosoles y partículas litogénicas). En (a) se muestran dos tipos de dispositivos colectores de los cuales la caja de madera provista de bastidores de acrílico con los filtros GFF pretratados en su interior (b) correspondiente al usado para la colecta de la fracción de gases + aerosoles.

II.4 RESULTADOS

II.4.1 Fijación de nitrógeno

Los valores integrados de FBN hasta 150 m fluctuaron entre ~ 62 y $2229 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ con un promedio de $778 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Las mayores tasas se presentaron en su respectivo orden decreciente en febrero de 2014 ($2229 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$), abril de 2014 ($1391 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y septiembre de 2013 ($737 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$), y las menores en noviembre ($62 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y marzo ($157 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de 2012, aunque cabe resaltar que en ese último la profundidad de integración es de aproximadamente la mitad de la columna mas superficial respecto a los otros meses (Figura 37a).

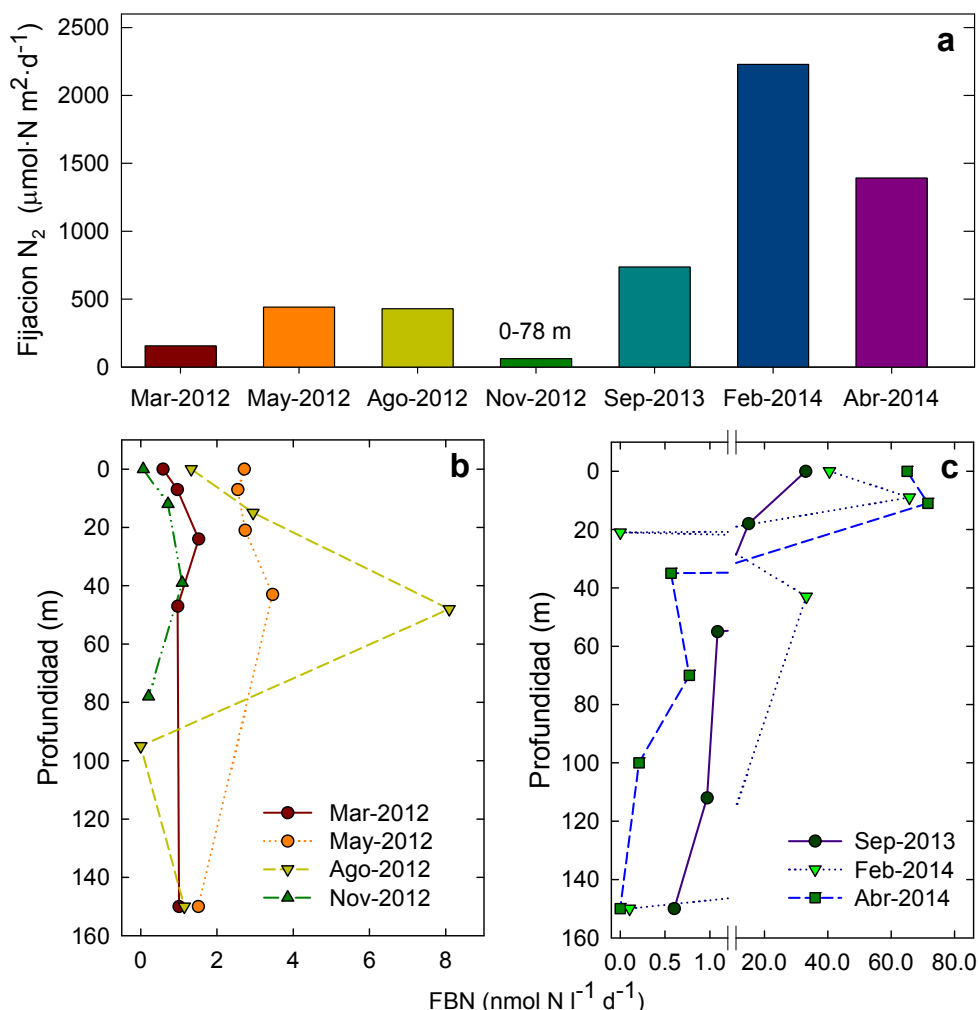


Figura 37. Variación temporal de (a) tasas integradas de FBN y perfiles de tasas instantáneas en (b) los meses de 2012 y (c) de 2013 y 2014 para Cuenca Alfonso. La profundidad de integración en todos los caso fue 0-150 m, excepto en noviembre de 2012 (0-78 m). Nótese el cambio de las escalas en los paneles b y c.

En cuanto a la distribución temporal de las tasas instantáneas en los perfiles se observaron marcadas diferencias entre los perfiles. Sin embargo, estas no fueron estadísticamente significativas (Friedman-ANOVA, $t^2(4,6) = 6.0$; $p > 0.05$). En cuanto a la distribución espacial, las máximas tasas (40.53 – 71.61 mmol N l⁻¹ h⁻¹, respectivamente) se encontraron en 2013 y 2014 generalmente en los primeros 20 m de profundidad (100 y 33 % E₀), mientras que para el 2012 las mayores actividades se detectaron en mayo y agosto (2.74 – 8.09 mmol N l⁻¹ h⁻¹, respectivamente) en niveles subsuperficiales (0.1 % o el 3 % E₀) entre 40 y 50 m (Figura 37b, c). En todos los perfiles se observó un patrón de disminución progresiva de las tasas a partir de los ~40 de profundidad, con excepción de agosto de 2012 y febrero 2014 que lo hicieron súbitamente hasta valores indetectables a 95 y 21 m, respectivamente, seguidos de un incremento.

II.4.2 Nitrificación

Las tasas de producción de ²⁹N₂ y ³⁰N₂ calculadas en el presente estudio se definieron a partir de un análisis de regresión lineal, el cual estimó pendientes estadísticamente significativas y mayores a cero ($p < 0.05$). En total se obtuvieron seis perfiles del estrato 100 – 300 m y dos profundidades puntuales (200 y 300 m) en mayo de 2012. El promedio general de las mediciones fue de 28.95 nmol·N l⁻¹ d⁻¹, las cuales oscilaron entre 2.51 nmol·N l⁻¹ d⁻¹ y 177.11 nmol·N l⁻¹ d⁻¹ (Figura 38a). Los rangos de tasas fueron más heterogéneos durante los perfiles de marzo de 2012 (10.69 – 177.11 nmol·N l⁻¹ d⁻¹) y abril de 2014 (26.91 – 145.41 nmol·N l⁻¹ d⁻¹), lo cual coincidió con valores integrados máximos en una columna de agua de 150 m (14.22 y 11.81 mmol·N m⁻² d⁻¹, respectivamente), no obstante que existió una diferencia entre el estrato considerado en abril 2014 con respecto al de marzo de 2012 (Figura 38b); el resto de los perfiles presentaron tasas relativamente bajas y poco fluctuantes (2.51 – 41.65 nmol·N l⁻¹ d⁻¹). Mayo y noviembre de 2012, en particular, alcanzaron los mayores valores a 300 m (33.98 – 41.65 nmol·N l⁻¹ d⁻¹, respectivamente; Figura 38a).

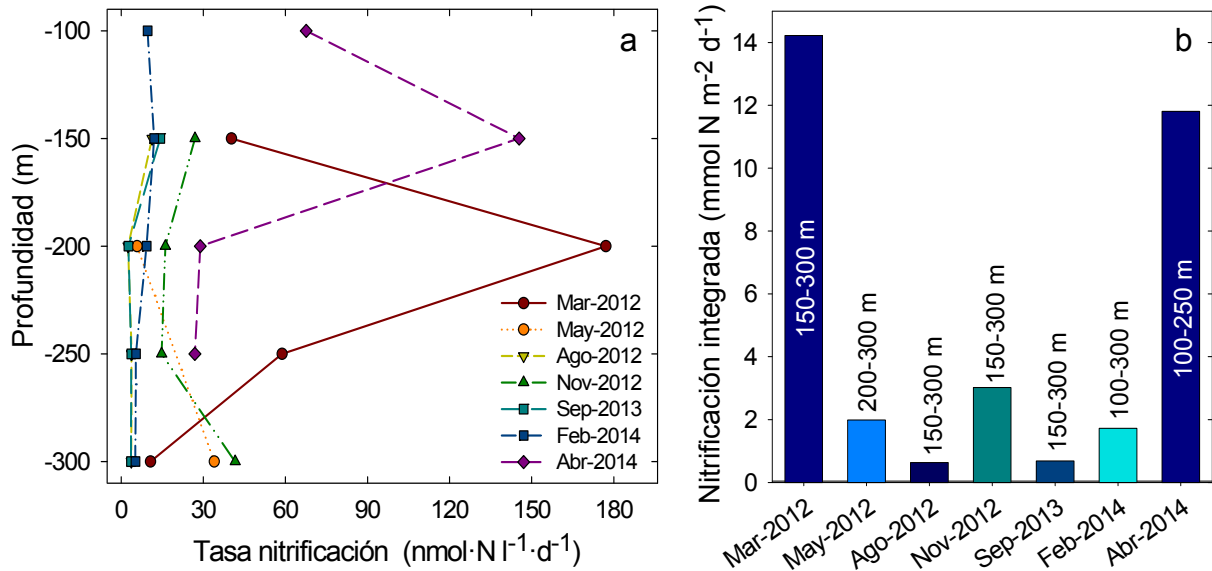


Figura 38. Variación temporal de (a) perfiles verticales de tasas instantáneas y (b) tasas integradas de nitrificación en Cuenca Alfonso. En (b) los números verticales de las barras indican la profundidad de integración. En mayo la integración se hizo con base en dos mediciones a 200 y 300 m.

La distribución vertical de las tasas instantáneas de nitrificación y su covariación con algunas variables ambientales que las regulan, así como con los sustratos y productos de esta actividad fisiológica se ilustran en la figura 39. En general, no se observó un efecto limitante con respecto a los niveles de OD (Spearman, $\rho = 0.0$; $p > 0.05$). Sin embargo, en agosto y noviembre de 2012, septiembre de 2013 y febrero de 2014, la distribución de ambos estuvo estrechamente acoplada. El patrón de las tasas instantáneas e integradas mostró una correlación positiva con la concentración ambiental de nitrito (Spearman, $\rho = 0.53$ y 0.86 , respectivamente; $p < 0.05$), que se evidenció claramente en los perfiles verticales de los meses que mejor se asociaron al OD. Por otra parte, la agrupación por periodo hidrológico reveló que en los meses de mezcla, además de fortalecerse la relación del OD con el nitrito (Spearman, $\rho = 0.83$; $p < 0.05$) surgió una correlación positiva de las tasas instantáneas con la distribución de amonio ambiental (Spearman, $\rho = 0.84$; $p < 0.05$).

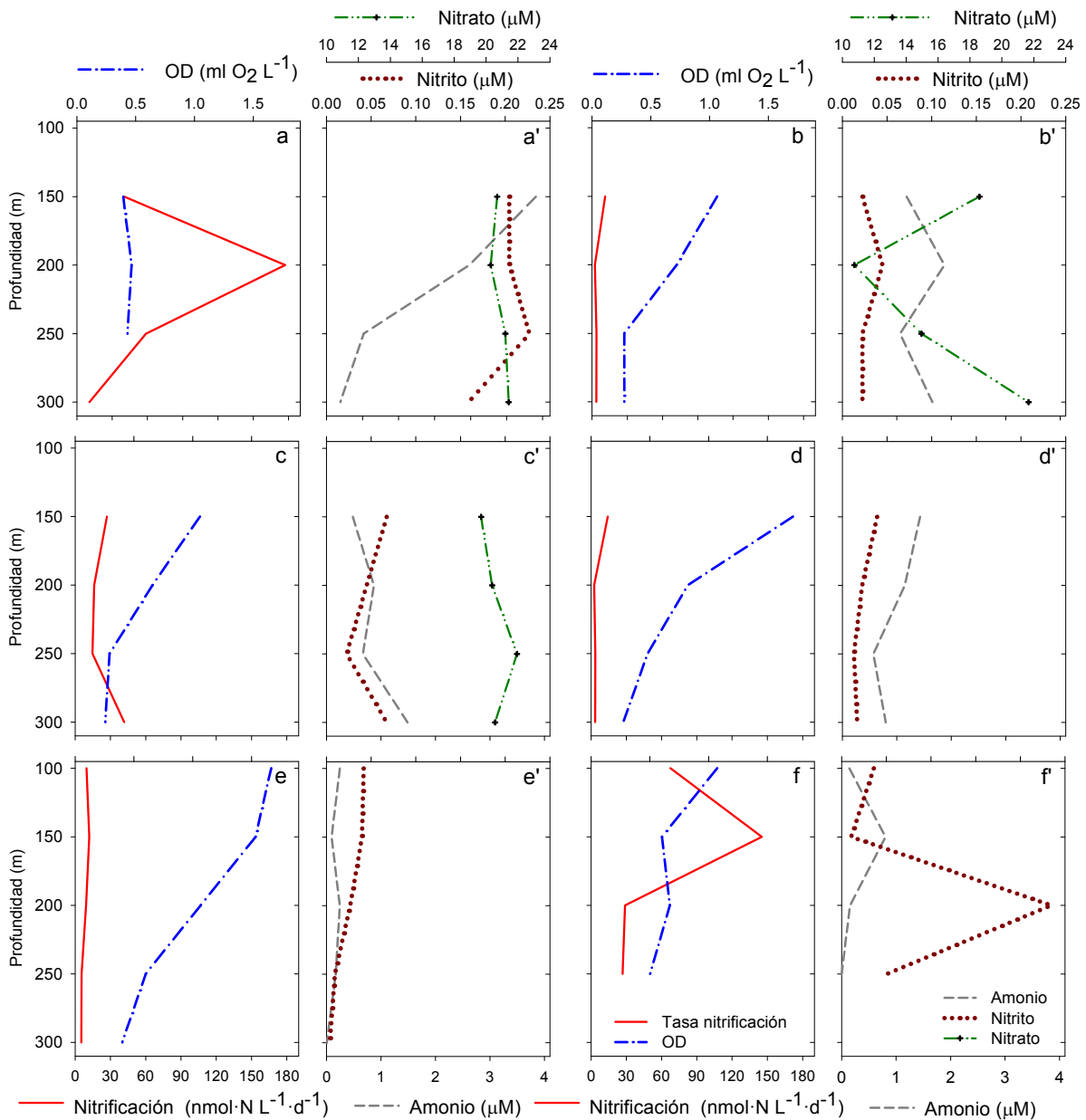


Figura 39. Perfiles verticales de las tasas de nitrificación y oxígeno disuelto (panel izquierdo), y amonio y nitrito (panel derecho) entre 100 y 300 m durante los meses de (a y a') marzo, (b y b') agosto y (c y c') noviembre de 2012, (d y d') septiembre de 2013, y (e y e') febrero y (f y f') abril de 2014.

II.4.3 Desnitrificación y ANAMMOX

Todas las tasas de desnitrificación, que fueron detectadas por la producción de $^{30}\text{N}_2$ [$^{15}\text{NO}_2^- + ^{15}\text{NO}_2^-$] en el tratamiento enriquecido con $^{15}\text{NO}_2^-$ generaron pendientes estadísticamente significativas y mayores de cero ($p < 0.05$). De acuerdo a la figura

40, las tasas de febrero ($0.35 - 1.27 \text{ nmol}\cdot\text{N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$) fueron en todas sus profundidades mayores a las de abril ($0.11 - 0.17 \text{ nmol}\cdot\text{N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$), lo cual contribuyó a las diferencias observadas en los valores integrados (0.08 y $0.02 \text{ nmol}\cdot\text{N m}^{-2}$, respectivamente; Figura 40).

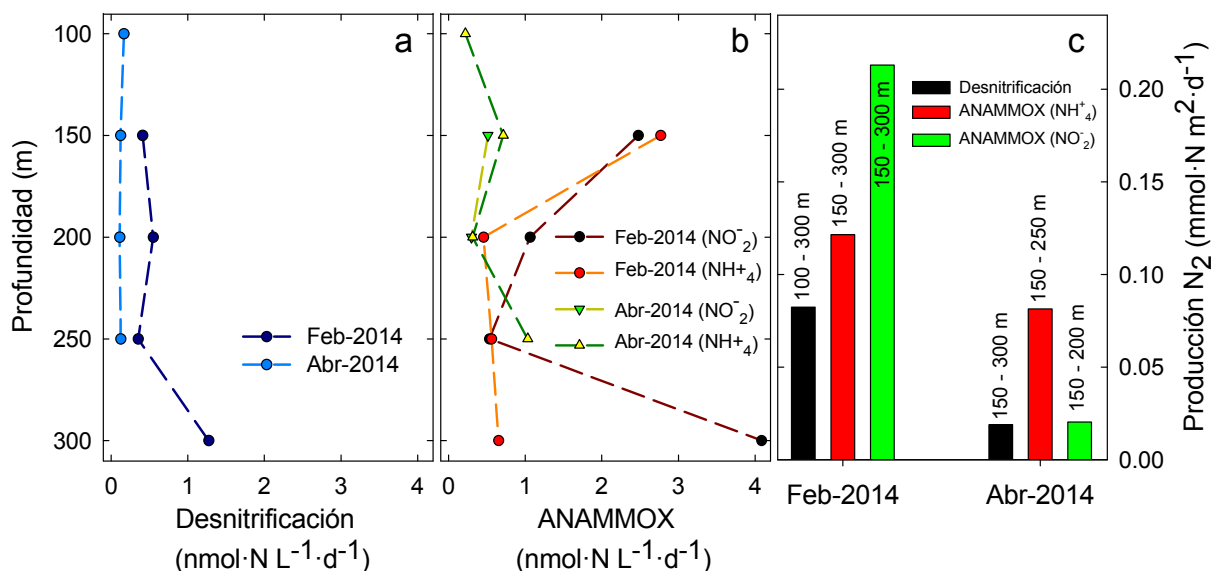


Figura 40. Variación temporal de perfiles verticales de las tasas instantáneas de (a) desnitrificación y (b) ANAMMOX, y (c) sus respectivas tasas integradas estimadas para Cuenca Alfonso durante febrero y abril de 2014. En (c) los números verticales de las barras indican el rango de la profundidad de integración.

Las incubaciones con $^{15}\text{NO}_2^-$ y $^{15}\text{NH}_4^+$ soportaron la ocurrencia de ANAMMOX a través de la producción de gas $^{29}\text{N}_2$ [$^{14}\text{NH}_4^+ + ^{15}\text{NO}_2^-$ y $^{15}\text{NH}_4^+ + ^{14}\text{NO}_2^-$], respectivamente. Con excepción de las muestras enriquecidas con $^{15}\text{NO}_2^-$ para 100 y 250 m de abril, las mediciones restantes presentaron pendientes significativas y mayores de cero ($p < 0.05$). Comparado con las tasas de desnitrificación, las calculadas para ANAMMOX fueron entre 1.5 – 8.2 veces mayores, con excepción de febrero a 300 m para el tratamiento con $^{15}\text{NH}_4^+$ que correspondió a la mitad (Figura 40a, b). En este último mes se observaron las diferencias más grandes entre ambos tratamientos (6.2 veces mayor para el enriquecido con $^{15}\text{NO}_2^-$). A pesar de ello no se registró una diferencia estadísticamente significativa (Wilcoxon, $Z = 0.10$; $p > 0.05$) entre todas las parejas de datos.

A pesar de que hubo diferencias en la profundidad de integración de las tasas de producción de N_2 entre ambos meses, fue evidente las mayores tasas de febrero con respecto abril para desnitrificación y ANAMMOX por 4.4 y 10.5 veces, respectivamente, en el enriquecimiento de $^{15}NO_2^-$, y por 1.5 veces en el de $^{15}NH_4^+$ para ANAMMOX (Figura 40c).

II.4.4 Depositación atmosférica seca

Se excluyeron los resultados de la fracción correspondiente a las partículas litogénicas (polvos) debido a la contaminación de los colectores con material biogénico, por lo cual solo se presentan los resultados de la fracción de gases + aerosoles. Los resultados ponderados para un ciclo anual revelan que la depositación de NID en fue ~5.3 veces mayor para CICIMAR-IPN que para la isla El Pardo. Estas diferencias fueron determinadas por el aporte de amonio (Wilcoxon, $Z= 2.66$; $p < 0.05$), el cual representó la especie dominante con el 99.7 % y 98.5 % de la contribución total al NID de CICIMAR-IPN y la Isla, respectivamente. El nitrato y nitrito mostraron concentraciones más o menos similares (Wilcoxon, $Z= 0.89$ y 1.0 , respectivamente; $p > 0.05$) en ambos sitios (Figura 41).

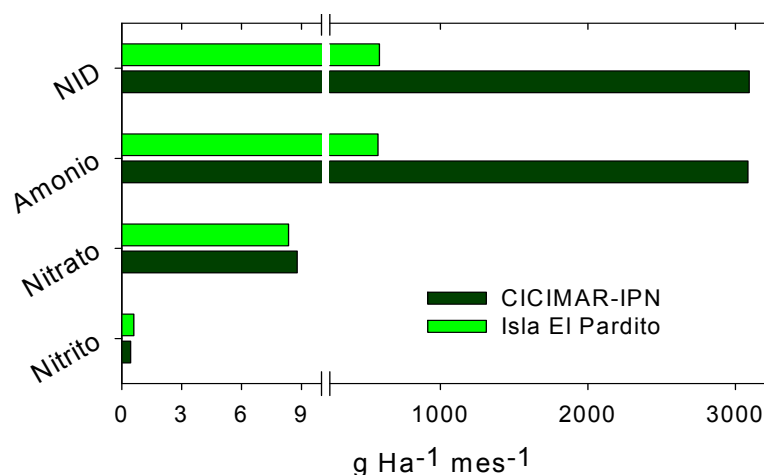


Figura 41. Valores promedio mensuales de depositación atmosférica seca de las formas reactivas del nitrógeno (NID) en los componentes de gases + aerosoles en las estaciones de muestreo de CICIMAR-IPN (verde oscuro) y la Isla El Pardo (verde claro) octubre y diciembre de 2010.

II.4.5 Distribución vertical y temporal de N*

Ver anexo 2 (manuscrito sometido para su publicación).

II.5 DISCUSIÓN

II.5.1 Rutas biogeoquímicas del nitrógeno en Cuenca Alfonso

Como se argumentó en el anexo 2, la dinámica del trazador N^* ajustado para Cuenca Alfonso sugirió una señal estacional bien definida para el predominio de las rutas de ingreso de NID nuevo y de remoción para el estrato eufótico. No obstante, la señal de este último se distribuyó ampliamente entre 150 – 300 m durante la primera mitad del 2012 en todos los meses analizados exceptuando marzo de 2013. De esta manera, la presencia de valores negativos de N^* en niveles superficiales y subsuperficiales no es atribuible en sí a los procesos de remoción, sino a los mismos mecanismos físicos de transporte vertical de la columna de agua que modulan la distribución de nutrientes (e.g. Macmillan, 2012), tales como la turbulencia inducida por el viento, la convección térmica, y el ascenso de las isopícnas, los cuales coinciden substancialmente con lo descrito antes para los periodos hidrográficos de mezcla y del remolino ciclónico de la cuenca (Jiménez-Illescas, 1996; Obeso-Nieblas *et al.*, 2007, 2008).

Por otra parte, el cambio en la circulación estacional reflejado en el reemplazamiento de los tipos de agua superficiales en julio-agosto (AGC por AST) coincidió efectivamente con una modificación hacia valores positivos de N^* y una disminución de la condición limitante por NID (Anexo 2), lo cual además de la FBN podría ser atribuido a diferencias en la estequiometría elemental de los requerimientos nutricionales del fitoplancton asociado a este tipo de agua, y/o de los procesos de remineralización selectiva (Klausmeier *et al.*, 2004; Arrigo, 2005; Frigstad *et al.*, 2011; Burkhardt *et al.*, 2014; Karl *et al.*, 2014). Respecto a este primer factor, Martiny *et al.* (2013) observaron que para el Atlántico Norte los valores promedio del contenido elemental N:P en la biomasa de poblaciones de picocianobacterias (35:1 y 25:1 para *Prochlorococcus* y *Synechococcus*, respectivamente) exceden la razón de 16:1 propuesta por Redfield (1958), por lo que el incremento en la contribución numérica de PA en la Cuenca Alfonso podría ser en parte responsable de las variaciones temporales de NID:PID. Por otra parte, en la cuenca marginal de Cariaco, cuyo gradiente de distribución vertical de OD podría

describir similitudes respecto al de Cuenca Alfonso, se han observado incrementos importantes de remineralización del fósforo orgánico particulado sobre compuestos refractarios (fosfonatos) respecto al carbono y nitrógeno orgánico particulado en relación a la incidencia de condiciones predominantemente hipóxicas (Benitez-Nelson *et al.* 2004). Esta particularidad da la pauta para sugerir que la expansión estacional de la CDO en Cuenca Alfonso podría favorecer en una remineralización selectiva capaz de incrementar el PID y por consiguiente la retroalimentación negativamente los cocientes NID:PID y los valores que definen la distribución del N*.

II.5.1.1 Remoción por desnitrificación y ANAMMOX

En contraste con lo expuesto a través de la distribución del trazador N sobre la posibilidad de una actividad considerable de remoción de NID * durante febrero y abril de 2012 (Anexo 2), las tasas de producción de N₂ tanto por desnitrificación como por ANAMMOX estimadas en el presente estudio, fueron bajas comparadas con otras observaciones ZMO de sistemas de surgencias de bordes orientales y en otras cuencas marginales y en sedimentos (Tabla 5). Ambos procesos coexistieron, aunque las tasas integradas de producción de N₂ por ANAMMOX con los trazadores de ¹⁵NO₃⁻ y ¹⁵NH₄⁺ fueron respectivamente entre 1.1 – 2.59 y 1.47 – 4.32 mayores que para desnitrificación. Resultados similares en donde ANAMMOX aporta la mayor o una considerable fracción a la producción de N₂ han sido publicados para las ZMO en Namibia, Perú y Chile (Thamdrup *et al.*, 2006; Hamersley *et al.*, 2007).

En este estudio, las bajas tasas y el ligero predominio de ANAMMOX sobre desnitrificación sugieren la prevalencia de ciertas condiciones ambientales y/o sustratos que modulan de una u otra forma tanto el metabolismo quimiolitotrófico de procariontes ANAMMOX, como el de desnitrificadores quimiorganotróficos (Sørensen *et al.*, 1980; Burgin & Hamilton, 2007; Jensen *et al.*, 2007, Pan *et al.*, 2013). De acuerdo a varios estudios, la actividad y magnitud de procesos de D/AMX se encuentra controlada principalmente por la concentración de OD y disponibilidad de nitrito, nitrato y donadores de electrones (e.g. amonio, materia orgánica) y la

competencia de otros procesos por estos sustratos (e.g. Kuypers *et al.*, 2005; Thamdrup *et al.*, 2006; Jensen *et al.*, 2009; Ward *et al.*, 2009).

Tabla 5. Valores comparativos de tasas de desnitrificación (D) y ANAMMOX (AMX) por el método de pareamiento isotópico (ITP).

Sitio	Proceso / Trazador	nmol N l ⁻¹ h ⁻¹			Referencia
		Prom.	Min.	Max.	
Sedimentos Bahía de Aarhus y estrecho de Skagerrak (Mar Báltico)	D/ ¹⁵ NO ₃ ⁻	-	~0.4	~120	Thamdrup & Dalsgaard (2002)
	AMX/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	-	~0.2	~2.9	
Sedimentos del estuario del Támesis (costa sureste de Nueva Inglaterra)	D/ ¹⁵ NO ₂ ⁻ ¹⁵ NO ₃ ⁻	-	~34	~153	Trimmer <i>et al.</i> (2003)
	AMX/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	-	0.2	9.9	
Golfo de Dulce (ZMO, Costa Rica)	D/ ¹⁵ NO ₂ ⁻	-	1	110	Dalsgaard <i>et al.</i> (2003)
	AMX/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	-	2	18	
Pacífico Sur, (ZMO, Iquique, Chile)	D/ ¹⁵ NO ₂ ⁻	0.69 ±0.95	-	-	Thamdrup <i>et al.</i> (2006)
	AMX/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	-	<0.2	0.7	
Sistema de Surgencia de Benguela (ZMO, Namibia)	D/ ¹⁵ NO ₃ ⁻	-	0	~11.8	Lavic <i>et al.</i> (2009)
	AMX/ ¹⁵ NO ₃ ⁻	-	0	~3.1	
Mar Árabe (ZMO)	D/ ¹⁵ NO ₂ ⁻	0.35	0.05	1.05	Bulow <i>et al.</i> (2010)
	DEN/ ⁴⁶ N ₂ O	-	0.02	0.88	
	AMX/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	-	0.03	0.18	
Plataforma de Omani (ZMO, Mar Árabe)	D/ ¹⁵ NO ₂ ⁻	-	~0.04	0.37	Jensen <i>et al.</i> (2011)
	AMX/ ¹⁵ NO ₂ ⁻ ¹⁵ NH ₄	NO ₂ ⁻	~0.04	~1.62	
Pacífico Suroriental Tropical (ZMO, Perú- Chile)	D/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	0.32 ±0.23	0	7.9	Dalsgaard <i>et al.</i> (2012)
	AMX/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	0.13 ±0.04	0	0.86	
	N ₂ O/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	0.11 ±0.06	-	-	
Cuenca central del Mar Báltico (ZMO)	D/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	2 y 10.7	0.24	15.9	Dalsgaard <i>et al.</i> (2013)
	AMX/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	0	0	0	
Sedimentos de estuario y plataforma de Rhode Island (E.E.U.U)	D/ ¹⁵ NO ₃ ⁻	-	2.5	112	Brin <i>et al.</i> (2014)
	AMX/ ¹⁵ NO ₃ ⁻	-	0	8.7	
Cuenca Alfonso (este estudio)	D/ ¹⁵ NO ₂ ⁻	0.02	0.005	0.05	Hakspiel-Segura (2014)
	AMX/ ¹⁵ NO ₂ ⁻	0.06	0.01	0.17	
	AMX/ ¹⁵ NH ₄ ⁺	0.04	0.01	0.11	

Prom: valor promedio; Min: mínimo; Max: máximo.

En relación al OD existe bastante controversia alrededor de cuales son los niveles óptimos y de tolerancia a los cuales estas rutas son activas (Kalvelage *et al.*, 2011; DeBrabandere *et al.*, 2013). En Cuenca Alfonso se registró, un valor promedio

de 0.52 ml O₂ l⁻¹ (~23 μM O₂, rango: 0.15 – 1.72 ml O₂ l⁻¹ ≈ 6.70 – 76.81 μM O₂) por debajo de 150 m. De acuerdo con algunos trabajos en ZMO la actividad de estos procesos se inhibe cuando las concentraciones superan los ~0.45 ml O₂ l⁻¹ (~20 μM O₂; Kalvelage *et al.*, 2011; 2013; Füssel *et al.*, 2012), aunque para la zona Perú–Chile se ha observado actividad hasta ~0.9 ml O₂ l⁻¹ (40 μM O₂; Farías *et al.*, 2009). Recientemente, en esta misma zona se han empleado dispositivos de alta sensibilidad de OD (STOX), los cuales permitieron detectar que las máximas tasas de ANAMMOX (1.5 nmol N l⁻¹ h⁻¹) ocurrieron por debajo de la interface óxica/anóxica a ≤0.003 ml l⁻¹ O₂ (≤0.1 μM O₂) y las tasas mínimas por encima de ~0.07 ml l⁻¹ O₂ (>3 μM O₂).

A diferencia del proceso de ANAMMOX que ocurre con mayor intensidad bajo condiciones exclusivamente anaeróbicas (Strous *et al.*, 1999), la desnitrificación es aparentemente más tolerante al OD ocurriendo de manera importante en condiciones subóxicas (~0.04 – ~0.22 ml l⁻¹ O₂ ≈ 2 – 10 μM O₂), aunque a niveles entre 1.4 – ~2.7 ml l⁻¹ O₂ (< 60 – 120 μM O₂) la conversión a N₂ no es completa produciéndose N₂O (Codispoti *et al.*, 2005; Bianchi *et al.*, 2012), el cual no fue medido por IRMS en los experimentos para esta cuenca. Particularmente, las concentraciones ambientales de OD en febrero (0.4 – 1.7 ml l⁻¹ O₂ entre 100 – 300 m) y Abril de 2013 (0.47 – 0.67 ml l⁻¹ O₂ entre 200 – 300 m) fueron entre 1.2 – 2.0 y 1.3 – 1.7 veces mayor, respectivamente, que el promedio general para sus respectivas profundidades, lo cual pudiera ser una razón de la baja actividad. Así mismo, mediciones previas a través de sensores de OD de hasta 0.1 ml l⁻¹ O₂ (~5 μM O₂) por debajo de los 200 m (Monreal-Gómez *et al.*, 2001) sugieren que existe la posibilidad de: a) que las muestras se hayan oxigenado durante la toma y adecuación de los experimento o b) que la columna de agua presentará realmente niveles de OD superiores a los reportados y a los observados en otros meses durante este estudio. El incremento de OD por cualquiera de estas causas podría haber disminuido la actividad de los microorganismos durante los experimentos. Se ha estimado que la inhibición parcial de la actividad puede perdurar hasta 1 – 2 días (Jensen *et al.*, 2008; Kalvelage *et al.*, 2011), lo que representa un tiempo superior al de la incubación de este trabajo.

Respecto al abastecimiento de compuestos para la realización de ambos procesos, los niveles encontrados en la cuenca no fueron limitantes para nitrato ($10.75 - 30.33 \mu\text{M}$) pero si para nitrito ($0.02 - 0.23 \mu\text{M}$) de acuerdo con las constantes medias de saturación aparente ($0.2 - 3 \mu\text{M}$) reportadas en diferentes estudios (Dalsgaard *et al.*, 2005; van der Star *et al.*, 2008; Jensen *et al.*, 2009). Lo anterior sumado a los niveles de OD indican condiciones limitantes que posiblemente mantienen bajas abundancias de organismos capaces de realizar el proceso de ANAMMOX y/o actividad que se refleja en las bajas tasas observadas. En el caso particular de las poblaciones que realizan la actividad desnitrificante, este forzamiento posiblemente favorece la producción de N_2O en vez de N_2 , o en dado caso una alternancia hacia una respiración aeróbica (Stramma *et al.*, 2008; Chen & Strous, 2013). Estudios en sistemas experimentales han demostrado que también la deficiencia por la vitamina B_{12} y metales traza como Fe (cofactor de la nitrito reductasa NiRS) y Cu (cofactor de las nitrito reductasa CuNiR y óxido nitroso reductasa N_2OR) impide la conversión de N_2O a N_2 durante el proceso final de la desnitrificación (Braker *et al.*, 2000; Jayakumar *et al.*, 2004; Granger & Ward, 2003; Moffett *et al.*, 2012; Sullivan *et al.*, 2013). Sin embargo, no existe una evidencia contundente sobre la incidencia de estas condiciones en la Cuenca Alfonso, lo cual requiere de corroboración mediante mediciones directas.

En algunos estudios la inducción a la limitación por Cu mediante la formación de complejos, ha sido atribuido a la exposición a altas concentraciones de ácido sulfhídrico (H_2S) y sulfuros (S^{2-}), a sus efectos inhibitorios sobre la expresión, estabilidad y actividad de la nitrito reductasa y a la acumulación de N_2O y Nitrito en diferentes zonas anóxicas (Burgin & Hamilton 2007; Moffett *et al.*, 2012; Dalsgaard *et al.*, 2014). En Cuenca Alfonso y otras cuencas en el Golfo de California y Pacífico Mexicano (como las cuencas Carmen, Pescadero, Soledad, Mazatlán), a pesar de que no se conoce con certeza la distribución de H_2S y S^{2-} , existe evidencia microbiológica, molecular e isotópica en aguas del fondo y sedimentos sobre la actividad de asociaciones de bacterias ANAMMOX y aquellas que acoplan la oxidación del H_2S y HS^- con la reducción de nitrato (e.g. *Thioploca* spp., *Beggiatoa*

spp.) (Prokopenko *et al.*, 2006, 2013). Estas últimas almacenan internamente nitrato que luego emplean para la oxidación del H₂S y HS con la obtención de amonio y nitrito, que posteriormente es aprovechado por bacterias ANAMMOX bajo condiciones en las cuales los microorganismos desnitrificantes se encuentran inhibidos. Un rasgo distintivo de los sistemas que presentan actividad importante del ciclo del azufre son los altos niveles de producción y exportación de Corg como se presentan en Cuenca Alfonso, por lo que es altamente probable que esta situación se lleve a cabo en este sitio.

Lo anteriormente expuesto explicaría de manera parcial porqué las tasas estimadas de desnitrificación y ANAMMOX fueron considerablemente bajas comparadas con otros sistemas similares, no obstante las condiciones aparentemente favorable para la remoción de NID. Otra causa posible es dada por Burgin & Hamilton (2007) quienes proponen que las concentraciones de materia orgánica lábil, y la presencia de compuestos reducidos de azufre y hierro son los factores que determinan las ruta de remoción de NID. Por ejemplo, altas cantidades de materia orgánica se ha visto que limita la actividad de ANAMMOX, mientras que su ausencia inhibe a la desnitrificación (Ward *et al.*, 2008; Burgin & Hamilton, 2007). Estudios más recientes en sistemas experimentales con muestras de la ZMO del Pacífico Nororiental Tropical probaron la respuesta de ANAMMOX y desnitrificación al suministro de diferentes compuestos orgánicos incluyendo material en hundimiento y encontraron que además del predominio de la desnitrificación en la remoción potencial de NID (~55 – 78 %), tanto las tasas de este proceso como de ANAMMOX se estimularon gradualmente con respecto al incremento en la naturaleza lábil del sustrato y a la mayor proporción de nitrógeno respecto al carbono (C:N ≤6.6) en materia orgánica (Babbin *et al.*, 2014). De acuerdo a esto último, las tasas de ambos procesos en Cuenca Alfonso podrían estar fuertemente limitadas por la proporción C:N (~8 – 10 en Aguiñiga *et al.*, 2010) más que por la concentración de material particulado lábil en hundimiento, que como se mencionó arriba es producto de la estequiometría elemental de las poblaciones biológicas y/o una remineralización selectiva de la materia particulada.

Adicionalmente, la competencia por sustratos orgánicos por parte de otros procesos como factor de retroalimentación de los mecanismos de remoción evaluados ha sido documentada principalmente en aguas subóxicas y sedimentos de las plataformas continentales ricos en aceptores alternos de electrones diferentes al nitrato, como el hierro, manganeso y/o sulfato. Así, el predominio de ANAMMOX, ha sido asociado a la reducción de óxido de manganeso (IV) en sedimentos ricos en este elemento tanto por actividad heterotrófica de bacterias, como abióticamente por influencia del potencial redox (Thamdrup & Canfield, 1996; Thamdrup & Dalsgaard, 2000, 2002). En Cuenca Alfonso, por ejemplo, el manganeso cuyo principal aporte ha sido atribuido a la fuente eólica, podría ser un factor crucial en las rutas de remoción puesto que se ha encontrado asociado al material particulado en hundimiento teniendo flujos considerables en comparación con otras cuencas, así como elevadas concentraciones a finales de otoño y principio del invierno (Rodríguez-Castañeda, 2008).

En conclusión, no obstante que varias de las condiciones ambientales observadas en Cuenca Alfonso, en especial los niveles de OD y las posibles concentraciones altas de H₂S y S⁼ parecen limitar la remoción de nitrógeno en forma de N₂ vía D/AMX, se pudo establecer que un mayor incremento en la remoción biológica de N₂ podría responder estacionalmente a la alta disponibilidad de partículas orgánicas en hundimiento, así como a la expansión de la ZDO debida al bombeo del remolino de manera similar a lo observado en la cuenca marginal de Cariaco (Montes *et al.*, 2013).

II.5.1.2 Aporte de nitrógeno por Fijación Biológica

Los valores positivos de N* fueron consistentes con las tasas de FBN obtenidas en mayo y agosto de 2012. Durante el predominio de valores positivos en agosto – septiembre de 2012, se detectaron en la Z_{eu} altas abundancias de cianobacterias diazotróficas con morfotipos filamentosos de vida libre como *Trichodesmium* spp. (1.17×10^4 – 1.67×10^5 cel m⁻², respectivamente), y tricomas en simbiosis como *Richelia intracellularis* (3.79×10^3 – 3.08×10^5 cel m⁻²) dentro de diatomeas

(*Hemiaulus* spp. y *Rhizosolenia* spp.), así como densos agregados de tricomas con y sin heterocistos de los órdenes Oscillatoriales y Nostocales, los cuales sólo fueron observados flotando en superficie en la estación de muestreo 10 localizada al sur de la cuenca sugiriendo su potencial contribución a la actividad diazotrófica registrada (Figura 42). *Richelia intracellularis* y *Trichodesmium* spp. han sido ampliamente reportados en ambientes oligotróficos tropicales y subtropicales, en especial en las zonas de los grandes giros del Atlántico Norte y Pacífico Norte en donde la presencia de una termoclina bien definida limita la difusión de nutrientes a la superficie (Venrick, 1974; Capone *et al.*, 1997; Carpenter *et al.*, 2004, Sohm *et al.*, 2011; Villareal *et al.*, 2012). Esta condición es similar a la reportada durante el verano para varios sistemas costeros y de mar abierto, como la Cuenca Alfonso y el Golfo de California (Poot-Delgado, 2006; Villegas-Aguilera, 2009; White *et al.*, 2007, 2013; Gárate-Lizárraga & Muciño-Márquez, 2012), y en algunos casos asociada con repuntes en las tasas de FBN junto con otros grupos unicelulares del pico y nanoplancton (White *et al.*, 2007, 2013).

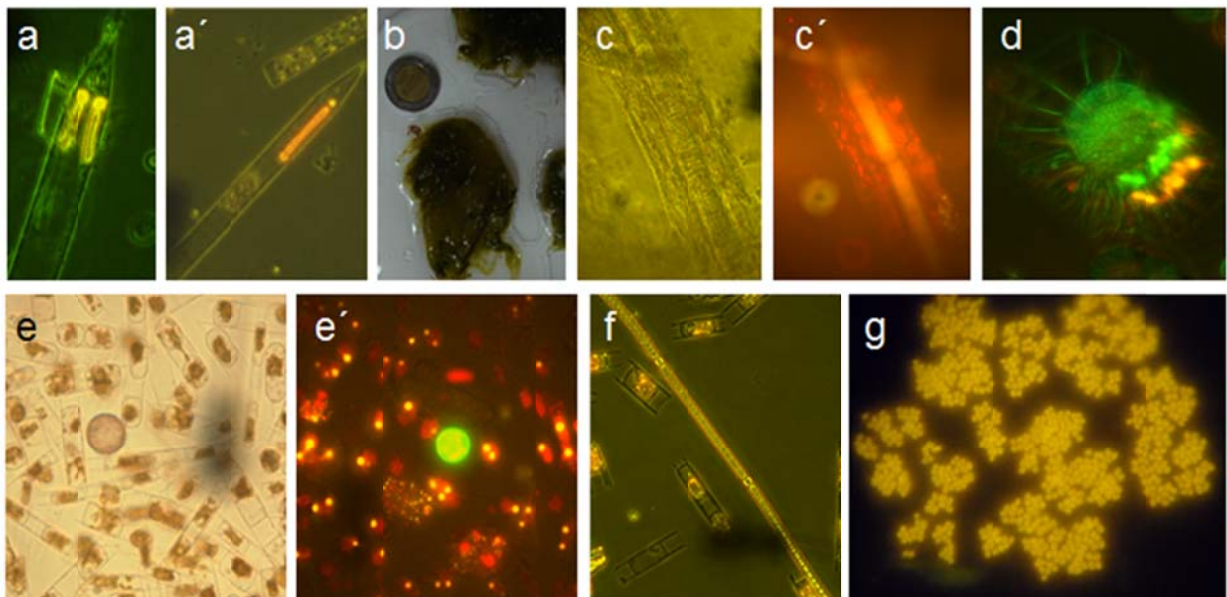


Figura 42. Potenciales cianobacterias diazotóricas observadas en Cuenca Alfonso. a) *R. intracellularis* en simbiosis con *Rhizosolenia* spp. (a, a') y con *Hemiaulus* spp. (e, e'); agregados de morfologías filamentosas (b, c, c') y unicelulares (g); tricomas con heterocistos de vida libre (f); morfotipos unicelulares en simbiosis con dinoflagelados (d'). Letras con apóstrofe corresponden a observaciones con epifluorescencia.

En el presente estudio, las observaciones cualitativas del microfitoplancton en las muestras de red (>20 μm) no revelaron aportes considerables de potenciales diazótrofos durante los meses de máximas tasas de FBN en 2014. Apreciaciones similares han corroborado en variedad de sistemas costeros y oceánicos mediante análisis moleculares (e.g. hibridación *in situ*, identificación y expresión génica) y estimaciones fraccionadas de FBN el predominio de la contribución de diazótrofos <10 μm tanto de la fracción autotrófica como heterotrófica (e.g. Biegala & Raimbault, 2008; Bonnet *et al.*, 2009; Hamersley *et al.*, 2011; White *et al.*, 2012), los cuales en este trabajo podrían haber sido los principales promotores de esta actividad en periodos asociados a la mezcla y el remolino ciclónico. El efecto combinado de estos dos componentes en la zona eufótica ha sido también observado en el Océano Índico, en donde las γ -proteobacterias han sido identificadas como participantes activos de la FBN (Shiozaki *et al.*, 2014).

Las tasas FBN obtenidas durante todo el periodo de estudio fluctuaron en un amplio rango, el cual comprende valores máximos de $\sim 66 \text{ nmol N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, que superan la mayoría de los registros para el Golfo de California y otros sistemas de zonas templadas, subtropicales y tropicales en donde la producción primaria que es soportada por esta actividad llega a ser eventualmente relevante (Tabla 6). Tanto las tasas máximas en febrero, como las altas en abril de 2014 rebaten el paradigma acerca de la inhibición de la FBN bajo condiciones de enriquecimiento de la columna de agua (Knapp, 2012), que para el presente caso están determinadas por la mezcla, la elevación de isopícnas, y el transporte eólico, entre otros. Esta controversia comenzó a ser visualizada previamente en modelos globales biogeoquímicos (Deutsch *et al.*, 2007), y posteriormente corroborada por observaciones en las zonas de surgencia de Benguela y del Atlántico Ecuatorial, en donde se propuso que la FBN es incrementada por el aporte de aguas con fuertes desbalances en el cociente NID/PID y suficiente disponibilidad de Fe (Sohm *et al.*, 2011; Subramaniam *et al.*, 2013). Esta situación coincide substancialmente con lo observado para Cuenca Alfonso, así como con la suposición de que en estos ambientes productivos la FBN

puede ser una ruta relevante de nitrógeno nuevo para balancear las pérdidas ejercida por desnitrificación y ANAMMOX (Landolfi *et al.*, 2013).

Tabla 6. Valores comparativos de tasas de fijación biológica de nitrógeno (FBN) por el método de asimilación de $^{15}\text{N}_2$.

Sitio	Estrato	Integral ($\mu\text{mol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	nmol N l $^{-1} \text{d}^{-1}$			Referencia
			Prom.	Min.	Max.	
Pacífico Norte Subtropical (proliferación <i>Rhizosolenia</i> y <i>Hemiaulus</i>)	CM	-	0.72	0.047	1.85	Montoya <i>et al.</i> (2004)
Atlántico Norte tropical y subtropical (<i>Trichodesmium</i> spp.)	5-15 m	59-898	-	-	-	Capone <i>et al.</i> (2005)
Pacífico Norte Subtropical y Tropical	Z _{eu}	15	0.25	0.15	0.31	Needoba <i>et al.</i> (2007)
Giro Subtropical del Pacífico Norte (ALOHA)	Z _{eu}	20-307	2.2	0.5	11	Church <i>et al.</i> (2009)
	Z _{eu} (<10 μm)	14-187	1.4	0.1	1.5	
Pacífico ecuatorial (zona HNLC)	Z _{eu} (50%,	-	-	0.06	2.8	Bonnet <i>et al.</i> (2009)
Pacífico ecuatorial (alberca cálida)	10%, 1%, y	-	-	0.11	18.2	
Costa de Papua, Nueva Guinea	0.1% E ₀)	-	211	38	610	
Giro del Atlántico Sur Surgencia de Benguela	8, 20 y 70m	25 85	- -	0 ~2	1.5 ~8	Sohm <i>et al.</i> (2011)
Pacífico Suroriental Tropical (Crucero Knorr- 2005)	0-120m	190 \pm 82	-	0.01	0.27	Fernández <i>et al.</i> (2011)
	Z _{eu}	-	0.089	0	~0.15	
Pacífico Suroriental Tropical (Crucero Galathea-3 - 2007)	OXC	-	0.075	0	~0.15	
	0-400m	574 \pm 294	-	~0.1	14	
Bahía de California (cuencas hipóxicas de SPOTS y SMBO)	Z _{eu}	~10-600	5.8/2.4	~0.1	~36	Hamersley <i>et al.</i> (2011)
	500, 885 m	~55	0.07	0.01	0.28	
Costa Atlántica (E.E.U.U)	0-2 m / Cla _{max}	20-838	-	0.7	49.8	Mulholland <i>et al.</i> (2012)
Pacífico Suroriental Tropical	Z _{eu}	1 -49	-	0	0.8	Bonnet <i>et al.</i> (2013)
	OXC/ZMO	21-501	-	0	0.6	
	DZMO	-	-	0	0.23	
Golfo de California	Z _{eu}	20-250	-	0	0.9	White <i>et al.</i> (2007)
Golfo de California Pacífico Nororiental Tropical	Z _{eu}	20-795	-	~0.2	~30	White <i>et al.</i> (2013)
	Z _{eu}	14-233	-	~0.2	~30	
Cuenca Alfonso (este estudio)	Z _{eu}	59 -1390	9.97	0	65.8	Hakspiel-Segura (2014)
	150 m	62-2229*	0.65	0	1.51	

* Integrado desde 0 – 150 m hasta; CM: capa de mezcla; Cla_{max}: pico máximo de clorofila a; OXC: oxiclina; DZMO: por debajo de la ZMO; Z_{eu}: Zona eufótica; Z_{AF}: zona afótica; Z_{eu} (<10 μm): fracción de tamaño celular <10 μm para la Z_{eu}. Prom: valor promedio; Min: mínimo; Max: máximo.

A pesar de las tasas de FBN relativamente bajas en el estrato profundo, su contribución en la mayoría de los muestreos incrementó de manera significativa (1–3,6 veces) la estimación del valor integrado de FBN estimado para la Z_{eu} . El conocimiento sobre la actividad de FBN en profundidades mayores al estrato superficial y subsuperficial es aún incipiente. Actualmente, sólo se encuentran publicadas algunas mediciones para las cuencas hipóxicas de estación de monitoreo SPOTS (por su siglas en inglés San Pedro Ocean Time Series) y SMBO (por su siglas en inglés Santa Monica Bay Observatory) entre 500 – 885 m (Hamersley *et al.*, 2011), para la zona de mínimo oxígeno en el sistema de surgencia de Perú-Chile entre 120 – 400 m (Fernández *et al.*, 2011) y para el Pacífico Suroriental Tropical entre el límite superior de la zona afótica hasta 2000 m (Bonnet *et al.*, 2013), los cuales han detectado tasas integradas de 55, 574 \pm 294 y 21 – 501 μ Mol N m⁻² d⁻¹, respectivamente. Estas observaciones corroboraron al igual que nuestros resultados, que la actividad diazotrófica observada por debajo del 0,1% E_0 , en algunas ocasiones, es superior por varias veces a la que ocurre en la Z_{eu} .

En este estudio no fue posible asociar la distribución espacial y temporal de las tasas de FBN con los metales particulados y/o algún componente biológico posiblemente involucrado en esta actividad, ya que no se estimó la captación de estos elementos ni las abundancias de los grupos diazotróficos dentro componentes microbianos (<10 μ m). Adicionalmente, no se detectaron correlaciones significativas entre la FBN y las variables termohalinas y nutrientes inorgánicos (Spearman; $p > 0.05$), debido quizás a las respuestas diferenciales de cada población diazotrófica al ambiente. Algunos trabajos, sin embargo, han reportado una relación importante entre esta actividad biológica y la concentración de PID, Fe, Mo, Ni e incluso V (Capone & Carpenter, 1982; Kentemich, 1988; Scherer, 1989; Mills *et al.*, 2004; Moore *et al.*, 2009; Rodríguez & Ho, 2012; Ho, 2013; Weisany *et al.*, 2013).

En la región en la que se encuentra inmersa la Bahía de la Paz, se presume que muchos de los requerimientos de metales disueltos y PID para llevar a cabo la

FBN son aportados en altas cantidades por diferentes mecanismos (e.g. transporte eólico, resuspensión de sedimentos, reciclaje, advección horizontal y/o vertical de aguas profundas, etc.). Sin embargo, la incidencia relativamente mayor de rachas de vientos fuertes del noroeste ($>5 \text{ m s}^{-1}$) en 2014 respecto a lo registrado para el 2012 podrían haber estimulado la FBN a través del incremento en el suplemento de PID y metales traza. En agosto de 2012, las tasas de FBN coincidieron con una reducción substancial en los niveles de PID en superficie, así como el mayor contenido de fósforo particulado en la Z_{eu} respecto a las demás temporadas evaluadas y en relación a otros elementos particulados (Anexo 1), sugiriendo una activa captación e incorporación de este elemento para abastecer los requerimientos fisiológicos de las poblaciones diazotróficas. Esto coincide con lo mencionado por Sañudo-Wilhelmy *et al.* (2001), quienes observaron que las tasas de FBN de colonias de *Trichodesmium* del Atlántico central fueron independientes de los niveles de Fe intracelular, pero si altamente correlacionadas al contenido de fósforo, lo cual se atribuyó al mayor requerimiento fisiológico de PID respecto al Fe, así como a una mayor disponibilidad natural de este último.

En general, los resultados muestran que la FBN es un proceso altamente activo y variable, y cuyo aporte de nitrógeno nuevo al sistema ofrece un suplemento que podría amortiguar el desbalance del sistema. Su contribución podría estar influenciada por los bajos cocientes NID/PID (<15), el aportes de PID y nutrientes traza, y posiblemente por la abundancia y la estructura de la comunidad de diazótrofos de la columna de agua.

II.5.1.3 Nitrificación en la zona deficiente de oxígeno

La alta producción biológica en la Cuenca Alfonso se traduce en una relativamente elevada exportación de materia orgánica fuera de la Z_{eu} (e.g. Silverberg *et al.*, 2006; Verdugo *et al.*, 2014). Sin embargo, sólo menos del 1 – 2 % alcanza el sedimento, ya que este es blanco de procesos eficientes de remineralización a lo largo de la columna de agua (Thunell, *et al.*, 2000). En la cuenca estos procesos han sido deducidos a partir de la proporción entre la

producción observada en superficie y el material colectado en trampas de sedimentación (Aguirre-Bahena, 2007; Silverberg *et al.*, 2014). Esta primera degradación de los compuestos orgánicos ocurre mientras el OD esté aún disponible para actuar como el aceptor principal de electrones, e incluye los procesos de amonificación y nitrificación que son responsables de reabastecer los nutrientes inorgánicos oxidados en el sistema (e.g. Zehr & Kudela, 2011).

No obstante que en este estudio, las tasas de nitrificación no se estimaron en los niveles superficiales de la columna de agua, corroboramos que el proceso completo de nitrificación (acoplamiento entre la oxidación de amonio y de nitrito) es llevado a cabo por los microorganismos entre 100 – 300 m, bajo condiciones predominantemente de hipoxia e incluso suboxia. De acuerdo a varios trabajos en la ZMO del Pacífico Tropical Suroriental, la oxidación de amonio (1° reacción de la nitrificación) se ha detectado en niveles de OD $\leq 5 - 10 \mu\text{M O}_2$ ($0.11 - \sim 0.22 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$; Hamersley *et al.*, 2007; Molina & Farías, 2009), pero incluso en concentraciones más bajas para la oxidación de nitrito (2° reacción de la nitrificación) de $\leq 2.5 - 4 \mu\text{M O}_2$ ($0.06 - 0.09 \text{ ml O}_2 \text{ l}^{-1}$; Lipschultz *et al.*, 1990; Fussel *et al.*, 2012), los cuales son valores que rebasan el límite de detección del método de Winkler (Strickland & Parsons, 1972), empleado en este estudio.

Las tasas medidas en Cuenca Alfonso estuvieron dentro de los rangos reportados para diferentes sistemas costeros y oceánicos, y aquellos inmersos dentro de las ZMO (Tabla 7). Con respecto a valores máximos, las tasas de este estudio corresponden a casi el doble de las reportadas durante julio y agosto en el estrato eufótico de las cuencas de Guaymas y Carmen (Beman *et al.*, 2008), aunque alcanzan apenas la mitad de la magnitud de otras mediciones para la base de la Z_{eu} en el interior del golfo y en el Pacífico Nororiental Tropical mexicano para el mismo periodo mencionado (Beman *et al.*, 2012). Sin embargo, la contribución promedio a la nitrificación de estos sitios en términos de área ($1.4 - 7.7 \text{ N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, media= ~ 4) es similar a la de la zona afótica de Cuenca Alfonso ($\sim 0.7 - 14 \text{ N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, media= 4.9), aunque con rangos de variación relativamente más estrechos. Las estimaciones anteriores constituyen los antecedentes más cercanos a la cuenca, sobre los cuales

se argumentan parcialmente algunas de las suposiciones en torno a la importancia relativa de la remineralización y la producción regenerada en el golfo durante la condición estratificada. No obstante, en estos estudios se plantea la posibilidad de que este proceso varíe estacionalmente acorde con el acoplamiento de las condiciones climáticas, oceanográficas y el régimen de producción biológica.

La tendencia de los perfiles verticales de nitrificación, así como la acumulación primaria de nitrito sugieren que la mayor actividad nitrificante ocurre en dentro de la Z_{eu} , principalmente en subsuperficie, favorecida por el suplemento de sustratos y OD, y probablemente un menor efecto inhibitorio por luz solar respecto a la superficie (Vanzella *et al.*, 1989; Guerrero & Jones, 1996a, b; Lomas & Lipschultz, 2006; Smith *et al.*, 2014). La consistencia vertical entre estos máximos subsuperficiales de nitrito y su persistencia a lo largo del año ha sido atribuida en parte a un desacoplamiento entre las dos reacciones de la nitrificación, en donde la oxidación de amonio es más eficiente que la oxidación del nitrito (Kaplan *et al.*, 2000; Beman *et al.*, 2012). Para diferentes ambientes acuáticos, lo anterior ha sido adjudicado a la mayor sensibilidad de las bacterias oxidadoras del nitrito a diferentes factores ambientales (e.g. luz, pH, temperatura, exceso de amonio, sulfuros, etc.) respecto a las oxidadoras del amonio (Fdz-Polanco *et al.*, 1994; Smith *et al.*, 1997; Zhu & Chen, 2002; Dollhop *et al.*, 2005). Otras explicaciones a la formación y mantenimiento de este pico subsuperficial, sin embargo, lo atribuyen a la reducción incompleta extracelular de nitrato a nitrito durante la captación del fitoplancton bajo condiciones limitantes por luz (Olson, 1981; Lomas & Lipschultz, 2006). Sin embargo para Cuenca Alfonso, la luz aparentemente no constituyó una condición determinante para la formación de esta capa de concentración alta de nitritos. Los mecanismos que promueven su formación tendrían que ser investigados en el futuro.

El acoplamiento entre la magnitud de las tasas de nitrificación y la concentración de nitrito durante el periodo de estudio y de amonio durante los meses de mezcla (e.g. marzo de 2012) indican que la disponibilidad de estos sustratos modularon la distribución temporal y vertical de esta actividad en el estrato afótico. Estos nutrientes son abastecidos en mayor proporción durante los periodos

asociados a la alta producción biológica e incrementos en los flujos de material particulado en hundimiento (Martínez-López *et al.*, 2012; Silverberg *et al.*, 2014), lo que es congruente con previas apreciaciones alrededor de las condiciones que estimulan esta actividad (e.g. Karl *et al.*, 1984; Yool *et al.*, 2007). A diferencia de lo observado para la cuenca, Beman *et al.* (2012) describen para el Golfo de California un desfase de varios metros en los perfiles verticales entre los repuntes de oxidación de amonio y los núcleos de nitrito y amonio alrededor de la Z_{eu} , el cual atribuye a la posible incidencia de procesos alternos a la nitrificación que pudieran consumir o regenerar estos nutrientes (e.g. captación por fitoplancton, reducción incompleta de nitrato, etc.), y que quizás por su localización en la columna de agua no son evidentes dentro de la zona afótica.

En contraste con los periodos productivos, las tasas de nitrificación en Cuenca Alfonso durante el periodo de fuerte estratificación (agosto-septiembre) y poco flujo de material en hundimiento fueron considerablemente bajas pese a la presencia de moderados niveles de amonio ambiental. Esto probablemente fortalece la suposición de que las bajas concentraciones remanentes de nitrito sean las que modulan la mayor parte del proceso. La acumulación de amonio, además de ser un producto de reciclamiento de materia orgánica local, puede proceder paralelamente de procesos fermentativos como e.g. la reducción desasimilatoria de nitrato a amonio (DNRA, por sus siglas en inglés), los cuales en la región no han sido evaluados hasta el momento, pero se considera pudieran ser importantes bajo alta disponibilidad de donadores de electrones orgánicos, bajas concentraciones de nitrato y presencia de H_2S y S^{2-} (King & Nedwell, 1985; Gardner *et al.*, 2006; Giblin *et al.*, 2013). Otra posible causa de las menores tasas en el estrato afótico puede ser atribuida a la no conclusión del proceso de oxidación del amonio y nitrito, y su respectiva utilización hacia la subsecuente producción de N_2O en vez de nitrito y nitrato bajo condiciones limitantes por OD; sin embargo, es poca la literatura que soporte la existencia de esta ruta y las condiciones ambientales que la favorecen (Löscher *et al.*, 2012). Por otra parte, no se descarta que la retroalimentación con otras variables físicas y/o la posible baja abundancia de poblaciones nitrificantes durante el verano sean también

responsables de la disminuida actividad de este proceso, lo cual a su vez estuvo reflejado en las atenuación de las concentraciones de nitrito tanto en la zona afótica como en la Z_{eu} .

Tabla 7. Valores comparativos de tasas de nitrificación por el método de pareamiento isotópico.

Lugar	Estrato	Proceso	$\mu\text{mol l}^{-1} \text{N d}^{-1}$			Referencia
			Prom	Min	Max	
Pacífico Nororiental Tropical (PNOT)	0-200 m	OA	-	<0.05	0.022	Ward & Zafiriou (1988)
	0-250 m	ON	-	0.05	0.021	
Pacífico Suroriental Tropical (ZMO)	50-550 m	OA	-	0	0.288	Lipschultz <i>et al.</i> (1990)
		ON	-	0	~0.5	
Estación ALOHA (giro del Pacífico Norte Subtropical)	0- 200 m	OA*	-	0.001	0.137	Dore & Karl (1996)
Aguas afuera de Perú (ZMO)	30 m (OXC)	OA	-	-	0.56	Molina <i>et al.</i> (2005)
	50 m (subóxico)	OA	-	0.95	1.34	
Bahía de Monterey	Z_{eu}	OA	-	<0.02	0.08	Ward (2005)
Cuenca de Carmen y Guaymas (G. California)	30-65 m (Z_{eu})	OA	0.035	0	0.093	Beman <i>et al.</i> (2008)
Pacífico Suroriental Tropical (ZMO)	15-30 m (DOXC)		-	0.16	0.79	Molina & Farías (2009)
	40-65 m (OXC)	OA	-	0	-	
	100-200 m (ZMO)		-	0.7	1	
	25-600 m (ZMO)	OA	-	0	4.9	Lam <i>et al.</i> (2009)
Parte central de la Corriente de California	Z_{eu}		-	0.002	0.21	Santoro <i>et al.</i> (2010)
	75-200 m	OA+ON	-	0.08	~0.19	
	>500 m		-	0.009	0.017	
Mar Árabe (ZMO)	50-80 m (MPN)		-	0	0.022	Newell <i>et al.</i> (2011)
	95-136 m (OXC)	OA	-	1.5	4.6	
	900-1500 m (DZMO)		0.07 ±0.05	-	-	
Región sur del Golfo de California y su boca	~25-200 m	OA	-	0	0.348	Beman <i>et al.</i> (2012a)
Pacífico Nororiental Tropical	~45-200 m	OA	-	0	0.13	
OMZ de Namibia	76-120 m (ZMO)	ON	-	0.014	.372	Fussel <i>et al.</i> (2012)
Costa del Mar del Norte	0-1 m	OA+ON	-	0.041	0.22	Veuger <i>et al.</i> (2013)
Cuenca Alfonso (este estudio)	100-300 m	OA+ON	0.03	0.002	0.177	Hakspiel-Segura (2014)

* No se hizo por método de pareamiento isotópico; OA: oxidación de amonio; ON: oxidación de nitrito; Z_{eu} : zona eufótica; OXC: oxiclina; UOXC: arriba de la oxiclina; DZMO: debajo de la ZMO; MPN: máximo primario de nitrito. Prom: valor promedio; Min: mínimo; Max: máximo.

Gran parte de la atención de este trabajo se centró inicialmente en los aportes externos y las rutas de remoción como principales mecanismos de regulación del inventario de nitrógeno en la Cuenca Alfonso. Sin embargo, es evidente que la magnitud de los flujos por nitrificación en comparación con los de FBN, DES y AMX indican que este proceso es quizás uno de los mecanismos predominantes de movilización del NID en la columna de agua. Esto es razonable teniendo en cuenta que ~84 % de las especies reactivas del NID en la columna de agua de la Cuenca Alfonso corresponden al nitrato. Se sabe que a nivel global este proceso aporta cerca del ~32 % del nitrato utilizado para el crecimiento del fitoplancton, en contraste con apenas un ~26 % de la producción primaria oceánica que es soportada por el nitrato nuevo que fue remineralizado en el estrato profundo (Yool *et al.*, 2007). Sin embargo, para un sistema como la cuenca que posee dos importantes procesos de enriquecimiento, la mezcla vertical y el bombeo de un remolino ciclónico, resulta de suma importancia el abastecimiento de nitrato en el reservorio profundo para la producción biológica en superficie y subsuperficie.

La distribución de amonio y nitrito en la columna de agua sugieren la presencia de organismos nitrificantes, aunque sus altas concentraciones en los estratos subsuperficiales denotan una intensa actividad que debe ser incluida en los modelos conceptuales y balances. Esto podría ofrecer un mayor entendimiento no sólo al papel del reciclamiento en la restauración de los niveles de nutrientes, sino también en la exploración de otras formas de asimilación de carbono de origen no fotosintético y de la producción de gases de invernadero (e.g. N_2O), los cuales están asociados a la actividad de bacterias quimilitotróficas participantes en la nitrificación (Hallam *et al.*, 2006; Molina & Farías, 2009; Middelburg, 2011; Löscher *et al.*, 2012; Könneke *et al.*, 2014).

II.5.2 Inventario de nitrógeno

Para la elaboración del presupuesto de nitrógeno en Cuenca Alfonso se consideraron los procesos fisiológicos previamente descritos, así como el transporte vertical de nitrato debido al bombeo del remolino y el aporte externo por depositación

atmosférica. Respecto al componente atmosférico se estimó sólo la depositación seca, por lo que el valor reportado en este estudio representa una subestimación de este componente, la cual aparentemente es importante en la región. En sistemas costeros del norte de Sinaloa se estimó que los aportes anuales por lluvia a la depositación total de NID constituyeron el ~49 % en Navachiste, y el ~45 % en Topolobampo (Escobedo-Urías, 2010); sin embargo para estos sitios, los niveles de precipitación anual correspondieron a ~550 y ~780 mm, respectivamente, los cuales contrastan substancialmente con los de la ciudad de La Paz que para el 2012 y el 2013 alcanzaron apenas 171 y 286 mm, respectivamente.

Las diferencias en las magnitudes de concentración del NID, observadas en la depositación atmosférica seca, en especial del aporte de amonio, entre la Isla El Pardito y el área del CICIMAR-IPN indican un mayor impacto antropogénico en este último sitio, probablemente asociado a la emisión de gases de vehículos y a la proximidad a la laguna de oxidación de aguas residuales de la ciudad (Tabla 8). Por lo anterior se tuvo en cuenta para la ponderación anual de los flujos mensuales únicamente los valores de gases + aerosoles de la Isla El Pardito.

Algunos estudios en sistemas acuáticos influenciados por ambientes áridos de la costa suroriental del Mar Mediterráneo (Bahía de Levantine) estimaron aportes anuales de nitrato + amonio en polvos y polvos + aerosoles ($7.6 - 7.8 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$; Herut *et al.*, 2002; Carbo *et al.*, 2005) muy similares al flujo de gases + aerosoles registrado para la Isla El Pardito ($7.1 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$; Tabla 8), lo cual sugiere que el flujo de NID a través de la fracción de gases + aerosoles en este tipo de sistemas corresponde a una parte importante pero no mayoritaria de la contribución total atmosférica.

Dentro de los posibles factores de subestimación del aporte atmosférico se encuentra principalmente el desconocimiento en la cuantificación de la precipitación pluvial y de la fracción de nitrógeno adherida y/o adsorbida a partículas litogénicas que es transportada eólicamente a la superficie del mar en donde entra en disolución (Ridame *et al.*, 2014). Así mismo, el sesgo generado por el número limitado de monitoreos para la ponderación, los cuales cubrieron la mayor parte del ciclo anual,

sobretudo los periodos más contrastantes, como por ejemplo en cuanto a la baja actividad de vientos en el verano, y a la mayor frecuencia de rachas ($>5 \text{ m s}^{-1}$) procedentes del suroeste, y la actividad de vientos locales o brisas en el periodo de invierno caracterizados por (Jiménez-Illescas *et al.*, 1994; Zaytsev *et al.*, 2010).

Los valores por depositación seca de nitrógeno para El Pardito fueron moderados (Tabla 8), y equiparables a los reportados para cuerpos de agua continental y sistemas costeros poco impactados de los E.E.U.U (Meyers *et al.*, 2001), y aquellos en zonas áridas influenciados por los polvos de los desiertos del Sahara en el Mediterráneo (Morales-Baquero *et al.*, 2013) y de China central (Li *et al.*, 2013). En tanto que los aportes obtenidos para el sitio del CICIMAR-IPN, fueron similares a los de sistemas costeros de E.E.U.U impactados por actividad antropogénica (Valigura *et al.*, 2000), y al de algunas lagunas costeras eutrofizadas de la costa suroriental del Golfo de California (Escobedo-Urías, 2010). Estos últimos sin embargo, no exceden las contribuciones atmosféricas para zonas urbanas polucionadas (Fenn & Bytnerowicz, 1993; Budhavant *et al.*, 2012; Pan *et al.*, 2012).

Tabla 8. Ponderación anual del aporte de nitrógeno por precipitación seca (gas + aerosol) para los puntos de monitoreo en la isla El Pardito y el CICIMAR-IPN.

	Gas + aerosol (kg Ha año⁻¹)			
	<i>Amonio</i>	<i>Nitrato</i>	<i>Nitrito</i>	<i>Total general</i>
El Pardito	7.03	0.10	0.01	7.14
CICIMAR	37.53	0.11	0.01	37.64
Promedio	22.28	0.10	0.01	22.39

Desde la perspectiva cuantitativa, el transporte vertical debido al remolino constituyó el ingreso más importante de NID para la Z_{eu} de Cuenca Alfonso (~65 % de los aportes), seguido por la FBN (~27 %) y el atmosférico (~7 %, Tabla 9). En comparación con modelaciones globales de inventarios de NID basados en trazadores geoquímicos (Codispoti *et al.*, 2001; Galloway *et al.*, 2004; Gruber *et al.*, 2004), las magnitudes de FBN (Z_{eu} y estrato afótico hasta 150 m) y depositación atmosférica por área fueron entre ~10 – 14 y ~3 – 8 veces mayores para la Cuenca

Alfonso, respectivamente. Este tipo de modelos sin embargo, reportan aportes ~2 – 3 veces más altos por FBN respecto a las estimaciones basadas el método estándar de asimilación de $^{15}\text{N}_2$, debido a la pobre cobertura geográfica de las determinaciones, en especial para zonas costeras y otros ambientes considerados altamente productivos (Mulholland *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2014), y a la reciente publicación de subestimaciones asociadas a la disolución del gas $^{15}\text{N}_2$ durante la incubación (Mohr *et al.*, 2010; Wilson *et al.*, 2012) que en este trabajo fueron minimizadas con un tiempo de incubación de ~24 h.

Asumiendo que la exportación de nitrógeno en el material particulado y la producción de N_2 por D/AMX en columna son las principales fuentes de pérdida de este elemento, la contribución de los aportes externos por FBN y depositación atmosférica seca mantendría un balance positivo de $13 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. Esto rebate parcialmente la hipótesis planteada al principio de este estudio en torno a la presunta mayor actividad local de remoción de NID en la capa de ZDO que soportaría el desbalance en la proporción N/P, el predominio de valores negativos de N^* y posiblemente, la observación de enriquecimiento en el $\delta^{15}\text{N}$ del nitrógeno en material en hundimiento (Codispoti, 1989; Altabet *et al.*, 1999; Sigman *et al.*, 2005; Aguíñiga *et al.*, 2010). No obstante, la remoción anual por D/AMX fue calculada con base en las mediciones de febrero y abril de 2014 entre 100 – 300 m, lo cual deja la posibilidad de que su contribución pueda ser substancialmente superior en otros periodos del año y/o en estratos más profundos, ya que dentro de los alcances de este trabajo no se pudo esclarecer totalmente que factores ambientales (e.g. ventilación, flujo de material orgánico, inhibición por H_2S y S, etc.) que modulan esta actividad en otras regiones del mundo (e.g. Scranton *et al.*, 2001; Astor *et al.*, 2003) estarían operando en el sitio de Cuenca Alfonso.

De acuerdo a modelaciones globales basadas en trazadores geoquímicos y mediciones *in situ*, la remoción neta de NID a través del sedimento triplica la observada en zonas subóxicas/anóxicas de la columna de agua (Codispoti *et al.*, 2001; Gruber, 2008), lo cual respalda la suposición de que la mayor parte de esta actividad se asocia a dicho estrato del sistema. Sin embargo, tampoco se descarta la

posibilidad de una importante producción y consumo no cuantificado de N_2O a través de la interrupción de los procesos de desnitrificación y nitrificación por forzamientos ambientales (Codispoti & Christensen, 1985; Farías *et al.*, 2013), y/o la existencia de otras rutas biogeoquímicas alternas en la capa subóxica como la reducción de manganeso, desnitrificación acoplada a la oxidación de hierro (II) y/o de sulfato (Figura 43).

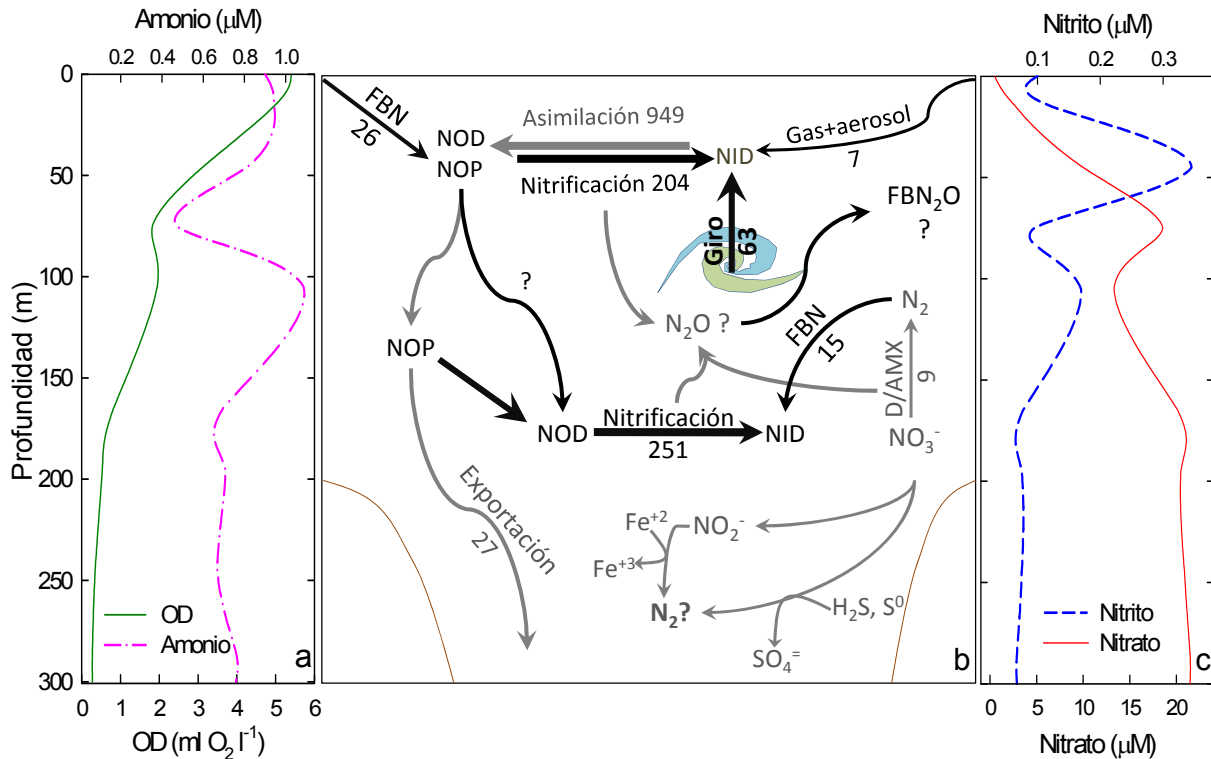


Figura 43. Diagrama del inventario de nitrógeno de Cuenca Alfonso (b). Panel izquierdo corresponde al perfil de valores promedio de concentración de oxígeno disuelto (OD, línea verde) y amonio (línea discontinua rosa); panel derecho igual que el izquierdo pero para nitrito (línea discontinua azul) y nitrato (línea roja). Líneas negras y grises corresponden a rutas de ingreso/transformación y de remoción de NID, respectivamente. FBN_{N_2O} se refiere a la fijación biológica de oxido nitroso. Unidades de magnitud de flujos en $kg\ N\ Ha^{-1}\ año^{-1}$.

En el diseño experimental de esta investigación cuyo balance está basado en los flujos de entrada y salida, no se contempló originalmente realizar ponderaciones de los mecanismos internos de control involucrados en la transformación de nitrógeno de un reservorio a otro (captación ↔ reciclaje). Sin embargo, los resultados obtenidos expusieron la necesidad de realizar una aproximación de estas

transformaciones. Una herramienta para este propósito son los balances basados en el presupuesto del ciclo del carbono y en la estequiometría elemental de la materia orgánica. Un ejemplo lo constituye la estimación de la asimilación anual ponderada de nitrógeno realizada para la estación ALOHA en el Pacífico Norte y a nivel global la cual es equivalente a ~ 286 y ~ 238 kg N Ha⁻¹ año⁻¹, respectivamente (Karl *et al.*, 1997; Gruber, 2004; Sarmiento & Gruber, 2006). Para Cuenca Alfonso esta ponderación se realizó indirectamente a partir de los valores de AC neta por radiocarbono y un cociente promedio de C:N ≈ 7.1 del material orgánico particulado en hundimiento (Schneider, 2003). La magnitud de la producción biológica anual de nitrógeno basada en este cociente resultó de ~ 949 kg N Ha⁻¹ año⁻¹. Una segunda aproximación, se realizó utilizando valores promedio para este sitio de C:N de ~ 8.3 y ~ 10 provenientes del material en hundimiento recolectado durante el 2002 – 2005 (Aguíñiga *et al.*, 2010), lo cual resultó en potenciales tasas de asimilación de nitrógeno ligeramente más bajas de 812 y 674 kg N Ha⁻¹ año⁻¹, respectivamente. Estas magnitudes caen dentro de valores altos comparados con tasas anuales calculadas por métodos experimentales en el Océano Austral (~ 253 kg N Ha⁻¹ año⁻¹; Philibert *et al.*, 2014) y Mar de Beaufort (174 – 207 kg N Ha⁻¹ año⁻¹; Simpson *et al.*, 2013), aunque similares a las de sistemas estuarinos (e.g. ~ 1764 y 592 kg N Ha⁻¹ año⁻¹; Boyer *et al.*, 1994; Li *et al.*, 2002) y valores de captación de amonio para la zona de surgencia en la corriente de California frente a Óregon (e.g. ~ 761 kg N Ha⁻¹ año⁻¹; Dickson & Wheeler, 1995).

En el sentido opuesto del flujo de la asimilación de nitrógeno, la nitrificación en la zona afótica de Cuenca Alfonso aporta ~ 251 kg N Ha⁻¹ año⁻¹, es decir entre ~ 26 – 37 % (rango de valores de asimilación estimados) de la producción biológica anual de nitrógeno presupuestada para la zona eufótica. La contribución de este proceso llega a ser substancialmente mayor al incluir la actividad nitrificante en la estrecha franja de la zona eufótica. A pesar de la ausencia de datos para este estrato en Cuenca Alfonso, usando el valor promedio de las estimaciones reportadas para el Golfo de California durante el verano (~ 4 mmol N m⁻² d⁻¹; Beman *et al.*, 2012) proporcionarían un valor anual ponderado de ~ 204 kg N Ha⁻¹ año⁻¹ (~ 22 – 32 % de la

producción biológica de nitrógeno). Evidentemente, la sumatoria de los valores de nitrificación en la columna de agua estarían aún sesgados (probablemente subestimados) por la escasez de datos representativos de la variabilidad estacional para la zona eufótica, que como se mencionó antes podría ser retroalimentada positivamente durante los periodos de alta producción biológica.

Tabla 9. Contribución anual de procesos fisiológicos y mecanismos físicos al inventario de nitrógeno en Cuenca Alfonso

Procesos de aporte / pérdida / reciclamiento	Contribución (kg N Ha⁻¹ año⁻¹)	Contribución Porcentual (%)	Balance rutas (kg N Ha⁻¹ año⁻¹)
Fijación biológica de nitrógeno en Z _{eu}	26	27.4	Aportes totales a la zona eufótica (96)
Transporte vertical por remolino ciclónico	63	65.2	
Deposición atmosférica seca (polvos + aerosoles)	7	7.4	
Fijación biológica de nitrógeno en zona afótica (hasta 150m)	15	1.5	Aportes en zona afótica (15)
Desnitrificación	-3	7.2	Pérdidas Totales en columna de agua (-36)
ANAMMOX (¹⁵ NO ₂ ⁻ / ¹⁵ NH ₄ ⁺)	-6	16.7	
Exportación de nitrógeno total *	-27	76.1	
Balance (aportes – pérdidas)	-	-	75
Nitrificación en zona eufótica**	204	21.5	Movilización Interna (-449)
Nitrificación en zona afótica	251	26.4	
Asimilación en zona eufótica***	-949	-100	

El signo indica el sentido de la movilización; (-) para pérdidas o captación y (+) para aportes o reciclamiento.

* Valor tomado de la serie histórica de material en hundimiento de la trampa de sedimentos de cuenca Alfonso (Silverberg *et al.*, 2014).

** Valor anual ponderado de los valores para el golfo (Beman *et al.*, 2012).

*** Valor deducido de la asimilación anual de carbono por radiocarbono y el promedio global de composición elemental de la materia orgánica particulada en hundimiento (C:N= 7.1; Schneider *et al.*, 2003).

Si el nitrógeno remineralizado en el estrato profundo abastece parte de la demanda en las capas superficiales y subsuperficiales, es relevante considerar el aporte de los mecanismos físicos que lo transportan verticalmente (e.g. Lathuilière *et al.*, 2010). En este trabajo las anomalías positivas multianuales de nitrato integrado hasta 100 m corroboraron la recurrencia estacional del bombeo del remolino ciclónico (Datos no mostrados). Su contribución ponderada fue de $448 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ($63 \text{ kg N Ha}^{-2} \text{ año}^{-1}$), lo cual es comparable con el rango de flujos de nitrato estimados para remolinos de mesoescala y el giro subtropical oligotrófico en el Atlántico Norte ($50 - 700 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ año}^{-1} \approx 7 - 98 \text{ kg N Ha}^{-2} \text{ año}^{-1}$) a través de métodos similares al de este trabajo y otros trazadores como el de producción de O_2 , Tritio + ^3He y modelación geoquímica (Spitzer & Jenkins, 1989; Jenkins, 1998; Siegel *et al.*, 1999; McGillicuddy *et al.*, 1998; Oschlies, 2002a, 2002b; Martin & Pondaven, 2003; Johnson *et al.*, 2010). Este aporte apenas corresponde a $\sim 6.6 - 9.3 \%$ del requerimiento anual hipotético de nitrógeno, el cual es más del doble de la cantidad de nitrógeno en el material particulado en hundimiento ($\sim 27 \text{ kg N Ha}^{-2} \text{ año}^{-1}$) que se colecta en la trampa de sedimentación a 360 m de profundidad en la cuenca (Silverberg *et al.*, 2014). De acuerdo a lo anterior y asumiendo un sistema en equilibrio en donde el transporte vertical anual de nitrógeno a la superficie es similar al flujo exportado desde la Z_{eu} y mucho mayor al colectado en la trampa después de ser afectado por procesos de remineralización, se esperaría entonces que una contribución considerable de NID restante que no es aportado por el remolino ciclónico sea subsidiado por otros mecanismos físicos a lo largo del año como la mezcla invernal, la difusión diapícnica (e.g. Johnson & Needoba, 2008; Arcos-Pulido *et al.*, 2014) o las entradas alóctonas (e.g. Chavez *et al.*, 1991; Atkinson *et al.*, 2005).

Si las estimaciones indirectas de asimilación de nitrógeno son cercanas a la realidad, el subsidio por parte de los procesos de reciclamiento en columna de agua y por los aportes externos (FBN y depositación atmosférica seca) apenas soportarían el 53 % de la demanda biológica anual de NID (Tabla 9). Lo anterior sugiere que el subsidio restante debe proceder de las fracciones no estimadas de la depositación atmosférica (polvos y precipitación de agua), así como de cantidades de nitrógeno no

cuantificadas asociadas a procesos fisiológicos alternos como la ruta de fijación de N_2O (Farías *et al.*, 2013), y/o la captación de moléculas del (NOD) (e.g. Flynn & Butler, 1986; Kokkinakis & Wheeler, 1988; Glibert *et al.*, 1991; Bradley *et al.*, 2010). A esta última ruta se le ha atribuido hasta el ~50 % de la captación total de nitrógeno en sistemas costeros y estuarios (Glibert *et al.*, 2006), y es altamente probable que este operando en la cuenca, ya que la concentración de NOD constituyó en promedio el 53 % del nitrógeno total (NT). Asimismo, la urea, una fracción lábil del NOD cuyos valores fueron moderados comparados con otros ambientes costeros y oceánicos (Remsen, 1971; Kristiansen, 1983; Twomey *et al.*, 2005; Hakspiel-Segura, 2009), aportó entre el 0.2 – 12 % del NT, lo cual es una proporción comparable con el rango entre 1.2 – 32.5 % del NID (según valores de NT disponibles entre febrero – agosto de 2012). En particular, esta molécula nitrogenada ingresa a la columna de agua de la cuenca principalmente como un producto de desecho de los organismos marinos a través de la hidrólisis de ciertos aminoácidos y compuestos celulares (e.g. Wada & Hattori, 1991; Berman *et al.*, 1999). Géneros de diatomeas (e.g. *Pseudo-nitzschia*, *Thalassiosira*), dinoflagelados (e.g. *Alexandrium*, *Prorocentrum*, *Heterocapsa*) y cianobacterias (e.g. *Synechococcus*) que poseen la capacidad potencial para captar esta molécula (e.g. Fan *et al.*, 2003; Dupont *et al.*, 2008; Solomon & Glibert. 2008; Loureiro *et al.*, 2009;) han sido reportados en relativamente altas abundancias o formando proliferaciones en la Bahía de La Paz (Villegas-Aguilera, 2009; Acevedo-Acosta *et al.*, 2014; Martínez-López datos no publicados) lo cual pudiera ser un indicador de la importancia del subsidio de esta fuente.

En resumen, lo anterior sugiere que para la Cuenca Alfonso al igual que en el Pacífico Tropical y Subtropical, el déficit de nitrógeno resultante del balance realizado explicaría el stock existente de PID mediante el cual se estimula la FBN que retroalimenta positivamente su inventario (Tyrrel, 1999). Este incremento de NID por vía diazotrófica favorece la producción primaria y la posterior exportación de materia orgánica que nuevamente abastece los requerimientos de las rutas de remoción de nitrógeno para que un nuevo desbalance sea alcanzado (Codispoti, 1989). Lo anterior ha sido hipotetizado como un mecanismo de rápida respuesta a la

estabilización en sistemas donde ambos procesos están espacialmente acoplados (Gruber, 2004), lo cual podría ser una condición de Cuenca Alfonso desde la perspectiva de que ambos procesos podrían estar estimulados durante los periodos de alta producción biológica. Sin embargo, recientes modelaciones biogeoquímicas proponen que la existencia de mecanismos de retroalimentación positiva tanto para FBN como para D/AMX dentro una misma área geográfica y temporada conducen a un “ciclo vicioso” que mantiene la pérdida neta de NID en el océano (Landolfi *et al.*, 2013). De acuerdo a esto último, y debido a las fuertes diferencias de magnitud entre el aporte por FBN y las pérdidas por D/AMX en columna de agua no puede descartarse del todo la hipótesis de que diferentes factores ambientales y biológicos (e.g. ventilación oceánica, colimitación por Fe y DOM, reemplazamiento de tipos de agua) contribuyan al desacoplamiento espacial en la intensidad de estos dos procesos para contrarrestar a mayor escala el ciclo vicioso. De esta manera la distancia espacial entre la actividad de desnitrificación en el Pacífico Nororiental Tropical y la relativamente alta FBN en la Bahía de La Paz más que la proximidad de ambos, estaría promoviendo la retroalimentación negativa de la remoción de NID para estabilizar el balance. Sin embargo, queda una incertidumbre alta sobre la magnitud de la remoción, por el hecho de que no se midieron los óxidos de nitrógeno (NOx), ni todas las rutas en columna de agua.

III CONCLUSIONES

El presente trabajo se considera uno de los primeros esfuerzos integrales en cuanto a la exploración y solución de ciertos interrogantes sobre la dinámica local del ciclo del nitrógeno en Cuenca Alfonso, un sistema costero altamente dinámico con sus condiciones topográficas y ambientales particulares, pero a su vez inmerso en la confluencia de las características regionales de un mar marginal, circundado por ecosistemas áridos y adyacente a la ZMO del Pacífico Nororiental Tropical.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la interacción entre la variabilidad ambiental y la respuesta estacional de los elementos planctónicos evaluados, constituye uno de los principales factores que modulan la disponibilidad de NID y la intensidad de algunos de los procesos fisiológicos más relevantes del ciclo del nitrógeno. La mezcla vertical de la columna de agua (noviembre –marzo) y la activación del remolino ciclónico (abril – julio) son procesos oceanográficos recurrentes año tras año que ingresan una mayor proporción de macronutrientes y posiblemente de elementos traza (evidenciado por la dinámica de metales particulados) a la zona eufótica respecto a otros periodos, los cuales son incorporados en biomasa por los componentes autotróficos microbianos. Esto junto con otros factores biológicos (e.g. competencia con microfitoplancton y efecto de remoción por pastoreo de micro y mesozooplancton) favorecen una distribución vertical microbiana restringida principalmente a la capa más superficial, y a lo largo de un periodo extendido de alta producción biológica que da lugar a un considerable flujo vertical de materia orgánica hacia el fondo de la cuenca. Su descomposición durante su hundimiento suministra las moléculas precursoras (amonio y nitrito) que ingresan al proceso de nitrificación. El consumo de OD por estos procesos de remineralización en la zona afótica retornan en forma de nitrato, cerca de un tercio del nitrógeno ($\sim 251 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) producido autotróficamente en superficie y subsuperficie, dejando un remanente de alrededor del 4 % del nitrógeno orgánico que llega a alcanzar el fondo de la cuenca. Esto retroalimenta positivamente la condición hipóxica/subóxica de la cuenca en estratos profundos, de manera que bajo estas condiciones se establece una relativamente baja actividad de producción de N_2

por D/AMX ($9 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), la cual es afectada negativamente además de la ventilación, por los cocientes altos de C:N en el material en hundimiento y otros factores que requieren ser evaluados en la cuenca como la posible incidencia de H_2S y S y la competencia por otros procesos de remoción.

El subsidio de nitrógeno nuevo a la zona eufótica ocurre principalmente a través del remolino ciclónico, seguido por FBN y depositación de polvos + aerosoles (Tabla 9). Sin embargo, los aportes atmosféricos (e.g. ingreso a través de partículas litogénicas y precipitación de lluvia) y el transporte vertical (e.g. aportes por mezcla y difusión diapícnica) son quizás los menos comprendidos en cuanto a su dinámica estacional y contribución, y por tanto han sido sujetos a subestimación en el presente balance de flujos. A pesar de ello, la sumatorio de estas fuentes a la columna de agua es superior ($111 \text{ kg N Ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) a la de los procesos de remoción de la columna de agua por D/AMX y exportación de nitrógeno. De acuerdo con lo anterior y en coherencia con la magnitud de estos aportes, la FBN se consolida como un mecanismo clave para traer equilibrio al inventario de nitrógeno de la cuenca, el cual parece ser retroalimentado positivamente por el desbalance en el cociente NID:PID (<16) y la presencia de micronutrientes como el hierro. No obstante, sólo un 53 % de la demanda biológica anual es abastecida por las rutas consideradas en este estudio (nitrificación en columna de agua + FBN + depositación atmosférica seca).

Finalmente el desarrollo de esta investigación ha generado diversos interrogantes que deben ser abordados en el futuro para una mejor interpretación del ciclo del nitrógeno y su interrelación con otros ciclos biogeoquímicos (e.g. carbono, azufre, hierro, etc.) dentro de los cuales sobresalen: ¿Cuáles variables ambientales (e.g. OD, S^0 , H_2S , elementos traza, etc.) y biológicas (e.g. diversidad de rutas metabólicas, relaciones simbióticas, regulación y expresión génica, etc.), y de qué forma estos se encuentran controlando la magnitud de los procesos fisiológicos evaluados?; ¿qué otros posibles procesos alternos de remoción aportan a la remoción de NID en la cuenca (e.g. producción de N_2 acoplada a la oxidación de Fe^{+2} , S^0 y H_2S y S, DNRA, etc.)?; ¿Cómo fluctúa la D/AMX en aguas del fondo y sedimentos?; ¿Bajo qué condiciones en la columna de agua podría ser significativo el aporte de los procesos

de producción y reincorporación de NO y N₂O por las diferentes rutas propuestas en literatura? (Figura 43); ¿Qué contribución al NID aportan los polvos a lo largo del año y las lluvias esporádicas?; ¿Cuánto es el consumo del NOD como un potencial reservorio lábil para la producción de poblaciones mixotróficas del fitoplancton y procariontes heterotróficos?; y ¿Cuál es la proporción de organismos fotosintéticos y quimiolitotróficos que contribuyen a la AC y como son regulados espacial y temporalmente por los factores ambientales y biológicos?. Por otra parte, el encontrar la identidad de los tipos organismos que contribuyen a la AC, así como la interrelación de la dinámica biogeoquímica de otros ciclos biogeoquímicos con el del carbono y el nitrógeno siguen prevaleciendo como una de las principales necesidades para comprender los niveles de producción del ecosistema epipelágico.

III.1.1 Recomendaciones

- * Futuros esfuerzos deberán ser enfocados en incrementar el número de mediciones a lo largo del año de los procesos fisiológicos y rutas evaluadas en este estudio, en especial de D/AMX y los diferentes aportes de los componentes atmosféricos para dar claridad a la magnitud de sus flujos y una mayor precisión en la estimación del balance anual. Así mismo, la exploración de la participación metabólica de otras fracciones planctónicas (e.g. meso y macrozooplancton) en las rutas biogeoquímicas del nitrógeno.
- * Como línea base para próximos estudios es importante esclarecer la dinámica vertical y temporal de la estequiometría elemental del material orgánico en suspensión, el cual podría ofrecer una pauta a nivel local para definir adecuadamente el concepto de requerimiento y limitación por nutrientes inorgánicos en la zona eufótica, así como el efecto de la remineralización de estos elementos a lo largo de la columna de agua, y con ello obtener una mejor precisión al momento de realizar estimaciones indirectas de productividad biológica.
- * Complementariamente se recomienda, el poder profundizar el conocimiento en la biogeoquímica de otros macronutrientes (P, Si, S, etc.) y elementos traza como posibles factores de control de la productividad del sistema por medio del seguimiento de la distribución espacio-temporal de sus formas disueltas y particuladas. Asimismo, dada la amplia diversidad taxonómica y metabólica de los microorganismos planctónicos es indispensable llegar a conocer y cuantificar su identidad con la mayor precisión taxonómica posible o al menos a nivel de grupos funcionales, lo cual permitirá reconocer con mayor claridad su respuesta biológica individual frente a determinada condición ambiental, o su vinculación a la expresión de genes funcionales o procesos fisiológicos relacionados con la biogeoquímica marina mediante el uso de trazadores y otras herramientas moleculares (e.g. hibridación *in situ*, citometría de flujo, genómica, proteómica, lipidómica, etc.).

- * Otras posibles tasas fisiológicas que deben ser evaluadas en futuros estudios son la captación de NID y de algunas fracciones lábiles del NOD, y el mejoramiento del diseño de AC para diferenciar fotoautótrofos de otros organismos quimiolitotróficos.
- * Este trabajo muestra diferencias importantes entre años que sugiere el posible efecto de la variabilidad climática interanual e interdecadal, por lo cual es recomendable continuar construyendo la serie temporal de los componentes ambientales y biológicos para una mejor comprensión de la respuesta del ecosistema.

IV Referencias bibliográficas

Referencias bibliográficas

Acevedo-Acosta, J. D., A. Martínez-López & G. Verdugo-Díaz. 2014. Patrón estacional (2008-2012) del flujo vertical de diatomeas en Cuenca Alfonso; Bahía de La Paz B.C.S., Ponencia en Reunión Anual 2014, Unión Geofísica Mexicana, Puerto Vallarta, México.

Agawin, N., C. M. Duarte & S. Agusti. 1998. Growth and abundance of *Synechococcus* sp. in a Mediterranean Bay: seasonality and relationship with temperature. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 170: 45-53.

Aguíñiga, S., A. Sánchez & 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 at Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, SW Gulf of California. *Cont. Shelf Res.*, 30: 1692-1700.

Aguirre-Bahena, F. 2007. Cambios temporales en los componentes y flujos de la materia en hundimiento de la Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, durante el periodo 2002-2005. Tesis de Doctorado. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 102 p.

Altabet, M. A., C. Pilskaln, R. Thunnel, 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 Res. I.*, 46: 655-679.

Altabet, M. A. 2006. Constraints on oceanic N balance/imbalance from imbalance from sedimentary ^{15}N records. *Biogeosciences Discuss.*, 3: 1121-1155.

Alvarez-Borrego, S. & R. A. Schwartzlose. 1979. Masas de agua del Golfo de California: *Cienc. Mar.*, 6: 43-61.

Aquino-Cruz, A., D. U. Hernández-Becerrill, M. Signoret-PoillonII, D. A. Salas-de-León & A. M. Monreal-Gómez. 2013. Studies on picophytoplankton in the southern Gulf of Mexico: recognition of picoprokaryotes and abundances of picophytoplankton during "dry season". *Brazilian Journal of Oceanography*, *Braz. J. Oceanogr.*, 61(4): doi.org/10.1590/S1679-87592013000400007.

Arcos-Pulido, M., A. Rodríguez-Santana, M. Emelianov, V. Paka, J. Arístegui, M. Benavides, P. Sangrá, F. Machín, L. García-Weil & S. Estrada-Allis. 2014. Diapycnal nutrient fluxes on the northern boundary of Cape Ghir Upwelling Region. *Deep-Sea Res. I.*, 84: 100-109.

Arrigo, K. R. 2005. Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nat.*, 437: 349-355. doi:10.1038/nature04158.

Astor, Y., F. Muller-Karger & M. I. Scranton. 2003. Seasonal and Interannual Variation in the Hydrography of the Cariaco Basin: Implications for Basin Ventilation. *Cont. Shelf Res.*, 23(1): 125-144.

Atkinson, L. P., Huthnance, J. M. & J. L. Blanco. 2005. Circulation, mixing and the distribution of remineralized nutrients, 227-268. En: Robinson, A. R. & K. H. Brink (eds.). *The Sea: ideas and observations on progress in the study of the seas* (vol 13). Harvard Univ. Press, Cambridge.

Ayala-Castañares, A. & R. Knox. 2000. Opportunities and challenges for Mexico-U.S. cooperation in the ocean sciences. *Oceanography*, 13(3): 79-82.

Ayala-Rodríguez, G. 2008. Grupos funcionales del fitoplancton y estado trófico del Sistema Lagunar Topolobampo-Ohuira-Santa María. Tesis de Maestría. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 149 p.

Azam, F. & F. Malfatti. 2007. Microbial structuring of marine ecosystems. *Nat. Rev. Microbiol.*, 5: 782-791, doi: 10.1038/nrmicro1747.

Badan-Dangon, A., C. J. Koblinsky & T. Baumgartner. 1985. Spring and summer in the Gulf of California, observations of surface thermal patterns. *Oceanol. Acta*, 8: 13-22.

Barber, R. T. 2007. Picoplankton do some heavy lifting. *Sci.*, 315(5813): 777-778.

Barber, R. T. & M. R. Hiscock. 2006. A rising tide lifts all phytoplankton: Growth response of other phytoplankton taxa in diatom-dominated blooms. *Global Biogeochem. Cy.*, 20: GB4S03, doi:10.1029/2006GB002726.

Benitez-Nelson C. R., L., O'Neill, L. C. Kolowitz, P. Pellechia & R. Thunell. 2004. Phosphonates and particulate organic phosphorus cycling in an anoxic marine basin. *Limnol. Oceanogr.*, 49: 1593-1604. 10.4319/lo.2004.49.5.1593.

Beier, E. 1997. A numerical investigation of the annual variability in the Gulf of California. *J. Phys. Oceanogr.*, 27: 615-632.

Beman, J. M., B. N. Popp & C. A. Francis. 2008. Molecular and biogeochemical evidence for ammonia oxidation by marine Crenarchaeota in the Gulf of California. *ISME J.*, 2: 429-441.

- Beman, J. M., B. N. Popp & S. E. Alford. 2012. Quantification of ammonia oxidation rates and ammonia-oxidizing archaea and bacteria at high resolution in the Gulf of California and eastern tropical North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 57: 711-726.
- Behrenfeld, M. J. & P. G. Falkowski. 1997. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnol. Oceanogr.*, 42 (1): 1-20.
- Berg C. J. Jr. & C. L. Van Dover. 1987. Benthopelagic macrozooplankton communities at and near deep-sea hydrothermal vents in the eastern Pacific ocean and the Gulf of California. *Deep Sea Res. Part A.*, 34(3): 379-401.
- Berman, T., C. Bechemin & S. Y. Maestrini. 1999. Release of ammonium and urea from dissolved organic nitrogen in aquatic ecosystems. *Aquat. Microb. Ecol.*, 16: 295-302.
- Berman-Frank, I., Y.-B. Chen, Y. Gao, K. Fennel, M. J. Follows, A. Milligan & P. Falkowski. 2008. Feedbacks between the nitrogen, oxygen and carbon cycles, 1537-1557. En: Capone, D. G., D. A. Bronk, M. R. Mulholland, E. J. Carpenter (eds). Nitrogen in the marine environment, Elsevier, Amsterdam.
- Behrenfeld, M. J. & P. G. Falkowski. 1997. A consumer's guide to phytoplankton primary productivity models. *Limnol. Oceanogr.*, 42: 1479-1491.
- Bianchi, D., Dunne, J. P., Sarmiento, J. L. & E. D. Galbraith. 2012. Data-based estimates of suboxia, denitrification, and N₂O production in the ocean and their sensitivities to dissolved O₂. *Glob. Biogeochem. Cy.*, 26, GB2009, doi:10.1029/2011gb004209.
- Bibby, T. S., I. Mary, J. Nield, F. Partensky & J. Barber. 2003. Low-light-adapted *Prochlorococcus* species possess specific antennae for each photosystem. *Nat.*, 424: 1051-1054.
- Biegala, I. C. & P. Raimbault. 2008. High abundance of diazotrophic picocyanobacteria (<3µm) in a Southwest Pacific coral lagoon. *Aquat. Microb. Ecol.*, 51: 45-53.
- Bonnet, S., I. C. Biegala, P. Dutrieux, L. O. Slemons & D. G. Capone. 2009. Nitrogen fixation in the western equatorial Pacific: Rates, diazotrophic cyanobacterial size class distribution, and biogeochemical significance. *Global Biogeochem. Cy.*, 23, GB3012, doi:10.1029/2008GB003439.

- Bonnet S., J. Dekaezemacker, K.A. Turk-Kubo, T. Moutin, R.M. Hamersley, O. Grosso, J.P. Zehr & D.G. Capone. 2013. Aphotic N₂ fixation in the Eastern Tropical South Pacific Ocean. *PLoS ONE*, 8(12): e81265, doi:10.1371/journal.pone.0081265.
- Boyer, J. N., D. W. Stanley & R. R. Christian. 1994. Dynamics of NH₄ and NO₃ uptake in the water column of the Neuse River estuary, North Carolina. *Estuaries*, 17(2): 361-371.
- Bradley, P. B., M. P. Sanderson, M. E. Frischer, L.J. Kerkhof & D. A. Bronk. 2010. Inorganic and organic nitrogen uptake by phytoplankton and heterotrophic bacteria in the stratified Mid-Atlantic Bight. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 88: 429-441.
- Braker, G., J. Zhou, L. Wu, A. H. Devol & J. M. Tiedje. 2000. Nitrite reductase genes (nirK and nirS) as functional markers to investigate diversity of denitrifying bacteria in Pacific northwest marine sediment communities. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66:2096-2104.
- Brandes, J. A., H. A. Devol & C. Deutsch. 2007. New developments in the marine nitrogen cycle. *Chem. Rev.*, 107: 577-589.
- Brin, L. D., A. E. Giblin & J. J. Rich. 2014. Environmental controls of anammox and denitrification in southern New England estuarine and shelf sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 59(3): 851-860.
- Budhavant, K.B., P.S.P. Rao, P.D. Safai, R.D. Gawhane, M.P. Raju, C.M. Mahajan & P.G. Satsangi. 2012. Atmospheric wet and dry depositions of ions over an urban location in south-west India. *Aerosol Air Qual. Res.*, 12: 561-570.
- Burkhardt, B., K. S. Watkins-Brandt, D. Defforey, A. Paytan & A. E. White. 2014. Remineralization of phytoplankton-derived organic matter by natural populations of heterotrophic bacteria. *Mar. Chem.*, doi: 10.1016/j.marchem.2014.03.007.
- Bulow, S.E., J.J. Rich, H.S. Naik, A.K. Pratihary & B.B. Ward. 2010. Denitrification exceeds anammox as a nitrogen loss pathway in the Arabian Sea oxygen minimum zone. *Deep-Sea Res. I*, 57: 384-389.
- Burgin A. J & S. K. Hamilton. 2007. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways. *Front. Ecol. Environ.*, 5(2): 89-96.
- Bustos-Serrano, H., S. Tapia-Morales & M. Macías-Contreras. 2010. Desnitrificación en la Cuenca de Pescadero, Boca del Golfo de California, México. En: López-Acuña L. M, H.

Busto-Serrano & J. S. Palleiro-Nayar (Eds.). Memorias XV Congreso Nacional de Oceanografía. UABCS, Mexicali, pp. 59-68.

Callieri, C. & R. Piscia. 2002. Photosynthetic efficiency and seasonality of autotrophic picoplankton in Lago Maggiore after its recovery. *Freshwater Biol.*, 47: 941-956.

Capone D. G., J. P. Zehr, H. W. Paerl, B. Bergman & E. J. Carpenter. 1997. *Trichodesmium*, a globally significant marine cyanobacterium. *Science*, 276: 1221–1229.

Capone D. G. 2000. The marine nitrogen cycle, 455-493. In: En: Kirchman, D. (ed.). *Microbial ecology of the ocean*, Wiley-Liss, New York.

Capone D. G. & E.J. Carpenter. 1982. Nitrogen fixation In the Marine environment. *Science*, 217: 1140-1142.

Capone, D. G. & J. P. Montoya. 2001. Nitrogen fixation and denitrification, 501–515. En: Paul J.H. (ed). *Methods in microbiology*. Academic Press: San Diego.

Capone, D. G., J. A. Burns, J. P. Montoya, A. Subramaniam, C. Mahaffey, T. Gunderson, A. F. Michaels & E. J. Carpenter. 2005. Nitrogen fixation by *Trichodesmium* spp.: An important source of new nitrogen to the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Cy.*, 19: 1-17.

Carbo, P., M. D. Kroma, W. B. Homokya, L. G. Benninga & B. Herut. 2005. Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin. *Deep-Sea Res. II*, 52: 3041-3053.

Carpenter, E. J., A. Subramaniam, and D. G. Capone (2004), Biomass and primary productivity of the cyanobacterium, *Trichodesmium* spp., in the southwestern tropical N Atlantic Ocean. *Deep Sea Res., Part I*, 5, 173-203, doi:10.1016/j.dsr.2003.10.006

Cervantes-Duarte, R., G. Verdugo-Díaz & J. E. Valdez-Holguín. 2005. Modelo estacional de producción primaria estimada mediante fluorescencia natural en una región costera del Golfo de California, México. *Hidrobiológica*, 15(1): 79-87.

Chang, B. X., A. H. Devol & S. R. Emerson. 2012. Fixed nitrogen loss from the eastern tropical North Pacific and Arabian Sea oxygen deficient zones determined from measurements of N₂:Ar, *Global Biogeochem. Cy.*, 26: GB3030, doi:10.1029/2011GB004207.

Chavez, F. P., R. T. Barber, P. M. Kosro, A. Huyer, S. R. Ramp, T. P. Stanton & B. Rojas De Mendiola. 1991. Horizontal transport and the distribution of nutrients in the coastal transition

zone off Northern California: effects on primary production, phytoplankton biomass and species composition. *J. Geophys. Res.*, 96: 14833-14848.

Chen, J. Y., A. Y. Tsai, G. C. Gong & K. P. Chiang. 2012. Grazing pressure by ciliates on the nanoflagellate community in a subtropical Pelagic continental shelf ecosystem: Small ciliates (of < 45 μm) are major consumers of the nanoflagellate community. *Zool. Stud.*, 51: 1308-1318.

Chen, J. & M. Strous. 2013. Denitrification and aerobic respiration, hybrid electron transport chains and co-evolution. *Biochim. Biophys. Acta*, 1827(2): 136-144.

Church, M. J., C. Mahaffey, R. M. Letelier, R. Lukas, J. P. Zehr, & D. M. Karl. 2009. Physical forcing of nitrogen fixation and diazotroph community structure in the North Pacific subtropical gyre. *Global Biogeochem. Cy.*, 23: GB2020, doi:10.1029/2008GB003418.

Cianca, A., P. Helmke, B. Mouriño, M. J. Rueda, O. Llinás & S. Neuer. 2007. Decadal analysis of hydrography and in situ nutrient budgets in the western and eastern North Atlantic subtropical gyre. *J. Geophysical Res.* 112: C07025, 10.1029/2006JC003788.

Clasen, J. L., S. N. Brigden, J. P. Payet & C. A. Suttle. 2008. Evidence that viral abundance across oceans and lakes is driven by different biological factors. *Freshwater Biol.*, 53(6): 1090-1100.

Cloern, J. E. & A. D. Jassby. 2012. Drivers of change in estuarine-coastal ecosystems: discoveries from four decades of study in San Francisco Bay. *Rev. Geophys.*, 50: RG4001, doi:10.1029/2012RG000397.

Codispoti, L. A. & F. A. Richards. 1976. An analysis of the horizontal regime of denitrification in the eastern tropical North Pacific: *Limnol. Oceanograph.*, 21: 379-388.

Codispoti, L. A. & J. P. Christensen. 1985. Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 16: 277-300.

Codispoti, L. A. 1989. Phosphorus vs. nitrogen limitation of new and export production, 377-394. En: Berger, W. H., V. S. Smetacek & G. Wefer (eds.). *Productivity of the ocean: present and past*, John Wiley & Sons Limited, Chichester, New York.

Codispoti, L. A., J. A. Brandes, J. P. Christensen, A. H. Devol, S. W. A. Naqvi, H. W. Paerl & T. Yoshinari. 2001 The oceanic fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the anthropocene?. *Sci. Mar.*, 65(2): 85-105.

Codispoti, L. A., T. Yoshinari & A. Devol. 2005. Suboxic respiration in the oceanic water column, in, pp. 225–247. En: Del Giorgio P. & W. Peter (eds.). *Respiration in the aquatic ecosystems*. Oxford Univ. Press, Oxford, U. K.

Codispoti, L. A. 2007. An oceanic fixed nitrogen sink exceeding 400 Tg N a⁻¹ vs the concept of homeostasis in the fixed-nitrogen inventory. *Biogeosciences*, 4: 233-253.

Coyne, K. J., P. D. Countway, C. A. Pilditch, C. K. Lee, D. A. Caron & S. C. Cary. 2013. Diversity and distributional patterns of ciliates in Guaymas basin hydrothermal vent sediments. *Journal of Eukaryotic Microbiology*, 60: 433-447. doi: 10.1111/jeu.12051

Cruz-Orozco, R., P. Rojo, L. Godínez & Y E. Nava. 1989. Topografía, hidrología y sedimentación de los márgenes de la laguna de La Paz, B.C.S. *Revista de Investigación Científica. UABCS*, 8(1): 3-15.

Cruz-Orozco, R., C. Martínez-Noriega & Y A. Mendoza-Maravillas. 1996. Batimetría y sedimentos de la Bahía de La Paz, B.C.S. *Oceánides*, 11(1): 21-27.

Cuevas, L. A., G. Daneri, B. Jacob & P. Montero. 2004. Microbial abundance and activity in the seasonal upwelling area off Concepción (36°S), central Chile: a comparison of upwelling and non-upwelling conditions. *Deep Sea Res. Pt. II.*, 51(20-21): 2427-2440.

Dalsgaard, T., D. E. Canfield, J. Petersen, B. Thamdrup & J. Acuña-González. 2003. N₂ production by the ANAMMOX reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica. *Nat.*, 422: 606-608.

Dalsgaard, T., B. Thamdrup & D. E. Canfield. 2005. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in the marine environment. *Res. Microbiol.*, 156: 457-464.

Dalsgaard, T., B. Thamdrup, L. Farías & N. Peter Revsbech. 2012. Anammox and denitrification in the oxygen minimum zone of the eastern South Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 57(5): 1331-1346.

Dalsgaard, T., L. Brabandere & P. O. J. Hall. 2013. Denitrification in the water column of the central Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 106: 247-260. doi: 10.1016/j.gca.2012.12.038,2013.

Dalsgaard, T., F.J. Stewart, B. Thamdrup, L. De Brabandere, N. P. Revsbech, O. Ulloa, D. E. Canfield & E. F. DeLong. 2014. Oxygen at nanomolar levels reversibly suppresses process

rates and gene expression in anammox and denitrification in the oxygen minimum zone off Northern Chile. *mBio*, 5(6): e01966-14. doi:10.1128/mBio.01966-14.

DeBrabandere, L., D. E. Canfield, T. Dalsgaard, G. E. Friederich, N. P. Revsbech, O. Ulloa & B. Thamdrup. 2013. Vertical partitioning of nitrogen-loss processes across oxic-anoxic interface of an oceanic oxygen. *Environ. Microbiol.*, doi:10.1111/1462-2920.12255.

De Silva-Dávila, R., 1997. Abundancia y distribución de los eufaucidos y producción larvaria de *Nyctiphanes simplex* (Hasne), en la Bahía de La Paz, B.C.S. Tesis de Maestría. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 112 p.

De Silva-Dávila, R. & Palomares-García, R. 2002. Distributional patterns of the euphausiid community in Bahía de La Paz. B.C.S., México. *Contributions to the Study of East Pacific Crustaceans*, 1: 109-122.

De Temmerman, L. 1996. Measurement of ammonia and ammonium aerosol at Brasschaat. [in Dutch]. Institute for Chemical Research, Rapport contract B & G/21/1996.

Detmer, A. E., V. Trenkel, H. C. Giesenhausen, H. Auf dem Venne & F. J. Jochem. 1993. Phototrophic and heterotrophic pico- and nanoplankton in anoxic waters of the Central Baltic Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 99: 197-203.

Deutsch, C., J. L. Sarmiento, D. M. Sigman, N. Gruber & J. P. Dunne. 2007. Spatial coupling of nitrogen inputs and losses in the ocean. *Nat.*, 445: 163-167, doi:10.1038/nature0539.

Díaz-Hernández, C. & H. Maske. 2000. Abundancia de cianobacterias cocales, parámetros hidrográficos y la posible subestimación de la clorofila in situ en el norte del Golfo de California y la corriente de California, México. *Cienc. Mar.*, 26: 441-461.

Díaz de León, A. 2001. Upper ocean circulation pattern in the northern of Gulf of California, expressed in ers-2 synthetic aperture radar imagery. *Cienc. Mar.*, 27(2): 209-221.

Dickson, M.-L. & P. A. Wheeler. 1995. Ammonium uptake and regeneration rates in a coastal upwelling regime.

Dollhopf, J.-H. Hyun, A.C. Smith, H. J. Adams, S. O'Brien & J. E. Kostka. 2005. Quantification of ammonia-oxidizing bacteria and factors controlling nitrification in salt marsh sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71(1): 240-246.

- Dore, J. E., & D. M. Karl. 1996. Nitrification in the euphotic zone as a source of nitrite, nitrate and nitrous oxide at Station ALOHA. *Limnol. Oceanogr.* 41: 1619-1628, doi: 10.4319/lo.1996.41.8.1619.
- Dupont, C, K. Barbeau & B. Palenik. 2008. Ni uptake and limitation in marine *Synechococcus* strains. *Environ. Microbiol.*, 74: 23-31.
- Edgcomb, V. P., D. T. Kysela, A. Teske, A. de Vera Gomez & M. L. Sogin. 2002. Benthic eukaryotic diversity in the Guaymas Basin hydrothermal vent environment. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99: 7658-7662.
- Edgcomb, V. P., J. M. Bernhard & S. Jeon. 2007. Deep-sea microbial eukaryotes in anoxic, microoxic, and sulfidic environments, En: Seckbach J. (ed.). *Algae and cyanobacteria in extreme environments*. Vol. 11, Springer-Verlag. 711-734.
- Emerson, S. & T. L. Hayward. 1995. Chemical tracers of biological processes in shallow waters of North Pacific: preformed nitrate distributions. *J. Mar. Res.* 53: 499-513.
- Eppley, R. W. & B.J. Peterson. 1979. Particulate organic matter flux and planktonic new production In the deep ocean. *Nat.*, 282: 677-680.
- Ernst, A., M. Deicher, P. M. J. Herman & U. I. A. Wollenzien. 2005. Nitrate and phosphate affect cultivability of cyanobacteria from environments with low nutrient levels. *Appl. Environ. Microb.*, 71: 3379-3383.
- Escalante, F., J. E. Valdez-Holguin, 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. *Cienc. Mar.*, 39(2): 203-215.
- Escobedo-Urías, D. C. 2010. Diagnóstico y descripción del proceso de eutrofización en lagunas costeras del norte de Sinaloa. Tesis de Doctorado en Ciencias Marinas. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 274 p.
- Espinosa-Carreón, L. & E. Valdez-Holguín. 2007. Variabilidad interanual de la clorofila en Golfo de California. *Ecología Aplicada*, 6(1-2): 83-92.
- Fan, C., P. M. Glibert, J. Alexander & M. W. Lomas. 2003. Characterization of urease activity in three marine phytoplankton species, *Aureococcus anophagefferens*, *Prorocentrum minimum*, and *Thalassiosira weissflogii*. *Mar. Biol.*, 949-958.

- Fang, T., D. Li, L. Yu, L. Gao & L. Zhang. 2006. Effects of irradiance and phosphate on growth of nanophytoplankton and picophytoplankton. *Acta Ecologica Sinica*, 26 (9): 2783-2789.
- Farías, L., Castro-González, M., Cornejo, M., Charpentier, J., Faúndez, J., Boontanon, N., N., Yoshida. 2009. Denitrification and nitrous oxide cycling within the upper oxycline of the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone. *Limnol. Oceanogr.*, 54(1): 132-144.
- Farías, L., J. Faúndez, C. Fernández, M. Cornejo, S. Sanhueza & C. Carrasco. 2013. Biological N₂O fixation in the Eastern South Pacific Ocean and marine cyanobacterial cultures. *PLoS ONE*, 8(5): e63956. doi:10.1371/journal.pone.0063956.
- Fenn, M. E. & A. Bytnerowicz. 1993. Dry deposition of nitrogen and sulfur to ponderosa and Jeffrey pine in the San Bernardino National Forest in southern California. *Environ. Pollut.*, 81: 277-285.
- Fernández-Barajas, M. E., M. A. Monreal & A. Molina-Cruz. 1994. Thermohaline structure and geostrophic flow in the Gulf of California, during 1992. *Cienc. Mar.*, 20: 267-286.
- Fernández C, L. Farías & O. Ulloa. 2011. Nitrogen fixation in denitrified marine waters. *PLoS ONE*, 6(6): e20539.
- Fdz-Polanco, F., Villaverde, S. & P. A. García. 1994. Temperature effect on nitrifying bacteria activity in biofilters: Activation and free ammonia inhibition. *Wat. Sci. Tech.*, 30(11): 121-130.
- Figueroa, M., S. G. Marinone & M. Lavin. 2003. Geostrophic gyres of the Gulf of California, 237-255. En: Velasco-Fuentes O. U., J. Sheinbaum & J. L. Ochoa de la Torre (eds.). *Nonlinear processes in geophysical fluid dynamics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- Filker, S., A. Stock, H. W. Breiner, V. Edgcomb, W. Orsi, M. M Yakimov & T. Stoeck. 2012. Environmental selection of protistan plankton communities in hypersaline anoxic deep-sea basins, Eastern Mediterranean Sea. *Microbiologyopen*, 2(1): 54-63, doi:10.1002/mbo3.56).
- Flynn, K. J. & I. Butler. 1986. Nitrogen sources for the growth of microalgae- role of dissolved free amino acids. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 34: 281-304.
- Frigstad, H., T. Andersen, D. O. Hessen, L. J. Naustvoll, T. M. Johnsen & R. Bellerby. 2011. Seasonal variations in C:N:P stoichiometry: can the composition of seston explain stable Redfield ratios?. *Biogeosciences*, 8: 2917-2933.

- Füssel, J., P. Lam, M. Günter, G. Lavik, M. M. Jensen & M. M. M. Kuypers. 2012. Nitrite oxidation in the Namibian oxygen minimum zone. *ISME J.*, 6: 1200-1209.
- Galloway, J. N., F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. Cleveland, P. A. Green, E. Holland, D. M. Karl, A. Michaels, J. H. Porter, A. Townsend & C. Vorosmarty. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochem.*, 70: 153-226.
- Gandhi, N. 2010. Improving the estimation of new production using the ^{15}N tracer technique: a case study from the northern Indian Ocean. *Natl. Acad. Sci. Lett.*, 33 (11 & 12): 335-339.
- Gárate-Lizárrag, I. & R. E. Muciño-Márquez 2012. Blooms of *Trichodesmium erythraeum* and *T. thiebautii* (Cyanobacteria, Oscillatoriales) in the Bahía de La Paz, Gulf of California. *Oceánides*. 27(1): 61-64.
- García-Mirafuentes, S. 2010. Análisis de las características del giro ciclónico de la Bahía de la Paz. Tesis de Maestría en Oceanografía Física. Postgrado en Ciencias del Mar y Limnología. 86 p.
- García-Reyes, M. 2005. Procesos físicos que controlan la variabilidad estacional de la temperatura superficial del mar y de la concentración de clorofila en la entrada al Golfo de California. Tesis de Licenciatura en Física. UNAM, México. 52 p.
- Gardner, W. S., M. J. McCarthy, S. An, D. Sobolev, K. S. Sell & D. Brock. 2006. Nitrogen fixation and dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) support nitrogen dynamics in Texas estuaries. *Limnol. Oceanogr.*, 51: 558-568.
- Gasparini S. & J. Castel. 1997. Autotrophic and heterotrophic nanoplankton in the diet of the estuarine copepods *Eurytemora affinis* and *Acartia bifilosa*. *J. Plankton Res.*, 14: 877-890.
- Gaxiola-Castro, G., J. García-Cordova, J. E. Valdez-Holguín & M. Botello-Ruvalcaba. 1995. Spatial distribution of chlorophyll a and primary productivity in relation to winter physical structure in the Gulf of California. *Cont. Shelf Res.*, 15: 1043-1059.
- Giblin, A. E., C. R. Tobias, B. Song, N. Weston, G. T. Banta & V. H. Rivera-Monroy. 2013. The importance of dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) in the nitrogen cycle of coastal ecosystems. *Oceanography*, 26(3): 124-131.

- Glibert, P. M., C. Garside, J. A. Fuhrman & M. R. Roman. 1991. Time-dependent coupling of inorganic and organic nitrogen uptake and regeneration in the plume of the Chesapeake Bay estuary and its regulation by large heterotrophs. *Limnol. Oceanogr.*, 36: 895-909.
- Glibert, P. M., J. Harrison, C.A. Heil & S. Seitzinger. 2006. Escalating worldwide use of urea – A global change contributing to coastal eutrophication. *Biogeochem.*, 77: 441-463, DOI 10.1007/s10533-005-3070-5.
- Goericke, R. & N. A. Welschmeyer. 1993. The marine prochlorophyte *Prochlorococcus* contributes significantly to phytoplankton biomass and primary production in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Res. I*, 40: 2283-2294.
- Gracia-Escobar, M. F., R. Millán-Núñez, A. González-Silvera, E. Santamaría-del-Ángel, V. Camacho-Ibar & C. C. Trees. 2014. *Changes in the Abundance and composition of phytoplankton in a coastal lagoon during neap-spring tide conditions. Open Journal of Marine Science*, 4: 80-100. doi: 10.4236/ojms.2014.42010.
- Granger, J. & B. B. Ward. 2003. Accumulation of nitrogen oxides in copper-limited cultures of denitrifying bacteria. *Limnol. Oceanogr.*, 48: 313-318.
- Grob, C. O. Ulloa, H. Claustre, Y. Huot, G. Alarcón & D. Marie. 2007. Contribution of picoplankton to the total particulate organic carbon concentration in the eastern South Pacific. *Biogeosciences*, 4: 837-852.
- Gruber, N. & J. L. Sarmiento. 1997. Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification. *Glob. Biogeochem. Cy.*, 11: 235-266.
- Gruber, N. 2004. The dynamics of the marine nitrogen cycle and its influence on atmospheric CO₂ variations, 97-148. En: Follows M. & T. Oguz (eds.). *The ocean carbon cycle and climate*, NATO Sci. Ser. IV, Kluwer Acad., Dordrecht, Netherlands.
- Gruber, N. & J. N. Galloway. 2008. An earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nat.*, 451: 293-296.
- Guerrero, M. & R. Jones. 1996a. Photoinhibition of marine nitrifying bacteria. I. Wavelength dependent response. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 141: 183-192.
- Guerrero, M. & R. Jones. 1996b. Photoinhibition of marine nitrifying bacteria. II. Dark recovery after monochromatic or polychromatic irradiation. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 141: 193-198.

- Hakspiel-Segura, C. 2009. Variación estacional de la trama trófica microbiana en la Laguna de Macapule, Sinaloa. Tesis de Maestría. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 188 p.
- Hakspiel-Segura, C., A. Martínez-López & B. González-Acosta. 2010. Manual de técnicas de recuento con epifluorescencia para microorganismos. Laboratorio de Fitoplancton, Departamento de Plancton y Ecología Marina, CICIMAR-IPN.
- Hallam, S. J., T. J. Mincer, C. Schleper, C. M. Preston, K. Roberts, P. M. Richardson & E. F. DeLong. 2006. Pathways of carbon assimilation and ammonia oxidation suggested by environmental genomic analyses of marine Crenarchaeota. *PLoS Biol.*, 4(4): e95.
- Hales, B., J. N. Moum, P. Covert, and A. Perlin. 2005. Irreversible nitrate fluxes due to turbulent mixing in a coastal upwelling system. *J. Geophys. Res.*, 110, C10S11, doi:10.1029/2004JC002685.
- Hamersley, M.R., G. Lavik & D. Woebken. 2007. Anaerobic ammonium oxidation in the Peruvian oxygen minimum zone. *Limnol Oceanogr.*, 52: 923-933.
- Hamersley, M. R., K.A. Turk, A. Leinweber, N. Gruber, J. P. Zehr, T. Gunderson & D. G. Capone. 2011. Nitrogen fixation within the water column associated with two hypoxic basins in the Southern California Bight. *Aquat. Microb. Ecol.*, 63: 193-205.
- Hammann, M. G., T. R. Baumgartner & A. Badan-Dangon. 1988 coupling of the pacific sardine (*Sardinops sagax caeruleus*) life cycle with the Gulf of California pelagic environment. *CalCOFI Rep.*, 244: 102-109.
- Hauck, R. D., S. W. Melsted & P. E. Yankwich. 1958. Use of N-isotope distribution in nitrogen gas in the study of denitrification. *Soil Science*, 86: 287-291.
- Herut, B., R. Collier & M. D. Krom. 2002. The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean. *Limnol. Oceanogr.*, 47(3): 870-878.
- Hill, A. E. 1996. Spin-down and the dynamics of dense pool gyres in shallow seas. *J. Mar. Res.*, 54: 471-486.
- Hiscock, M. R., V. P. Lance, A. Apprill, R. R. Bidigare, Z. I. Johnson, B. G. Mitchell, W.O. Smith & R. T. Barber. 2008. Photosynthetic maximum quantum yield increases are an essential component of the Southern Ocean phytoplankton response to iron. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105(12): 4775-4780.

- Ho, T.-Y. 2013. Nickel limitation of nitrogen fixation in *Trichodesmium*. *Limnol. Oceanogr.*, 58(1): 112-120 doi:10.4319/lo.2013.58.1.011
- Holl, C. M., A. M. Waite, S. Pesant, P. Thompson & J. P. Montoya. 2007. Unicellular diazotrophy as a source of nitrogen to Leeuwin Current coastal eddies. *Deep-Sea Res. II*, 54: 1045-1054.
- Hong, G.-H., D.-K. Lee, D.-B. Yang, Y. I. Kim, J.-H. Park & C.-H. Park 2013. Eddy- and wind-sustained moderate primary productivity in the temperate East Sea (Sea of Japan). *Biogeosciences Discuss.*, 10: 10429-10458, doi:10.5194/bgd-10-10429-2013.
- Iriarte, A. & D. A. Purdie. 1994. Size distribution of chlorophyll a biomass and primary production in a temperate estuary (Southampton Water): the contribution of photosynthetic picoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 115: 283-297.
- Iwamoto, N., I. Imai & S. Uye. 1994. Seasonal fluctuation in abundance of bacteria, heterotrophic nanoflagellates, autotrophic nanoflagellates and nanodiatoms in Hiroshima Bay, the Inland Sea of Japan. *Bull. Plankton Soc. Jap.*, 41(1): 31-42
- Jayakumar, D. A., C. A. Francis, S. W. A. Naqvi, & B. B. Ward. 2004. Diversity of nitrite reductase genes (nirS) in the denitrifying water column of the coastal Arabian Sea. *Aquat. Microb. Ecol.*, 34: 69-78.
- Jeffery, S. W. & G. F. Humphrey. 1975. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1, and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflanz.*, 167: 191-194.
- Jenkins, W. J. & J. C. Goldman. 1985. Seasonal cycling and primary production in the Sargasso Sea. *J. Mar. Res.*, 43: 465-491.
- Jenkins, W. J. 1998. Studying subtropical thermocline ventilation and circulation using tritium and ³He. *J. Geophys. Res.-Oceans*, 103: 15817-15831.
- Jansen, S. & U. Bathmann. 2007. Algae viability within copepod faecal pellets: evidence from microscopic examinations. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 337: 145-153.
- Jensen, M. M., M. M. M. Kuypers, G. Lavik & B. Thamdrup, 2008. Rates and regulation of anaerobic ammonium oxidation and denitrification in the Black Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 53: 23-36.

- Jensen, M. M., Petersen, J., T. Dalsgaard, & B. Thamdrup, 2009. Pathways, rates, and regulation of N₂ production in the chemocline of an anoxic basin, Mariager Fjord, Denmark. *Mar. Chem.*, 113: 102-113.
- Jensen, M. M., P. Lam, N. P. Revsbech, B. Nagel, B. Gaye, M. S. M. Jetten & M. M. M. Kuypers. 2011. Intensive nitrogen loss over the Omani Shelf due to anammox coupled with dissimilatory nitrite reduction to ammonium. *Isme J.*, 5(10). 1660-1670. doi:10.1038/ismej.2011.44.
- Jiao, N., Y. Zhang, Y. Zeng, N. Hong R. Liu, F. Chen & P. Wang. 2007. Distinct distribution pattern of abundance and diversity of aerobic anoxygenic phototrophic bacteria in the global ocean. *Environ. Microbiol.*, 9: 3091-3099.
- Jiao, N., T. Luo, R. Zhang, W. Yan, Y. Lin, Z. I. Johnson, J. Tian, D. Yuan, Q. Yang, Q. Zheng, J. Sun, D. Hu & P. Wang. 2014. Presence of *Prochlorococcus* in the aphotic waters of the western Pacific Ocean. *Biogeosciences*, 11: 2391-2400.
- Jiménez-Illescas, A. R. 1996. Análisis de procesos barotrópicos y baroclínicos en la Bahía de La Paz, BCS. Tesis de Doctorado, UNAM, D.F., 212 p.
- Jiménez-Illescas, Á. R., M. Obeso-Nieblas, M.A. Alatorre-Mendieta, S. Troyo-Dieguez & H. Garcia-Gscobar. 1994. Hidrología de la Bahía de La Paz. *Oceanología*, 1(2): 115-131.
- Johnson, K. S. & J. A. Needoba. 2008. Mapping the spatial variability of plankton metabolism using nitrate and oxygen sensors on an autonomous underwater vehicle. *Limnol. Oceanogr.*, 53: 2237-2250, http://dx.doi.org/10.4319/lo.2008.53.5_part_2.2237
- Johnson, K., S. Riser & D. Karl. 2010. Nitrate supply from deep to near-surface waters of the North Pacific subtropical gyre. *Nat.*, 465: 1062-1065.
- Jover, L. F., T. C. Effler, A. Buchan S. W. Wilhelm & J. S. Weitz. 2014. The elemental composition of virus particles: implications for marine biogeochemical cycles. *Nat. Rev. Microbiol.*, 12: 519-528.
- Justice, S. S., D. A. Hunstad, L. Cegelski & S. J. Hultgren. 2008. Morphological plasticity as a bacterial survival strategy. *Nat. Rev. Microbiol.*, 6: 162-168.
- Kach, D. J. & J. E. Ward. 2008. The role of marine aggregates in the ingestion of picoplankton-size particles by suspension-feeding molluscs. *Mar. Biol.*, 153: 797-805
- Kalvelage, T., M. M. Jensen, S. Contreras, N. P. Revsbech, P. Lam, M. Günter, J. LaRoche,

- G. Lavik & M.M.M. Kuypers. 2011. Oxygen sensitivity of anammox and coupled N-cycle processes in oxygen minimum zones. *PLoS ONE*, 6: e29299, doi:10.1371/journal.pone.0029299.
- Kalvelage, T., Gaute, L., Lam, P., Contreras, S., Arteaga, L., Löscher, C. R., A. Oschlies, A. Paulmier, L. Stramma & M. M. M. Kuypers. 2013. Nitrogen cycling driven by organic matter export in the South Pacific oxygen minimum zone. *Nat Geosci.*, 6: 228-234.
- Kana, T. M. & P. M. Gilbert. 1987. Effect of irradiances up to 2000 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ on marine *Synechococcus* WH7803. I. Growth, pigmentation, and cell composition. *Deep Sea Res.* 34: 479-495.
- Kaplan, D., Wilhelm, R. & Abeliovich, A. 2000. Interdependent environmental factors controlling nitrification in waters. *Wat. Sci. Tech.*, 42: 167-172.
- Kara, A. B., P. A. Rochford & H. E. Hurlburt. 2000. Mixed layer depth variability and barrier layer formation over the north Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 105: 16783-16801.
- Karl D. M. 2014. Microbially Mediated Transformations of Phosphorus in the Sea: New Views of an Old Cycle. *Ann. Rev. Mar. Sci.*, 6: 279-337, DOI: 10.1146/annurev-marine-010213-135046.
- Karl, D. M., G. A. Knauer, J. H. Martin & B. B. Ward. 1984. Bacterial chemolithotrophy in the ocean is associated with sinking particles. *Nat.*, 309: 54-56.
- Karl, D. M., R. Letelier, R. Tupas, J. Dore, J. Christian & D. Hebel. 1997. The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. *Nat.*, 388: 533-538.
- Karl, D. M., D. V. Hebel, K. Björkman & R. M. Letelier 1998. The role of dissolved organic matter release in the productivity of the oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 43(6): 1270-1286.
- Karl, D. M., A. Michaels, B. Bergman, D. Capone, E. Carpenter, R. Letelier, F. Lipschultz, H. Paerl, D. Sigman & L. Stal. 2002. Dinitrogen fixation in the world's oceans. *Biogeochem.*, 57/58: 47-98.
- Kahru, M., S. G. Marinone, S. E. Lluch-Cota, A. Parés-Sierra & G. Mitchell. 2004. Ocean color variability in the Gulf of California: scales from the El Niño-La Niña cycle to tides. *Deep Sea Res. II*, 51: 139-146.
- Kentemich, T. 1988. Evidence for the occurrence of the alternative, vanadium-containing nitrogenase in the cyanobacterium *Anabaena variabilis*. *FEMS Microbiol. Lett.*, 51: 19-24.

- King, D & D. B. Nedwell. 1985. Changes in nitrate reducing community of an anaerobic saltmarsh sediment in response to seasonal selection by temperature. *J. Gen. Microbiol.*, 130: 2935-2941.
- Kirk, J. T. O. 1994. The nature of the underwater light field. Light and photosynthesis in aquatic ecosystem. Cambridge University Press. Second edition. pp 509.
- Klausmeier, C. A, E. Litchman, T. Daufresne & S. A. Levin. 2004. Optimal nitrogen-to-phosphorus stoichiometry of phytoplankton. *Nat.*, 429:171-74.
- Kleemola, S. & G. Soderman. 1993. Manual for integrated monitoring. International Co-operative programme on integrated monitoring on air pollution effects. Environmental Report 5. Environment Data Centre, National Board of Waters and the Environment. Helsinki. 114 p.
- Knapp, A. N. 2012. The sensitivity of marine N₂ fixation to dissolved inorganic nitrogen. *Front. Microbiol.*, 3(374): 1-14.
- Kokkinakis, S. A. & P. A. Wheeler. 1988. Uptake of ammonium and urea in the northeast Pacific: comparison between netplankton and nanoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 43: 113-124.
- Könneke, M., D. M. Schubert, P. C. Brown, M. Hügler, S. Standfest, T. Schwander, L. Schada von Borzyskowski, T.J. Erb, D. A. Stahl & I. A. Berg. 2014. Ammonia-oxidizing archaea use the most energy efficient aerobic pathway for CO₂ fixation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 111(22): 8239-8244.
- Krstulović, N., M. Šolić & I. Marasović. 1997. Relationship between bacteria, phytoplankton and heterotrophic nanoflagellates along the trophic gradient. *Helgoländer Meeresunters*, 51: 433-443.
- Kuypers, M. M. M., A. O. Sliemers, G. Lavik, M. Schmid, B. Barker-Jørgensen, J. Gijs Kuenen, J. S. Sinninghe Damsté, M. Strous & M. S. M. Jetten. 2003. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nat.*, 422: 608-611.
- Kuypers, M. M. M., Lavik, G., Woebken, D., Schmid, M., Fuchs, B. M., Amann, R., Jørgensen, B. B. & M. S. M. Jetten. 2005. Massive nitrogen loss from the Benguela upwelling system through anaerobic ammonium oxidation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102: 6478-6483.
- Kuwabara, J. S., A. van Geen, D. C. McCorkle & J. M. Bernhard. 1999. Dissolved sulfide distributions in the water column and sediment pore waters of Santa Barbara Basin: *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 63(15): 2199-2209.

- Lam, P., G. Lavik, M. M. Jensen, J. van de Vossenberg, M. Schmid, D. Wobken, D. Gutiérrez, R. Amann, M. S. Jetten & M. M. Kuypers. 2009. Revising the nitrogen cycle in the Peruvian oxygen minimum zone. *Proc Natl. Acad. Sci. USA*, 106: 4752-4757.
- Landry, M. R. & D. L. Kirchman. 2002. Microbial community structure and variability in the tropical Pacific. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography.*, 49: 2669-2693.
- Landolfi, A., H. Dietze, W. Koeve & A. Oschlies. 2013. Overlooked runaway feedback in the marine nitrogen cycle: the vicious cycle. *Biogeosciences*, 10: 1351-1363. doi:10.5194/bg-10-1351-2013.
- Lange, O. L., P.S. Nobel, C. B. Osmond & H. Ziegler. 1982. *Physiological Plant Ecology. II. Water relations and carbon assimilation.* Springer-Verlag. New York. 742 p.
- Lara-Lara, J. R., R. Millán-Núñez, J. L. Lara-Osorio & C. Bazán-Guzmán. 1993. Producción y biomasa del fitoplancton por clases de tamaño, en la parte central del Golfo de California durante primavera de 1985. *Cienc. Mar.* 19(2): 197-154.
- Lathuilière, C., V. Echevin, M. Lévy & G. Madec. 2010. On the role of the mesoscale circulation on an idealized coastal upwelling ecosystem. *J. Geophys. Res.*, 115, C09018, doi:10.1029/2009JC005827.
- Lavin-Peregrina, M. F., R. Castro , E. J. Beier , V. M. Godinez-Sandoval, A. Amador-Buenrostro & P. Guest. 2009. SST, thermohaline structure and circulation in the southern Gulf of California in June 2004 during the North American Monsoon experiment. *J. Geophys. Res.*, 114: 1-22, doi:10.1029/2008JC004896.
- Lara-Lara, J. R. & J. E. Valdez Holguin. 1988. Biomasa y productividad primaria del Golfo de California por fracción de tamaños durante primavera de 1984. *Cienc. Mar.*, 14(1): 1-14.
- Lara-Lara, J. R. & M. D. C. Bazan-Guzman. 2005. Distribución de clorofila y producción primaria por clases de tamaño en la costa del Pacífico mexicano. *Cienc. Mar.* 31(1A): 11-21.
- Li, W. K. W. 1998. Annual average abundance of heterotrophic bacteria and *Synechococcus* in surface waters. *Limnol. Oceanogr.* 43:1745-1753.
- Li, Y.-H. & T.-H. Peng. 2002. Latitudinal change of remineralization ratios in the oceans and its implication for nutrient cycles,. *Global Biogeochem. Cy.*, 16(4): 1130, doi:10.1029/2001GB001828.

- Litchman, E., C. A. Klausmeier, J. R. Miller, O. M. Schofield & P. G. Falkowski. 2006. Multi-nutrient, multi-group model of present and future oceanic phytoplankton communities. *Biogeosciences*, 3: 585-606.
- Lipschultz, F., S. C. Wofsy, B. B. Ward, L. A. Codispoti, G. Friedrich & J. W. Elkins. 1990. Bacterial transformations of inorganic nitrogen in the oxygen-deficient waters of the eastern tropical South-Pacific ocean. *Deep-Sea Res Part A Oceanogr. Res. Papers*, 37: 1513-1541.
- Lomas, M. W. & P. M. Glibert. 2000. Comparisons of nitrate uptake, storage, and reduction in marine diatoms and flagellates. *J. Phycol.*, 36; 903-913.
- Lomas, M. W. & F. Lipschultz. 2006. Forming the primary nitrite maximum: nitrifiers or phytoplankton?. *Limnol Oceanogr.*, 51: 2453-2467.
- Lomas, M. L. & S. B. Moran. 2011. Evidence for aggregation and export of cyanobacteria and nano-eukaryotes from the Sargasso Sea euphotic zone. *Biogeosciences*, 8: 203-216.
- Löscher, C. R., T. Großkopf, F. D. Desai, D. Gill, H. Schunck, P. L. Croot & C. Schlosser, 2012. Evidence for oceanic nitrous oxide production by ammonia-oxidizing archaea. *Biogeosciences*. 9: 2419-2429.
- Loureiro, S., C. Jauzein, E. Gacés, Y. Collos, J. Camp & D. Vaqué. 2009. The significance of organic nutrients in the nutrition of *Pseudo-nitzschia delicatissima* (Bacillariophyceae). *J. Plank. Res.*, 31(4): 399-410.
- Luo, Y.-W., I. D. Lima, D. M. Karl, C. A. Deutsch & S. C. Doney. Data-based assessment of environmental controls on global marine nitrogen fixation. *Biogeosciences*, 11: 691-708.
- Mackey, K. R. M., A. Paytan, A. R. Grossman & S. Bailey. 2008. A photosynthetic strategy for coping in a high-light, low-nutrient environment. *Limnol. Oceanogr.*, 53(3): 900-913.
- Mackey, K. R. M., K. Caldiera, A. Grossman, D. Moran, M. McIlvin, A. Paytan & M. Saito. 2013. Effect of temperature on photosynthesis and growth in diverse marine *Synechococcus* spp. *Plant Physiol.*, 163(2): 815-829, doi:10.1104/pp.113.221937.
- Macmillan, A. V. M. 2012. N* variation within the Eastern Tropical North Pacific. Tesis doctoral en Oceanografía. University of Washington, School of Oceanography, 8 pp.
- Martin, A. P. & P. Pondaven. 2003. On estimates for the vertical nitrate flux due to eddy pumping. *J. Geophys. Res.*, 108(9): 3359, doi:10.1029/2003JC001841.
- Maranger, R. & D. F. Bird. 1995. Viral abundance in aquatic systems: a comparison between marine and fresh waters. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 121: 217-226.

- Martínez-Gaxiola, M. D., R Sosa-Avalos & G. Gaxiola-Castro. 2007. Producción de carbono orgánico en los mares mexicanos (1998-2005). En: Hernández de la Torre B. & G. Gaxiola-Castro. Carbono en Ecosistemas Acuáticos de México, pp. 251-266. Secretariadel Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- Martínez-López A., D. Escobedo-Urías, A. Reyes-Salinas & M. T. Hernández-Real. 2007. Phytoplankton response to nutrient runoff in a large lagoon system in the Gulf of California. *Hidrobiológica*, 17(2): 101-112.
- Martinez-Lopez A., I. G. Álvarez-Gómez & R. Durazo 2012. Climate variability and silicoflagellate fluxes in Alfonso Basin (southern Gulf of California). *Botanica Marina*. 55(2): 177-185.
- Martiny, A. C., C. T. A. Pham, F. W. Primeau, J. A. Vrugt, K. Moore, S. A. Levin & M. W. Lomas. 2013. Strong latitudinal patterns in the elemental ratios of marine plankton and organic matter. *Nat. Geosci.*, 6:279-283.
- Mazard S, M. Ostrowski, F. Partensk, D. J. Scanlan. 2012. Multi-locus sequence analysis, taxonomic resolution and biogeography of marine *Synechococcus*. *Environ Microbiol.*, 14: 372-386.
- McCune, B. & M. J. Mefford. 2011. PC-ORD. Multivariate Analysis of Ecological Data. Version 6. MjM Software, Gleneden Beach, Oregon, USA., 300 pp.
- McIlvin, M. R. & M. A. Altabet. 2005. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. *Anal. Chem.*, 77: 5589-5595.
- McGillicuddy, D. J., A. R. Robinson, D. A. Siegel, H. W. Jannasch, R. Johnson, T. D. Dickey, J. McNeil, A. F. Michaels & A. H. Knap. 1998. Influence of mesoscale eddies on new production in the Sargasso Sea. *Nat.*, 394: 263-265.
- McGillicuddy, D., L. A. Anderson, S. C. Doney & M. E. Maltrud. 2003. Eddy-driven sources and sinks of nutrients in the upper ocean: results from a 0.1° resolution model of the North Atlantic. *Global Biogeochem. Cy.*, 17(2): 1035, doi:10.1029/2002GB001987.
- Meyers, T., J Sickles, R. Dennis, K. Russell, J. Galloway & T. Church. 2001. Atmospheric nitrogen deposition to coastal estuaries and their watersheds, 53-76. En: Valigura, R. A., R. B. Alexander, M. S. Castro, T. P. Meyers, H. W. Paerl, P. E. Stacey & R. E. Turner (eds.).

Nitrogen loading in coastal water bodies: An Atmospheric perspective. American Geophysical Union, Coastal and Estuarine Studies, Washington, D.C.

Middelburg, J. J. 2011. Chemoautotrophy in the ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 38:L24604.

Millán-Nuñez, E. & C. M. Yentsch. 2000. El Canal de Ballenas, Baja California, como ambiente favorable para el desarrollo del fitoplancton. *Hidrobiológica*, 10(2): 91-100.

Mills, M. M., C. Ridame, M. Davey, J. La Roche & R. J. Geider. 2004. Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. *Nat.*, 429: 292-294.

Moffett, J., C. B. Tuit & B. B. Ward. 2012. Chelator-induced inhibition of copper metalloenzymes in denitrifying bacteria. *Limnol. Oceanogr.*, 57: 272-280.

Molina, V., L. Farías, Y. Eissler, L.A. Cuevas, C.E. Morales & R. Escibano. 2005. Ammonium cycling under the strong oxygen gradient associated with Oxygen Minimum Zone off northern Chile (~23°S). *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 288: 35-43, doi:10.3354/meps288035.

Molina, V. & L. Farías. 2009. Aerobic ammonium oxidation in the oxycline and oxygen minimum zone of the eastern tropical South Pacific off northern Chile (~20°S). *Deep-Sea Res. II*, 56(16): 1032-1041, doi: 10.1016/j.dsr2.2008.09.006.

Monreal-Gómez, M. A., A. Molina-Cruz & D. A. Salas-de-León. 2001. Water masses and cyclonic circulation in Bay of La Paz, Gulf of California, during June 1998. *J. Mar. Syst.*, 30: 305-315.

Montes, E., M. Altabet, F. Muller-Karger, M.I. Scranton, R. Thunell, C.R. Benitez-Nelson, L. Lorenzoni & Y. Astor. 2013. Biogenic nitrogen gas production at the oxic-anoxic interface in the Cariaco Basin, Venezuela, *Biogeosciences*, 10: 267-279.

Montoya, J. P., M. Voss, P. Kahler & D. G. Capone. 1996. A simple, high-precision, high-sensitivity tracer assay for N₂ fixation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62: 986-993.

Montoya, J. P., C. M. Holl, J. P. Zehr, A. Hansen, T. Villareal & D. G. Capone. 2004. High rates of N₂ -fixation by unicellular diazotrophs in the oligotrophic Pacific. *Nat.*, 430 : 1027-1031.

Montoya, J. P., M. Voss & D. G. Capone. 2007. Spatial variation in N₂-fixation rate and diazotroph activity in the Tropical Atlantic. *Biogeosciences*, 4: 369-376.

- Moore, L. R., R. Goericke & S. W. Chisholm. 1995. Comparative physiology of *Synechococcus* and *Prochlorococcus*: Influence of light and temperature on growth, pigments, fluorescence and absorptive properties. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 116: 259-275.
- Moore, L. R. & S. W. Chisholm. 1999. Photophysiology of the marine cyanobacterium *Prochlorococcus*: ecotypic differences among cultured isolates. *Limnol. Oceanogr.*, 44: 628-638.
- Moore, C. M., Mills, M. M., Achterberg, E. P., Geider, R. J., LaRoche, J., Lucas, M. I., McDonagh, E. L., Pan, X., Poulton, A. J., Rijkenberg, M. J. A., Suggett, D. J., Ussher, S. J. & E. M. S. Woodward. 2009 Large-scale distribution of Atlantic nitrogen fixation controlled by iron availability. *Nat. Geosci.*, 2: 867-871.
- Moore, L. R. 2010. *Prochlorococcus* and other photosynthetic picoplankton. En: encyclopedia of life sciences (ELS). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. Doi: 10.1002/9780470015902.a0022840.
- Morales-Baquero, R., E. Pulido-Villena & I. Reche. 2013. Chemical signature of Saharan dust on dry and wet atmospheric deposition in the south-western Mediterranean region. *Tellus B*, 65: 18720. <http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v65i0.18720>.
- Morel, A. Y., H. Ahn, E. Partensky, D. Vaultot & H. Claustre. 1993. *Prochlorococcus* and *Synechococcus*: a comparative study of their optical properties in relation to their size and pigmentation. *J. Mar. Res.*, 51: 617-649.
- Mulholland, M. R., Bernhardt, P. W., Blanco-Garcia, J. L., Mannino, A., Hyde, K., Mondragon, E., Turk, K., Moisander, P. H. & J. P. Zehr. 2012. Rates of dinitrogen fixation and the abundance of diazotrophs in North American coastal waters between Cape Hatteras and Georges Bank. *Limnol. Oceanogr.*, 57: 1067-1083, doi:10.4319/lo.2012.57.4.1067
- Muller-Karger, F., R. Varela, R. Thunell, M. Scranton, R. Bohrer, G. Taylor, J. Capelo, Y. Astor, E. Tappa, T.-Y. Ho & J. J. Walsh. 2001. Annual cycle of primary production in the Cariaco Basin: Response to upwelling and implications for vertical export. *J. Geophys. Res.*, 106: 4,527-4,542, <http://dx.doi.org/10.1029/1999JC000291>.
- Mulvenna, P. F. & G. Savidge. 1992. A modified manual method for the determination of urea in seawater using diacetylmonoxime reagent. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 34: 429-438.
- Muciño-Márquez, R. E. 2010. Variación estacional de la comunidad fitoplanctónica en granjas atuneras en la Bahía de La Paz, Baja California Sur. Tesis de Maestría. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 106 p.

- Munn, C. 2011. *Microbes in the Marine Environment. Marine microbiology: ecology and applications.* Taylor & Francis Group. Garland Science, New York, 364 pp. ISBN: 978-0-8153-6517-4.
- Murty, A. V. S. 1969. A theoretical approach to the attenuation coefficient of Light in sea water. *Indian Journal of Fisheries*, 16(1&2): 151-155.
- Murrell, M. C. & J. M. Caffrey. 2005. High cyanobacterial abundance in three northeastern gulf of Mexico estuaries. *Gulf Caribb. Res.*, 17: 95-106.
- Nava Sánchez E. H., D. S. Gorsline & A. Molina Cruz. 2001. The Baja California peninsula borderland: structure and sedimentological characteristics. *Sedimentary Geology.*, 144(1): 63-82.
- Neale, P. J., A. L. Pritchard & R. Ihnacik. 2014. UV effects on the primary productivity of picophytoplankton: biological weighting functions and exposure response curves of *Synechococcus*. *Biogeosciences*, 11: 2883-2895. doi:10.5194/bg-11-2883-2014
- Needoba, J.A., R. A. Foster, C. Sakamoto, J. P. Zehr & K. S. Johnson. 2007. Nitrogen fixation by unicellular diazotrophic cyanobacteria in the temperate oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 52: 1317-1327.
- Newell, S. E., A. R. Babbin, A. Jayakumar & B. B. Ward. 2011. Ammonia oxidation rates and nitrification in the Arabian Sea. *Global Biogeochem. Cy.*, 25, GB4016, doi:10.1029/2010GB003940.
- Nielsen, L. P. 1992. Denitrification in sediments determined from nitrogen isotope pairing. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 86: 357-362.
- Nogueira, H. R., M. G. Pompeo M.L.M. & V. Moschini-Carlos. 2006. Annual and short-term variability in primary productivity by phytoplankton and correlated abiotic factors in the Jurumirim Reservoir (Sao Paulo, Brazil). *Brazilian Journal of Biology*, 66 (1b): 239-261.
- Obeso-Nieblas, M. 2003. Variabilidad espacio-temporal de las condiciones oceanográficas de la Bahía de La Paz, BCS, México. Tesis de Doctorado en Ciencias Marinas. CICIMAR-IPN, 337 p.
- Obeso-Nieblas, M., G. B. Shirasago, L. Sánchez Velasco & J. H. Gaviño Rodríguez. 2004. Hydrographic variability in Bahía de La Paz, B. C. S, Mexico, during the 1997-1998 El Niño. *Deep-Sea Res. II*, 51: 689-710.

Obeso-Nieblas, M., G. B. Shirasago, J. H. Gaviño Rodríguez, H. Obeso-Huerta, E. L. Pérez Lezama & A. R. Jiménez-Illescas. 2007. Hidrografía en la boca norte de la Bahía de La Paz, Baja California Sur, México. *Cienc.Mar.*, 33: 281-291.

Obeso-Nieblas, M., G. B. Shirasago, J. H. Gaviño Rodríguez, E. L. Pérez Lezama, H. Obeso-Huerta & A. R. Jiménez-Illescas. 2008. Variabilidad hidrográfica en Bahía de La Paz, Golfo de California, México (1995-2005). *Rev. Biol. Mar. Oceanogr.*, 43: 559-567.

Okin, G. S., A. R. Baker, I. Tegen, N. M. Mahowald, F. J. Dentener, R. A. Duce, J. N. Galloway, K. Hunter, M. Kanakidou, N. Kubilay, J. M. Prospero, M. Sarin, V. Surapipith, M. Uematsu & T. Zhu. 2011. Impacts of atmospheric nutrient deposition on marine productivity: Roles of nitrogen, phosphorus, and iron. *Global Biogeochem. Cycles.*, 25: GB2022.

Orsi, W., Y. C. Song, S. Hallam & V. P. Edgcomb, 2012. Effect of oxygen minimum zone formation on communities of marine protists. *ISME J.*, 6(8): 1586-1601. doi: 10.1038/ismej.2012.7.

Orsi, W., V. Edgcomb, S. O. Jeon, C. Leslin, J. Bunge, G. T. Taylor, R. Varela & S. Epstein. 2011. Protistan microbial observatory in the Cariaco Basin, Caribbean. II Habitat specialization. *ISME J.*, 5: 1357-1373.

Olson, R.J. 1981. Differential photoinhibition of marine nitrifying bacteria: a possible mechanism for the formation of the primary nitrite maximum. *J. Mar. Res.*, 39: 227-238.

Oschlies, A. 2002a. Can eddies make ocean deserts bloom?. *Global Biogeochem. Cy.*, 16(4): 1106, doi:10.1029/2001GB001830.

Oschlies, A. 2002b. Nutrient supply to the surface waters of the North Atlantic: A model study. *J. Geophys. Res.*, 107(C5), 3046 doi:10.1029/2000JC000275

Paerl, H. W. 1978: Effectiveness of various counting methods in detecting viable phytoplankton. *N. Z. J. Mar. Freshw. Res.*, 12: 66-72.

Paerl, H. W. & T. G. Otten. 2013. Harmful Cyanobacterial blooms: causes, consequences and controls. *Microb. Ecol.*, DOI: 10.1007/s00248-012-0159-y.

Palmer, M. W. 2006. Ordination methods for ecologists. Consultado en octubre de 2014. <http://ordination.okstate.edu/>.

Pan, Y. P., Y. S. Wang, G. Q. Tang & D. Wu. 2012. Wet and dry deposition of atmospheric nitrogen at ten sites in Northern China. *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 6515-6535.

- Pan, Y., L. Ye & Z. Yuan. 2013. Effect of H₂S on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. *Environ. Sci. Technol.*, 6;47(15): 8408-8415.
- Pardo, M. A., N. Silverberg, D. Gendron, E. Beier & D. M. Palacios. 2013. Role of environmental seasonality in the turnover of a cetacean community in the southwestern Gulf of California. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 487: 245-260.
- Partensky, F., J. Blanchot & D. Vaultot. 1999. Differential distribution and ecology of Prochlorococcus and Synechococcus in oceanic waters: A review. *Bull. Inst. Oceanogr.*, 19: 457-475.
- Pasciak, W. J. & J. Gavis. 1974. Transport limitation of nutrient uptake in phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.*, 19: 881-888.
- Pegau, W. S., E. Boss & A. Martínez. 2002. Ocean color observations of eddies during the summer in the Gulf of California. California. *Geophys. Res. Lett.*, 29: 10.1029/2001GL014076.
- Philibert, R., Waldron, H. & D. Clark. 2014. A geographical and seasonal comparison of nitrogen uptake by phytoplankton in the Southern Ocean. *Ocean Sci. Discuss.*, 11: 1829-1869.
- Poot-Delgado, C. 2006. Estructura de la comunidad fito planctónica con énfasis en las especies tóxicas y/o nocivas de la laguna de Macapule, Sinaloa. Tesis de Maestría. CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 142 p.
- Poorvin, L., J. M. Rinta-Kanto, D. A. Hutchins & S. W. Wilhelm. 2004. Viral release of iron and its bioavailability to marine plankton. *Limnol. Oceanogr.*, 49: 1734-1741.
- Prokopenko, M. G., D. E. Hammond, W. M. Berelson, J. M. Bernhard, L. Stott & R. Douglas. 2006. Nitrogen cycling in the sediments of Santa Barbara basin and Eastern Subtropical North Pacific: Nitrogen isotopes, diagenesis and possible chemosymbiosis between two lithotrophs (*Thioploca* and Anammox)-"riding on a glider". *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 242: 186-204.
- 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. *Nat.*, 508: 194-200, doi:10.1038/nature12365.

- Quiroz del Campo, N. N. 2014. Variabilidad de la productividad fitoplanctónica en el sistema lagunar Navachiste . Quiroz Del Campo. Tesis de Maestría. CIIDIR-IPN, Guasave-Sinaloa. 96 p.
- Rafter, P. A., D. M. Sigman, C. D. Charles, J. Kaiser & G. H. Haug. 2012. Subsurface tropical Pacific nitrogen isotopic composition of nitrate: Biogeochemical signals and their transport, *Global Biogeochem. Cy.*, 26, GB1003, doi:10.1029/2010GB003979.
- Raimbault, P. & N. García. 2008. Evidence for efficient regenerated production and dinitrogen fixation in nitrogen-deficient waters of the South Pacific Ocean: impact on new and export production estimates. *Biogeosciences*, 5: 323-338.
- Redfield, A. 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *Ame. Sci.*, 46: 205-221.
- Remsen, C. C. 1971. The distribution of urea in coastal and oceanic waters. *Limnol. Oceanogr.*, 16: 732-740.
- Resplandy, L., M., Levy, G. Madec, S. Pous, O. Aumont & D. Kumar. 2011. Contribution of mesoscale processes to nutrient budgets in the Arabian Sea. *J. Geophys. Res.*, 116: C11007, doi:10.1029/2011JC007006.
- Reyes-Salinas, A. 1999. Factores que controlan la productividad primaria en La Bahía de La Paz, B.C.S. Tesis de Maestría. CICIMAR-IPN, La Paz B.C.S. 122 p.
- Reyes-Salinas, A. R. Cervantes-Duarte, R. A. Morales-Pérez y J. E. Valdez-Holguín, 2003. Variabilidad estacional de la productividad primaria y su relación con la estratificación vertical en la Bahía de la Paz, B. C. S. *Hidrobiológica*, 13(2): 103-110.
- Reynolds, C. S., V. Huszar, C. Kruk, L. Naselli-Flores & S. Melo. 2002. Towards a functional classification of the freshwater phytoplankton. *J. Plankton Res.*, 24: 417-428.
- Ridame, C., J. Dekaezemacker, C. Guieu, S. Bonnet, S. L'Helguen & F. Malien. 2014. Contrasted Saharan dust events in LNLC environments: impact on nutrient dynamics and primary production. *Biogeosciences*, 11: 4783-4800, doi:10.5194/bg-11-4783-2014.
- Rochín-Bañaga, H. 2012. Aporte de carbonato de calcio en Cuenca Alfonso mediante el flujo de nanoplancton calcáreo. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California Sur, La Paz, B.C.S. 60 p.

- Rodríguez-Castañeda, A. P. 2008. Variación de flujos de los elementos particulados en Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, en el periodo 2002-2005. Tesis de Doctorado en Ciencias Marinas, CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 199 p.
- Rodríguez-Mora, M. J., M. I. Scranton, G. T. Taylor & A. Y. Chistoserdov. 2013. Bacterial community composition in a large marine anoxic basin: a Cariaco Basin time-series survey. *FEMS Microbiol. Ecol.*; 84: 625-639.
- Rodríguez, I. B. & T.-Y. Ho. 2014. Diel nitrogen fixation pattern of *Trichodesmium*: the interactive control of light and Ni. *Scientific Reports*, 4: 4445, doi:10.1038/srep04445.
- Romero-Bañuelos, A. C., 2003. Hidrología y metales pesados en la materia particulada suspendida del agua superficial de la porción sur de la Bahía de La Paz., B.C.S., México. Tesis de Maestría, CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 100 p.
- Rousseaux, C. S. & W. W. Gregg. 2012. Climate variability and phytoplankton composition in the Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 117, C10006, doi:10.1029/2012JC008083.
- Salinas-González, F., O. Zaytsev & M. Vyacheslav. 2003. Formación de la estructura termohalina del agua en la Bahía de La Paz de verano a otoño. *Cien. Mar.*, 29: 51-65.
- Sánchez-Robles, C. 2011. Estructura trófica planctónica (<200 µm) en la zona de surgencias frente a Bahía Magdalena. Tesis de Maestría, CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 112 p.
- Sanders R. W. & S. A. Wickham. 1993. Planktonic protozoa and metazoa: predation, food quality and population control. *Marine Microbial Food Webs*, 7: 197-223.
- Santoro, A. E., K. L. Casciotti & C. A. Francis. 2010. Activity, abundance and diversity of nitrifying archaea and bacteria in the central California Current. *Environ. Microbiol.* 12: 1989-2006, doi: 10.1111/j.1462-2920.2010.02205.x.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A., A. B. Kustka, C. J. Gobler, D. A. Hutchins, M. Yang, K. Lwiza, J. Burns, D. G. Capone, J. A. Raven & E. J. Carpenter. 2001. Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean. *Nat.*, 411: 66-69.
- Sarmiento, J. L. & N. Gruber. 2006. Ocean Biogeochemical Dynamics. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Scanlan, D. J., M. Ostrowski, S. Mazard, A. Dufresne, L. Garczarek, W. R. Hess, A. F. Post, M. Hagemann, I. Paulsen & F. Partensky. 2009. Ecological genomics of marine picocyanobacteria. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 73: 249-299.

- Scherer, P. 1989. Vanadium and molybdenum requirement for the fixation of molecular nitrogen by two *Methanosarcina* strains. *Arch. Microbiol.*, 151: 44-48.
- Schneider, B., R. Schlitzer, G. Fischer & E.-M. Nöthig. 2003. Depth-dependent elemental compositions of particulate organic matter (POM) in the ocean. *Global Biogeochem. Cy.*, 17(2): 1032, doi:10.1029/2002GB001871.
- Scranton, M. I., Y. Astor, R. Bohrer, T.-H. Ho & F. Muller-Karger. 2001. Controls on temporal variability of the geochemistry of the deep Cariaco Basin. *Deep-Sea Res.*, 48: 1605-1625.
- Shiozaki, T., T. Kodama, S. Kitajima, M. Sato & K. Furuya. 2013. Advective transport of diazotrophs and importance of their nitrogen fixation on new and primary in the western Pacific warm pool. *Limnol. Oceanogr.*, 58: 49-60.
- Shiozaki, T., M. Ijichi, T. Kodama, S. Takeda & K. Furuya. 2014. Heterotrophic bacteria as major nitrogen fixers in the euphotic zone of the Indian Ocean. *Global Biogeochem. Cy.*, 28. doi:10.1002/2014GB004886.
- Sidón-Ceseña, K., 2012, Variación de la distribución vertical y estacional de los cocolitóforos en la Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz (feb 2007-ene 2008). Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California Sur, 50 p.
- Siegel, D. A., D. J. McGillicuddy & E. A. Fields. 1999. Mesoscale eddies, satellite altimetry, and new production in the Sargasso Sea. *J. Geophys. Res.*, 104: 13359-13379.
- Sigman, D.M., J. Granger, P. DiFiore, M. F. Lehmann, A. van Geen, R. Ho & G. Cane. 2005. Coupled nitrogen and oxygen isotope measurements of nitrate along the North Pacific margin. *Global Biogeochem. Cy.*, 19. doi:10.1029/2005GB002458.
- Sigman, D.M., K.L. Karsh, & K.L. Casciotti. 2009. Ocean process tracers: nitrogen isotopes in the ocean, 4138-4152. En: Steele, J. H., K. K. Turekian & S. A. Thorpe (eds.). *Encyclopedia of ocean science*, 2nd edn. Elsevier Amsterdam Stevenson, FJ.
- Silver, M. W. & K. W. Bruland. 1981. Differential feeding and fecal deep-water flora and olive-green "cells". *Mar. Biol.*, 62: 263-273.
- Silverberg, N, Aguirre F, Aguiñiga S & Romero N. 2006. Flujo vertical de materia particulada en la Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, durante 2002. *Cienc. Mar.*, 32. 73-82.
- Silverberg, N., F. Aguirre Bahena, M. Y. Cortés-Martínez & F. J. Urcádiz-Cázares. 2007. Flujos verticales de carbon orgánico e inorgánico particulado en Cuenca Alfonso, Bahía de

La Paz, y comparación con otros ambientes en el norte de México. Instituto Nacional de Ecología. SEMARNAT. 28. 411-425.

Silverberg N, F. Aguirre & A. Mucci. 2014. Time-series measurements of settling particulate matter in Alfonso Basin, La Paz Bay, southwestern Gulf of California. *Continental Shelf Research*, 84: 169-187. Doi: 10.1016/j.csr.2014.05.005.

Simpson, J. H. & D. Bowers. 1981. Models of stratification and frontal movement in shelf seas. *Deep-Sea Res.*, 28: 727-738.

Simpson, K. G., J. E Tremblay., S. Brugel & N. M. Price. 2013. Nutrient dynamics in the western Canadian Arctic. II. Estimates of new and regenerated production over the Mackenzie Shelf and Cape Bathurst Polynya. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 484: 47-62.

Smayda, T. J. & C. S. Reynolds. 2001. Community assembly in marine phytoplankton: application of recent models to harmful dinoflagellate blooms. *J. Plankton Res.*, 23: 447-461.

Smith, R. V., Burns, L. C., Doyle, R. M., Lennox, S.D., Kelso, B. H. L., Foy, R. H. & Stevens, R. J. 1997. Free ammonia inhibition of nitrification in river sediments leading to nitrite accumulation. *J. Environ. Qual.*, 26: 1049-1055.

Smith, J. M., Chavez, F. P. & C. A. Francis, 2014. Ammonium Uptake by Phytoplankton Regulates Nitrification in the Sunlit Ocean. *PLoS ONE*, 9(9): e108173. doi:10.1371/journal.pone.0108173.

Sondergaard, M., L. M. Jensen & G. Ærtebjerg, 1991. Picoalgae in Danish coastal waters during summer stratification. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 79: 139-149.

Sohm, J. A., J. A. Hilton, A. E. Noble, J. P. Zehr, M. A. Saito & E. A. Webb. 2011. Nitrogen fixation in the South Atlantic Gyre and the Benguela Upwelling System. *Geophys. Res. Lett.*, 38, L16608, doi:10.1029/2011GL048315.

Solomon, C. M. & P. M. Glibert. 2008. Urease activity in five phytoplankton species. *Aquat. Microb. Ecol.*, 52: 149-157.

Solórzano, L., 1969. Determination of ammonia in natural water by the phenylhypochlorite method. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 799-801.

Sorokin, Y. I., P. Y Sorokin, V. A. Avdeev, D. Y Sorokin & S. V. Ilchenko. 1995. Biomass, production and activity of bacteria in the Black Sea, with special reference to chemosynthesis and the sulfur cycle. *Hydrobiologia*, 308: 61-76.

- Son, Y.-T., K.-I. Chang, S.-T. Yoon, T. Rho, J. H. Kwak, C. K. Kang & K.-R. Kim. 2014. A newly observed physical cause of the onset of the subsurface spring phytoplankton bloom in the southwestern East Sea/Sea of Japan. *Biogeosciences*, 11: 1319-1329, doi:10.5194/bg-11-1319-2014.
- Sorensen, J., J. M. Tiedje & R. B. Firestone. 1980. Inhibition by sulfide of nitric and nitrous oxide reduction by denitrifying *Pseudomonas fluorescens*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 39(1): 105-108.
- Sosa-Ávalos, R., R. M. Núñez, E. S. D. Ángel. 1995. Productividad primaria del fitoplancton estimada con los métodos de oxígeno y carbono catorce en una estación del estero de Punta Banda, México. *Cienc. Mar.*, 23: 361-375.
- Spitzer, W. S. & W. J. Jenkins. 1989. Rates of vertical mixing, gas-exchange and new production - estimates from seasonal gas cycles in the upper ocean near Bermuda. *J. Mar. Res.*, 47: 169-196.
- Steemann-Nielsen, E. 1952. The use of radioactive carbon (^{14}C) for measuring organic production in the sea. *J. Perm. Int. Explor. Mer.*, 18: 117-140.
- Steemann-Nielsen, E. 1958. Experimental methods for measuring organic production in the sea. *Rappt. Consell. Int. Explor. Met.*, 144: 38-46.
- Stockner, J. G. 1988. Phototrophic picoplankton: An overview from marine and freshwater ecosystems. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 765-775.
- Stramma, L., G. C. Johnson, J. Sprintall & V. Mohrholz. 2008. Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans. *Sci*, 320: 655-658.
- Strickland, J. D. & T. R. Parsons. 1972. A practical handbook for the sea water analysis. *Fish. Res. Bd. Canada, Bull.*, 167. (2nd ed.), 311 p.
- Strous, M., J.A. Fuerst, E.H.M. Kramer, S. Logemann, G. Muyzer, K.T. Van De Pas-Schoonen, R. Webb, J.G. Kuenen & M.S.M. Jetten. 1999. Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nat.*, 400(6743): 446-449.
- Stukel, M. R., M. D. Ohman, C. R. Benitez-Nelson & M. R. Landry. 2013. Contributions of mesozooplankton to vertical carbon export in a coastal upwelling system. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 491: 47-65, doi: 10.3354/meps10453.

- Subramaniam A., C. Mahaffey, W. Johns & N. Mahowald. 2013. Equatorial upwelling enhances nitrogen fixation in the Atlantic Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 40: 1766-1771, doi:10.1002/grl.50250.
- Sullivan, M. J., A. J. Gates, C. Appia-Ayme, G. Rowley & D. J. Richardson. 2013. Copper control of bacterial nitrous oxide emission and its impact on vitamin B12-dependent metabolism. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110(49): 19926-19931.
- Sunda, W. G. 1989. Trace metal interactions with marine phytoplankton, *Biol. Oceanogr.*, 6(5-6): 411-442.
- Sunda, W. G. & S. A. Huntsman. 1995. Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton. *Mar. Chem.*, 50: 189-206.
- Suzuki, T. 1999. Standing crops of planktonic ciliates and their prey organisms, picoplankton and nanoplankton, around the continental shelf break in the East China Sea. *La mer*, 37: 21-29.
- Taylor, G. T., M. Iabichella, T.-Y. Ho, M. I. Scranton, R. C. Thunell & R. Varela. 2001. Chemoautotrophy in the redox transition zone of the Cariaco Basin: a significant source of midwater organic carbon production. *Limnol. Oceanogr.*, 46, 148-163.
- Taylor, G., C. Hein & M. Iabichella. 2003. Temporal variation in viral distribution in the anoxic Cariaco Basin. *Aquat. Microb. Ecol.*, 30: 103-116.
- Taylor, G. T., M. Iabichella-Armas, R. Varela, F. Müller-Karger, X. Lin & M. I. Scranton. 2006. Microbial ecology of the Cariaco basin's redoxcline, 473-499. En: Neretin, N. L. (ed.). Past and present water column anoxia. Springer, Dordrecht, Netherlands.
- ter Braak, C. J. F. 1986. Canonical correspondence analysis: a new eigenvector technique for multivariate direct gradient analysis. *Ecology*, 67:1167-1179.
- Thamdrup, B. & T. Dalsgaard. 2002. Production of N₂ through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68(3): 1312-1318.
- Thamdrup, B., T. Dalsgaard, M. M. Jensen, O. Ulloa, L. Farías & R. Escobedo. 2006. Anaerobic ammonium oxidation in the oxygen-deficient waters off northern Chile. *Limnol. Oceanogr.*, 51(5): 2145-2156.
- Thamdrup, B. 2012. New pathways and processes in the global nitrogen cycle. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 43:407-428.

- Thunell, R. C., R. Varela, M. Llano, J. Coolister, F. Muller-Karger & R. Bohrer. 2000. Organic carbon fluxes, degradation, and accumulation in an anoxic basin: sediment trap results from the Cariaco Basin. *Limnol. Oceanogr.*, 45(2): 300-308.
- Ting, C. S., G. Rocap, J. King & S. W. Chisholm. 2002. Cyanobacterial photosynthesis in the oceans: the origins and significance of divergent light-harvesting strategies. *Trends Microbiol.*, 10: 134-142.
- Trimmer, M., J. C. Nicholls & B. Deflandre. 2003. Anaerobic Ammonium Oxidation Measured in Sediments along the Thames Estuary, United Kingdom. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69(11): 6447-6454. Doi: 10.1128/AEM.69.11.6447-6454.2003.
- Twomey, L. J., M. F. Piehler & H. W. Paerl. 2005. Phytoplankton uptake of ammonium, nitrate and urea in the Neuse River Estuary, NC, USA. *Hydrobiologia*, 533: 123-134.
- Tyrrell, T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nat.*, 400: 525-531.
- Urbach, E. & S. W. Chisholm. 1998. Genetic diversity in *Prochlorococcus* populations flow cytometrically sorted from the Sargasso sea and Gulf stream. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 1615-1630.
- Valdéz-Holguín, J. E. & J. R. Lara-Lara. 1987. Productividad Primaria en el Golfo de California efectos del evento El Niño 1982-1983. Primary Productivity in the Gulf of California effects of El Niño 1982-1983 event. *Cienc. Mar.*, 13(2): 34-50.
- Valdez-Holguín, J. E., G. Gaxiola-Castro & R. Cervantes-Duarte. 1995. Producción primaria en el Golfo de California, calculada a partir de la relación entre irradiancia superficial y clorofila de la zona eufótica. *Cienc. Mar.*, 21(3): 311-329.
- Vancoppenolle, M., K. M. Meiners, C. Michel, L. Bopp, F. Brabant, G. Carnat, B. Delille, D. Lannuzel, G. Madec, S. Moreau, J.-L. Tisonf & P. van der Merwec. 2013. Role of sea ice in global biogeochemical cycles: emerging views and challenges. *Quat. Sci. Rev.*, 79: 207-239.
- Van Der Star, W. R. L., A. I. Miclea, U. G. J. M. Van Dongen, G. Muyzer, C. Picioreanu & M. C. M. Van Loosdrecht. 2008. The membrane bioreactor: A novel tool to grow anammox bacteria as free cells. *Biotechnol. Bioeng.*, 101: 286-294, doi:10.1002/bit.21891
- Vanzella, A., Guerrero, M. A. & R. D. Jones. 1989. Effect of CO and light on ammonium and nitrite oxidation by chemolithotrophic bacteria. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 57: 69-76.

- Venrick, E. 1974. The distribution and significance of *Richelia intracellularis* Schmidt in the North Pacific central gyre. *Limnol. Oceanogr.*, 19: 437-445.
- Verdugo-Díaz, G. 2004. Respuesta ecofisiológica del fitoplancton ante la variabilidad ambiental en una Bahía subtropical de Baja California Sur, México. Tesis de Doctorado, CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 138 p.
- Verdugo-Díaz, G., A. Martínez-López, M. A. Villegas-Aguilera & G. Gaxiola-Castro. 2014. Producción primaria y eficiencia fotosintética en Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, Golfo de California, México. *Rev. Biol. Mar. Oceanogr.*, Aceptado.
- Villareal, T. A., C. G. Brown, M. A. Brzezinski, J. W. Krause & C. Wilson. 2012. Summer diatom blooms in the North Pacific Subtropical gyre: 2008–2009. *PLoS ONE*, 7(4): e33109. doi: 10.1371/journal.pone.0033109.
- Villegas-Aguilera, M. A. 2009. Fitoplancton silíceo de la zona eufótica, como señal de la productividad primaria en Cuenca Alfonso, Golfo de California. Tesis de Maestría, CICIMAR-IPN, La Paz, B.C.S. 95 p.
- Volkman, J. K. & E. Tanoue. 2002. Chemical and biological studies of particulate organic matter in the ocean. *J. Oceanogr.*, 58: 265-279, doi:10.1023/A:1015809708632.
- Voss, M., A., Baker, H. W. Bange, D. Conley, S. Cornell, B. Deutsch, A. Engel, R. Ganeshram, J. Garnier, A. S. Heiskanen, T. Jickells, C. Lancelot, A. McQuatters-Gollop, J. J. Middelburg, D. Schiedek & C. P. Slomp. 2011. Nitrogen processes in coastal and marine ecosystems. ENA European Nitrogen Assessment, 147-176. En: Sutton, M. A., C. M. Howard, J. W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfeldt, H. van Grinsven & B. Grizzetti (eds.). The european nitrogen assessment. sources, effects and policy perspectives. Cambridge University Press.
- Voss, M., H. W. Bange, J. W. Dippner, J. J. Middelburg, J. P. Montoya & B. Ward. 2013. The marine nitrogen cycle: recent discoveries, uncertainties and the potential relevance of climate change. *Philosophical transactions / Royal Society of London. Biological sciences*, 368(1621): 20130121.
- Wada, E., & A. Hattori. 1991. Nitrogen in the sea: forms, abundance, and rate processes. CRC Press Inc., Boca Raton, FL.
- Waite, A. M., K. A. Safi, J. A. Hall & S. D. Nodder. 2000. Mass sedimentation of picoplankton embedded in organic aggregates. *Limnol. Oceanogr.*, 45(1): 87-97.

- Ward, B. B. 2013. How nitrogen is lost. *Sci.*, 341: 352-353.
- Ward, B. B. & O. C. Zafiriou. 1988. Nitrification and nitric oxide in the oxygen minimum of the eastern tropical North Pacific. *Deep-Sea Res. A*, 35: 1127-1142, doi: 10.1016/0198-0149(88)90005-2.
- Ward, B. B. 2005. Temporal variability in nitrification rates and related biogeochemical factors in Monterey Bay, California. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 292: 97-109.
- Ward, B. B. D. G. Capone & J. P. Zehr. 2007. What's new in the nitrogen cycle?. *Oceanogr.*, 20: 101-109.
- Ward, B. B., C. B. Tuit, A. Jayakumar, J. J. Rich, J. Moffett & S. W. A. Naqvi. 2008. Organic carbon, and not copper, controls denitrification in oxygen minimum zones of the ocean. *Deep-Sea Res. I*, 55: 1672-1683, doi:10.1016/j.dsr.2008.07.005.
- Ward, B. B., A. H. Devol, J. J. Rich, B. X. Chang, S. E. Bulow, H. Naik, A. Pratihary & A. Jayakumar. 2009. Denitrification as the dominant nitrogen loss process in the Arabian Sea. *Nat.*, 461(8276): 78-82.
- Weinbauer, M. G., D. Fuks & P. Peduzzi. 1993. Distribution of viruses and dissolved DNA along a coastal trophic gradient in the northern Adriatic Sea. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 4074-4082.
- Weisany, W., Y. Raei & K. H. Allahverdipoor. 2013. Role of some of mineral nutrients in biological nitrogen fixation. *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci.*, 2(4): 77-84.
- Weissbach, A., M., Rudström, M. Olofsson, C. Bechemin J. D. Icely, A. Newton, U. Tillmann & C. Legrand. 2011. Phytoplankton allelochemical interactions change microbial food web dynamics. *Limnol. Oceanogr.*, 56: 899-909.
- White, A. E., F. G. Prahl, R. M. Letelier & B. N. Popp. 2007. Summer surface waters in the Gulf of California: Prime habitat for biological N₂ fixation. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 21, GB2017, doi:10.1029/2006GB002779.
- White, A. E., R. A. Foster, C. R. Benitez-Nelson, P. Masqué, E. Verdeny, B. N. Popp, K. E. Arthur & F. G. Prahl. 2013. Nitrogen fixation in the Gulf of California and the Eastern Tropical North Pacific. *Prog. Oceanogr.* 19: 1-17.

- Williams, R. G. & M. J. Follows. 2003. Physical transport of nutrients and the maintenance of biological production, 19-51. En: Fasham, M. (ed.). Ocean biogeochemistry: the role of the ocean carbon cycle in global change. Springer. ISBN: 3-540-42398-2.
- Wilson, S. E. & D. K. Steinberg. 2010. Autotrophic picoplankton in mesozooplankton guts: evidence of aggregate feeding in the mesopelagic zone and export of small phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 412: 11-27.
- Wilson, S. T., D. Böttjer, M. J. Church & D. M. Karl. 2012. Comparative assessment of nitrogen fixation methodologies conducted in the oligotrophic North Pacific Ocean. *Appl. Environ. Microbiol.*, 78: 6491-6498.
- Wommack, J. & R. Colwell. 2000. Virioplankton: viruses in aquatic ecosystems. *Microbiol. Mol. Biol. R.* 64 (1): 69-114.
- Yool, A., A. P. Martin, C. Fernandez, & D. R. Clark. 2007. The significance of nitrification for oceanic new production, *Nat.*, 447(7147): 999-1002, doi:10.1038/nature05885.
- Zaytsev, O., A. B. Rabinovich, R. E. Thomson & N. Silverberg. 2010. Intense diurnal surface currents in the Bay of La Paz, Mexico. *Cont. Shelf Res.*, 30(6): 608-619.
- Zehr, J. P. & B. B. Ward. 2002. Nitrogen cycling in the ocean: New perspectives on processes and paradigms. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68(3): 1015-1024.
- Zehr, J. P. & J. P. Montoya. 2007. Measuring N₂ fixation in the field, 193-205. En: Bothe H., Ferguson S. J. & W. E. Newton (eds.). *Biology of nitrogen cycle*. Elsevier B.V., Amsterdam. 452 p.
- Zehr, J. P. & R. M. Kudela. 2011. Nitrogen cycle of the open ocean: from genes to ecosystems. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 3: 197-225.
- Zhu, S. & S. Chen. 2002. Impact of temperature on nitrification rate in fixed film biofilters. *Aquacul. Eng.*, 26: 221-237.
- Zubkov, M. V., B. M. Fuchs, G. A. Tarran, P. H. Burkill & R. Amann. 2003. High rate of uptake of organic nitrogen compounds by *Prochlorococcus* cyanobacteria as a key to their dominance in oligotrophic oceanic waters. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69(2): 1299-1304.

V ANEXOS

Anexo 1

Elsevier Editorial System(tm) for Marine Chemistry
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Composition of metals in suspended particulate matter of Alfonso basin, southern Gulf of California

Article Type: Research Paper

Keywords: particulate metals; particulate phosphorus; Alfonso basin; hypoxic layer; phytoplankton

Corresponding Author: Dr. Aida Martinez, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: CICIMAR-IPN

First Author: Cristian Hakspiel-Segura, MSc

Order of Authors: Cristian Hakspiel-Segura, MSc; Aida Martinez, Ph.D.; Paulina Pinedo-González, MSc; Gerardo Verdugo-Diaz, PhD; Juan D Acevedo-Acosta, MSc

Abstract: Suspended material collected from water samples taken from depths ranging from 0-300 m were analyzed for 9 particulate metals (PM) and phosphorus (Pp). The samples were obtained from a marginal basin located in southwestern Gulf of California during four periods of the year that exhibited contrasting hydrographic conditions. The integrated values followed the sequence Fe > Pp > Zn > Cu > Ni > Cd > Mo > Pb > V > Co. Temporal and vertical distribution of the largest concentrations of PM and PM / Pp were consistent with enrichment processes in March and May, which were respectively associated with intense mixing and a submesoscale cyclonic eddy. The highest abundances of autotrophic picoplankton and nanoplankton, diatoms and dinoflagellates and chlorophyll a concentrations were also noted at this time. Wind speed was the only environmental variable that correlated positively (Spearman, $p < 0.05$) with the temporal distribution of most of the PM (except Cd, Co and V) in the euphotic zone, which was attributed to increases in the eolic contribution, sediment resuspension and horizontal transport towards the basin. The biological significance of Fe, Cu, Ni, Mo and V is discussed within the document based on the detected significant correlations with phytoplankton-assessed components. Our observations suggest a link between environmental forcing, the entrainment of metals and phytoplankton response as a reservoir of these metals in the euphotic zone, and as a possible source of replenishment for remineralization in the deeper layer. Future research should corroborate the assumptions about the origin and dynamics of dissolved and particulate fractions of metals and influence the biological activity and biogeochemistry of these elements in the basin

COVER LETTER

Data for this study were produced by a multidisciplinary research project funded by the National Council for Science and Technology (CONACYT) and the National Polytechnic Institute (IPN CICIMAR). The aim of this project is to understand the dynamics of the small-size components of the autotrophic and heterotrophic plankton including their participation in biogeochemical cycles of some of the chemicals elements involved in the productivity of a coastal ecosystem that has a marginal basin with a layer with low oxygen content. Specifically, the data referred to in this document were obtained through four surveys conducted in March, May, August and November 2012. The collection (0-300m) and processing of seawater was done through metal clean procedures. The samples were processed and stored in a laboratory of CICIMAR until their determination (in the case of particulated metals) at the laboratory for analysis of trace metals at the University of Southern California (USC), LA

Corresponding Author: Tel. (52+612)1234658 Ext. 82434. Fax (52+612) 122-53-22. amartin@ipn.mx

Highlights

- Vertical profiles of particulated metals varied according hydrographical periods.
- Most of particulated metals present higher concentrations in the euphotic strata.
- Some possible sources of particulated metals to the system are proposed.
- Some particulated metals seem to be highly related to phytoplankton abundances.
- Phytoplankton is suggested as an important reservoir of particulated metals.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Composition of metals in suspended particulate matter of Alfonso basin, southern Gulf of California

Cristian Hakspiel-Segura^a, Aída Martínez-López^{a,*}, Paulina Pinedo-González^{b*}, Gerardo Verdugo-Díaz^a, Juan David Acevedo-Acosta^a

^aCentro Interdisciplinario de Ciencias Marinas-IPN (CICIMAR), Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. Playa Palo de Santa Rita, La Paz, B.C.S. 23096, Mexico

^bDepartment of Earth Sciences, University of Southern California, Los Angeles, California 90089-0740, United States

*Corresponding Author: Tel. (52+612)1234658 Ext. 82434. Fax (52+612) 122-53-22. amartin@ipn.mx

Title page: Particulate metals in Alfonso Basin

1
2
3 ABSTRACT
4

5 Suspended material collected from water samples taken from depths ranging from 0-300 m were analyzed
6
7 for 9 particulate metals (PM) and phosphorus (Pp). The samples were obtained from a marginal basin
8
9 located in southwestern Gulf of California during four periods of the year that exhibited contrasting
10
11 hydrographic conditions. The integrated values followed the sequence Fe> Pp> Zn> Cu> Ni> Cd> Mo>
12
13 Pb> V> Co. Temporal and vertical distribution of the largest concentrations of PM and PM / P_p were
14
15 consistent with enrichment processes in March and May, which were respectively associated with intense
16
17 mixing and a submesoscale cyclonic eddy. The highest abundances of autotrophic picoplankton and
18
19 nanoplankton, diatoms and dinoflagellates and chlorophyll a concentrations were also noted at this time.
20
21 Wind speed was the only environmental variable that correlated positively (Spearman, p <0.05) with the
22
23 temporal distribution of most of the PM (except Cd, Co and V) in the euphotic zone, which was attributed
24
25 to increases in the eolic contribution, sediment resuspension and horizontal transport towards the basin.
26
27 The biological significance of Fe, Cu, Ni, Mo and V is discussed within the document based on the
28
29 detected significant correlations with phytoplankton-assessed components. Our observations suggest a
30
31 link between environmental forcing, the entrainment of metals and phytoplankton response as a reservoir
32
33 of these metals in the euphotic zone, and as a possible source of replenishment for remineralization in the
34
35 deeper layer. Future research should corroborate the assumptions about the origin and dynamics of
36
37 dissolved and particulate fractions of metals and influence the biological activity and biogeochemistry of
38
39 these elements in the basin
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52

53 *Keywords:* particulate metals; particulate phosphorus; Alfonso basin; hypoxic layer; phytoplankton
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 **1. Introduction**
4

5 Particulate trace metals (PM) are a key component in the biogeochemical cycles of many elements of
6 the water column (Morel et al., 2003). They represent an intermediate stage in the transport of the
7 chemical constituents of seawater to the seafloor sediments (Satyanarayana et al., 1990). PM enter the
8 marine environment through waterways, runoff, wind transport, groundwater and submarine volcanic
9 eruptions, to name a few (e.g. Nriagu, 1989; Bruland and Lohan, 2004; Tiefenthaler et al., 2008).

10 However, within the water column, PM are often regulated by physical ocean dynamics, which include
11 the overall circulation, currents, resuspension of continental shelf sediments, etc.; chemical
12 remobilization (precipitation and dissolution) caused by changes in the redox conditions of the water
13 column and sediments; and/or by the active participation of microorganisms through the assimilation of
14 dissolved inorganic compounds and the remineralisation of suspended organic matter (Bruland, 1983;
15 Hutchins and Bruland, 1994; Holden and Adams, 2003).

16 Because of their chemical properties, many of the metals in particulate matter have been used as tracers
17 of nutrient inputs, oceanographic conditions and biological processes (Burton and Stratham, 1988;
18 Boehme-Terrana, 2007). In living organisms, trace metals are essential for proper physiological
19 functioning, as they are key components of enzymes that catalyze biochemical reactions involved in
20 organic matter production (photosynthesis and chemosynthesis) and nutrient cycling (Bruland et al.,
21 1991; Sunda, 2012). Studies in marine environments and experimental systems reveal that iron and
22 other metals play a key role in the composition of the plankton structure, the regulation of
23 phytoplankton primary productivity, and nitrogen fixation in diazotrophs, among other processes
24 (Howarth et al., 1988; Ho et al., 2003; Sunda, 2012). Under certain circumstances, the biological
25 uptake of these elements can exceed their utilization and, thus, the capacity to store or bioaccumulate
26 metals into compounds or organelles constitutes a strategy to isolate their toxic effects on cell
27 components (Morel et al., 2003; Wright et al., 2010), and as a reservoir for maintaining metabolic
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 activity in spite of limiting environmental levels of trace metals (Wilhelm and Trick, 1994; Marchetti et
4
5 al., 2009). These relationships between trace metals and microbial physiological (biochemical)
6
7 processes make of the plankton component a key reservoir of these elements in the particulate fraction.
8
9
10 Despite the above, most studies on the dynamics of PM have not provided detailed information on their
11
12 interrelationships with the biological productivity of ecosystems.
13
14

15
16 So far, attempts to link PM, as a component of environmental variability, to the activity and
17
18 distribution of plankton populations have been a poorly understood and undervalued task compared to
19
20 what is known for the dissolved fractions of metals. Part of this issue derives, among other things, from
21
22 the methodological inability to discern the origin or formative process of particulate matter (Dessai et
23
24 al., 2011). However, this uncertainty has been reduced by implementing some specific procedures,
25
26 which facilitates the postulation and defence of a number of hypotheses on the ecological role of metals
27
28 in marine environments.
29
30
31

32
33
34 Procedures are currently available for efficiently removing trace metals that are adhered to or adsorbed
35
36 onto the surfaces of minerals and organic matrices (including cell membrane surfaces), prior to the
37
38 analysis of environmental samples, which would otherwise affect the actual concentration of metals in
39
40 the particulate fraction (Tovar-Sánchez et al., 2003; Hassler and Schoemann, 2009). This has allowed a
41
42 more accurate assessment of the contribution of this reservoir and, under certain conditions, of its
43
44 relationship with the nutritional requirements and elemental stoichiometry of microbial populations
45
46 (Tovar-Sánchez and Sañudo-Wilhelmy, 2011). However, in some cases (environments) these
47
48 procedures fail to discriminate between the intracellular metal content and the natural contribution of
49
50 inert particles, especially in coastal systems influenced by various inputs.
51
52
53

54
55
56 Marginal systems such as the Alfonso basin, La Paz Bay, comprise environments that are particularly
57
58 interesting for investigating the distribution of PM across the water column, since topographic features,
59
60
61

1
2
3 ocean dynamics, oxygenation conditions of the water column and high biological productivity jointly
4
5 lead to a broad range of redox conditions from the surface to bottom waters (Ho et al., 2004a).
6

7
8 Studies on particulate matter in La Paz Bay have examined and quantified the composition of some
9
10 trace elements, including several PM, in shallow coastal sediments (Choumiline, 2011; Pérez-
11
12 Tribouillier and Choumiline, 2013), in sinking and suspended materials (Romero-Bañuelos, 2003;
13
14 Rodríguez-Castañeda, 2008; Choumiline et al., 2010), and in cores from the basin's deep portions
15
16 (Pérez-Cruz, 2013). Nevertheless, the contribution and temporal behaviour of PM in the water column
17
18 are still poorly known, as well as the chemical and biological processes that may affect them.
19
20
21

22
23
24 In this investigation, the concentration of several PM (Fe, Cu, Cd, Mo, V, Pb, Zn, Ni and Co) and
25
26 particulate phosphorus (Pp) were measured by means of High-Resolution Inductively-Coupled Plasma
27
28 Mass Spectrometry (HR-ICP-MS) in samples collected from the surface down to 300 meters deep in
29
30 the Alfonso basin during four periods of contrasting hydrographic conditions, in order to examine
31
32 potential interactions of these PM with the abundance of some plankton fractions along a dissolved-
33
34 oxygen concentration gradient as an indicator of redox conditions.
35
36
37
38
39
40
41
42

43 **2. Material and methods**

44 45 46 47 *2.1. Study site*

48
49 The Alfonso basin is located in the northern part of one of the largest bays on the eastern edge of the
50
51 Baja California peninsula (Fig. 1). This system is partially enclosed by the Espíritu Santo and La
52
53 Partida islands, which allow water exchanges with the Gulf of California through two main inlets. The
54
55 north mouth inlet is the largest and closest to the basin, which includes a threshold at a depth of ~275 m
56
57 that prevents the entry of deeper water to the bay (Nava-Sánchez et al., 2001).
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Three different water masses have been described for the basin, based on its topographic and
4
5 oceanographic features: water masses from the Gulf of California, subtropical subsurface water and
6
7 tropical surface water, the extent of which fluctuates seasonally along the water column. However, the
8
9 presence of water associated to the California Current in this area has also been reported recently
10
11
12 (Álvarez-Gómez, 2007; Martínez-López et al., 2012).
13
14

15
16 The nearest coast is ~13 km west of the sampling point in the basin, and the main urban area, the city
17
18 of La Paz (~252,000 inhabitants), is ~59 km to the southeast (INEGI, 2014). Due to the semi-arid
19
20 climate of the area, there are no rivers and the scarce runoff transport across the drainage basin occurs
21
22 only during the sporadic rains and tropical cyclones that take place mostly between July and October.
23
24 The overall wind pattern is controlled by regional atmospheric dynamics, while local topographic
25
26 features in addition to the prevailing conditions control the local wind system during daylight hours
27
28 (Obeso-Nieblas et al., 2002; Jiménez-Illescas et al., 1997; Zaitsev et al., 2010). The former fluctuates
29
30 seasonally, with strong dry winds from the north in the winter and from the southeast during the
31
32 summer monsoon (Badan-Dangon et al., 1991). By contrast, local winds are highly asymmetric and
33
34 depend on diurnal heating and cooling conditions. In the northern part of the bay, these tend to be more
35
36 intense, blowing towards the northwest during the day and towards the southeast in the evening
37
38
39
40
41
42 (Zaitsev et al., 2010).
43
44
45
46
47
48

49 *2.2. Sampling procedures and analyses*

50
51 Samples for PM and P_p were collected through out the basin in four samplings that took place on
52
53 March, May, August and November 2012 at four optical levels within the euphotic zone (100, 33, 3,
54
55 0.1% surface irradiance, I_0) and four depth levels every 50 m, from 150 to 300 m. To prevent
56
57 contamination with vessel materials and substances released from it, surface samples were collected
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 manually using a 3-m wooden extension fitted in its distal end to a ~300 ml low density polyethylene
4
5 (LDPE) bottle, previously rinsed with 3N HCl at 50°C and 1N HNO₃ and free of trace metals while the
6
7 boat was in motion, and against the wind. Deep samples were collected with an 8 L Niskin Go-flo
8
9 bottle (Model 1010, General Oceanics), supplied with a Teflon-coated messenger attached to a nylon
10
11 rope (347 066 1200 1/2 inch nylon dble braid W/6"eyes) that was immersed manually to the desired
12
13 depth. On the deck, the sample was removed from the bottle using a peristaltic pump (Manostat Carter,
14
15 Cat. MFX07536-04) and transferred to a ~300 ml LDPE bottle for transportation under refrigeration.

16
17
18
19
20
21 In the laboratory, samples were handled under trace metal-free conditions inside a cabin equipped with
22
23 an HEPA filter. Sample volumes between 100 and ~400 ml were filtered through polycarbonate
24
25 membranes (0.4 um pore diameter, 25 mm filter diameter) pre-treated with acid (HNO₃ 1N, 5 N HCl
26
27 and 0.5 N HCl) and then washed with an oxalate reagent, according to the procedure by Tovar-Sánchez
28
29 et al. (2003), to remove the fraction adhered to and/or adsorbed onto cell membranes and mineral
30
31 particles surfaces. Polycarbonate membranes were stored at -20°C until their subsequent digestion with
32
33 a hot (90-100°C) acid mixture (0.75% HCl, 0.25% HNO₃ and 0.05% HF) in acid-washed Teflon
34
35 containers (Eggimann and Betzer, 1976). The metals in the digested solution were analyzed using an
36
37 Element 2 High-Resolution, Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer (HR-ICP-MS) (Thermo
38
39 Scientific) at the University of Southern California (USC, LA) using external calibration curves and an
40
41 internal Indium standard. For comparing our results with the elemental composition ranges found in
42
43 microorganisms and their nutritional requirements, PM concentration data (expressed as nmol l⁻¹) were
44
45 normalized for P_p content (nmol: μmol P for all elements except Fe and Zn, for which mol:mol P).

46
47
48
49
50
51
52
53 Additionally, temperature and salinity profiles were obtained by means of CTD throws (SBE 19 Seacat
54
55 profiler, SEABIRD) and determinations of dissolved oxygen with the Winkler method (Strickland and
56
57 Parsons, 1972), size-fractionated (0.4- 20 and > 20 μm) chlorophyll a (Chlo a) and microorganism
58
59 counts on discrete samplings. Water samples for Chlo a determination were serially filtered through 20
60
61

1
2
3 μm and 0.4 μm polycarbonate membranes, and then extracted with a 90% acetone solution according to
4
5 method by Strickland and Parsons (1972). Based on extract readings in the Perkin Elmer
6
7 spectrophotometer (LAMBDA 25 UV/Vis), concentration values were calculated using the equations
8
9 suggested by Jeffrey and Humphrey (1975). Pico- (APP) and nano- (ANP) phytoplankton communities
10
11 were preserved in 1% buffered glutaraldehyde (MacIsaac & Stockner, 1993), and subsequently filtered
12
13 through polycarbonate membranes (0.2 and 0.8 μm pore diameter, respectively) to be quantified by
14
15 epifluorescence microscopy under a CH30 Olympus microscope (BP460 exciter to 490 nm, dichroic
16
17 mirror 500 nm, barrier 520 nm; Olympic America, Center Valley, PA). Microphytoplankton samples
18
19 were fixed in 1% lugol and then examined by inverted microscopy (Hasle, 1978) under an Olympus
20
21 CKX41 microscope (Olympic America, Center Valley, PA). The latter component was quantified to
22
23 their lowest identifiable taxonomic level.
24
25
26
27
28
29

30 All descriptive statistical analyzes were run using the Statistica v. 8.0 software (StatSoft, Tulsa, OK).
31
32

33 34 **3. Results**

35 36 37 38 39 *3.1. Meteorological and physical variables*

40
41
42 Northerly and north-westerly winds prevailed from January to March and from October to December;
43
44 South-southerly winds prevailed from April to September over the study period, with the latter
45
46 reaching higher speeds (Figure 2a). Precipitation ranged between 0 and <10 mm from January to July,
47
48 while ~79% of the total annual precipitation fell from August to September (Figure 2b).
49
50

51
52 The water column showed the thickest mixed layer in November (52 m), a slightly shallower one in
53
54 March and August (27 and 37 m, respectively), and the thinnest one in May (12 m). The latter month
55
56 was characterized by the presence of a sub-mesoscale cyclonic eddy, which pumped water up from the
57
58 bottom and raised the thermocline and isopycnals in the basin area (data not shown).
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Dissolved oxygen (DO) profiles showed the highest concentrations in the two uppermost optical levels,
4
5 decreasing gradually with depth (Fig. 2c). All the measurements below the euphotic zone corresponded
6
7 to hypoxia levels (9-60 $\mu\text{mol l}^{-1}$). In May, waters with this DO content reached up to 43 m up at the
8
9 base of the euphotic zone (Fig. 2c).

13 3.2. Metals

16 Integrated values and concentration profiles of PM and P_p in suspended material are shown in
17
18 Figures 3 and 4. Depth-integrated values (from the surface down to 300 m depth) for the water column
19
20 show that metal concentrations were $\text{Fe} > \text{Pp} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Co}$, although $\text{Cd} < \text{Pb}$ in
21
22 the euphotic zone, and $\text{Pb} \approx \text{V}$ in the aphotic zone (Fig. 3). Comparisons over time of all the depth-
23
24 integrated values for the water column revealed some significant differences (Friedman-ANOVA, t^2
25
26 (10,3) = 17.76, $p < 0.05$): the March - May and August - November sample pairs were the only ones not
27
28 significantly different in terms of their concentration values (Wilcoxon, $Z = 1.07$ and 1.78 ,
29
30 respectively, $p > 0.05$). The largest depth-integrated (surface to 300 m) values for the water column
31
32 were usually recorded during hydrographic periods influenced by either mixing conditions (March and
33
34 November) or the cyclonic eddy (May); the lowest values corresponded to periods of greater stability
35
36 across the water column (August 2012) (Figure 3). Particularly in the euphotic zone, there was a
37
38 noticeable increase in the concentration of Fe, Zn, Pb, V and Co in May (Fig. 3b, c, h, i, j), and of P_p
39
40 during the summer (maximum contribution $\sim 69\%$). Cd was also a major contributor ($\sim 85\%$) to the
41
42 total integrated value in the water column for this same period and layer, although with a relatively low
43
44 concentration (Figure 3a, g).

51 In general, the vertical concentration profiles revealed high surface and/or subsurface values,
52
53 followed by a decreasing trend with depth. Nevertheless, some important peaks were recorded in
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 deeper levels, mostly in March (Fe, Zn, Cu, Ni, Pb and Co) and November (in all but P_p, Cd, Cu and
4
5 Ni), which eventually exceeded the surface values (Fig. 4).
6
7

8 By contrast, the profiles of normalized P_p values revealed an increasing trend in the aphotic zone –
9
10 except for March and August– with peaks in subsurface (0.1%) and surface levels, for most PM (Figure
11
12
13 5)
14

15 16 *3.3. Size-fractionated chlorophyll a and counts of phytoplankton fractions* 17 18

19 The largest integrated Chlo *a* concentrations were observed in March and May for the 0.4 - 20 µm and
20
21 > 20 µm fractions, respectively. The lowest concentrations were recorded in November for the euphotic
22
23 zone (100-0.1% E₀) and the entire water column (0-300 m). The integrated APP and ANP abundances
24
25 followed a distribution pattern similar to that of the small Chlo *a* fraction, except for ANP in the
26
27 euphotic zone, which was slightly higher in August than in March (Table 1).
28
29
30
31

32 Diatoms and dinoflagellates predominated in the micro-phytoplankton fraction throughout the study
33
34 period. Their integrated values peaked in May and were lowest in March (Table 1). Other less abundant
35
36 groups, such as various phytoflagellate taxa and cyanobacteria, were also identified and counted.
37
38

39 However, only trichome and symbiotic cyanobacteria morphotypes were well represented in August.
40
41

42 Peak Chlo *a* concentrations were recorded at the surface (March) and at 3% E₀ (May) for the small- and
43
44 large-sized fractions, respectively. APP and ANP showed a positive correlation with the vertical
45
46 distribution of 0.4 - 20 µm Chlo *a* (Spearman, $\rho = 0.58$ and 0.85 , respectively, $P < 0.05$). A similar
47
48 relationship was found between > 20 µm Chlo *a* and the abundance of diatoms, dinoflagellates and
49
50 ANP (Spearman $\rho = 0.37$, 0.48 and 0.57 , respectively, $P < 0.05$). In this month, the abundances of APP
51
52 and ANP in the euphotic zone were 3.2 - 9.9 and 1.4 - 5.6 times higher, respectively, than those
53
54 observed in other months (Figure 6b, c.). By contrast, diatoms and dinoflagellates displayed a
55
56 noticeable increase (~ 3 orders of magnitude higher than those recorded in other months) in May (Fig.
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 6e, f). The highest dinoflagellate abundance generally occurred in subsurface levels (7-26 m); however,
4
5 high densities were also observed in surface water in March and May (Figure 6f).
6
7

8 Both *Chlo a* and APP showed a marked decrease below 0.1% E_0 , whereas ANP showed a second,
9
10 albeit smaller, peak at some deeper levels, with a noticeable increase between 150 - 200 m in March
11
12 (Fig. 6a, b, c). Both microphytoplankton components showed a few noticeable peaks, similar in
13
14 magnitude to those observed in the surface, in layers below 0.1% E_0 in May (150 and 300 m), August
15
16 (200 and 250 m) and November (250 m). However, the distribution of diatom abundance showed no
17
18 clear decreasing trend below the euphotic zone in August and November (Figure 6e), in contrast with
19
20 other months.
21
22
23
24
25
26
27
28
29

30 **4. Discussion**

31

32 In this study, the temporal variability of PM displayed a markedly seasonal behaviour linked to the
33
34 particular hydrographic conditions of the Alfonso basin. Prior knowledge about the site's
35
36 oceanographic dynamics, the marked seasonal pattern of planktonic productivity in the euphotic zone,
37
38 the total flow of particulate matter, and the relatively low anthropogenic influence, are among the main
39
40 elements setting the background and natural condition of the system under study. This is important
41
42 given that the metals hereby examined, in addition to being relevant for biological production, are also
43
44 indicators of the ecosystem's health and markers of disruption caused either by natural processes at
45
46 various spatial and temporal scales (*e.g.* van Geen and Husby, 1996; Nameroff et al., 2004; Algeo and
47
48 Maynard, 2008; Hoffmann et al., 2012) or by anthropogenic activity (Béthoux et al., 1990; Sulochanan
49
50 et al., 2007; Smail et al., 2012).
51
52
53
54
55
56

57 There are no previous records of dissolved metals at the study site. However, the substantial increase
58
59 observed in the concentration of most PM in the water column suggests the influence of environmental
60
61
62
63
64
65

1
2
3 conditions favouring the entry of these elements into the aquatic system and their subsequent biological
4
5 uptake in the euphotic zone. Thus, the wind-driven mixing conditions in the water column in March,
6
7 the rise of isopycnals attributed to the pumping induced by a sub-mesoscale cyclonic gyre in May, and
8
9 the monthly peaks of both *Chlo a* and the abundance of APP, ANP, diatoms and dinoflagellates in the
10
11 euphotic zone, all contribute to explain the differences observed over time between the distributions of
12
13 PM concentration and their corresponding P_p -normalized values. These, in general, could translate into
14
15 high metals requirement and/or storage in the biological compartment. In turn, the dynamics of these
16
17 biological variables coincided with the period of highest seasonal production by the $> 5 \mu\text{m}$ autotrophic
18
19 component in this zone (Villegas-Aguilera, 2009), with the abundance of the smaller-sized planktonic
20
21 fractions (Martínez-López, unpublished data) and with the findings in this study. Also, the clear
22
23 reduction in PM observed in August was consistent with low abundances of planktonic components
24
25 and the presence of a marked stratification due to the maximum insolation. In November, when wind
26
27 direction reverts and north-westerly winds prevail, and the transition from stratification to mixing
28
29 periods occurs (Jimenez Illescas et al., 1994; Aguirre Bahena, 2007; Obeso-Nieblas, et al., 2008), a
30
31 slight increase in the abundance of APP, diatoms, dinoflagellates and PM in the surface level was
32
33 observed relative to the previous period, thus suggesting the onset of conditions enabling the
34
35 bioavailability and active incorporation of the metals hereby studied (Lares et al., 2009).
36
37
38
39
40
41
42
43
44

45 As for the vertical distribution of normalized PM values, the lower values consistently recorded on the
46
47 surface and subsurface denote that a higher proportion of them are associated with the intracellular
48
49 fraction of planktonic components, compared to material from intermediate and lower depths, which
50
51 may have been a target of selectively recycling of organic compounds, as well as had an autogenous
52
53 origin in the hypoxic layer and/or might be associated with sedimentation of lithogenic material
54
55 (Paytan et al., 2003; Aguirre-Bahena, 2007; Rodríguez-Castañeda, 2008; Ho et al., 2009). This pattern
56
57 is also consistent with some observations on the partitioning in most of these metals in marginal basins
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 and/or in systems with strong vertical redox gradients, where an opposite behaviour between the
4
5 profiles of the particulate and dissolved fractions have been described, which results from both an
6
7 intense biological uptake at the surface and the recycling rate of sinking particulate organic matter that
8
9 decreases with depth, and of adsorption-desorption and co-precipitation processes below the redoxcline
10
11
12 (Jacobs et al., 1985, 1987; Dellwig et al., 2010; Yiğiterhan et al.; 2011; Sunda, 2012).
13
14

15
16 The comparison of normalized PM concentration values hereby recorded with those reported for the
17
18 elemental composition of suspended material (Kuss and Kremling 1999; Yiğiterhan et al., 2011) for
19
20 several natural populations and phytoplankton culture systems (Morel and Hudson, 1985; Bruland et
21
22 al., 1991; Ho et al., 2003, 2004b, 2006, 2010; Twining et al., 2004, 2010, 2011) reveal substantial
23
24 differences, which apparently can be attributed neither to environmental fluctuations in the
25
26 concentration of dissolved metals nor to the physiological requirements of existing groups (Sunda,
27
28 1989; Sterner and Elser, 2002; Glass and Orphan, 2012; Nuester et al., 2012). We suggest that the
29
30 increase in normalized PM values observed in the aphotic layer in the Alfonso basin mainly results
31
32 primarily from the dominance of mineral particles over the biological component that remains after
33
34 remineralization, which make a large proportion of the sinking material (Aguirre-Bahena, 2007;
35
36 Silverberg et al., 2006, 2014).
37
38
39
40
41
42

43
44 On the other hand, the significant correlations observed between PM (Fe, Cu, Ni and Mo) and the
45
46 biological component in the euphotic zone coincide with their positive relationship with the large-sized
47
48 Chlo *a* fraction (Spearman $\rho = 0.52, 0.68, 0.80$ and 0.74 , respectively, $P < 0.05$), although Ni and Mo
49
50 were also similarly associated with the small-sized Chlo *a* fraction (Spearman, $\rho = 0.60$ and 0.66 ,
51
52 respectively, $P < 0.05$). In addition, Mo was positively correlated with APP (Spearman $\rho = 0.63$, P
53
54 < 0.05), whereas V and Fe did with diatom abundance (Spearman, $\rho = 0.73$ and 0.50 , respectively, P
55
56 < 0.05). These findings suggest that the entry and bioavailability of these metals might regulate the
57
58 abundance of phytoplankton in the euphotic zone of the Alfonso basin, as co-limiting elements
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 associated either to macronutrient (C, N or P) uptake or to the regulation of other metabolic processes
4
5 (Sunda, 2012).
6

7
8 Fe and Mo are essential cofactors for enzymes involved in nitrogen (N₂) fixation in cyanobacteria and
9
10 other prokaryotes (Tuit et al., 2004; Rubio and Ludden, 2008), a process that does take place in this
11
12 basin and which allows to withstand the N₂-limited conditions reported for this zone (Hakspiel-Segura
13
14 and Martínez-López, 2014). However, Fe has an even broader role, serving also as electron carrier and
15
16 catalyst in photosynthesis (Shen and Golbeck, 2006; Rochaix, 2011). Similarly, Fe, Ni and Cu are
17
18 replaceable metals in the active sites of other metalloproteins such as superoxide dismutase (SOD) in
19
20 various phytoplankton groups, which is essential for neutralizing the harmful effects of reactive oxygen
21
22 species produced from photochemical reactions (Wolfe-Simon et al., 1983; Peers and Price, 2004;
23
24 Palenik et al., 2007).
25
26
27
28
29
30

31 In particular, Ni is actively involved as a cofactor for urease, which participates in the cleavage of urea,
32
33 an organic nitrogen source presenting significant concentrations (0.07 to 6 µM) of which have been
34
35 recorded in the Alfonso basin (unpublished data). This activity has also been associated –in addition to
36
37 bacteria and fungi– with certain populations of siliceous phytoplankton (*e.g.*, *Pseudo-nitzschia* spp,
38
39 *Thalassiosira* spp.) and cyanobacteria (*e.g.*, *Synechococcus* spp.) (Pirce and Morel, 1991; Smyj, 1997;
40
41 Dupont et al., 2008; Egleston and Morel, 2008; Twining et al., 2012) which have been found to
42
43 dominate seasonally in subsurface layers in the study area (Villegas-Aguilera, 2009). Recently, based
44
45 on vertical Ni profiles in diatom frustules from the Equatorial Pacific, the existence of an important
46
47 pool of this metal, equivalent to an additional ~50% of internal cell content, has been suggested
48
49 (Twining et al., 2012). The high Ni concentrations recorded in the aphotic zone in March and May
50
51 coincide with the season of high diatom flow in the study site (Acevedo-Acosta et al., 2014); this
52
53 would support the suggestion that diatoms serve as a Ni reservoir.
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Most studies on the interaction between Cu and phytoplankton have focused on the toxicity caused by
4
5 this metal in polluted environments and the physiological responses to neutralize its harmful effects by
6
7 producing phytochelatins. Nevertheless, dissolved Cu levels in La Paz Bay are not considered as
8
9
10 polluting. Some studies have stressed the importance of Cu as an element that is interchangeable with
11
12 Fe in the active sites of metalloproteins involved in photosynthesis (Wood, 1978) and in the
13
14 intracellular transport of Fe (III) through a multi-Cu oxidase protein (Maldonado et al., 2006). In a
15
16 study on the association between particulate metals in sinking material collected in the Alfonso basin,
17
18 Rodríguez-Castañeda (2008) related Cu and Ni levels with the dynamics of calcareous plankton
19
20 production, the vertical flows of which appear to increase in autumn - winter (Silverberg et al., 2006).
21
22

23
24
25 As regards V, little is known about its participation in phytoplankton physiological processes.

26
27 However, regression models for Northeast Atlantic data show that the presence of this metal may be
28
29 key in the dynamics of phytoplankton blooms (Klein et al., 2013). The increase in V levels observed
30
31 during the productive period of the year in this study also supports this idea.
32
33

34
35
36 For the dissolved and particulate fractions, the relationship between metals and phytoplankton is just
37
38 starting to be understood. However, it is clear that their seasonal dynamics has important
39
40 biogeochemical implications due to the large vertical flows of exported material (peak levels in winter
41
42 and spring) (Aguirre-Bahena, 2007; Silverberg et al., 2014), which might constitute –through
43
44 remineralization– the supply source for the dissolved metals reservoirs in the basin. This is consistent
45
46 with the increase in the concentration of metals in the euphotic zone in May, when water pumping
47
48 takes place in the study site.
49
50

51
52
53 Most (up to 50% dry weight) of the suspended or sinking material in La Paz Bay is composed of
54
55 lithogenic particles that reach the seafloor (Choumiline, 2011; Silverberg et al., 2007). The mechanisms
56
57 through which lithogenic particles/metals reach the Alfonso basin are is still unclear. Among the
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 environmental variables examined in this study, wind speed was the only one significantly correlated
4
5 with most PM (Spearman, $\rho = 0.52 - 0.84$, $P < 0.05$), except for Cd, Co and V. Most of PMs correlated
6
7 with wind speed derive from minerals released from rocks (granite, volcanic rhyolite, basalt and
8
9 andesite, etc.) present in the region, which partly explains their higher levels in surface and subsurface
10
11 layers (Romero-Bañuelos, 2003; Rodríguez-Castañeda, 2008). Their temporal variability suggests that
12
13 the source of these elements might be associated to wind-borne lithogenic material, as proposed by
14
15 Silverberg et al., (2014) based on observations on particulate material flows in sediment traps placed in
16
17 the basin. However, recent evidence on the composition of diatoms flows suggests that when
18
19 northwesterly winds prevail, resuspension and horizontal transport might also play an important role in
20
21 metal input, in addition to the wind-borne input (Acevedo-Acosta et al., 2014), which is in agreement
22
23 with Romero-Bañuelos (2003).
24
25
26
27
28
29

30
31 On the other hand, some studies conducted in the bay have attributed the substantial increase in the
32
33 concentration of sinking particulate matter to the occurrence of hurricanes and tropical storms and their
34
35 effect on rock weathering, soil leaching (runoff) and the subsequent transport of materials across the
36
37 drainage basin down to the coast (Choumiline et al., 2009; Choumiline, 2011). On September 26 – 28,
38
39 2012, hurricane Norman brought ~80 mm of rainfall (~28% of the total annual precipitation), which,
40
41 according to reports of similar events, might have carried a massive influx of terrigenous material into
42
43 the system (over 50% of the annual input) in addition to a substantial increase in vertical flows
44
45 (Aguirre-Bahena, 2007, Rodríguez-Castañeda, 2008). However, in our study we did not find any
46
47 statistically significant relationship between PM and rainfall. This might be partly due to the few
48
49 observations and the lack of rain during the study period, even in August, when the heaviest rains fell
50
51 in La Paz on the very same day of sampling (~ 46 mm) and one week later (23 - 32 mm). Therefore, the
52
53 role that weather events play in TPM input deserves further research.
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 One of the major shortcomings of this investigation was the lack of comparative data from other studies
4
5 conducted in similar or minimally disturbed environments, in which procedures for removing
6
7 phosphorus and metals adhered and/or adsorbed onto the surface of particulate matter had been
8
9 undertaken. On the other hand, most studies on the particulate fraction have a geochemical approach
10
11 and base their estimates on a normalization with respect to the most abundant elements in the Earth's
12
13 crust (Al, Fe, Si, etc.), hence underestimating the biological component as a pool of these nutrients,
14
15 especially in the ocean surface layers. Studies using procedures such as washing with EDTA and
16
17 oxalate (Hudson and Morel, 1989; Tovar-Sanchez et al., 2003, Tang and Morel, 2006) initially focused
18
19 on assessing the actual intracellular elemental content as an indicator of actual nutritional requirements
20
21 (Sañudo-Wilhelmy et al., 2004; Fu et al., 2005). Nowadays, more ecologically focused studies are
22
23 being conducted, addressing the relationship between metals and the bloom dynamics of various
24
25 phytoplankton groups (Sañudo-Wilhelmy et al., 2004; Tovar-Sánchez and Sañudo-Wilhelmy, 2011;
26
27 Klein et al., 2013). However, further studies are needed to consolidate the baseline through a wide
28
29 range of systems, and to provide guidelines for comparison and, subsequently, for the development of
30
31 conceptual and numerical models.
32
33
34
35
36
37
38
39

40 The combined monitoring of PM and plankton fractions provides a valid tool for tracking the
41
42 environmental conditions of natural dynamics and, likely, the deviations in some elements' cycles.
43
44 However, we also recommend quantifying their soluble fractions and combine their use with other
45
46 markers, such as particulate aluminium, to better discern between the material of biological origin and
47
48 continental inputs. As a potential addition to the information supplied with this tool in the Alfonso
49
50 basin, it is desirable to continue the joint estimation of physiological processes or metabolic pathways
51
52 involved in biogeochemical cycles (e.g., nitrogen fixation, reactive nitrogen uptake, denitrification,
53
54 etc.), as this could lead to a better understanding of the role of metals, anthropogenic impact on
55
56 ecosystem functioning.
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Acknowledgements

Funding was received from Dirección de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional (grant SIP 20131145). A.M.L. and G.V.D. were supported by Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas and the Program of Estímulos al Desempeño de los Investigadores fellowships from the Instituto Politécnico Nacional of México. C.H.S. received fellowships from Programa Institucional de Formación de Investigadores and CONACYT. We thank Dr. Sergio Sañudo-Wilhelmy for theoretical and technical training in the trace metals analysis at the University of Southern California (USC, LA).

References

- Acevedo-Acosta, J.D., Martínez-López, A., Verdugo-Díaz, G., 2014. Patrón estacional (2008-2012) del flujo vertical de diatomeas en Cuenca Alfonso; Bahía de La Paz B.C.S. , Paper presented at the Reunión Anual 2014, Unión Geofísica Mexicana, Puerto Vallarta, México.
- Aguirre-Bahena, F., 2007. Cambiostemporales en los componentes y flujos de la materia en hundimiento de la Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, durante el periodo 2002-2005. Doctorate Thesis, CICIMAR-IPN, México, pp. 102.
- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2008. Trace metal covariation as a guide to water-mass conditions in ancient anoxic marine environments. *Geosphere* 4(5), 872–887. doi:10.1130/GES00174.
- Álvarez-Gómez, I.G., 2010. Reconstrucción de la variabilidad del clima a través de los silicoflagelados conservados en los sedimentos laminados de Cuenca Alfonso. Master Thesis, CICIMAR-IPN, México, pp. 98.

1
2
3 Badan-Dangon, A., Dorman, C.E., Merrifield, M.A., Winant, C.D., 1991. The lower atmosphere over
4 the Gulf of California. *J. Geophys. Res.* 96(C9), 16,877–16,896. doi:10.1029/91JC01433.
5
6
7
8 Bethoux, J.P., Courau, P., Nicolas. E., Ruiz-Pino, D., 1990. Trace metal pollution in the. Mediterranean
9 Sea. *Oceanol. Acta.* 13(4), 481–488.
10
11
12
13
14 Boehme-Terrana, L.M., 2007. Trace Metals and Stable Isotopes as Tracers of Life History and trophic
15 connections in estuarine- dependent fish from Tampa Bay. Florida. University of South Florida,
16
17 Doctorate Thesis, Florida, pp. 102.
18
19
20
21
22 Bruland, K. W., Donat, J.R., Hutchins, D.A., 1991. Interactive influences of bioactive trace-metals on
23 biological production in oceanic waters. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1555–1577.
24
25
26
27
28 Bruland, K.W., 1983. Trace elements in seawater, in: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), *Chemical*
29 *Oceanography* (Vol. 8). Academic Press, London, pp. 157–220.
30
31
32
33
34 Bruland, K.W., Lohan, M.C., 2004. Controls on trace metals in seawater, in: Elderfield, H., Holland,
35 H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *The Oceans and Marine Geochemistry* (Vol. 6). Elsevier Science Ltd,
36
37 Cambridge, UK, pp. 33–49.
38
39
40
41
42 Burton, J.D., Stratham, P.J., 1988. Trace metals as tracers in the ocean. *Philosophical Transactions of*
43 *the Royal Society of London Series A* 325, 127–145.
44
45
46
47
48 Choumiline, K., 2011. Geoquímica de la materia particulada en hundimiento y de los sedimentos
49 recientes de Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz. Master Thesis, CICIMAR-IPN, La Paz, pp. 141.
50
51
52
53
54 Choumiline, K., Rodríguez-Castañeda, A.P., Silverberg, N., Schumilin, E., Aguirre-Bahena,
55 F., Sapozhnikov, D., Pérez-Cruz, L., 2010. Arsenic and uranium in the settling particulate matter and
56
57 sediments of Alfonso Basin, La Paz Bay, in: Birkle, P., Torres-Alvarado, I. (Eds.), *Water Rock*
58
59 *Interaction*. Taylor & Francis Group, London, pp.333–336. ISBN978-0-415-60426.
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Choumilina. K., Godínez-Orta, L., Nikolaeva, N., Derkachev, A., Shumilin, E., 2009. Evaluation of
4
5 contribution Sources for the sediments of the La Paz Lagoon. Evaluation of contribution sources for the
6
7 sediments of the La Paz Lagoon, based on statistical treatment of the mineralogy of their heavy fraction
8
9 and surrounding rock and drainage basin characteristics. Boletín Sociedad Geológica Mexicana, 61(1),
10
11 97–109.
12
13
14
15
16 CONAGUA (Comisión Nacional del Agua), 2013. Information provided by the meteorological
17
18 observatory of the city of La Paz, BCS. CONAGUA, SEMARNAT.
19
20
21 Dellwig, O., Leipe, T., März, Ch., Glockzin, M., Pollehne, F., Schnettker, B., Yakushev, E. V.,
22
23 Böttcher, M. E, Brumsack, H.-J., 2010. A new particulate Mn-Fe-P shuttle at the redoxcline of anoxic
24
25 basins. Geochim. Cosmochim. Ac. 74, 7100–7115.
26
27
28
29
30 Dessai, D., Singh, T., Mohan, R., Nayak, G.N., Sudhakar, M., 2011. Reading source and processes
31
32 from the distribution of suspended particulate matter and its selected elemental chemistry in the
33
34 Southern and Indian Oceans. Curr. Sci. India 100(8), 1193 –1200
35
36
37
38 Dupont, C., Barbeau. K., Palenik, B., 2008. Ni uptake and limitation in marine *Synechococcus* strains.
39
40 Environ.Microbiol.74, 23–31.
41
42
43
44 Eggimann, D.W., Betzer, P.R., 1976. A new method for the decomposition and analysis of refractory
45
46 oceanic suspended materials. Anal. Chem. 48, 886–890.
47
48
49
50 Egleston, E.S., Morel F.M.M., 2008. Nickel limitation and zinc toxicity in a urea-grown diatom.
51
52 Limnol. Oceanogr. 53: 2462–2471. doi:10.4319/lo.2008.53.6.2462.
53
54
55
56 Fu F.X., Zhang Y.H., Leblanc K., Sanudo-Wilhelmy. S.A., Hutchins D.A., 2005. The biological and
57
58 biogeochemical consequences of phosphate scavenging onto phytoplankton cell surfaces. Limnol.
59
60 Oceanogr. 50, 1459–1472. doi:10.4319/lo.2005.50.5.1459.
61
62
63
64
65

1
2
3 Glass, J.B., Orphan V.J., 2012. Trace metal requirements for microbial enzymes involved in the
4
5 production and consumption of methane and nitrous oxide. *Front. Microbiol.* 3,61.
6
7 doi:10.3389/fmicb.2012.00061.
8
9

10
11 Hakspiel-Segura, C., Martínez-López, A., 2014. First estimation of biological nitrogen fixation rate in
12
13 Alfonso Basin, southern Gulf of California. *Rev. Biol. Mar. Oceanog.* 49(2), 379–383.
14
15

16
17 Hasle, G.R., 1978. The inverted-microscope method, in: Sournia, A. (Ed.), *Phytoplankton Manual*.
18
19 United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, pp. 337.
20
21

22
23 Hassler, C.S., Schoemann, V., 2009. Discriminating between intra- and extracellular metals using
24
25 chemical extractions-the case of iron. *Limnol. Oceanogr-Meth.* 7, 479–489.
26
27

28
29 Ho, T.-Y., Astor, Y., Varela, R., Taylor, G.T., Muller-Karger, F., Scranton, M. I., 2004a. Vertical and
30
31 temporal variability of redox zonation in the water column of the Cariaco Basin: implications for
32
33 organic carbon oxidation pathways. *Mar. Chem.* 86, 89–104.
34
35

36
37 Ho, T.-Y., Chou, W.-C., Wei, C.-L., Lin, F.-J., Wong, G.T.F., Lin, H.-L., 2010. Trace metal cycling in
38
39 the surface water of the South China Sea: Vertical fluxes, composition, and sources. *Limnol. Oceanogr.*
40
41 55, 1807–1820.
42
43

44
45 Ho, T.-Y., Quigg, A., Finkel, Z.V., Milligan, A.J., Wyman, K., Falkowski, P.G., Morel, F.M.M., 2003.
46
47 The elemental composition of some marine phytoplankton. *J. Phycol.* 39, 1145–1159.
48
49

50
51 Ho, T.Y., Quigg, A., Finkel, Z.V., Milligan, A. J., Wyman, K., Falkowski, P.G., Morel, F.M.M.,
52
53 2004b. The elemental composition of some marine phytoplankton (Corrigendum). *J. Phycol.* 40, 227–
54
55 227.
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Ho, T.Y., 2006. The trace metal composition of marine microalgae in cultures and natural assemblages,
4
5 in: Subba Rao, D.V. (Ed.), *Algal Cultures, Analogues of Blooms and Applications*. Science Publishers,
6
7 New Hampshire, pp. 271–299.
8
9

10
11 Ho, T.-Y., You, C.-F., Chou, W.-C., Pai, S.-C., Wen, L.-S., Sheu, D.D., 2009. Cadmium and
12
13 phosphorus cycling in the water column of the South China Sea: the roles of biotic and abiotic
14
15 particles. *Mar. Chem.* 115, 125–133.
16
17

18
19 Hoffmann, L.J., Breitbarth, E., Boyd, P.W., Hunter, K.A., 2012. Influence of ocean warming and
20
21 acidification on trace metal biogeochemistry. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 470, 191–205.
22
23 doi:10.3354/meps10082.
24
25

26
27 Holden, J.F., Adams, M.W.W., 2003. Microbe–metal interactions in marine hydrothermal vents. *Curr.*
28
29 *Opin. Chem. Biol.* 7, 160–165.
30
31

32
33 Howarth, R.W., Marino, R., Cole, J. J., 1988. Nitrogen fixation in freshwater, estuarine, and marine
34
35 ecosystems. 2. Biogeochemical controls. *Limnol.Oceanogr.*33, 688–701.
36
37

38
39 Hudson, R.J.M., Morel, F.M.M., 1989. Distinguishing between extracellular and intracellular iron in
40
41 marine-phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 34(6), 1113–1120.
42
43

44
45 Hutchins, D.A., Bruland, K.W., 1994. Grazer-mediated regeneration and assimilation of Fe, Zn, and
46
47 Mn from planktonic prey. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 110, 259–269 doi:10.3354/meps110259.
48
49

50
51 INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática <http://www.inegi.org.mx>), 2014. XII
52
53 General population and housing census of Baja California Sur 2010. INEGI, México.
54
55

56
57 Jacobs, L., Emerson, S., Husted, S. S., 1987. Trace-metal geochemistry in the Cariaco Trench. *Deep-*
58
59 *Sea Res. Part A* 34, 965–981. doi.org/10.1016/0198-0149(87)90048-3.
60
61

- 1
2
3 Jacobs, L., Emerson, S., Skei, J., 1985. Partitioning and transport of metals across the O₂/H₂S interface
4
5 in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 49, 1433–1444.
6
7
8 Jeffrey, S.W., Humphrey, G.F., 1975. New spectrophotometric equation for determining chlorophylls
9
10 a, b, c1 and c2 in algal phytoplankton and higher plants. *Bioch. Physiol. Pflanz.* 167, 191–194.
11
12
13
14 Jiménez-Illescas, Á.R., Obeso-Nieblas, M., Alatorre-Mendieta, M.A., Troyo-Dieguez S., Garcia
15
16 Escobar, H., 1994. Hidrología de la Bahía de La Paz. *Oceanología* 1(2), 115–131.
17
18
19
20 Jiménez-Illescas, A.R., Obeso-Nieblas, M., Salas-de-Leon, D.A., 1997. Oceanografía física de la
21
22 Bahía de La Paz, in: Urban-Ramirez, J., Ramirez-Rodriguez, M., (Eds.), *La Bahía de La Paz:*
23
24 *investigación y conservación.* UABCS/CICIMAR-IPN/Scripps Institution of Oceanography, México,
25
26 pp.31–41.
27
28
29
30 Klein, N.J, Beck, A.J., Hutchins, D.A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2013. Regression modelling of the
31
32 North East Atlantic Spring Bloom suggests previously unrecognized biological roles for V and Mo.
33
34 *Front. Microbiol.* 4(45), 1–2. doi:10.3389/fmicb.2013.00045.
35
36
37
38 Kuss, J., Kremling, K., 1999. Particulate trace element fluxes in the deep northeast Atlantic Ocean.
39
40 *Deep-Sea Res. Part I* 46(1), 149–169.
41
42
43
44 Lares, M.L., Marinone, S.G., Rivera-Duarte, I., Beck, A., Sañudo-Wilhelmy, S., 2009. Spatial
45
46 variability of trace metals and inorganic nutrients in surface waters of Todos Santos Bay, México in
47
48 summer of 2006 during a red tide bloom. *Arch. Environ. Con. Tox.* 56(4), 707-716. doi:
49
50 10.1007/s00244-008-9210-x.
51
52
53
54
55 MacIsaac, E.A., Stockner, J.G., 1993. Enumeration of phototrophic picoplankton by autofluorescence,
56
57 in: Kemp, P., Sherr, B., Sherr E., Cole J. (Eds.), *Handbook of Methods in Aquatic Microbial Ecology.*
58
59 Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 187–197.
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Maldonado, M.T., Allen, A.E., Chong, J.S., Lin, K., Leus, D., Karpenko, N., Harris, S.L., 2006.
4
5 Copper-dependent iron transport in coastal and oceanic diatoms. *Limnol. Oceanogr.* 51, 1729–1743.
6
7
8 Marchetti, A., Parker, M.S., Moccia, L.P., Ostlund, E.L., Arrieta, A., Ribalet, F., Murphy M.E.P.,
9
10 Maldonado, M.T., Armbrust, E.V., 2009. Ferritin is used for iron storage in bloom-forming marine
11
12 pennate diatoms. *Nat.* 457, 467–470. DOI:10.1038/nature07539.
13
14
15
16
17 Martinez-Lopez, A., Álvarez-Gómez, I.G., Durazo, R., 2012. Climate variability and silicoflagellate
18
19 fluxes in Alfonso Basin (southern Gulf of California). *Bot. Mar.* 55(2), 177–185.
20
21
22
23 Morel, F.M.M., Hudson, R.J.M., 1985. The geobiological cycle of trace elements in aquatic systems:
24
25 Redfield revisited, in: Stumm, W. (Ed.), *Chemical Processes in Lakes*. John Wiley, New York, NY, pp.
26
27 251–281.
28
29
30
31 Morel, F.M.M., Milligan, A.J., Saito, M.A., 2003. Marine bioinorganic chemistry: the role of trace
32
33 metals in the oceanic cycles of major nutrients. *treatise on geochemistry*, in: Elderfield, H., Holland,
34
35 H.D., Turekian, K.K (Eds.), *The Oceans and Marine Geochemistry* (Vol. 6). Elsevier Science Ltd,
36
37 Cambridge, UK, pp. 113–143.
38
39
40
41 Nameroff, T.J., Calvert, S. E., Murray J.W., 2004. Glacial-interglacial variability in the eastern tropical
42
43 North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals. *Paleoceanography* 19,
44
45 PA1010. doi:10.1029/2003PA000912.
46
47
48
49 Nava-Sánchez, E.H., Gorsline, D.S., Molina-Cruz A., 2001. The Baja California peninsula borderland:
50
51 structure and sedimentological characteristics. *Sedimentary Geology* 144(1), 63–82.
52
53
54
55 Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nat.* 338, 47–
56
57 49.
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Nuester, J., Vogt, S., Newville, M., Kustka, A.B., Twining, B. S., 2012. The unique biogeochemical
4
5 signature of the marine diazotroph *Trichodesmium*. *Front. Microbiol.* 3,
6
7
8 150.doi:10.3389/fmicb.2012.00150
9
10
11 Obeso-Nieblas, M., Gaviño-Rodríguez, J.H., Jiménez-Illescas, A.R., Shirasago-Germán, B., 2002.
12
13 Simulación numérica de la circulación por marea y viento del noroeste y sur en la Bahía de La Paz, B.
14
15 C. S. *Oceánides* 17, 1–12.
16
17
18
19 Obeso-Nieblas, M., Shirasago, G.B., Gaviño-Rodríguez, J., Pérez Lezama, E. Obeso-Huerta, H.,
20
21 Jiménez-Illescas, A. R., 2008. Variabilidad hidrográfica en Bahía de La Paz, Golfo de California,
22
23 México (1995-2005). *Rev. Biol. Mar. Oceanogr.* 43, 559–567.
24
25
26
27 Obeso-Nieblas, M., Shirasago, G.B., Sánchez-Velasco, L., Gaviño-Rodríguez, H., 2004. Hydrographic
28
29 variability in Bahía de La Paz, B. C. S, México, during the 1997-1998 El Niño. *Deep-Sea Res. Part II*
30
31 51(6–9), 689–710.
32
33
34
35 Palenik, B., Grimwood, J., Aerts, A., Rouzé, P., Salamov, A., Putnam, N., Dupont, C., Jorgensen, R.,
36
37 Derelle, E., Rombauts, S., Zhou, K., Otilar, R., Merchant, S.S., Podell, S., Gaasterland, T., Napoli, C.,
38
39 Gendler, K., Manuell, A., Tai, V., Vallon, O., Piganeau, G., Jancek, S., Heijde, M., Jabbari, K., Bowler,
40
41 C., Lohr, M., Robbens, S., Werner, G., Dubchak, I., Pazour, G.J., Ren, Q., Paulsen, I., Delwiche, C.,
42
43 Schmutz, J., Rokhsar, D., Van de Peer, Y., Moreau, H., Grigoriev, I.V., 2007. The tiny eukaryote
44
45 *Ostreococcus* provides genomic insights into the paradox of plankton speciation. *P. Natl. Acad. Sci.*
46
47 USA 104, 7705–7710.
48
49
50
51
52
53 Paytan, A., Cade-Menun, B.J., McLaughlin, K., Faul, K.L., 2003. Selective phosphorus regeneration of
54
55 sinking marine particles: evidence from P-31-NMR. *Mar. Chem.* 82, 55–70.
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Peers, G., Price, N.M., 2004. A role for manganese in superoxide dismutases and growth of iron-
4
5 deficient diatoms. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1774–1783.
6

7
8 Pérez-Cruz, L., 2013. Hydrological changes and paleoproductivity in the Gulf of California during
9
10 middle and late Holocene and their relationship with ITCZ and North American Monsoon variability.
11
12 *Quaternary Res.* 79(2), 138–151
13
14

15
16 Pérez-Tribouillier, H., Choumiline. E., 2013. Evaluación de los niveles actuales de los elementos
17
18 potencialmente tóxicos en sedimentos marinos de La Laguna de La Paz, Baja California Sur, in: XIII
19
20 Congreso de la Asociación de Investigadores del Mar de Cortes y VII International Symposium of the
21
22 el Sea of Cortes (April 8 - 12, Ensenada, Baja California, México). pp. 153–154.
23
24
25

26
27 Price, N.M., Morel, F.M.M., 1991. Colimitation of phytoplankton growth by nickel and nitrogen.
28
29 *Limnol. Oceanogr.* 36, 1071–1077
30
31

32
33 Rochaix, J. D., 2011. Regulation of photosynthetic electron transport. *Biochim. Biophys. Acta* 1807,
34
35 375–383.
36
37

38
39 Rodríguez-Castañeda, A.P., 2008. Variación de flujos de los elementos particulados en Cuenca Alfonso,
40
41 Bahía de La Paz, en el periodo 2002-2005. Doctorate Thesis, CICIMAR-IPN, México, pp.199.
42
43

44
45 Romero-Bañuelos, A.C., 2003. Hidrología y metales pesados en la materia particulada suspendida del
46
47 agua superficial de la porción sur de la Bahía de La Paz., B.C.S., México. Master Thesis, CICIMAR-
48
49 IPN, México, pp. 100.
50
51

52
53 Rubio, L.M., Ludden, P.W., 2008. Biosynthesis of the iron-molybdenum cofactor of nitrogenase.
54
55 *Annu. Rev. Microbiol.* 62, 93–111.
56
57

1
2
3 Sañudo-Wilhelmy, S.A., Tovar-Sanchez, A., Fe, F.X., Capone, D.G., Carpenter, E.J., Hutchins, D.A.,
4
5 2004. The impact of surface-absorbed phosphorus on phytoplankton Redfield stoichiometry. *Nat.* 432,
6
7 897–901doi:10.1038/nature03125.
8
9

10
11 Satyanarayana, D., Prabhakara Murthy, P.V.S., Sarma, V.V., 1990. Distribution of particulate trace
12
13 metals in the Western Bay of Bengal. *Mahasagar-Bull. Natl. Inst. Oceanogr.* 23, 103–115.
14
15

16
17 Shen, G., Golbeck, J.H., 2006. Assembly of the bound iron-sulfur clusters in photosystem I, in:
18
19 Golbeck, J.H. (Ed.), *Photosystem I: The Light-Driven Plastocyanin: Ferredoxin Oxidoreductase.*
20
21 *Advances in Photosynthesis and Respiration (Vol. 24)*, Springer, Dordrecht, pp. 529–547.
22
23

24
25 Silverberg, N., Aguirre, F., Aguiñiga, S., Romero, N., 2006. Flujo vertical de materia particulada en la
26
27 Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, durante 2002. *Cienc. Mar.* 32, 73–82.
28
29

30
31 Silverberg, N., Aguirre, F., Mucci, A., 2014. Time-series measurements of settling particulate matter in
32
33 Alfonso Basin, La Paz Bay, southwestern Gulf of California. *Cont. Shelf Res.* 84, 169–187.
34
35 DOI:10.1016/j.csr.2014.05.005
36
37

38
39 Silverberg, N., Aguirre-Bahena, F., Cortés-Martínez, M.Y., Urcádiz-Cázares, F.J., 2007. Flujos
40
41 verticales de carbón orgánico e inorgánico particulado en Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, y
42
43 comparación con otros ambientes en el norte de México. *Instituto Nacional de Ecología/SEMARNAT,*
44
45 28, 411–425.
46
47

48
49 Smail, E.A., Webb, E.A., Franks, R.P., Bruland, K.W., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2012. Status of metal
50
51 contamination in surface waters of the coastal ocean off Los Angeles, California since the
52
53 implementation of the Clean Water Act. *Environ. Sci. Technol.* 17, 46(8), 4304–
54
55 11.doi:10.1021/es2023913.
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Smyj, R.P., 1997. A conformational analysis study of a nickel (II) enzyme: urease. J. Mol.Struct. 391,
4
5 207–208.
6

7
8 Sterner, R.W., Elser, J.J., 2002. Ecological stoichiometry: the biology of elements from molecules to
9
10 the biosphere. Princeton University Press, Princeton, NJ, pp. 464.
11
12

13
14 Strickland, J.D., Parsons T. R., 1972. A practical handbook for the sea water analysis, second ed. Fish.
15
16 Res. Bd. Canada, Bull.167, pp.311.
17
18

19
20 Sulochanan, B., Krishnakumar, P.K., Prema, D., Kaladharan, P., Valsala, K.K., Bhatand,G.S.,
21
22 Muniyandi,K., 2007. Trace metal contamination of the marine environment in Palk Bay and Gulf of
23
24 Mannar. J. Mar. Biol. Ass. India 49(1), 12–18.
25
26

27
28 Sunda, W.G., 1989. Trace Metal Interactions with Marine Phytoplankton. Biol. Oceanogr. 6,5-6, 411–
29
30 442.
31
32

33
34 Sunda, W.G., 2012. Feedback Interactions between Trace Metal Nutrients and Phytoplankton in the
35
36 Ocean. Front. Microbiol. 2(204), 1–22. doi:10.3389/fmicb.2012.00204.
37
38

39
40 Tang, D.G., Morel, F.M.M., 2006. Distinguishing between cellular and Fe-oxide-associated trace
41
42 elements in phytoplankton. Mar. Chem. 98, 18–30.
43
44

45
46 Tiefenthaler, L.L., Stein, E., Schiff, K., 2008. Watershed and land use-based sources of trace metals in
47
48 urban stormwater. Environ. Toxicol.Chem. 27, 277–87.
49
50

51
52 Tovar-Sanchez, A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2011. Influence of the Amazon River on dissolved and
53
54 intra-cellular metal concentrations in *Trichodesmium* colonies along the western boundary of the sub-
55
56 tropical North Atlantic Ocean. Biogeosciences 8, 217–225.
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3 Tovar-Sanchez, A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Garcia-Vargas, M., Weaver, R.S., Popels, L.C., Hutchins,
4
5 D.A., 2003. A trace metal clean reagent to remove surface-bound iron from marine phytoplankton.
6
7 Mar. Chem. 82, 91–99. Published erratum, Mar. Chem. 2004; 85, 191.
8
9
10 Tuit, C., Waterbury, J., Ravizzaz, G., 2004. Diel variation of molybdenum and iron in marine
11
12 diazotrophic cyanobacteria. Limnol. Oceanogr. 49, 978–990.
13
14
15
16 Twining, B.S., Baines, S.B., Fisher, N.S., 2004. Element stoichiometries of individual plankton cells
17
18 collected during the Southern Ocean Iron Experiment (SOFeX). Limnol. Oceanogr. 49, 2115–2128.
19
20
21 DOI:10.4319/lo.2004.49.6.2115.
22
23
24
25 Twining, B.S., Baines, S.B., Bozard, J.B., Vogt, S., Walker, E.A., Nelson, D.M., 2011. Metal quotas of
26
27 plankton in the equatorial Pacific Ocean. Deep-Sea Res. Part II 58, 325–341.
28
29
30
31 Twining, B.S., Baines, S.B., Vogt, S., Nelson, D.M., 2012. Role of diatoms in nickel biogeochemistry
32
33 in the ocean. Global Biogeochem. Cycles. 26(4). doi:10.1029/2011GB004233.
34
35
36
37 Twining, B.S., Nuñez-Milland, D., Vogt, S., Johnson, R. S., Sedwick., P.N., 2010. Variations in
38
39 *Synechococcus* cell quotas of phosphorus, sulfur, manganese, iron, nickel and zinc within mesoscale
40
41 eddies in the Sargasso Sea. Limnol.Oceanogr. 55, 492–506.
42
43
44
45 van Geen, A., Husby, D.M., 1996. Cadmium in the California Current system: Tracer of past and
46
47 present upwelling. J. Geophys. Res. 101, 3489–3507,
48
49
50
51 Villegas-Aguilera, M.A., 2009. Fitoplancton silíceo de la zona eufótica, como señal de la productividad
52
53 primaria en Cuenca Alfonso, Golfo de California. Master Thesis, CICIMAR-IPN, México, pp. 95.
54
55
56
57 Wilhelm, S.W., Trick, C.G., 1994. Iron-limited growth of cyanobacteria: multiple siderophore
58
59 production is a common response. Limnol. Oceanogr. 39, 1979–1984.
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Wolfe-Simon, F., Grzebyk, D., Schofield, O., Falkowski, P.G., 1983. The role and evolution of superoxide dismutases in algae. *Nat.* 301, 234–236.

Wood, P.M., 1978. Interchangeable copper and iron proteins in algal photosynthesis. *Eur. Biochem.* 87, 9–19.

Wright, D.D., Frazer, T.K., Reinfelder, J.R., 2010. The influence of river plume dynamics on trace metal accumulation in calanoid copepods. *Limnol. Oceanogr.* 55(6), 2487–2502.

Yiğiterhan, O., Murray, J.W., Tuğrul, S., 2011. Trace metal composition of suspended particulate matter in the water column of the Black Sea. *Mar. Chem.* 126, 207–228.

Zaytsev, O., Rabinovich, A.B., Thomson, R.E., Silverberg, N., 2010. Intense diurnal surface currents in the Bay of La Paz, Mexico. *Cont. Shelf Res.* 30(6), 608–619.

1
2
3 **FIGURES CAPTIONS**
4
5

6 **Figure 1.** Location the sampling station (●) in Alfonso basin, Bahía de La Paz.
7
8
9

10
11 **Figure 2.** Temporal variation of (a) wind speed (m s^{-1}), (b) cumulative rainfall (mm) for La Paz city in
12 2012 (CONAGUA, 2013) and (c) vertical distribution of dissolved oxygen; the dotted vertical line
13
14 represents the uppermost limit of the hypoxic layer ($60 \mu\text{mol l}^{-1}$).
15
16
17
18
19
20
21
22

23 **Figure 3.** Temporal variations of depth integrated (0-300m) particulate phosphorus (P_p) and particulate
24 metals (PM) at Alfonso basin sampling station: light-green columns depict values at the euphotic zone;
25
26 dark-green columns, those for the aphotic zone. Note the change of scale in graphs.
27
28
29
30
31
32
33
34

35 **Figure 4.** Vertical distribution of particulate phosphorus (P_p) and particulate metals (PM) at Alfonso
36 basin sampling station. Note the change of scale in graphs.
37
38
39

40 **Figure 5.** Vertical profiles of the P_p -normalized PM concentrations (mmol: mol P, except for Fe and Zn
41 which are mol:mol P) at Alfonso basin sampling station.
42
43
44
45
46
47
48
49

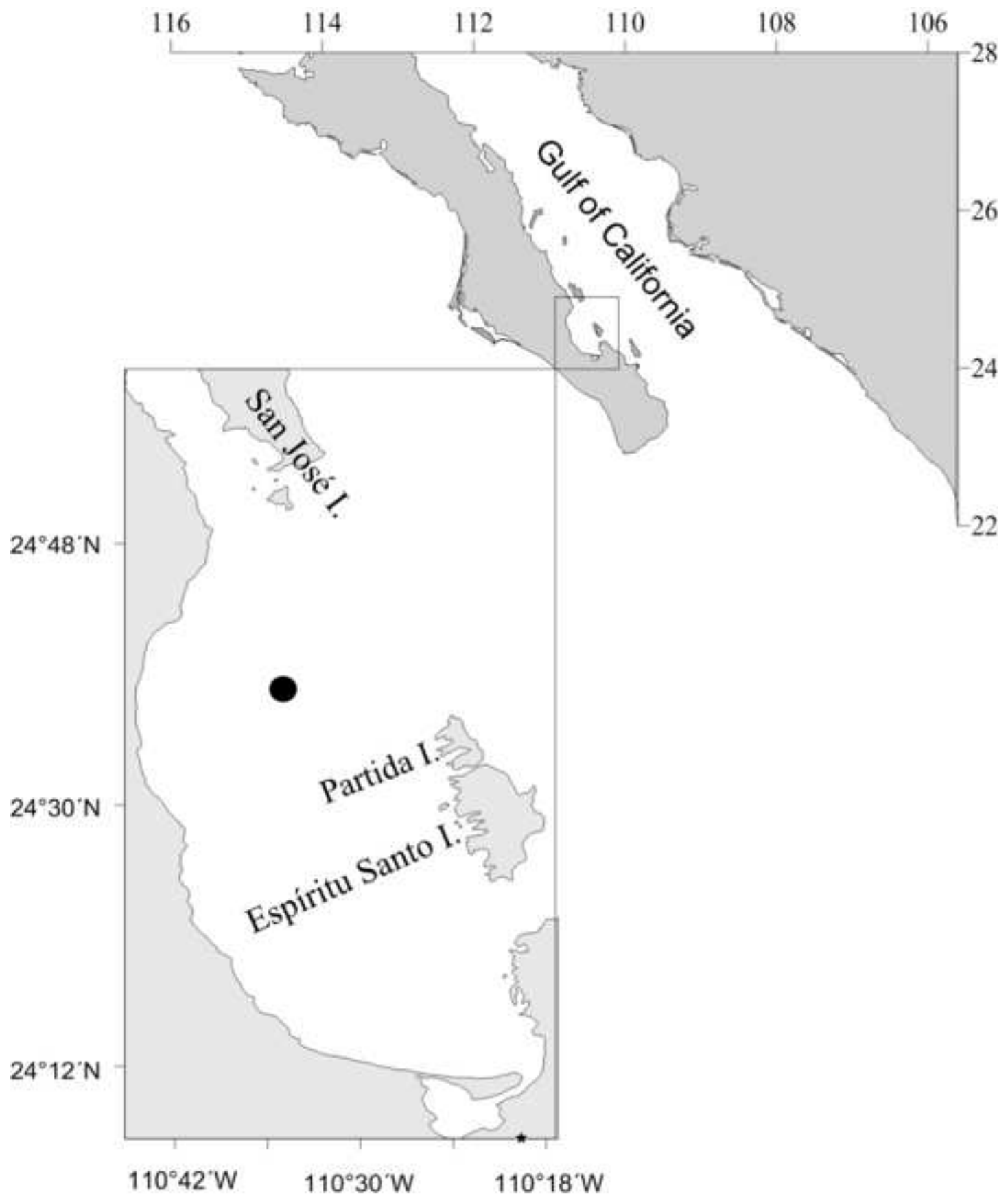
50 **Figure 6.** Vertical concentration profiles for: (a) 0.4 to 20 μm and (d) > 20 μm Chlo *a* fractions, and the
51 abundance of (b) APP; (c) ANP; (d) diatoms and (e) dinoflagellates. Bars in b and c represent ± 1
52
53 standard deviation. Note the change of scale in the graphs.
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Table 1 Integrated values of size-fractionated Chlo *a* and APP, ANP, diatoms and dinoflagellates abundance for the entire water column (0-300 m) and the euphotic zone (100 – 0.1%).

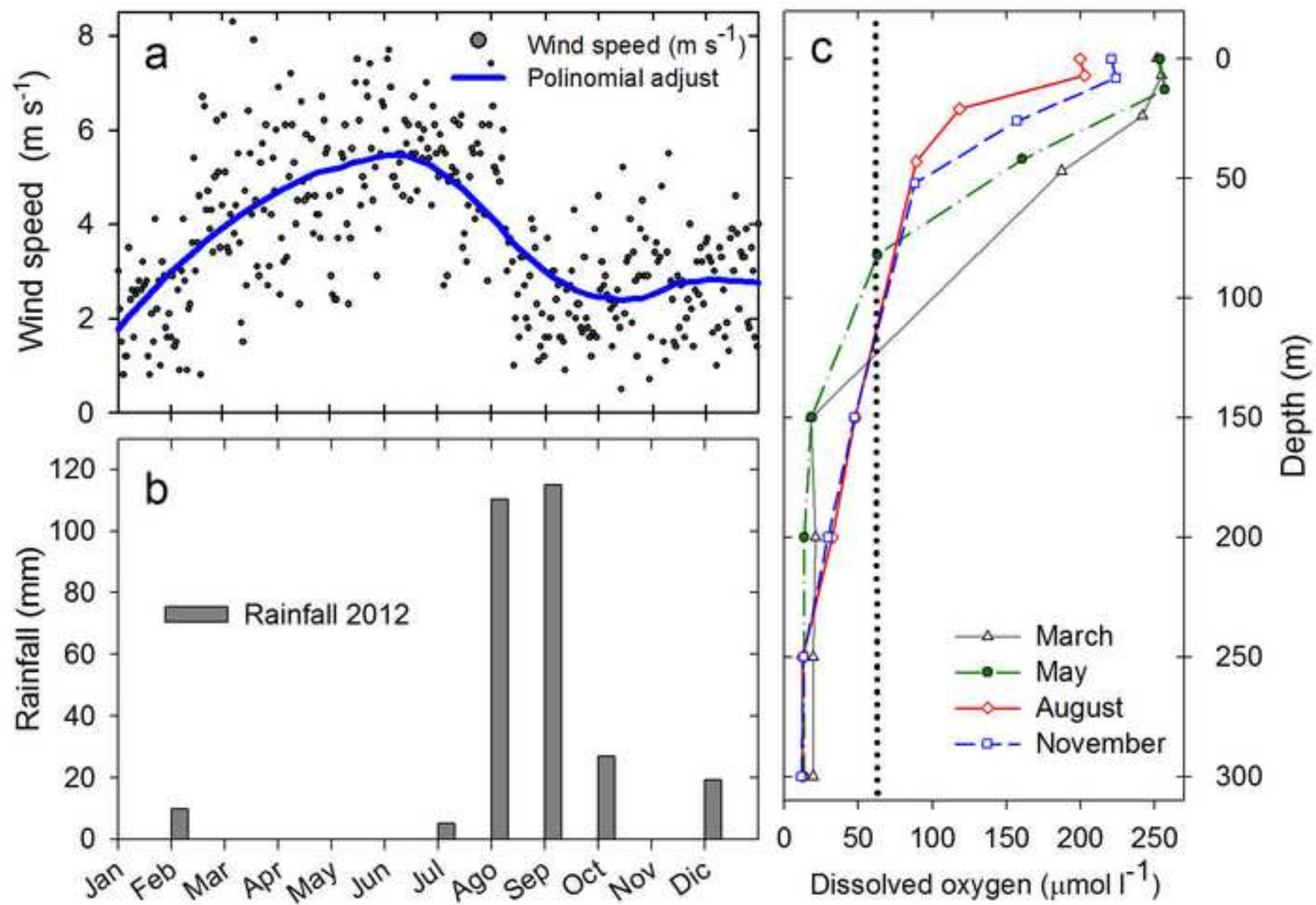
Component	March	May	August	November
<i>Surface – 300 m</i>				
Chlo <i>a</i> _{0.4–20 μm} (mg m ⁻²)	62.05	46.27	41.55	0.70
Chlo <i>a</i> _{> 20 μm} (mg m ⁻²)	35.08	121.54	10.82	0.84
APP (10 ¹² cel m ⁻²)	6.71	4.55	1.82	1.92
ANP (10 ¹¹ cel m ⁻²)	3.97	2.28	2.43	1.11
Diatoms (10 ⁶ cel m ⁻²)	0.51	189.17	4.29	5.31
Dinoflagellates (10 ⁴ cel m ⁻²)	2.67	59.42	4.76	8.82
<i>100 – 0.1 % E_o</i>				
Chlo <i>a</i> _{0.4–20 μm} (mg m ⁻²)	47.09	38.47	37.24	0.07
Chlo <i>a</i> _{> 20 μm} (mg m ⁻²)	14.27	91.77	6.70	0.10
APP (10 ¹² cel m ⁻²)	5.43	1.35	0.80	1.77
ANP (10 ¹¹ cel m ⁻²)	1.02	0.68	1.33	0.30
Diatoms (10 ⁶ cel m ⁻²)	0.28	94.35	0.34	1.32
Dinoflagellates (10 ⁴ cel m ⁻²)	2.49	49.39	0.83	3.57

Figure(s)

[Click here to download high resolution image](#)

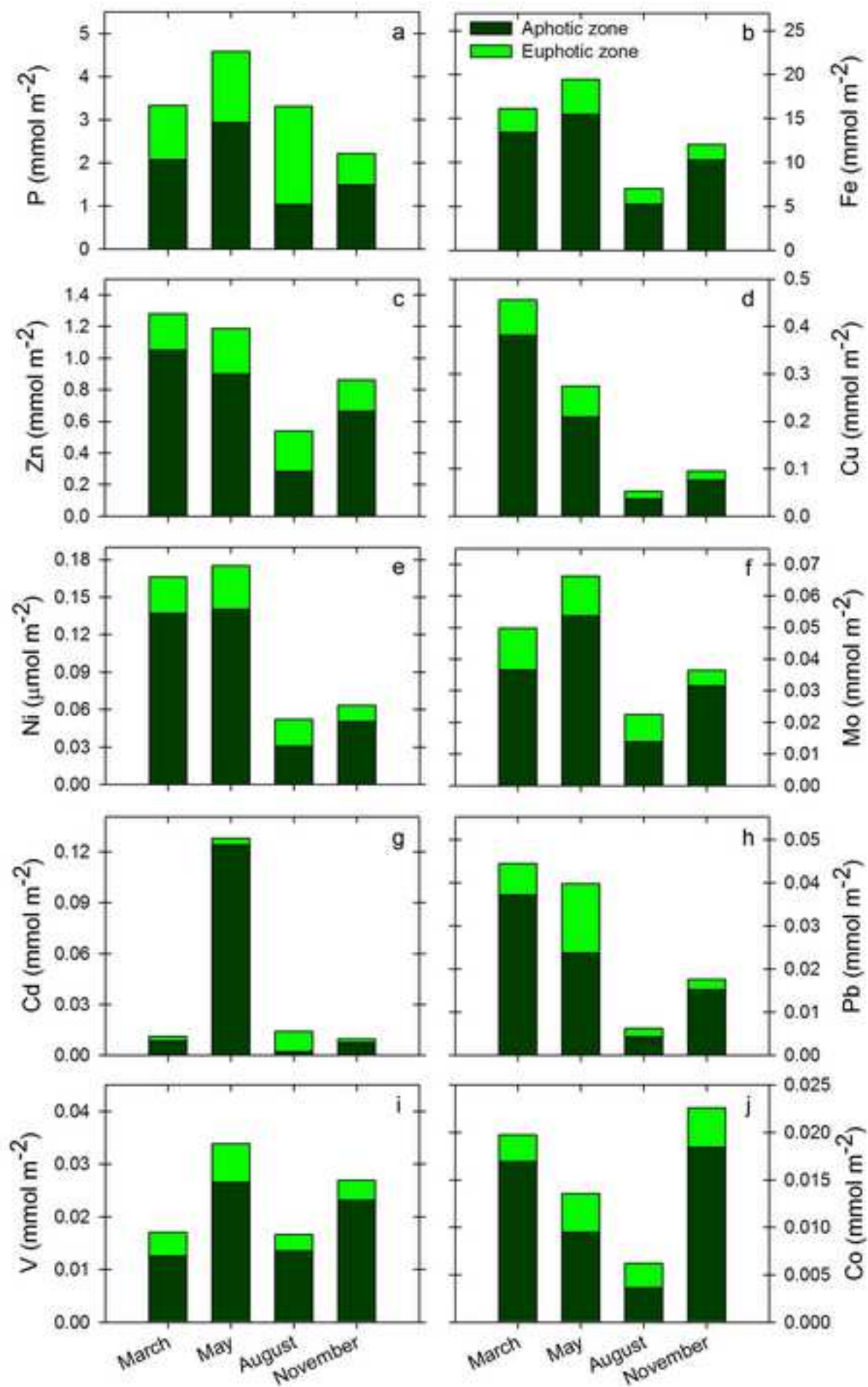


Figure(s)

[Click here to download high resolution image](#)

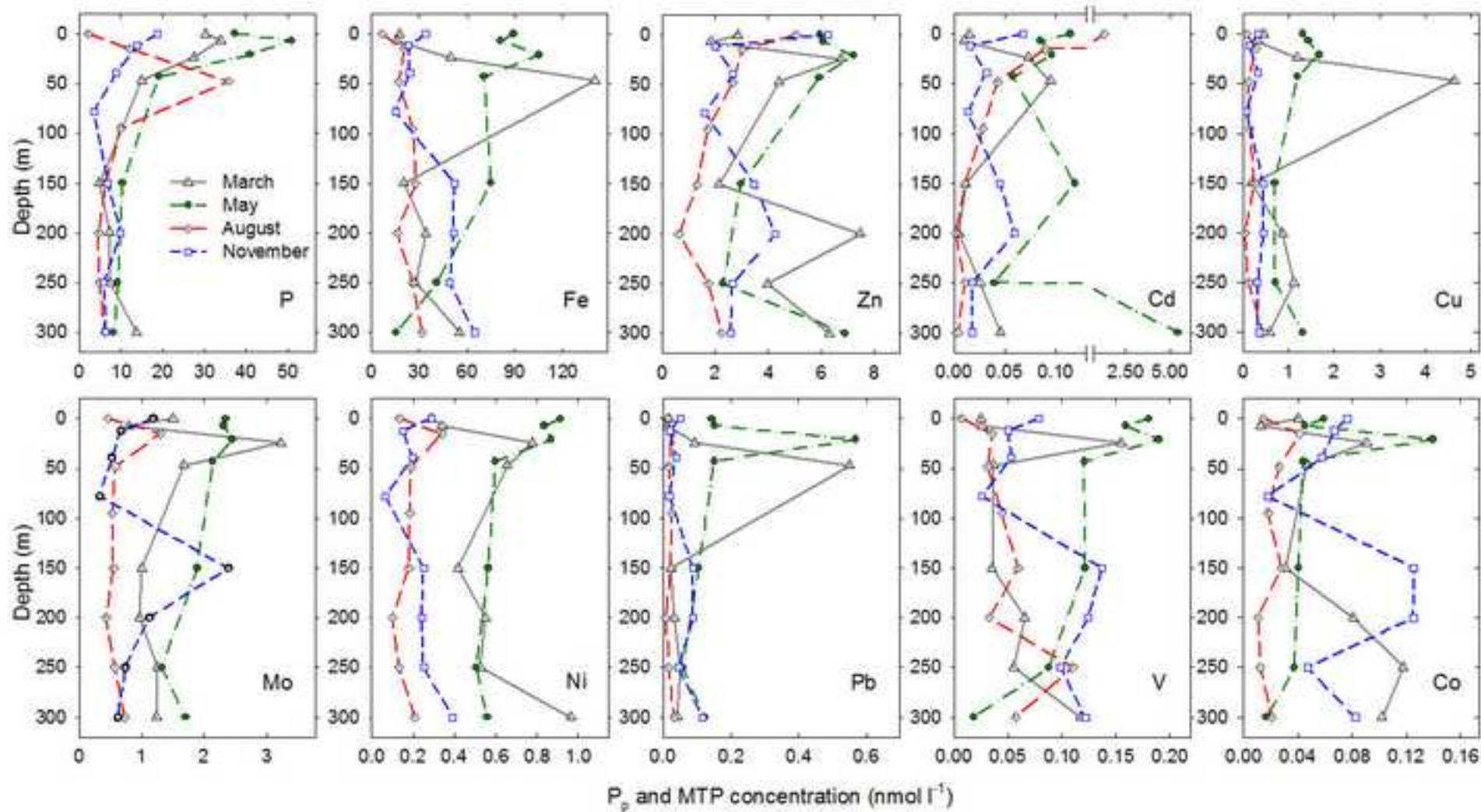
Figure(s)

[Click here to download high resolution image](#)

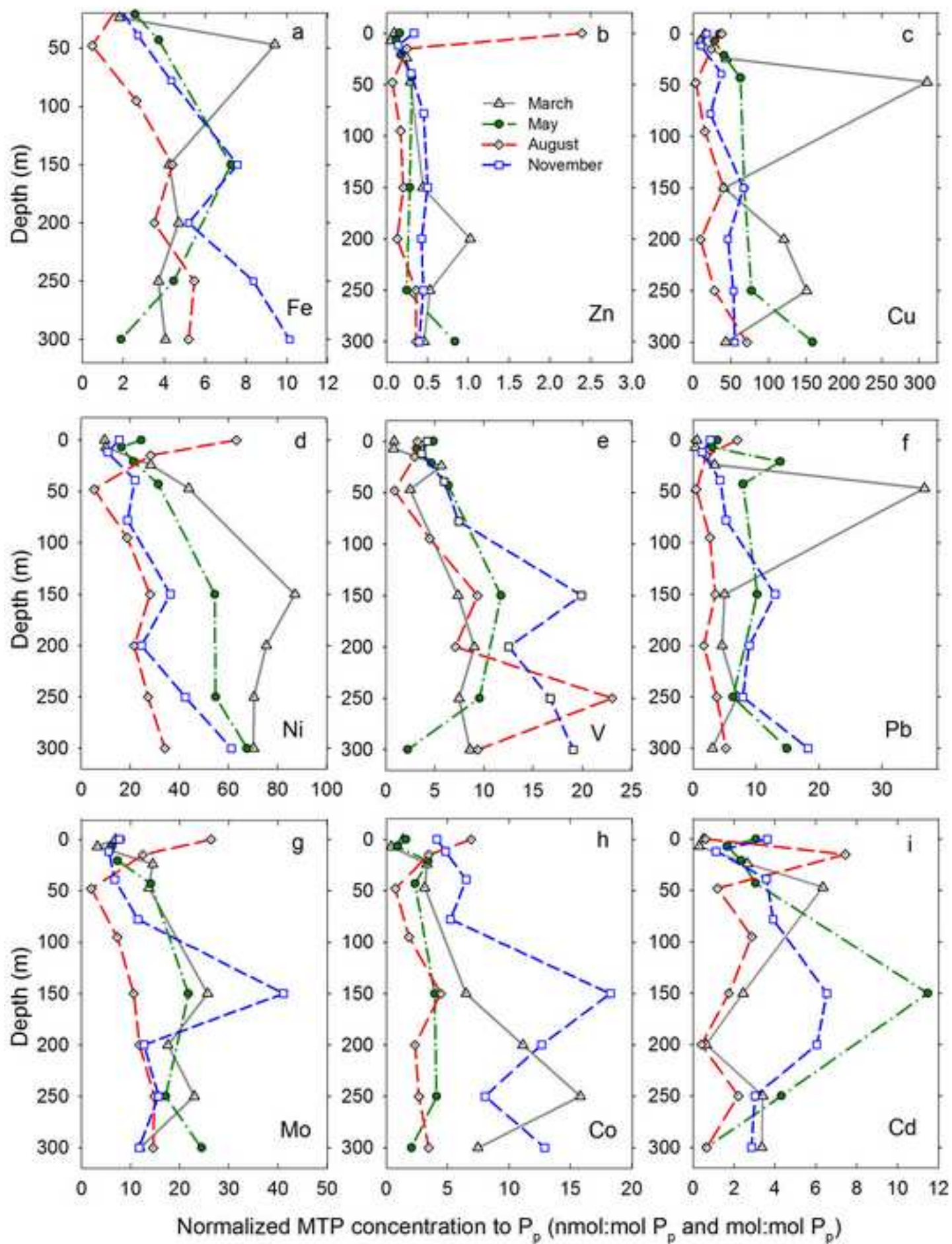


Figure(s)

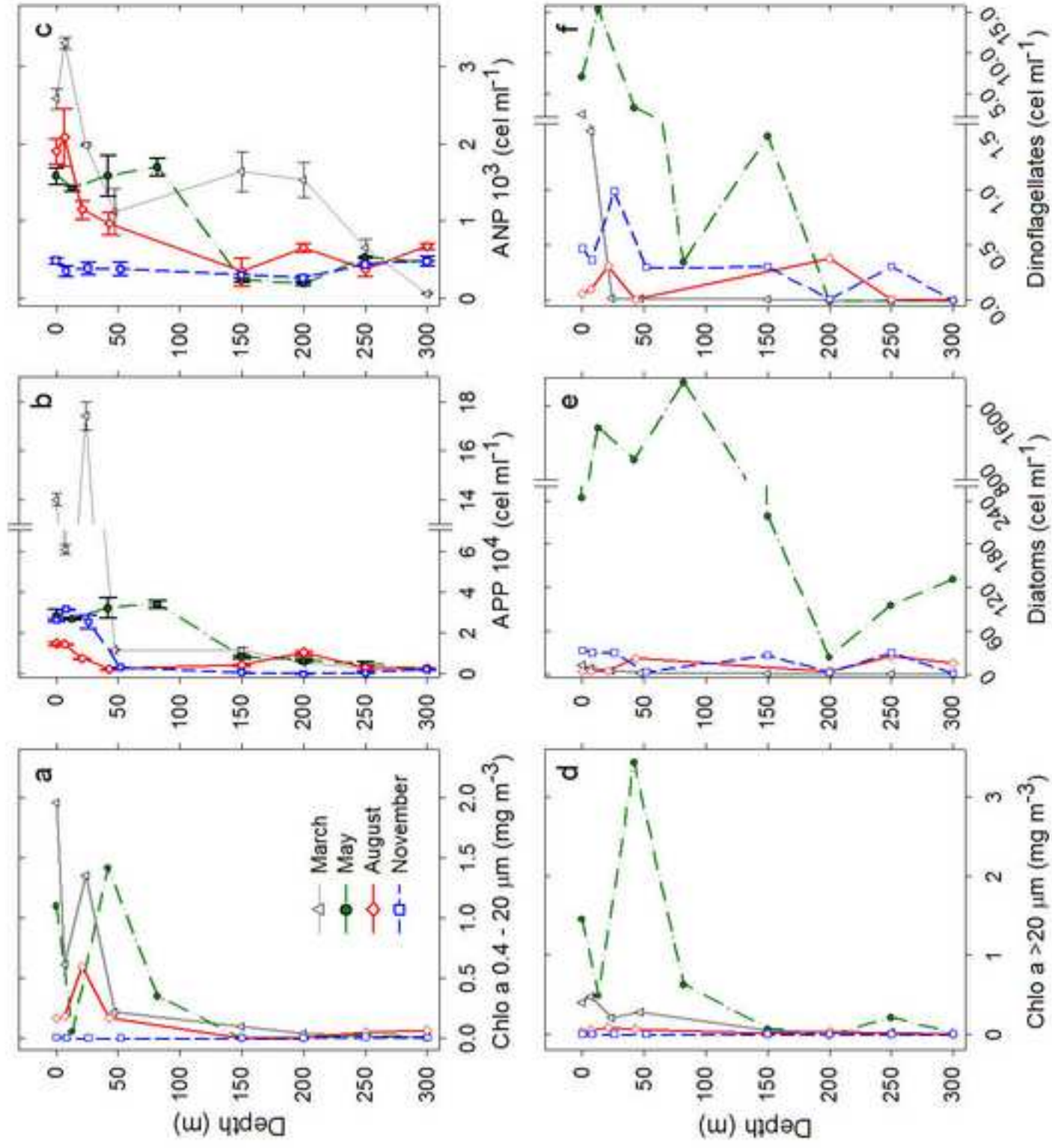
[Click here to download high resolution image](#)



Figure(s)
[Click here to download high resolution image](#)



Figure(s)
[Click here to download high resolution image](#)



Anexo 2

1 **Estacionalidad del trazador N*, implicaciones sobre la biogeoquímica del**
2 **nitrógeno en la Cuenca Alfonso, Golfo de California**

3

4 **Seasonality of tracer N*, implications for the biogeochemistry of nitrogen in**
5 **Alfonso Basin, Gulf of California**

6

7 **Título corto:** Estacionalidad del N* en Cuenca Alfonso

8

9 Cristian Hakspiel-Segura¹, Aída Martínez-López¹, Diana Escobedo-Urías²,
10 Gerardo Verdugo-Díaz¹, Alma Yuri Chiquete Ozono²

11

12 ¹ Departamento de Plancton y Biología Marina, Centro Interdisciplinario de
13 Ciencias Marinas (CICIMAR), Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Col. Playa
14 Palo de Santa Rita, La Paz, B.C.S., 23096, México.

15 ² Centro de Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional,
16 (CIIDIR-Unidad Sinaloa), Bulevar Juan de Dios Bátiz Paredes 250, Col. San
17 Joachin, Guasave, Sinaloa, 81101, México.

18 Autor corresponsal: amartin@ipn.mx

19

20

21

22

23

24

RESUMEN

25 La distribución vertical y estacional del trazador biogeoquímico N^* fue estimada
26 para dilucidar las rutas dominantes que regulan el nitrógeno en la estación-Cuenca
27 Alfonso, Bahía de La Paz, entre febrero 2012 – marzo 2013 a partir de las
28 concentraciones inorgánicas disueltas del nitrógeno (NID) y fósforo (PID) en cuatro
29 niveles de la zona eufótica (100, 33, 3 y 0.1% I_0) y cuatro profundidades por
30 debajo de ésta (150, 200, 250 y 300m). Para el cálculo de N^* se reestimaron las
31 constantes de la ecuación original con base en los datos históricos de nutrientes
32 compilados entre diciembre 2005 – diciembre 2012. Las anomalías detectadas
33 respecto al cociente ponderado de NID:PID (13.16) indicaron un predominio de
34 valores negativos correspondientes a mayor remoción de NID, especialmente por
35 debajo de las 150m, bajo condiciones de hipoxia ($<1.4 \text{ mg l}^{-1}$) y durante periodos
36 de alta producción biológica para la zona. La incidencia de estos valores podría
37 asociarse al proceso de desnitrificación local, así como a la advección de masas
38 de agua del Pacífico Nororiental Tropical. Valores positivos fueron evidentes en
39 superficie desde mayo hasta el final del estudio en la mayor parte del estrato
40 eufótico, con máximos entre agosto – octubre, diciembre y marzo de 2013,
41 sugiriendo un exceso de nitrógeno vía fijación biológica de N_2 . La aplicación del
42 trazador N^* indica que la participación tanto de la fijación como de la
43 desnitrificación en la cuenca constituyen mecanismos operantes de regulación del
44 ciclo del nitrógeno. Futuros esfuerzos deberán enfocarse en la determinación de
45 tasas de éstas rutas fisiológicas.

46 **Palabras clave:** Cuenca Alfonso, desnitrificación, fósforo inorgánico disuelto,
47 nitrógeno inorgánico disuelto, trazador biogeoquímico.

48

49

ABSTRACT

50 Vertical and seasonal distribution of the biogeochemical tracer N^* was estimated to
51 delineate the key pathways that regulate nitrogen in the Alfonso Basin, Bay of La
52 Paz, between February 2012 - March 2013. We used data of dissolved inorganic
53 nitrogen (DIN) and phosphorus (PID) concentrations from four levels of the
54 euphotic zone (100, 33, 3, and 0.1% I₀) and another four depths below it (150,
55 200, 250 and 300 m). For the calculation of N^* , its constants were reestimated of
56 the original equation based on historical data of nutrients compiled between
57 December 2005 - December 2012. Detection of anomalies on the mean ratio of
58 NID:PID (13.16) indicated a predominance of negative values corresponding to a
59 greater removal of NID, especially below the 150 m, under hypoxic conditions (<
60 1.4 mg l⁻¹) and during periods of high biological production for the area. The
61 incidence of these values could be associated to the local denitrification process as
62 well as advection of water masses of the Tropical Eastern Pacific. Positive values
63 were evident on surface from May until the end of the study in the greater part of
64 the euphotic layer, although more intense between August - October, December
65 and March 2013, suggesting an excess of nitrogen through biological N_2 fixation.
66 The application of the tracer N^* indicates that the participation of both N_2 fixation
67 and denitrification in the basin are active mechanisms of regulation of the nitrogen

68 cycle. Future efforts should focus on the determination of rates of these
69 physiological pathways.

70 **Keywords:** Alfonso Basin, biogeochemical tracer, denitrification, dissolved
71 inorganic nitrogen, dissolved inorganic phosphorus.

72

INTRODUCCIÓN

73

74 El transporte de las fracciones inorgánicas disueltas del nitrógeno (NID: $\text{NO}_2^- +$
75 $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) y el fósforo (PID: ortofosfatos) del reservorio profundo a la zona
76 eufótica es quizás para la mayoría de los ecosistemas marinos el principal factor
77 modulador de la producción primaria (Tyrrell, 1999; Deutsch & Weber, 2012).
78 En los estratos superficiales y subsuperficiales estos nutrientes tienden
79 generalmente a consumirse para la generación de biomasa por parte de
80 organismos fotosintéticos (e.g. Eppley & Renger, 1986). Una vez en forma de
81 materia orgánica, parte de esta es transferida a través de las redes tróficas,
82 mientras que la porción restante es exportada al fondo marino donde es reciclada
83 en la columna de agua o secuestrada en el sedimento (Sarmiento & Gruber,
84 2006). De acuerdo al cociente de Redfield, la proporción con la cual éstos
85 elementos se fijan vía fotosíntesis y posteriormente se remineralizan de la materia
86 orgánica particulada mantiene un valor promedio (106:16:1 para C:N:P
87 respectivamente) relativamente similar a la estequiometría de las aguas profundas
88 del océano moderno (Redfield, 1958).
89 No obstante, la gran variabilidad de este cociente entre regiones e incluso entre
90 estratos de la columna de agua, surge como resultado del balance entre las rutas
91 dominantes de ingreso y remoción de nitrógeno a los océanos (Codispoti, 1989).
92 La fuente principal de estos flujos radica en la gran diversidad fisiológica de los
93 microorganismos marinos, cuya intensa actividad depende substancialmente de
94 los requerimientos metabólicos y las condiciones oceanográficas (Azam & Malfatti,
95 2006; Ulloa *et al.*, 2012).

96 En la columna de agua de la Cuenca Alfonso, Bahía de la Paz, cambios en el
97 contenido de NID, PID y otros micronutrientes ocurren principalmente por la
98 incidencia estacional de mecanismos de fertilización asociados a la dinámica física
99 del océano (e.g. estabilidad de la columna de agua, ingreso de masas de agua y
100 procesos de submesoescala), así como por la presencia de fenómenos
101 atmosféricos (transporte eólico, tormentas y huracanes) y la captación por parte de
102 diversos grupos de microorganismos (Villegas-Aguilera, 2009; Silverberg *et al.*,
103 2007, Martínez-López *et al.*, 2012). Sin embargo, como en otras regiones del Golfo
104 de California y el Pacífico Oriental Subtropical, en el área de la cuenca se
105 presentan fuertes desviaciones en los cocientes NID:PID ($\ll 16$) respecto a la
106 estequiometría elemental de Redfield (Villegas-Aguilera, 2009).

107 Un estudio sobre el flujo y la composición isotópica del nitrógeno en la materia
108 orgánica particulada en trampas de sedimentación en Cuenca Alfonso sugieren la
109 incidencia y estacionalidad de los principales procesos que regulan positiva
110 (fijación biológica de nitrógeno) y negativamente (desnitrificación) el inventario del
111 nitrógeno, así como un predominio de esta última ruta (Aguíñiga *et al.*, 2010). A
112 pesar de que ninguno de estos procesos han sido medidos directamente, las
113 condiciones deficientes de oxígeno ($< 1.4 \text{ mg l}^{-1}$) en estratos por debajo de los ~50
114 m de profundidad indican que el desbalance de NID podría ser resultado de estos
115 procesos de remoción. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que el
116 desbalance en los cocientes N:P sean además consecuencia de un superávit en
117 fósforo debido a su descomposición preferencial en la materia orgánica (Vitousek
118 *et al.*, 1996; Vitousek & Howarth, 1997; Monteiro & Follows, 2012), al aporte

119 continental y naturaleza intrínseca del componente geológico de la zona (Daesslé
120 *et al.*, 2004; Ruttenberg, 2005), la intervención antropogénica de los reservorios
121 sedimentarios (Correl, 1998), o a la advección de masas de aguas con
122 características particulares de su región de origen (Codispoti & Richards, 1976;
123 Rafter *et al.*, 2012).

124 A falta de datos experimentales que cuantifiquen las vías de ingreso o pérdida de
125 nitrógeno al océano, la aplicación de trazadores biogeoquímicos, tales como el N*,
126 ha sido una herramienta relativamente útil y sencilla para conocer desviaciones
127 significativas al comportamiento conservativo de los nutrientes de importancia
128 biológica en diferentes escalas espaciales y temporales. En la literatura, la
129 mayoría de las estimaciones del N* se han realizado para hacer balances a gran
130 escala (Gruber & Sarmiento, 1997; Deutsch *et al.*, 2001), empleando constantes
131 deducidas a partir de los promedios globales y/o regionales de NID y PID
132 obtenidos de las bases datos (e.g. GEOCECS, ALOHA, World Ocean Atlas). En el
133 presente trabajo, proponemos el uso de este trazador adaptando algunas de las
134 constantes de la ecuación propuesta por Gruber & Sarmiento (1997) a los valores
135 de nutrientes en el agua de mar compilados durante el monitoreo de la Estación-
136 Cuenca Alfonso (24 ° 29' N, 110° 36' W) entre diciembre de 2005 – diciembre de
137 2012. De tal forma que por primera vez se examina la variabilidad estacional del
138 trazador cuasi-conservativo N* (Gruber & Sarmiento, 1997) en el sitio de Cuenca
139 Alfonso entre febrero de 2012 y marzo de 2013, con el propósito de identificar el
140 déficit de nitrógeno y con ello la incidencia de los procesos dominantes de
141 remoción e ingreso que son deducidos a partir de la proporción entre el NID y PID.

142 (Broecker & Peng, 1982; Gruber, 2008). Los resultados obtenidos proporcionarán
143 bases para comprender la importancia de algunas de las rutas que retroalimentan
144 el inventario del nitrógeno y su relación con el ciclo de producción estacional y su
145 vinculación con la dinámica física del sitio.

146 **Área de estudio.** La Cuenca Alfonso se encuentra ubicada en la zona norte de la
147 Bahía de La Paz, frente a la costa suroriental de la Península de Baja California
148 (Fig. 1). La región presenta un sistema de vientos estacionales paralelos a la
149 costa, generalmente más intensos del noroeste en invierno, que se revierten con
150 procedencia sureste en verano (Pares-Sierra *et al.*, 2003). Durante este último
151 periodo y parte del otoño, el clima deja de tener condiciones predominantemente
152 secas, debido a que la incidencia de altas temperaturas superficiales del mar y del
153 continente favorecen el arribo de humedad y la llegada de ciclones y tormentas
154 tropicales que traen el mayor volumen de precipitación (>~80 %) para la zona
155 (CONAGUA, 2013).

156 Un rasgo importante en la columna de agua de esta zona, es la existencia de una
157 capa deficiente de oxígeno (<1.4 mg l⁻¹) en profundidades mayores a 50 m
158 (Monreal *et al.*, 2001), la cual es aparentemente una consecuencia de los altos
159 niveles de producción primaria (Villegas-Aguilera, 2009) y la subsecuente
160 oxidación de materia orgánica, así como por las características topográficas
161 (profundidad máxima de 415 m; umbral a 275 m) que dificultan la ventilación en el
162 fondo de la cuenca (Nava-Sánchez *et al.*, 2001).

163 **MATERIALES Y MÉTODOS**

164 El monitoreo en la cuenca se llevó a cabo mensualmente entre febrero de 2012 y
165 marzo de 2013, exceptuando enero de 2013. La caracterización termohalina de los
166 primeros 300 m de la columna de agua se efectuó mediante lances de CTD (SBE
167 19 Seacat profiler, SEABIRD). La recolección de muestras se realizó en 8
168 profundidades (4 en los niveles de 100, 33, 3 y 0.1% I_0 de la zona eufótica, y las 4
169 restantes a 150, 200, 250 y 300 m con una botella Niskin (modelo 1010, General
170 Oceanics).

171 A partir de los datos de CTD se calculó la profundidad de la capa de mezcla
172 (PCM) con base en el valor de la capa isotérmica ($\Delta\theta$) de 0.5 °C (Kara *et al.* 2000).

173 Los nutrientes analizados para este estudio fueron PID como ortofosfatos y NID,
174 correspondiente a la sumatoria de las fracciones disueltas de nitritos, nitratos y
175 amonio. Las muestras de agua fueron prefiltradas a través de filtros
176 precombustionados GF/F y almacenadas en congelación a -20°C hasta su
177 posterior análisis. La determinación de amonio se realizó el mismo día de la
178 colecta en el Laboratorio de Fitoplancton del CICIMAR - IPN de acuerdo a la
179 técnica colorimétrica de Solórzano (1969), utilizando un espectrofotómetro Perkin
180 Elmer modelo LAMBDA 25 UV/Vis. El resto de los nutrientes se analizaron según
181 las técnicas colorimétricas propuestas por Strickland & Parsons (1972) en el
182 Laboratorio de Eutrofización Costera del CIIDIR – IPN, Unidad Sinaloa utilizando
183 un espectrofotómetro UV/Vis Jenway modelo 6705.

184 A partir de la distribución espacio-temporal de las concentraciones de PID y NID
185 se estimó el trazador biogeoquímico N^* de acuerdo a la ecuación de Gruber &
186 Sarmiento (1997):

187
$$N^* = (DIN - (\Delta N/\Delta P \times PID) + Kte_1) \times Kte_2$$

188 En donde: $\Delta N/\Delta P$ (13.16), corresponde al cociente NID:PID, resultado de los
189 procesos de fotosíntesis y de remineralización de la materia orgánica, que fue
190 ponderado a partir de las concentraciones de nutrientes compiladas de los datos
191 históricos para la Cuenca Alfonso (Fig. 2); Kte_1 (9.40), es una constante que
192 representa el exceso de PID en relación a la covariación ideal entre el valor
193 promedio de PID ($1.81 \mu\text{mol kg}^{-1}$) y el de NID ($14.41 \mu\text{mol kg}^{-1}$), y que se modificó
194 de la ecuación original de acuerdo a los valores definidos a partir de los datos
195 históricos compilados para la Cuenca Alfonso (Fig 2); y Kte_2 (0.87), es la constante
196 que indica la relación molar entre el nitrato utilizado para oxidar bajo condiciones
197 disóxicas la materia orgánica y el nitrógeno molecular (N_2) producido, según el
198 balance estequiométrico de la ecuación química de la desnitrificación propuesta
199 por Anderson (1995).

200

201 **RESULTADOS**

202 **Distribución del NID y PID.** Ambos nutrientes presentaron una distribución similar
203 en el tiempo y en la columna de agua de la Cuenca Alfonso (Fig. 3). En general,
204 los datos muestran una tendencia a disminuir las concentraciones con la
205 profundidad, así como un incremento bimodal en subsuperficie entre marzo – julio
206 y octubre – diciembre.

207 En la zona eufótica ($100 - 0.1 \% I_0$), durante el periodo analizado los rangos de
208 concentración oscilaron entre $0.84 - 24.29 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y $0.26 - 2.77 \mu\text{mol kg}^{-1}$ para
209 el NID y PID, respectivamente; mientras que por debajo de la zona eufótica ($150 -$

210 300 m) la variación fue substancialmente menor tanto para el NID (12.43 – 31.20
211 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) como para el PID (1.72 – 3.05 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Particularmente, en mayo y
212 septiembre ambos nutrientes presentaron una marcada reducción de los valores
213 promedio (para el periodo de estudio) en la zona eufótica. Esta reducción
214 representó respectivamente el 52 y 53 % para NID, y 79 y 49 % para el PID (Fig.
215 3). Por debajo del estrato eufótico (150 – 300 m), las concentraciones promedio
216 menores de NID se observaron en febrero y agosto (81 y 83 % del promedio para
217 este estrato, respectivamente), mientras que para el PID fueron similarmente bajos
218 en mayo y agosto (~88 %). Los máximos valores promedio tanto para NID como
219 PID se registraron en Marzo de 2013, los cuales correspondieron al 140 y 111 %
220 del valor promedio de la zona afótica, respectivamente.

221 **Distribución del trazador N***. El rango de valores de N* oscilaron entre -15.9 –
222 12.18 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, con un claro predominio de valores negativos entre -8 a 0 que
223 agruparon el ~62 % de todo los datos, mientras que un 34 % correspondió a los
224 valores positivos. En la distribución vertical, los valores negativos del N* asociados
225 al déficit de nitrógeno (vía desnitrificación) constituyeron el ~40 % y ~85 % de los
226 datos de la zona eufótica en el estrato entre 150 – 300 m, respectivamente (Fig.
227 4).

228 Estacionalmente la incidencia de valores positivos indicadores de exceso de
229 nitrógeno vía fijación biológica de N_2 fueron evidentes desde mayo hasta el final
230 del estudio en la zona eufótica (Fig. 4). Los principales incrementos se
231 presentaron en la zona eufótica entre agosto – octubre, diciembre y marzo de
232 2013, siendo este último el mes que registró también la mayor expansión vertical

233 (300 m) de valores positivos seguido por noviembre (78 m) y septiembre (65 m).
234 Los menores valores promedio de la zona eufótica ($-1.37 - -4.25 \mu\text{mol kg}^{-1}$) se
235 detectaron en febrero – abril y julio (Fig. 4). Durante éstos mismos meses
236 incluyendo junio se registraron también las mayores deficiencias de nitrógeno ($-$
237 3.41 a $-5.57 \mu\text{mol kg}^{-1}$) en las profundidades entre 150 – 300 m. Con excepción de
238 marzo de 2013, valores positivos en el estrato por debajo de 150 m fueron
239 detectados únicamente en julio a 300 m ($2.11 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

240 **DISCUSIÓN**

241 La aplicación del trazador N^* propuesta por Gruber & Sarmiento (1997) para
242 balances globales y a nivel de cuencas oceánicas, ha ofrecido un punto de partida
243 para el entendimiento de los flujos preponderantes que modulan el inventario del
244 nitrógeno. Estas rutas antagónicas son principalmente la desnitrificación
245 (respiración anaeróbica de la materia orgánica a base de nitrato con producción de
246 N_2 o N_2O) y la fijación de N_2 (conversión de N_2 a nitrógeno biodisponible - NH_4^+).
247 Según Codispoti (1989), ambos procesos han mantenido el balance global en
248 escalas de $\sim 10^7$ años, aunque el primero eventualmente ha excedido (20 – 30 %)
249 la fijación de N_2 por periodos de hasta varios miles de años. Así mismo, en
250 escalas espaciales la existencia de diferencias contrastantes entre las señales de
251 estos dos procesos de regulación de las regiones y cuencas oceánicas, ha
252 constituido una característica inherente a la respuesta biológica frente a las
253 condiciones oceanográficas, atmosféricas y recientemente, a la actividad humana
254 (Gruber, 2004)

255 Algunos de los enunciados de modelos sobre el presupuesto actual del nitrógeno y
256 la distribución de las principales rutas han sido derivados de la combinación del N*
257 y otros trazadores similares, así como del empleo de indicadores indirectos (e.g.
258 $\delta^{15}\text{N}$ en material disuelto y particulado, cocientes $\text{N}_2:\text{Ar}$). Sus resultados han sido
259 posteriormente corroborados con observaciones directas de las poblaciones de
260 microorganismos asociados a los procesos metabólicos (e.g. microscopía, FISH,
261 técnicas moleculares) y mediante determinación, con diversas técnicas, de las
262 tasas fisiológicas en sistemas experimentales y/o *in situ* (e.g. pareamiento
263 isotópico, asimilación de ^{15}N , reducción de acetileno), lo cual ha brindado una
264 buena correspondencia y complementariedad entre dichas estimaciones (Altabet
265 *et al.*, 1999; Deutsch *et al.*, 2001; Coles *et al.*, 2004, 2007; Monteiro, 2006;
266 DeVries *et al.*, 2013). La introducción del sistema de circulación termohalina a
267 estos modelos, por ejemplo, ha permitido catalogar al Atlántico Norte como
268 sumidero de nitrógeno al océano, mientras que a las cuencas del Pacífico e Índico,
269 como regiones de remoción de este elemento hacia la atmósfera (Gruber, 2004).
270 En México, evaluaciones preliminares de estos procesos biogeoquímicos a través
271 de aproximación como el N*, han sido pobremente implementados debido a la
272 dificultad para mantener monitoreos continuos y a la escasez de series de tiempo
273 de variables fisicoquímicas. En este sentido Cuenca Alfonso, además de sus
274 características de ser un sistema marginal y altamente influenciado por la costa,
275 su condición deficiente de oxígeno en la columna de agua y la existencia de una
276 serie de tiempo, la definen como un caso interesante para estudiar el ciclo del
277 nitrógeno. En este estudio, las modificaciones a la ecuación del N* de algunas de

278 las constantes que definen las propiedades semiconservativas de los reservorios
279 de PID y NID, incluyeron el criterio de tomar todas las fracciones disueltas del NID
280 en vez del nitrato o el nitrito + nitrato, en consideración de que en estos ambientes
281 costeros, el amonio eventualmente puede tener una contribución significativa
282 (Nixon, 1981; Escobedo-Urías, 2010). En este caso los niveles de amonio
283 aportaron en sus niveles altos hasta ~80 % del NID, ocurriendo los mínimos
284 porcentajes en profundidad y los mayores en superficie sugiriendo una activa
285 remineralización. El rango de valores de NID y PID observados para el periodo de
286 este estudio es similar a las concentraciones observadas en perfiles verticales de
287 la boca del Golfo de California (Bustos-Serrano & Castro-Valdez, 2006) y el
288 Pacífico Nororiental Tropical (Sutka *et al.*, 2004), no obstante que por su ubicación
289 dentro de la región sur del Golfo de California y los niveles de clorofila se le
290 considera como oligotrófica en superficie (Álvarez-Borrego & Lara-Lara, 1991).
291 Por otra parte, el ajuste de los valores de las constantes $\Delta N/\Delta P$ y K_{te1} a la
292 ecuación original con la serie histórica de datos, permitió identificar las anomalías
293 del cociente de las concentraciones de nutrientes relativas a la condición local
294 promedio multianual de la cuenca. Esto confiere una mayor definición en la
295 identificación del proceso dominante cuya influencia sobre la concentración y
296 proporción de nutrientes indican un exceso de nitrógeno nuevo o su remoción
297 respecto a la relación local promedio con el fósforo. No obstante, en el sentido
298 estricto del fundamento del N^* , los valores negativos/positivos de N^* no aseguran
299 totalmente la exclusión de uno u otro proceso de retroalimentación, solamente las
300 desviaciones al comportamiento conservativo son significativas en la identificación

301 de zonas o periodos en los que la desnitrificación o la fijación de nitrógeno son
302 predominantes (Deutsch *et al.* 2001).

303 En el caso particular del $\Delta N/\Delta P$, tradicionalmente las estimaciones se han basado
304 en el cociente N:P de ~ 16 , el cual coincide bien con la estequiometría promedio de
305 la asimilación de nutrientes (fotoautótrofos) y remineralización de materia orgánica
306 propuesto por Redfield (1958). Sin embargo, hoy en día varios estudios sobre la
307 variabilidad de la composición elemental del fitoplancton y materia orgánica,
308 exhiben considerables fluctuaciones regionales que dependen de las
309 particularidades ambientales y biológicas de cada ecosistema (Kaiser & Benner,
310 2012; Martiny *et al.* 2013; Karl *et al.*, 2014). En Cuenca Alfonso la relación entre
311 NID:PID presenta desviaciones significativas al valor propuesto por Redfield
312 (1958) que deben ser consideradas para la implementación de trazadores
313 geoquímicos como el N^* . Mientras otras estimaciones con la ecuación original
314 indican el total predominio de las rutas de remoción, a través de los datos
315 obtenidos en este estudio planteamos la incidencia estacional de la fijación de N_2
316 como un proceso conspicuo para el ingreso de nitrógeno al sistema y atenuación
317 del desbalance NID:PID. Esto fortalece nuestra postulación sobre la adecuación
318 de constantes propias para la identificación de las rutas predominantes bajo
319 condiciones muy locales a partir de los datos de registros históricos.

320 En el presente estudio, los valores de N^* revelaron un patrón estacional y vertical
321 muy similar al obtenido con la ecuación original (Spearman = 0.94, $p < 0.05$). Sin
322 embargo, la estimación basada en ésta ecuación mostró una baja proporción de
323 valores positivos ($\sim 3\%$), y un rango de variación mayor ($-27.33 - 4.62 \mu\text{mol kg}^{-1}$)

324 respecto a los valores obtenidos después de su ajuste ($-15.9 - 12.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$), así
325 como mayores deficiencias de NID comparado con los reportados para el Golfo de
326 California (-19 a $-1 \mu\text{mol kg}^{-1}$; Altabet *et al.*, 1999; White *et al.*, 2007, 2012) y otras
327 localidades del Pacífico (Tabla 1).

328 La distribución vertical de nuestros datos es coherente con los reportes de N^*
329 previamente citados para la región, es decir, mayores valores en superficie que
330 disminuyen abruptamente por debajo de la zona eufótica. Esto aunado con el
331 comportamiento de la señal isotópica ($\delta^{15}\text{N}$) enriquecida en el material orgánico
332 suspendido y el nitrato (Altabet *et al.*, 1999; Sigman *et al.*, 2003, 2005) ha sugerido
333 en la mayoría de los casos el impacto de la desnitrificación local en la columna de
334 agua, y/o el efecto por intercambio con masas de agua del Pacífico Nororiental
335 Tropical (Brandes *et al.*, 1998; Sutka *et al.*, 2004). En Cuenca Alfonso, la
336 disponibilidad de materia orgánica y sobretodo las condiciones de hipoxia
337 necesarias para la ocurrencia de los procesos de desnitrificación en columna de
338 agua, han sido registradas desde los ~ 50 m durante la incidencia de un giro
339 ciclónico de submesoescala (Monreal *et al.*, 2001). Asimismo, la hipótesis sobre la
340 influencia de determinadas masas de agua, podría explicar el aumento de los
341 valores del N^* en la Cuenca Alfonso durante el verano en coherencia con la
342 llegada de Agua Superficial Tropical
343 Por otro lado, los valores positivos de N^* soportan la ocurrencia de la fijación
344 biológica de N_2 . Esta actividad, por mucho tiempo se asumió ser un proceso
345 prevaleciente en la zona eufótica y llevado a cabo fundamentalmente por
346 cianobacterias diazotróficas estimuladas por la disponibilidad de PID y metales

347 (hierro) en sistemas limitados por NID (e.g. Codispoti, 1989; Mills *et al.*, 2004).
348 Esto coincidió bien con nuestros hallazgos, sin embargo, reconocemos las
349 limitaciones del trazador para esclarecer la posibilidad de que en Cuenca Alfonso,
350 ésta actividad pueda tener lugar por debajo de la zona eufótica, de manera similar
351 a lo que se ha reportado recientemente en ambientes profundos (>150 m), bajo
352 condiciones de alto contenido de nutrientes e hipoxia (Hamersley *et al.*, 2011;
353 Fernández *et al.*, 2011; Bonnet *et al.*, 2013). La fijación de N₂ es sin duda un
354 proceso que ocurre a lo largo del Golfo de California, incluyendo otras cuencas
355 como Carmen, Guaymas y Delfín (White *et al.*, 2007, 2012). La estimación de sus
356 tasas, así como el registro de la señal isotópica del material orgánico exportado,
357 han indicado que el aporte de nitrógeno nuevo a la zona eufótica, a pesar de ser
358 moderado y muy variable, no se considera como un mecanismo efectivo de
359 retroalimentación positiva a las posibles pérdidas por desnitrificación (White *et al.*,
360 2012). A pesar de ello, la distribución estacional de valores de N* observada en
361 este trabajo, define con claridad un exceso de nitrógeno en superficie asociado a
362 los periodos con mayor estratificación termohalina de la columna de agua y
363 menores concentraciones de NID.

364 Es posible que la magnitud de estos flujos negativos de nitrógeno vía remoción por
365 desnitrificación pueda verse incrementado estacionalmente con disponibilidad de
366 materia orgánica, sustrato para la actividad de microorganismos desnitrificadores.
367 Las proliferaciones fitoplanctónicas y su acoplamiento temporal con el zooplancton
368 (De Silva-Dávila *et al.*, 2002; Villegas-Aguilera, 2009) favorecen altos flujos de
369 material orgánico particulado desde finales del otoño, que se mantienen altos en

370 invierno y repuntan en mayo – junio en respuesta a la intrusión de nutrientes por la
371 influencia de fenómenos oceanográficos como la mezcla y la elevación de las
372 isopicnas (Aguíñiga *et al.*, 2010; Martínez-López *et al.*, 2012; Silverberg *et al.*, en
373 prensa). En este estudio la dinámica temporal reportada para el material orgánico
374 en hundimiento recolectado en trampas de sedimentos (Aguirre-Bahena, datos no
375 publicados), fue consistente con los menores valores del N* observados por
376 debajo de los 150 m sugiriendo un posible acoplamiento de la remoción de
377 nitrógeno con los niveles de producción biológica en la zona eufótica. Dichos
378 supuestos deberán ser corroborados posteriormente con la medición de tasas
379 fisiológicas.

380

381

AGRADECIMIENTOS

382 Al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo al proyecto (SIP 20144020) y por los
383 estímulos académicos de EDI y COFAA otorgado a AML, GVD y DEU. A
384 CONACYT y BEIFI (IPN) por las becas proporcionadas a CHS.

385

386

REFERENCIAS

387 Aguíñiga, S., A. Sánchez & N. Silverberg. 2010. Temporal variations of C, N, $\delta^{13}\text{C}$,
388 and $\delta^{15}\text{N}$ in organic matter collected by a sediment trap at Cuenca Alfonso, Bahía
389 de La Paz, SW Gulf of California. *Continental Shelf Research* 30: 1692-1700.
390 Álvarez-Borrego, S. & J. R. Lara-Lara. 1991. The physical environment and
391 primary productivity of the Gulf of California. In: Dauphin, J. P. & B. Simoneit

392 (Eds.). *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. American Association
393 of Petroleum Geologists. Tulsa, pp. 555-567.

394 Altabet, M. A., D. W. Murray & W. L. Prell. 1999. The nitrogen isotope
395 biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific.
396 *Deep-Sea Research I* 46: 655-679.

397 Anderson, L. A. 1995. On the hydrogen and oxygen content of marine
398 phytoplankton. *Deep-Sea Research I* 42 (9): 1675-1680

399 Azam, F. & F. Malfatti. 2006. Microbial structuring of marine ecosystems. *Nature*
400 *Reviews Microbiology* 5: 782-791.

401 Bustos-Serrano, H. & R. Castro-Valdez. 2006. Flux of nutrients in the Gulf of
402 California: Geostrophic approach. *Marine Chemistry* 99: 210-219.

403 Bustos-Serrano, H., S. Tapia-Morales & M. Macías-Contreras. 2010.
404 Desnitrificación en la Cuenca de Pescadero, Boca del Golfo de California, México.
405 In: López-Acuña L. M, H. Busto-Serrano & J. S. Palleiro-Nayar (Eds.). *Memorias*
406 *XV Congreso Nacional de Oceanografía*. UABCS, Mexicali, pp. 59-68.

407 Bonnet, S., J. Dekaezemacker, K. A. Turk-Kubo, T. Moutin, R. M. Hamersley, O.
408 Grosso, J. P. Zehr & D. G. Capone. 2013. Aphotic N₂ fixation in the Eastern
409 Tropical South Pacific Ocean. *PLoS ONE* 8 (12): e81265. Brandes, J. A., A. H.
410 Devol, T. Yoshinari, D. A. Jayakumar & S. W. A. Naqvi. 1998. Isotopic composition
411 of nitrate in the central Arabian Sea and eastern tropical North Pacific: A tracer for
412 mixing and nitrogen cycles. *Limnology and Oceanography* 43 (7): 1680-1689.

413 Broecker, W. S. & T. -H. Peng. 1982. *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Earth
414 Obs., Palisades, N.Y., 690 p.

415 Castro, G. C., F. P Chavez & C. A. Collins. 2001. Role of the California
416 Undercurrent in the export denitrified waters from the eastern tropical North Pacific.
417 *Global Biogeochemical Cycles* 15 (4): 819-830.

418 CONAGUA. (Comisión Nacional del Agua). 2013. Observatorio meteorológico de
419 la ciudad de La Paz. Dirección Local en BCS. Información proporcionada por la
420 CONAGUA.

421 Codispoti, L. A. & F. A. Richards. 1976. An analysis of the horizontal regime of
422 denitrification in the eastern tropical North Pacific. *Limnology and Oceanography*
423 21 (3): 379-388.

424 Codispoti, L. A. 1989. Phosphorus vs. Nitrogen Limitation of New and Export
425 Production. In: Berger, W. H., V. S. Smetacek & G. Wefer (Eds.). *Productivity of*
426 *the Ocean: Present and Past*. John Wiley & Sons Limited. Berlin, pp. 377-394.

427 Coles, V. J., Hood, R. R., Pascual, M. & D. G. Capone. 2004. Modeling the impact
428 of *Trichodesmium* and nitrogen fixation in the Atlantic Ocean. *Journal of*
429 *Geophysical Research* 109 (4): 455-479, C06007.

430 Coles, V. J. & R. R. Hood. 2007. Modeling the impact of iron and phosphorus
431 limitations on nitrogen fixation in the Atlantic Ocean. *Biogeosciences* 4: 455-
432 479.

433 Correll, D. L. 1998. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving
434 waters: A review. *Journal of Environmental Quality* 27: 261-266.

435 Daesslé, L. W., V. F. Camacho-Ibar, J. D. Carriquiry & M. C. Ortiz-Hernández.
436 2004. The geochemistry and sources of metal and phosphorus in the recent

437 sediments from the Northern Gulf of California. *Continental Shelf Research* 24:
438 2093-2106.

439 Deutsch, C. N., R. M. Gruber, J. L. Sarmiento & A. Ganachaud. 2001.
440 Denitrification and N₂ fixation in the Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*
441 15 (2): 483-506.

442 Deutsch, C. N & T. Weber. 2012. Nutrient Ratios as a Tracer and Driver of Ocean
443 Biogeochemistry. *Annual Review of Marine Science* 4: 113-141

444 DeVries, T., C. Deutsch, P. A. Rafter & F. Primeau. 2013. Marine denitrification
445 rates determined from a global 3-D inverse model. *Biogeosciences* 10: 2481-2496.

446 De Silva-Dávila, R. & R. Palomares-García. 2002. Distributional patterns of the
447 euphausiids community in Bahía de La Paz, B. C. S., Mexico. *In: Hendrickx, M. E.*
448 *(Ed.). Contributions to the Study of East Pacific Crustaceans [Contribuciones al*
449 *Estudio de los Crustáceos del Pacífico Este]. Instituto de Ciencias del Mar y*
450 *Limnología, UNAM. pp. 109-125.*

451 Eppley, R. W. & E. H. Renger. 1986. Nitrate-based primary production in nutrient-
452 depleted surface water off California. *Océanographie Tropicale* 21 (2): 229-238.

453 Escobedo-Urías, D. 2010. Diagnóstico y descripción del proceso de eutrofización
454 en lagunas costeras del norte de Sinaloa. Tesis de Doctorado en Ciencias
455 Marinas, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas-IPN, La Paz, B. C. S.
456 México, 273 p.

457 Fernández C., L. Farías & O. Ulloa. 2011. Nitrogen fixation in denitrified marine
458 waters. *PLoS ONE* 6 (6): e20539.

459 Gruber, N. 2004. The dynamics of the marine nitrogen cycle and its influence on
460 atmospheric CO₂ variations. *In: Follows M. & T. Oguz (Eds.). The Ocean Carbon*
461 *Cycle and Climate*, NATO Sci. Ser. IV, Kluwer Acad., Dordrecht. Netherlands, pp.
462 97-148.

463 Gruber, N. 2008. The marine nitrogen cycle: overview and challenges. *In: Capone,*
464 *D., D. Bronk, M. Mulholland & E. Carpenter (Eds.). Nitrogen in the Marine*
465 *Environment*, 2nd ed. Elsevier Inc. Amsterdam, pp. 1-50.

466 Gruber, N. & J. L. Sarmiento. 1997. Global patterns of marine nitrogen fixation and
467 denitrification. *Global Biogeochemical Cycle* 11: 235-266.

468 Hamersley, M. R., K. A. Turk, A. Leinweber, N. Gruber, J. P. Zehr, T. Gunderson &
469 D. G. Capone. 2011. Nitrogen fixation within the water column associated with two
470 hypoxic basins in the Southern California Bight. *Aquatic Microbial Ecology* 63: 193-
471 205.

472 Kaiser, K. & R. Benner. 2012. Organic matter transformations in the upper
473 mesopelagic zone of the North Pacific: chemical composition and linkages to
474 microbial community structure. *Journal Geophysical Research* 117: C01023.

475 Kara, A. B., P. A. Rochford & H. E. Hurlburt. 2000. An optimal definition for ocean
476 mixed layer depth. *Journal of Geophysical Research* 105 (C7): 16803-16821.

477 Karl, D. M. 2014. Microbially mediated transformations of phosphorus in the sea:
478 new views of an old cycle. *Annual Review of Marine Science* 6: 279-337.

479 Martínez-López, A., I. G. Álvarez-Gómez & R. Durazo. 2012. Climate variability
480 and silicoflagellate fluxes in Alfonso Basin (southern Gulf of California). *Botanica*
481 *Marina* 55 (2): 177-185.

482 Martiny, A. C., C. T. A. Pham, F. W. Primeau, J. A. Vrugt, K. Moore, S. A. Levin &
483 M. W. Lomas. 2013. Strong latitudinal patterns in the elemental ratios of marine
484 plankton and organic matter. *Nature Geoscience* 6: 279-283.

485 Mills, M. M., C. Ridame, M. Davey, J. La Roche & R. J. Geider. 2004. Iron and
486 phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. *Nature*
487 429: 292-294.

488 Monreal-Gómez, M. A., A. Molina-Cruz & D. A. Salas-de-León. 2001. Water
489 masses and cyclonic circulation in Bay of La Paz, Gulf of California, during June
490 1998. *Journal of Marine Systems* 30: 305-315.

491 Monteiro, F. M. 2009. Mechanistic models of oceanic nitrogen fixation. Tesis de
492 Doctorado en Física Climática y Química. Massachusetts Institute of Technology.
493 Cambridge, Massachusetts. USA, 185 p.

494 Monteiro, F. M. & M. J. Follows. 2012. On nitrogen fixation and preferential
495 remineralization of phosphorus. *Geophysical Research Letters* 39: L06607.

496 Nava-Sánchez, E. H., D. S. Gorsline & A. Molina-Cruz. 2001. The Baja California
497 peninsula borderland: Structural and sedimentological characteristics. *Sedimentary*
498 *Geology* 144: 63-82. Disponible en línea en [http://dx.doi.org/10.1016/S0037-](http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00135-X)
499 [0738\(01\)00135-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00135-X)

500 Nixon. S. W. 1981. Remineralization and nutrient cycling in coastal marine
501 ecosystems. In: Neilson, B. J. & L. E. Cronin (Eds.). *Estuaries and nutrients*.
502 Humana Press. Clifton. NJ., pp. 111-138

503 Pares-Sierra, A., A. Mascarenhas, S. G. Marinone & R. Castro. Temporal and

504 spatial variation of the surface winds in the Gulf of California. 2003. *Geophysical*
505 *Research Letters* 30 (6): 1312.

506 Rafter, P. A., C. D. Charles, D. M. Sigman, G. H. Haug & J. Kaiser. 2012.
507 Subsurface tropical Pacific nitrogen isotopic composition of nitrate: biogeochemical
508 signals and their transport. *Global Biogeochemical Cycles* 26: GB1003.

509 Redfield, A. 1958. The biological control of chemical factors in the environment.
510 *American Scientist* 46: 205-221.

511 Ruttenberg, K. C. 2003. The global phosphorus cycle. In: Holland, H. D. & K. K.
512 Turekin (Eds.). *Treatise on geochemistry*. Vol. 8. Elsevier Ltd. Amsterdam, pp.
513 585-643.

514 Sarmiento J. L. & N. Gruber. 2006. *Ocean biogeochemical dynamics*. Princeton
515 University Press. Woodstock, 503 p.

516 Sigman, D. M., R. Robinson, A. N. Knapp, A. van Geen, D. C. McCorkle, J. A.
517 Brandes & R. C. Thunell. 2003. Distinguishing between water column and
518 sedimentary denitrification in the Santa Barbara Basin using the stable isotopes of
519 nitrate. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4 (5): 1040.

520 Sigman, D. M., J. Granger, P. DiFiore, M. F. Lehmann, A. v. Geen, R. Ho & G.
521 Cane. 2005. Coupled nitrogen and oxygen isotope measurements of nitrate along
522 the eastern North Pacific margin. *Global Biogeochemical Cycles* 19: GB4022.

523 Silverberg, N., E. Shumilin, F. Aguirre-Bahena, A. P. Rodríguez-Castañeda & D.
524 Sapozhnikov. 2007. The impact of hurricanes on sedimenting particulate matter in
525 the semi-arid Bahía de La Paz, Gulf of California. *Continental Shelf Research* 27
526 (19): 2513-2522.

527 Solórzano, L. 1969. Determination of ammonia in natural water by the
528 phenolhypochlorite method. *Limnology Oceanography* 14 (5): 799-801.

529 Strickland, J. D. & T. R. Parsons. 1972. *A practical handbook for the sea water*
530 *analysis*. Journal of the Fisheries Research Board of Canada (2nd ed.). Canada,
531 311 p.

532 Sutka R. L., N. E. Ostrom, P. H. Ostrom & M. S. Phanikumar. 2004. Stable N
533 isotope dynamics of dissolved nitrate in a transect from North Pacific Subtropical
534 Gyre to the Eastern tropical. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (3): 517-527.

535 Tyrrell, T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic
536 primary production. *Nature* 400: 525-531.

537 Ulloa, O., D. E. Canfield, E. F. DeLong, R. M. Letelier & F. J. Stewart. 2012.
538 Microbial oceanography of anoxic oxygen minimum zones. *PNAS- Proceedings of*
539 *the National Academy of Sciences of the United States of America* 109 (40):
540 15996-16003.

541 Villegas-Aguilera, M.A. 2009. Fitoplancton silíceo de la zona eufótica, como señal
542 de la productividad primaria en Cuenca Alfonso, Golfo de California. Tesis de
543 Maestría en Ciencias. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas-IPN. La Paz,
544 B. C. S. México, 95 p.

545 Vitousek, P. M. & R. W. Howarth. 1991. Nitrogen limitation on land and in the sea:
546 How can it occur?. *Biogeochemistry* 13 (2): 87-115.

547 Vitousek, P. M., J. D. Aber, R. W. Howarth, G. E. Likens, P. A. Matson, D. W.
548 Schindler, W., H. Schlesinger & D. G. Tilman. 1997. Human alteration of the global

549 nitrogen cycle: sources and consequences. *Journal of Applied Ecology* 7 (3): 737-

550 750.

551 White, A. E., F. G. Prah, R. M. Letelier & B. N. Pop. 2007. Summer surface waters

552 in the Gulf of California: Prime habitat for biological N₂ fixation. *Global*

553 *Biogeochemical Cycles* 21: GB2017.

554 White, A. E., R. A. Foster, C. R. Benitez-Nelson, P. Masqué, E. Verdeny, B. N.

555 Popp, K. E. Arthur & F. G. Prah. 2013. Nitrogen fixation in the Gulf of California

556 and the Eastern Tropical North Pacific. *Progress in Oceanography* 19: 1-17.

557

558

559 **LISTADO DE PIES DE FIGURA**

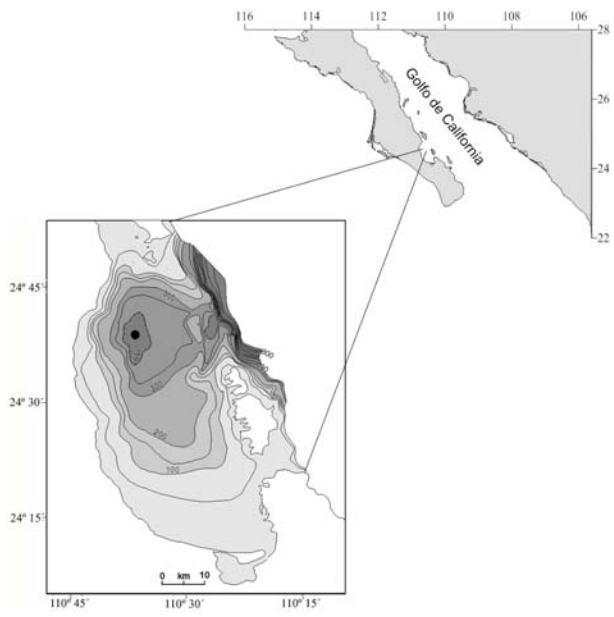
560 Figura 1. Ubicación de la Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz. La figura muestra la
561 batimetría de la zona (Nava-Sánchez *et al.*, 2001) y la posición de la Estación-
562 Cuenca Alfonso (circulo negro).

563 Figura 2. Datos de concentración de fósforo inorgánico disuelto (PID) versus
564 nitrógeno inorgánico disuelto (NID) de la Bahía de La Paz entre 2005–2012
565 (Martínez-López, datos no publicados). El inverso de la pendiente de la ecuación
566 de la regresión lineal corresponde al cociente $\Delta N/\Delta P$; y el punto de corte a la
567 abscisa Y indica el PID remanente en ausencia de NID. Las barras representan el
568 histograma de frecuencia de los valores del cociente N/P .

569 Figura 3. Distribución temporal y vertical de concentraciones de NID (a) y PID (b)
570 en los primeros 300 m de profundidad de la Cuenca Alfonso. Líneas en color
571 negro representan las isolíneas de concentración de 4 y 1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ para NID y
572 PID, respectivamente.

573 Figura 4. Distribución temporal y vertical de valores de N^* en los primeros 300 m
574 de profundidad de la Cuenca Alfonso. Los valores positivos indican exceso de NID
575 con respecto al PID. Línea discontinua representa la oxipleta de 1.41 mg l^{-1} .

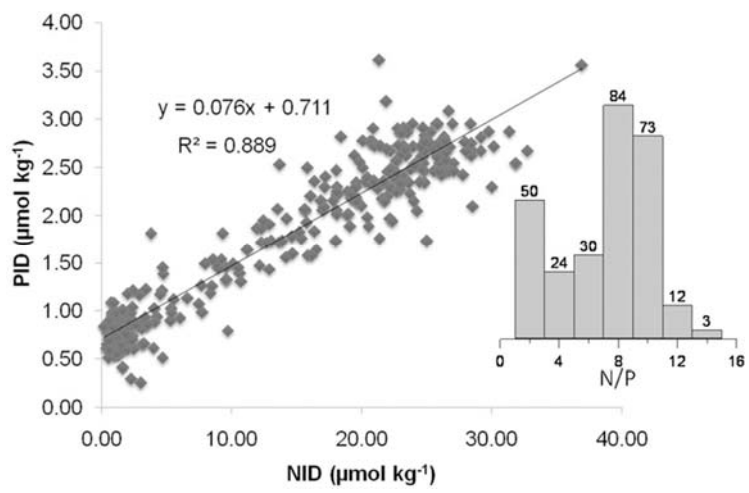
576



577

578 Figura 1.

579

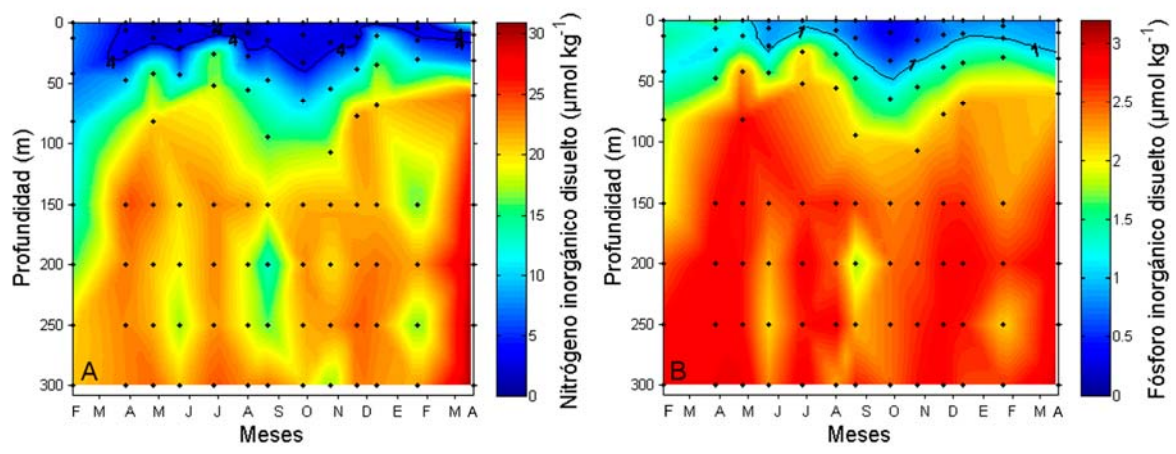


580

581 Figura 2.

582

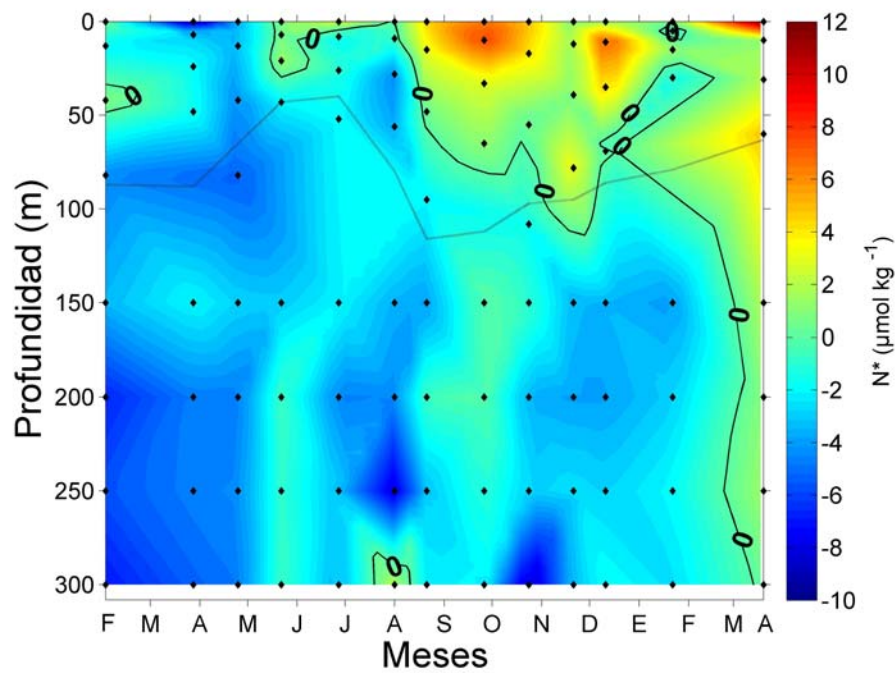
583



584

585 Figura 3.

586



587

588 Figura 4.

589 **TABLAS**

590 Tabla 1. Valores comparativos de N* en las regiones del Pacífico Nororiental

591 Tropical y Golfo de California.

Región	Valor mínimo	Valor máximo	Periodo	Referencia
CCA	-17	-2		
Cuencas Guaymas, Carmen y Delfín	-8	5	Ene 1988 – Mar 1996	Altabet <i>et al.</i> (1999)
PNOT, CC, y CCA	~-10	~0	Ene – Jul 1977; 1970 – 1985; 1988 – 1990	Castro <i>et al.</i> (2001)
CCA	~-43	~0	Nov 1999	Sigman <i>et al.</i> (2003, 2005)

Cuenca Guaymas y alto GC	~-17	-5	Jul – Ago 2005	White <i>et al.</i> (2007)
Cuenca Pescadero	~-22	~3	Nov 1997; May y Ago 1998; Feb 1999	Bustos-Serrano <i>et al.</i> (2010)
PNOT, CC, y GC	-18	-2	Veranos 2004, 2005 y 2008; invierno 2004	White <i>et al.</i> (2012)
Cuenca Alfonso (este estudio)	-27.3 -15.9	4.6 12.2	Feb 2012 – Mar 2013	Ecuación original Ecuación modificada

592 GC: Golfo de California; PNOT: Pacífico Nororiental Tropical; CCA: Contracorriente de California;

593 CC: Corriente de California.

594