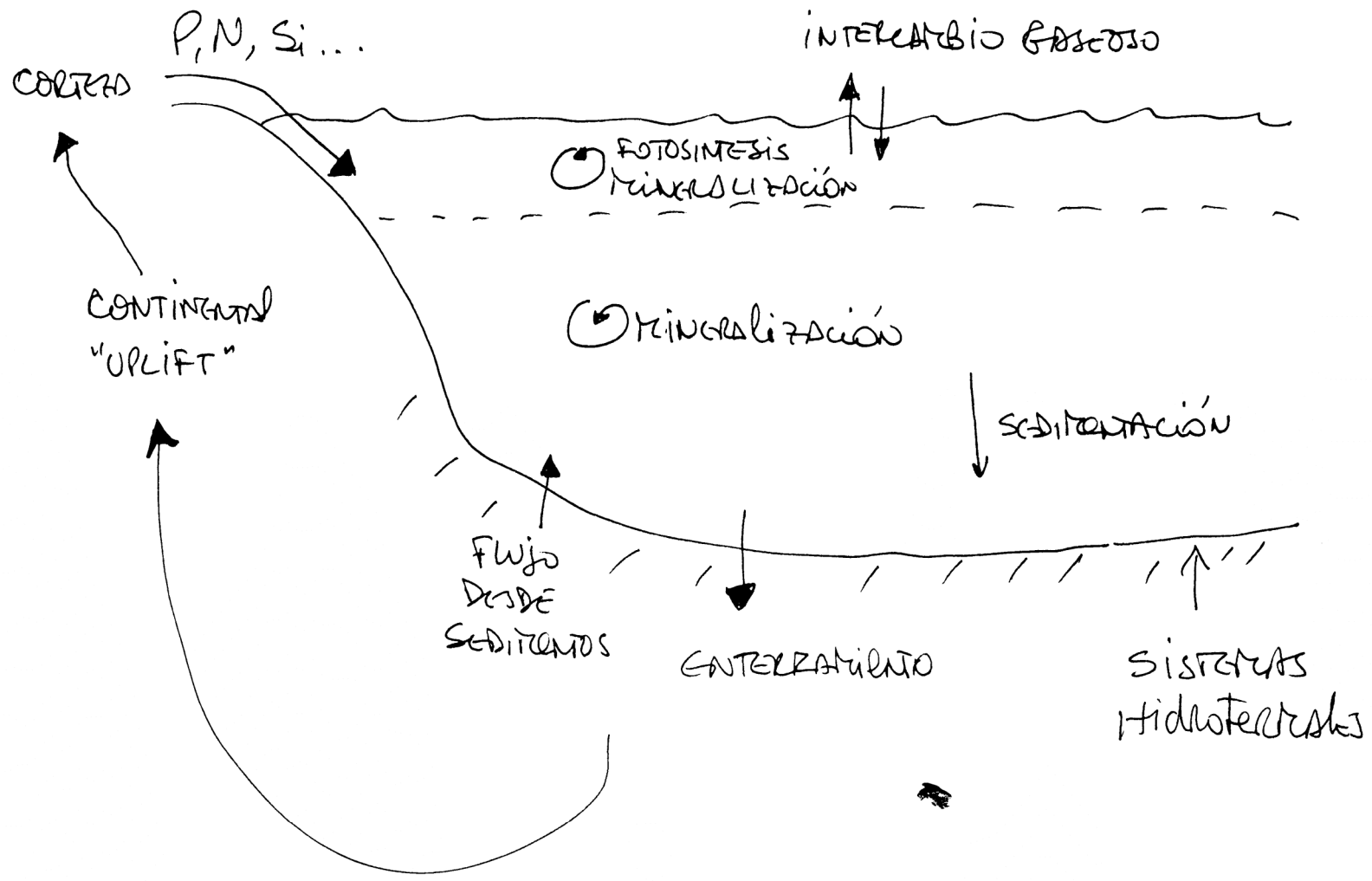


NUTRIENTES BIOLIMITANTES

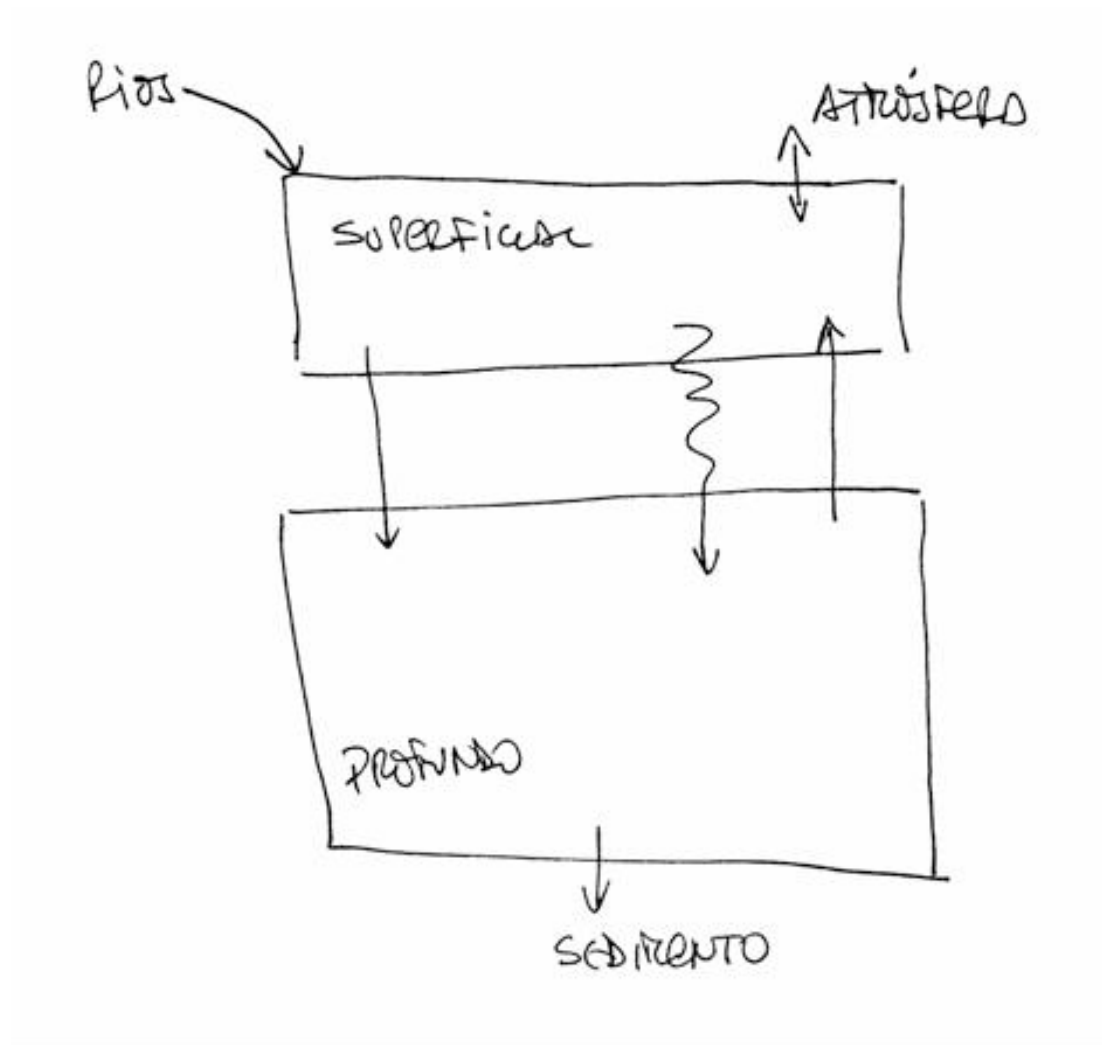
- necesarios para sustentar la vida
- existen en bajas concentraciones

típicos elementos biolimitantes

- Fósforo como PO_4^{3-}
- Nitrógeno como NO_3^-
- Sílicio como H_4SiO_4
- Varios elementos traza pueden ser limitantes- Hierro



Distribución vertical en la columna de agua



MODELOS DE CAJA

- Ventajas
- Fácil de conceptualizar
- Proporciona una visión general de los flujos, tamaños de los reservorios y tiempos de residencia (tasas de recambio)
- Desventajas
- El análisis es poco detallado
- No dice mucho acerca de los procesos en sí
- Generalmente suponemos que la distribución es homogénea entre reservorios

Modelo de 2 cajas (Broecker 1974)

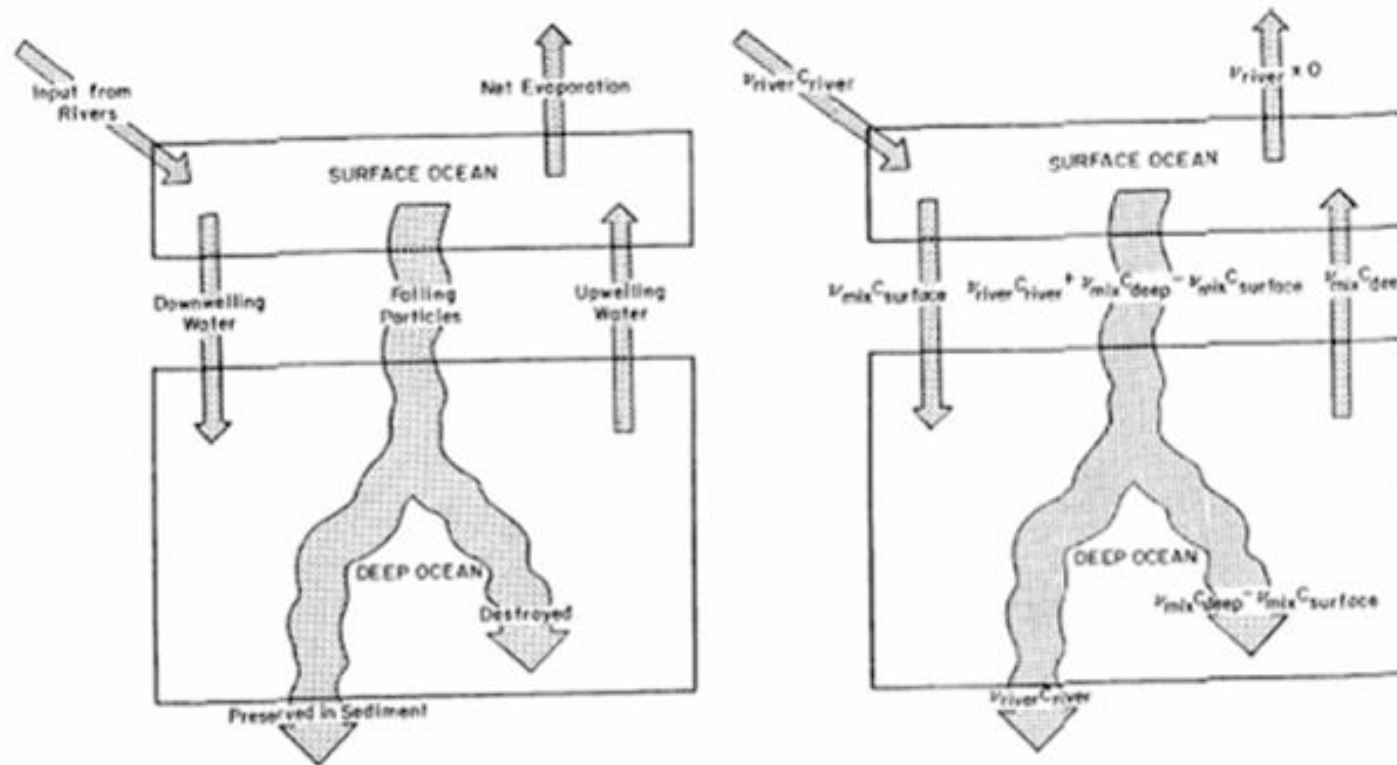


Figure 1-5. The diagram at the left is the two-box model showing the major fluxes of water and of biologically produced particles in the sea. Straight arrows indicate the fluxes of water; wavy arrows indicate the fluxes of particles. The diagram at the right shows the same model with the fluxes labeled in accord with the parameters defined in the text.

C concentration
v transporte

$$v_{\text{up}} = v_{\text{down}} = v_{\text{mix}} = \text{Transporte anual de agua} = 300 \text{ cm y}^{-1}$$

- Océano superficial = 70-1000m
- Comunicación entre los dos reservorios es vía *surgencia* y subducción (*downwelling*) del agua
- El hundimiento de masa de agua ocurre principalmente en regiones polares
- El agua profunda vuelve a la superficie en varios lugares del océano como parte de la circulación termosalina

En la superficie:

surgencia + río = subducción + flujo de partículas (P)

$$v_{\text{mix}} C_d + v_{\text{river}} C_{\text{river}} = v_{\text{mix}} C_s + P$$

$$P = v_{\text{mix}} C_d + v_{\text{river}} C_{\text{river}} - v_{\text{mix}} C_s$$

Supuestos:

- Estado estable → entrada (ríos) = salida (hacia sedimento)
- Remoción vía partículas biogénicas
- Otros aportes de materiales como atmosféricos, por escurrimiento subsuperficial se han omitido “ya que proporcionan cantidades insignificantes de elementos biolimitantes”
- Distribución homogénea dentro de cada caja

*estimar la fracción removida en la forma
particulada de un elemento que entra al agua
superficial :*

- $g = \text{flujo de partículas/flujo de entrada} =$
 $P/(\text{surgencia} + \text{río})$

$$g = 1 - \frac{\frac{v_{mix}}{v_{river}} \times \frac{C_s}{C_{river}}}{1 + \frac{v_{mix}}{v_{river}} \times \frac{C_d}{C_{river}}}$$

$$v_{\text{mix}}/v_{\text{river}} \approx 30$$

Para fósforo

$$\frac{C_d}{C_{\text{river}}} \approx 3$$

$$\frac{C_s}{C_{\text{river}}} \approx 0.1$$

Ríos tienen más fósforo que océano superficial, pero menos que al océano profundo

$$g = 1 - \frac{30 \times 0.15}{1 + 30 \times 3} \approx 0.95$$

95% del fósforo que entra a la capa superficial del océano es removido en forma particulada.

¿Qué proporción del flujo particulado es reciclado?

- En estado estable, el flujo de un elemento al océano debe igualar a su flujo de salida:

$$v_{\text{river}} \bar{C}_{\text{river}} = \text{enterramiento ("burial")} = f \times P$$

f es la fracción del flujo del elemento particulado transportado al océano profundo que sobrevive

$$f = v_{\text{river}} C_{\text{river}} / v_{\text{mix}} C_d + v_{\text{river}} C_{\text{river}} - v_{\text{mix}} C_s$$

$$v_{\text{mix}}/v_{\text{river}} = 30$$

$$C_d/C_{\text{river}} = 3$$

$$C_s/C_{\text{river}} = 0.15$$

- **$f \approx 0.01$,**
- **solo 1% del fósforo transportado al océano profundo como partículas en sedimentación no es reciclado sino preservado en sedimentos.**
- **99% es mineralizado en el océano profundo.**

¿Cuál es el % de fósforo que llega al océano superficial y se preserva en sedimentos? = el % de fósforo removido por ciclo oceánico de mezcla.

- Esto es $f \times g$, es decir:
- la fracción de partículas que sobrevive a la destrucción \times fracción del fósforo que llega al océano superficial y es removido como partículas
- $f \times g = 0.01 \times 0.95 \approx 0.01$, o 1% del fósforo que entra al océano se pierde en los sedimentos en cada ciclo de mezcla

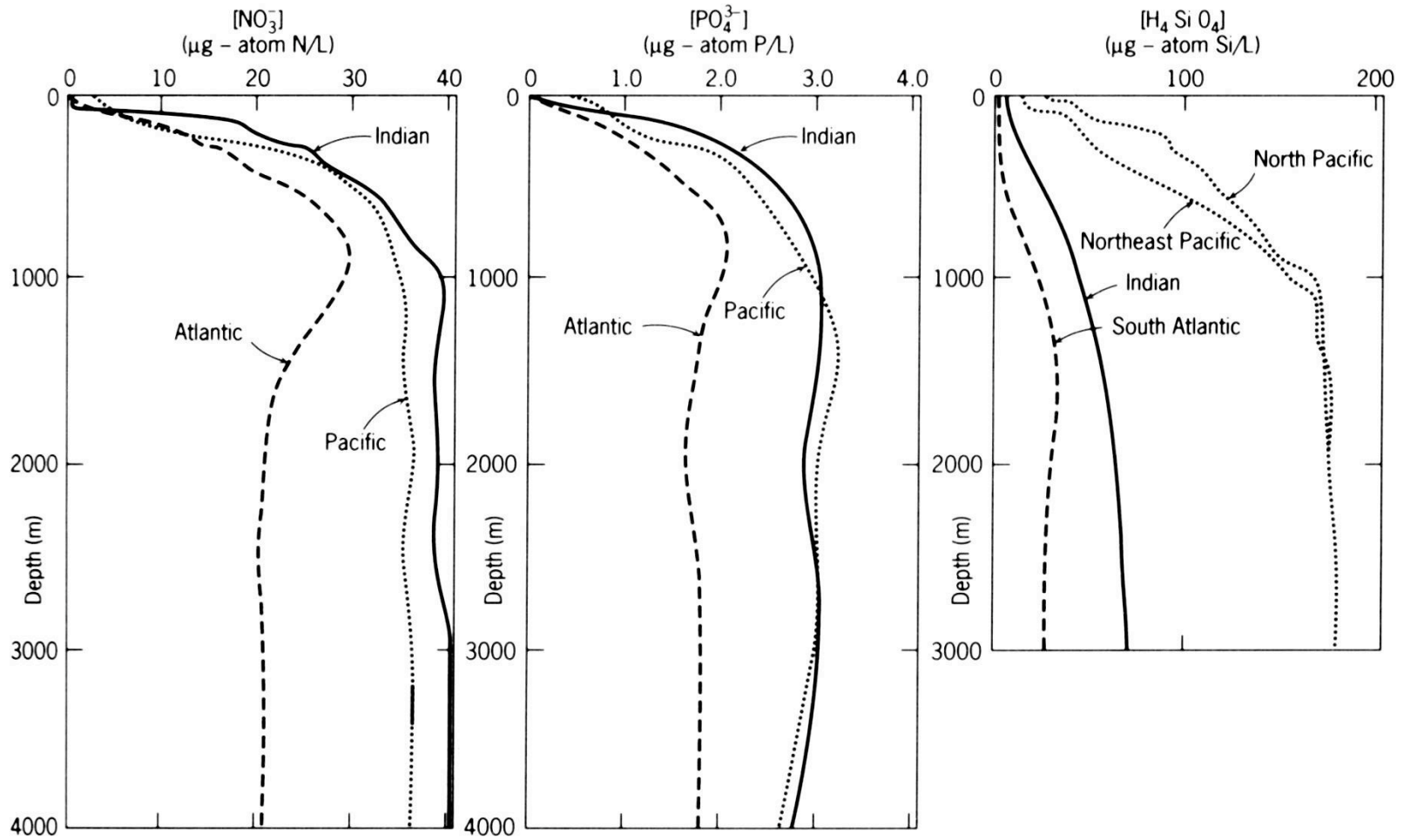
f es la fracción particulada que sobrevive en el océano profundo

- Toma aproximadamente 1000 años para que el agua se intercambie completamente entre los dos reservorios (cada 1000 años la cantidad completa de cualquier constituyente pasa por la superficie del océano)
- $f \times g = 1\%$ del fósforo se pierde cada 1000 años,
- remoción del 100% requerirá 100,000 años (1000 x 100).

- Un átomo de P es transportado por ríos al océano y se mantiene por 100 ciclos de mezcla (100×1000) del océano-Broecker and Peng

Producción y respiración, en conjunto con transporte advectivo en el océano profundo determinan la distribución de nutrientes

- La superposición del flujo vertical de partículas producidas biológicamente sobre la circulación horizontal del océano resulta en:
- Baja concentración de nutrientes superficiales
- Alta concentración de nutrientes en el océano profundo
- Concentraciones más altas de nutrientes en el Pacífico profundo que en el Atlántico



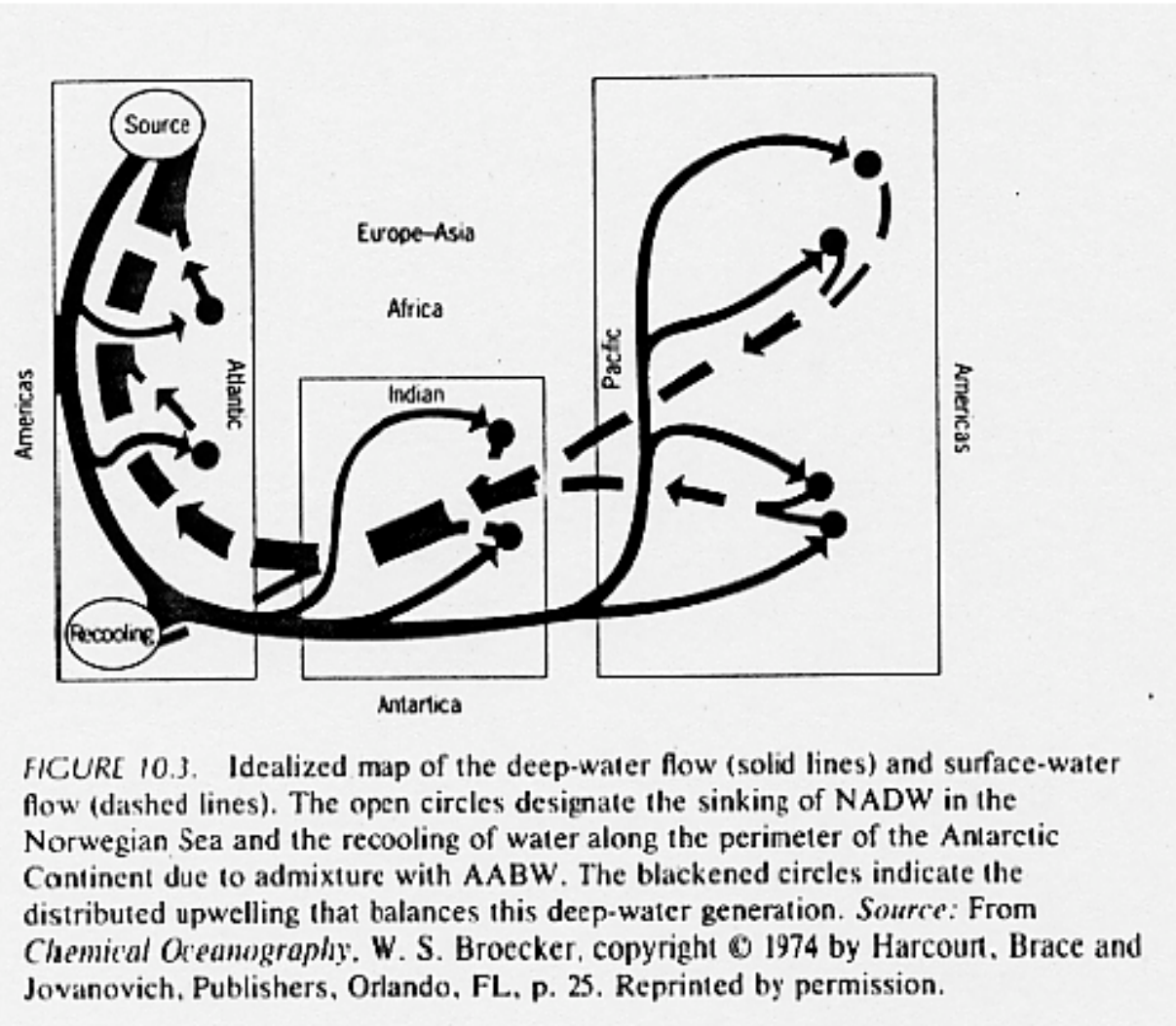


FIGURE 10.3. Idealized map of the deep-water flow (solid lines) and surface-water flow (dashed lines). The open circles designate the sinking of NADW in the Norwegian Sea and the recooling of water along the perimeter of the Antarctic Continent due to admixture with AABW. The blackened circles indicate the distributed upwelling that balances this deep-water generation. *Source:* From *Chemical Oceanography*, W. S. Broecker, copyright © 1974 by Harcourt, Brace and Jovanovich, Publishers, Orlando, FL, p. 25. Reprinted by permission.

- Contrario a la formación localizada del agua profunda, el retorno hacia la superficie ocurre a través de todas las cuencas oceánicas

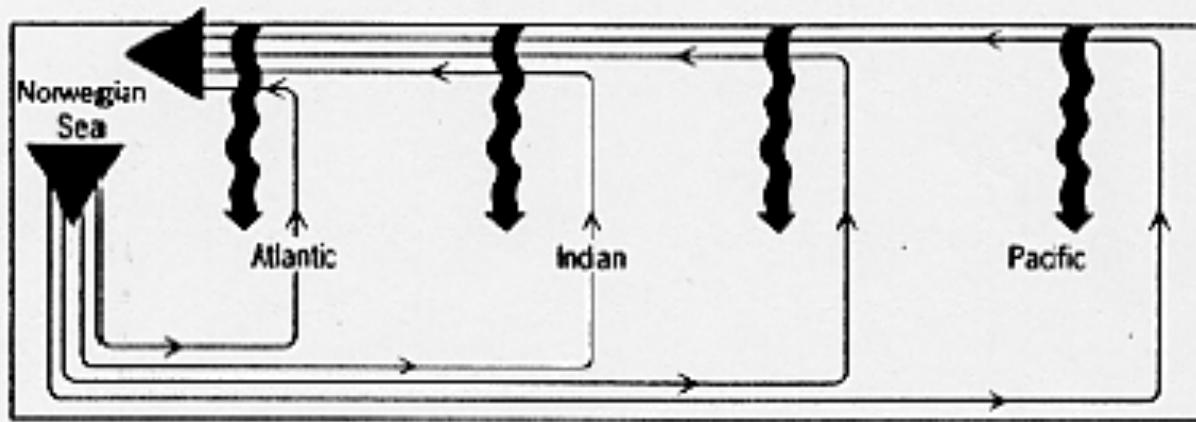
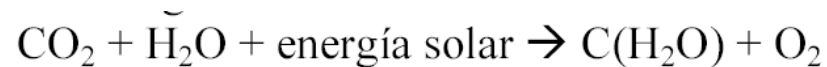


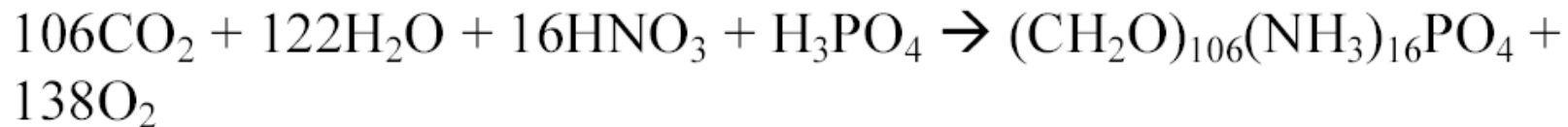
FIGURE 10.5. Idealized vertical section running from the North Atlantic to the North Pacific showing the major advective flow pattern (solid lines) and the rain of biogenic particles (wavy lines). *Source:* From *Chemical Oceanography*, W. S. Broecker, copyright © 1974 by Harcourt, Brace and Jovanovich, Publishers, Orlando, FL, p. 25. Reprinted by permission.

- El fitoplancton produce partículas biogénicas en la superficie de todos los océanos
- La lluvia de partículas biogénicas hace aumentar la concentración de nutrientes así como la masa de agua se va moviendo en las cuencas

Consumo y regeneración de nutrientes biolimitantes



Ya que los organismos necesitan proteínas, ATP, frústulos, etc., necesitan N, P, Si, etc.,:



←
respiración

- Redfield (1934) encontró una relación aproximadamente constante entre N y P con una pendiente de ca. 16 moles de N a 1 mol de P
- Esta relación debería ser coincidente con la composición promedio del detrito orgánico que es metabolizado en el océano profundo, y por extensión, con la composición del plancton que produce la materia orgánica

1P:16N:106C:138O₂

→ fotosíntesis

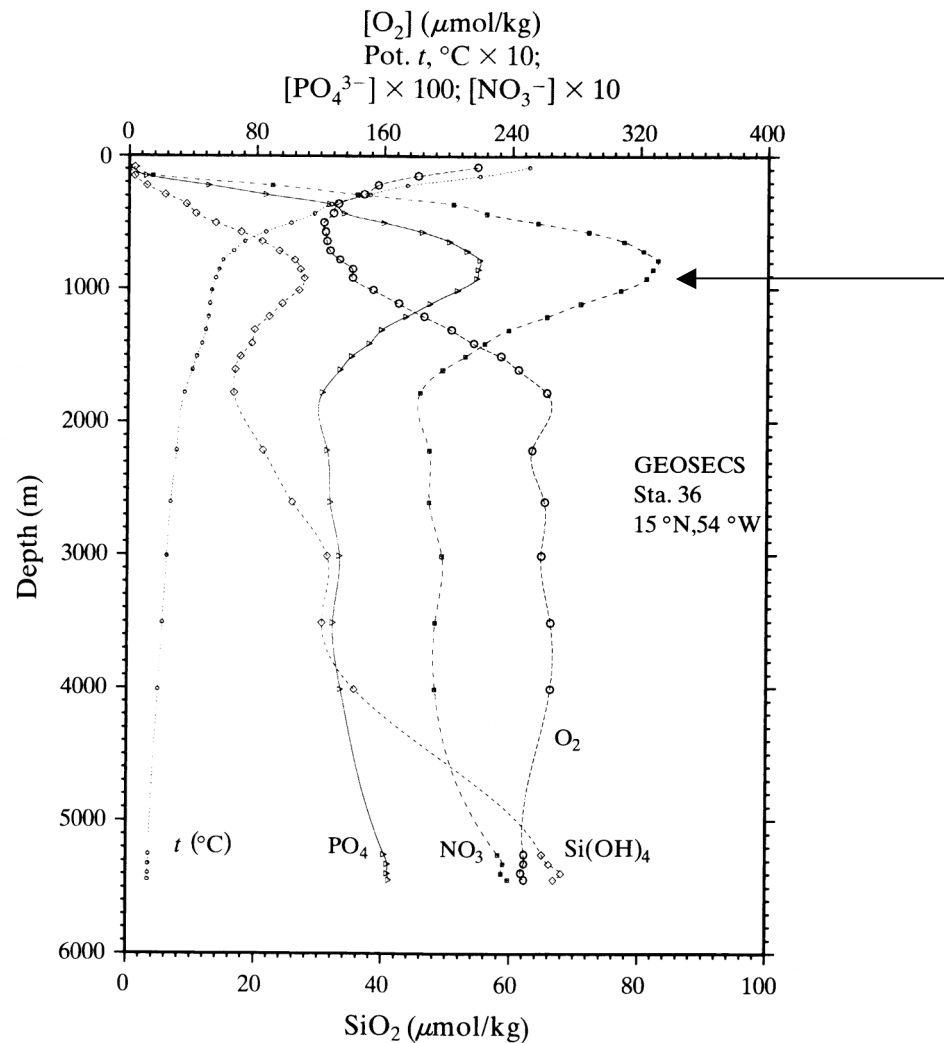


← respiración

el material orgánico se respira, junto con la regeneración de nutrientes:

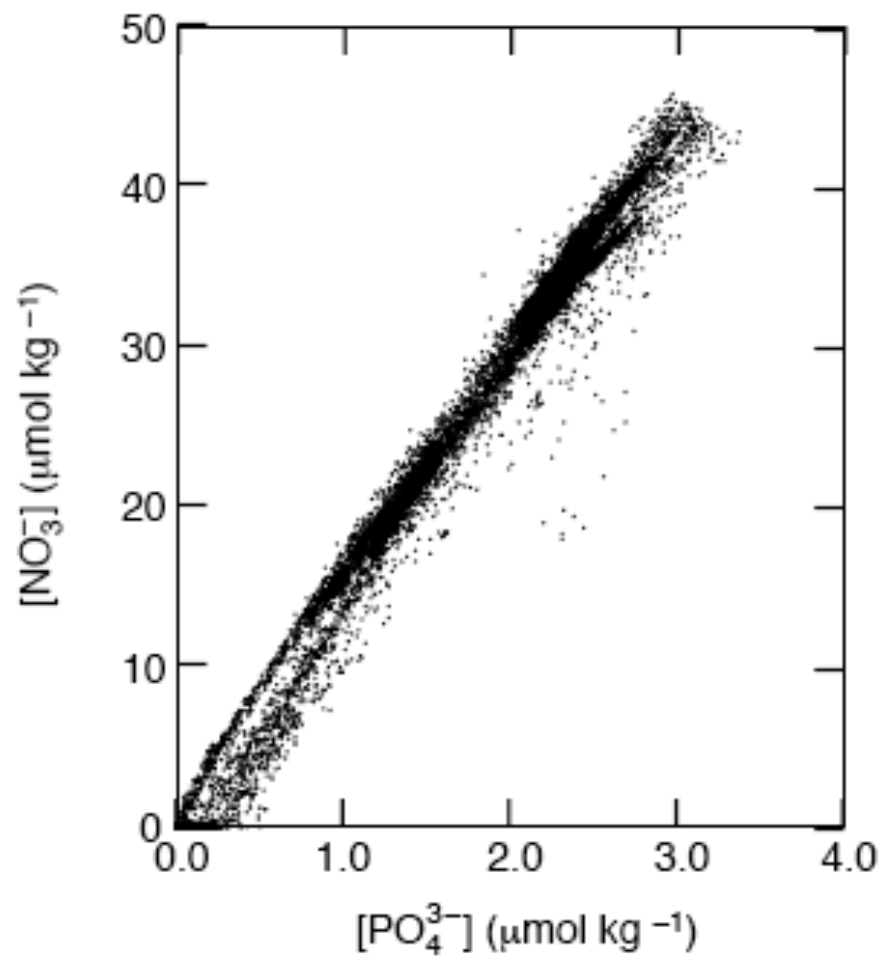
- La respiración de 1 mol de detrito fitoplanctónico promedio requiere la oxidación de 106 moles de carbono orgánico. Esto requiere el uso de 106 moles de O₂:
- $106\text{CH}_2\text{O} + 106\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 106\text{H}_2\text{O}$
- Adicionalmente, 16 moles de nitrógeno orgánico (o amonio) deben ser oxidados a nitrato, lo que requiere 32 moles de oxígeno:
- $16\text{NH}_3 + 32\text{O}_2 \rightarrow 16\text{HNO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$
- Así 138 moles (106 + 32) de oxígeno se consumen durante la respiración de 1 mol de detrito fitoplanctónico (en promedio)

- La proporción de oxígeno producido por CO_2 fijado es 1.3 (1.0 si NH_4^+ es usado en fotosíntesis). Esto es el Cuociente Fotosintético (PQ). La proporción durante respiración es el Cuociente Respiratorio (RQ)



- En las cuencas mayores del océano abierto, las concentraciones de nutrientes y O₂ muestran relaciones que son en general consistentes con esas proporciones, especialmente a profundidades bajo los cientos de metros.
- N y P son paralelas, y se relacionan inversamente a la [O₂]. El primer máximo de ácido silícico es más profundo, reflejando la velocidad baja de disolución. El aumento de ácido silícico en el fondo es debido a la influencia de Aguas Antárticas de Fondo (ABW), enriquecidas.

Figure 8.16 Nutrient, oxygen, and temperature profiles from a GEOSECS station in the North Atlantic Ocean east of Barbados, taken on Oct. 11, 1972. Note that the depths of the phosphate and nitrate maxima coincide, while the upper silicate maximum is a little deeper, suggesting that silicate is dissolved from sinking particles a little more slowly than the other nutrients are remineralized. The increased silicate concentration near the bottom is due to the influence of Antarctic Bottom Water, which is especially rich in silicate. (Data from Bainbridge 1981.)



1 $[\text{NO}_3^-]$ versus $[\text{PO}_4^{3-}]$ scatter plot from GEOSECS global data set⁹.

Áreas costeras y estuarinas muestran relaciones más complejas entre nutrientes

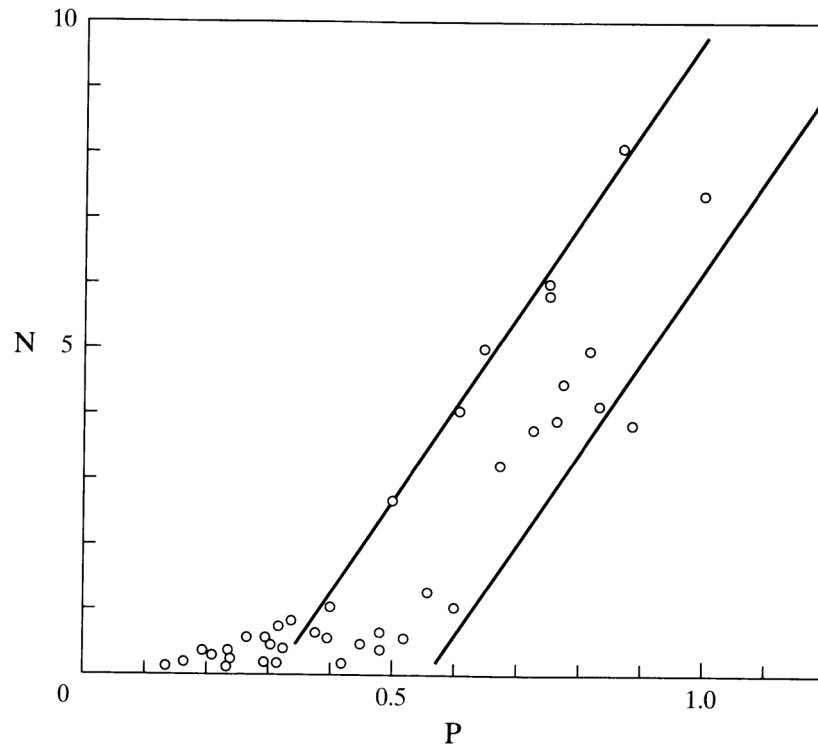


Figure 8.18 Relationship between the concentrations (in mmol m^{-3}) of phosphate and nitrate in coastal water south of Long Island, New York. The slope of the lines defining the envelope at higher concentrations is $DN/DP = 15$. These data, originally from Ketchum et al. (1958), were used to show that near-shore waters characteristically are more limited in nitrogen than phosphorus, but that the changes in composition appear to reflect the same ratios that are found in the open ocean. (Reprinted with permission from A. C. Redfield et al., *The Sea*, Vol. 2, pp. 26–87. M. N. Hill, ed. John Wiley & Sons, Inc. Copyright 1963 by John Wiley & Sons.)

Nitrato llega a cero antes que fosfato (0.4-0.5 μM). Este tipo de datos es responsable de la visión generalizada que el nutriente limitante mayor del océano es nitrógeno y no P

- la evaluación debe incluir otras formas de N fijado como amonio, urea
- acumulación interna de N por parte del fitoplancton
- utilización de NOD
- aumento de la fijación de N

Desviaciones de la proporción Redfield

las proporciones de los nutrientes pueden darnos una idea de procesos oceanográficos comparando estos valores en diferentes regiones

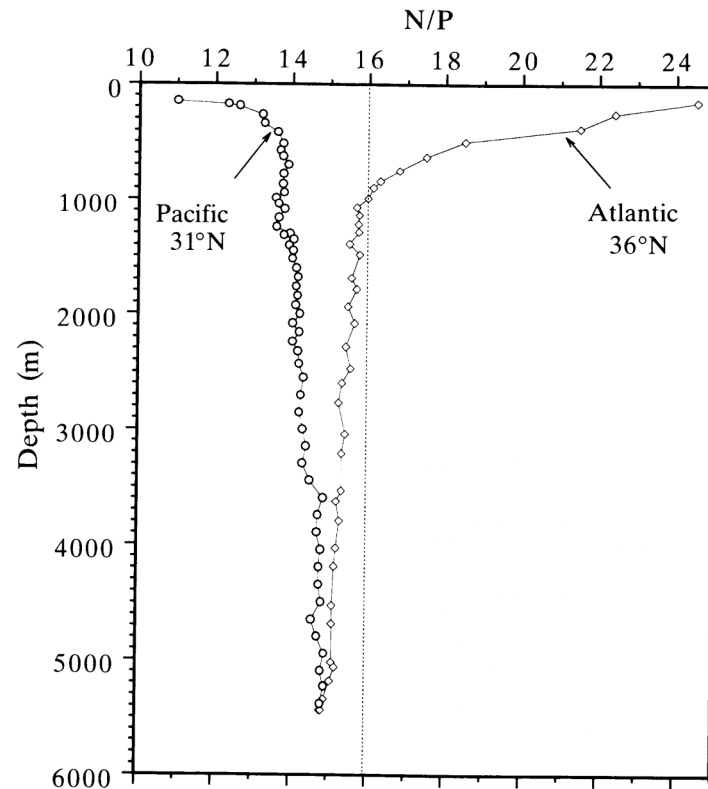


Figure 8.22 Ratios of nitrate to phosphate (molar units) in the water columns of the central gyres in the North Atlantic and North Pacific. Pacific data from GEOSECS Sta. 204 at 31°22'N, 150°2'W; Atlantic data from TTO Sta. 241 at 36°18'N, 56°27'W. Data from the top 100 m were deleted because the concentrations there were too low to provide consistent estimates of the ratios, and the remaining data were corrected for the presence of arsenate by subtracting the arbitrary amount of 0.02 $\mu\text{mol kg}^{-1}$; this correction is the same as that used by Fanning (1992) in his evaluation of N/P ratios. The vertical dotted line identifies the classical Redfield ratio of ~16:1. (From Broecker et al. 1982, PACODF 1986.)

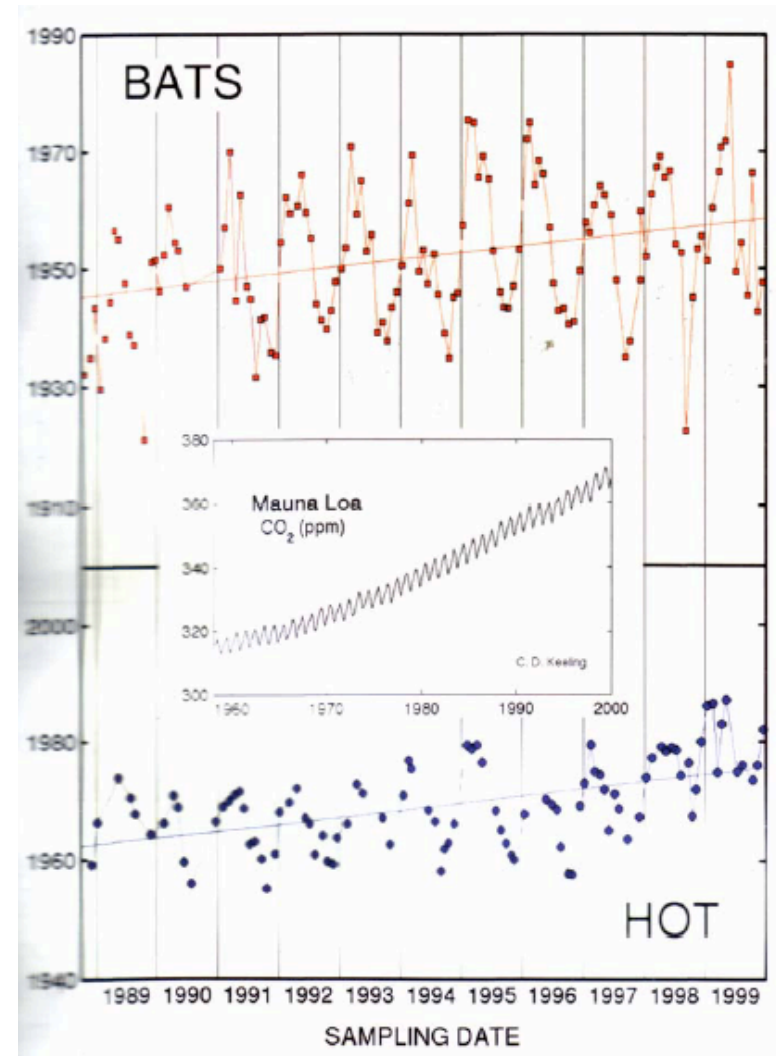
N/P diferentes

Razones probables:

- Material orgánica diferente (¿??)
- Pacífico aporte neto de P y Atlántico sumidero (¿??)
- Pacífico, desnitrificación es más importante
- Aguas profundas provienen de ABW

- Disminución de CID desde la columna de agua en verano a pesar de la falta de nitrato. →

Fijación de nitrógeno



La disponibilidad de datos extensivos y detallados de programas como GEOSECS en el Atlántico, Pacífico e Índico, así como otras consideraciones metodológicas, han permitido reevaluar estas relaciones. Por ejemplo, 1P:16N:122C:175O (Takahashi et al. 1995, Anderson 1995, Hedges et al. 2002)

Re-evaluaciones de RKR: El contenido de hidrógeno es muy alto

- En la ecuación RKR, $H/C_{org} = 2.48$ (263/106)
- en *Chlorella* $H/C_{org} = 1.7$ (Fogg, 1975)
- Plankton de red $H/C_{org} = 1.38-1.88$ (Honjo 1980)
- 9 trampas de sedimentación bajo 3600 m $H/C_{org} = 1.17-1.78$ (Honjo 1980)
- 2 trampas de sedimentación bajo 3600 m $H/C_{org} = 2.4-2.8$ (Honjo 1980)

Razones para explicar sobrestimación en H

- Material no completamente seco (H_2O)
- H/C_{org} aparentemente aumenta con degradación

Composición promedio del fitoplancton marino (Anderson 1995)

Metabolito	Composición supuesta	H/C _{org}	O/C _{org}
Carbohidrato	$C_6H_{10}O_5$	1.67	0.83
Lípido	$C_{40}H_{74}O_5$	1.85	0.13
Proteína	$C_{3.83}H_{6.05}O_{1.25}N$	1.58	0.33
Ácido nucleico	$C_{9.625}H_{12}O_{6.5}N_{3.75}P$	1.25	0.68



Anderson 1995

Composición promedio del fitoplancton marino (Hedges et al. 2002)

- Cross-polarization, magic-angle spinning carbon-13 nuclear magnetic resonance (CP/MAS ^{13}C NMR).
- 65% proteínas, 19% lípidos y 16% carbohidratos.
- Esta composición bioquímica corresponde a:
 $\text{C}_{106}\text{H}_{177}\text{O}_{37}\text{N}_{17}\text{S}_{0.4}$
- Oxidación completa requiere 154 moles of O_2

nmr: aplicación de un campo magnético externo para alinear un núcleo magnético

- El numero de señales-cuantos tipos diferentes de núcleos hay en la molécula
- Posición de la señal-ambiente electrónico de cada tipo de núcleo
- Intensidad de la señal- cuantos núcleos de cada tipo hay en la molécula
- Separación de la señal en varios picos-ambiente de un núcleo con respecto a otro vecino

Ejemplo: bromuro de isopropilo

NMR TECHNIQUES AND APPLICATIONS

TABLE 4. Chemical Shifts for ^{15}N Relative to Ammonia.

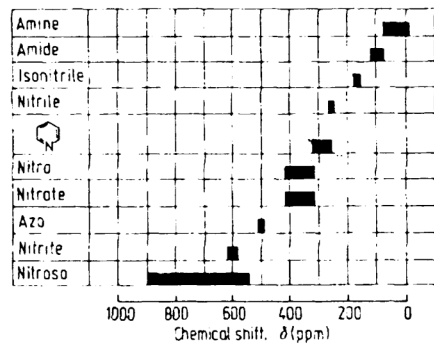
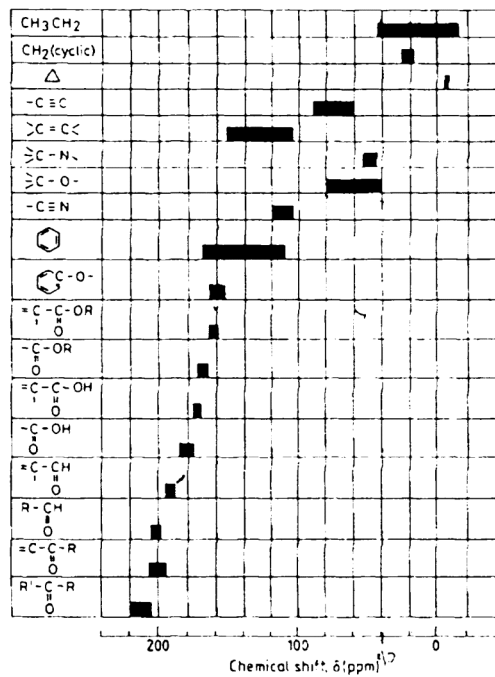
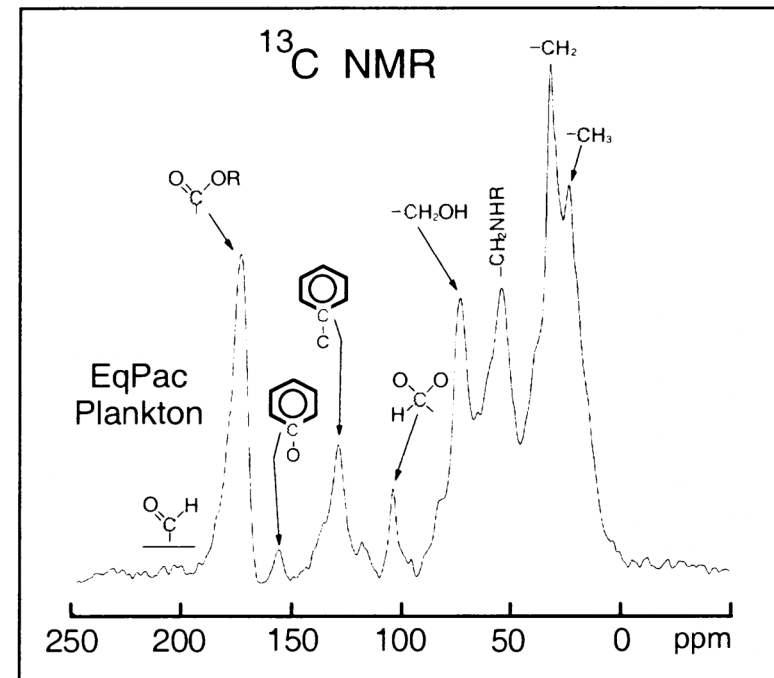


TABLE 5. Chemical Shifts for ^{13}C Relative to Tetramethylsilane.



← Typical chemical shifts for ^{15}N and ^{13}C .
The neighbors surrounding each nucleus affect the chemical shift.



↑ ^{13}C -NMR “sees” all carbon and provides information about the functional groups in a sample.

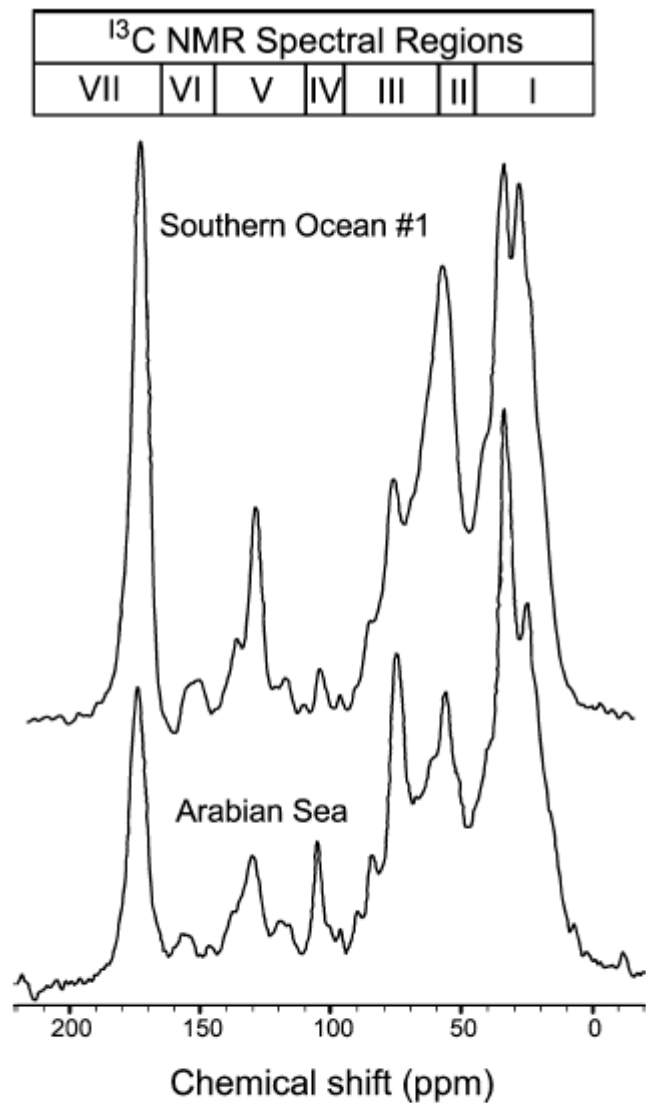


Fig. 1. CP/MAS ¹³C NMR spectra of the compositionally extreme Southern Ocean #1 (top) and Arabian Sea (bottom) plankton tow samples. Also indicated are the seven resonance ranges over which all spectra were integrated. The structures and terminologies corresponding to each spectral region are given in Table 2.

Table 2

Carbon area percentages measured in spectral regions (ppm) of individual plankton tow samples and calculated for the protein, lipid and carbohydrate endmembers described in the text

Sample	0–45 (I)	45–60 (II)	60–95 (III)	95–110 (IV)	110–145 (V)	145–165 (VI)	165–215 (VII)
Equatorial Pacific	44.9	14.0	19.0	1.8	6.0	0.0	14.3
Arabian Sea	45.7	12.4	19.4	2.9	6.5	1.1	12.0
Southern Ocean 1 ^a	38.4	16.2	16.4	1.3	8.3	1.3	18.1
Southern Ocean 2 ^a	37.4	15.3	16.9	1.6	8.7	1.7	18.4
Southern Ocean 3 ^a	41.9	15.3	15.1	1.2	6.9	1.6	18.0
Average ^b	41.6 ± 3.3	14.6 ± 1.3	17.4 ± 1.6	1.8 ± 0.6	7.3 ± 1.0	1.1 ± 0.6	16.2 ± 2.6
Protein	36.3	21.0	7.4	0.0	7.8	1.5	26.0
Lipid	83.3	0.0	0.0	0.0	11.1	0.0	5.6
Carbohydrate	0.0	0.0	83.3	16.7	0.0	0.0	0.0

Roman numerals correspond to the following spectral intervals in Fig. 1: I=alkyl, II=N-alkyl, III=O-alkyl, IV=di-O-alkyl, V=C=C*–H (or –C), VI=C=C*–O (or –N), and VII=carbonyl (primarily in carboxyl, ester and amide).

^a Carbon percentages are averages of triplicate independent NMR analyses.

^b Indicated intervals are ± one standard deviation of the mean for the five plankton net tow samples.

Hedges et al . 2002

- C:N:P = 106:16:1
- Proteínas 4:1:0
- Carbohidratos, solo C?
- Ácidos nucleicos 10:4:1
- Lípidos, solo C

FIJACIÓN DE N y DESNITRIFICACIÓN

N*

REFERENCIAS

- Gruber & Sarmiento (1997) GBC, 11, 235-266
- Deutsch et al. (2001) GBC, 15, 483-506
- Hansell et al. (2003) Marine Chemistry

Concepto de N*

- Combinación lineal de nitrato (N) y fosfato (P) *de la forma:*

$$N^* = N - r_{\text{nitr}}^{\text{N:P}} P + \textit{const}$$

Donde $r_{\text{nitr}}^{\text{N:P}}$ es la proporción estequiométrica N:P (constante) durante remineralización de materia orgánica (nitrificación), y

“Const” es una constante que debe ser determinada (cuando $N^* = 0$)

- La idea es que esta combinación lineal elimine la mayoría del efecto de la degradación de materia orgánica en nitrato y fosfato, que es la contribución más importante de estos dos trazadores
- *La variabilidad remanente de N^* es causada primariamente por el efecto combinado de desnitrificación y fijación de N_2*

Concepto de N*

- $\Gamma(N) = J_{\text{nitr}}(N) + J_{\text{denitr}}(N) + J_{\text{N-rich nitr}}(N)$
- $\Gamma(P) = J_{\text{nitr}}(P) + J_{\text{denitr}}(P) + J_{\text{N-rich nitr}}(P)$
- $\Gamma =$ tasa de cambio y transporte en el tiempo
- $J =$ aporte menos salida
- $J_{\text{nitr}}(N) =$ mineralización
- $J_{\text{denitr}}(N) =$ desnitrificación
- $J_{\text{N-rich nitr}}(N) =$ mineralización de materia orgánica rica en N, proveniente de fijación de N_2

Suponiendo que durante mineralización (~nitrificación), nitrato y fosfato son liberados en la proporción estequiométrica $r_{nitr}^{N:P}$

$$J_{nitr}(N) = r_{nitr}^{N:P} J_{nitr}(P)$$

$$N^* = \left(N - r_{\text{nitr}}^{\text{N:P}} P + \text{const} \right) \left(\frac{r_{\text{denitr}}^{\text{N:P}}}{r_{\text{denitr}}^{\text{N:P}} - r_{\text{nitr}}^{\text{N:P}}} \right)$$

- $C_{106}H_{175}O_{42}N_{16}P + 104NO_3^- = 4CO_2 + 102HCO_3^- + 60N_2 + 36H_2O + HPO_4^{=}$ (Anderson 1995)
- $N^* = (N - 16P + 2.9 \mu\text{mol/kg}) \times 0.87$
- 2.9 , cuando N^* es cero
- 0.87 = proporción estequiométrica

Sutka et al.

- Considera nitrito también

Hansell et al. 2003

- $\text{DIN}_{\text{xs}} = \text{N} - 16\text{P}$
- $\text{N}^* = \text{DIN}_{\text{xs}} + 2.9$

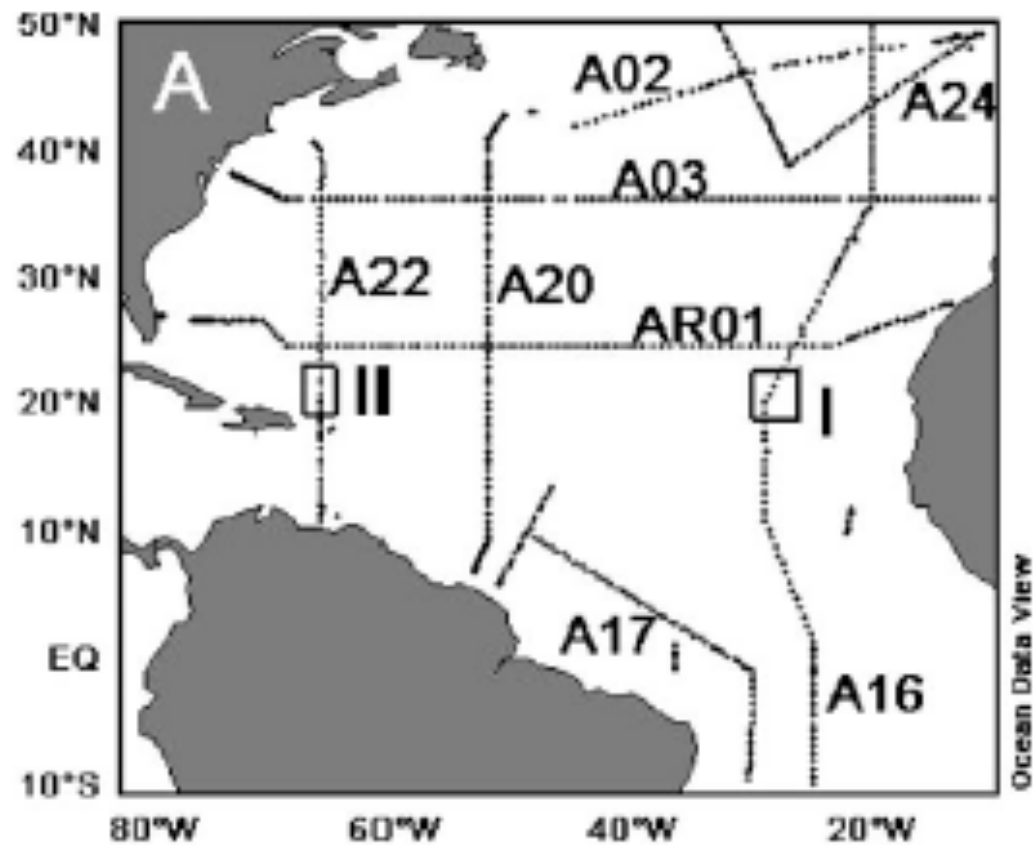
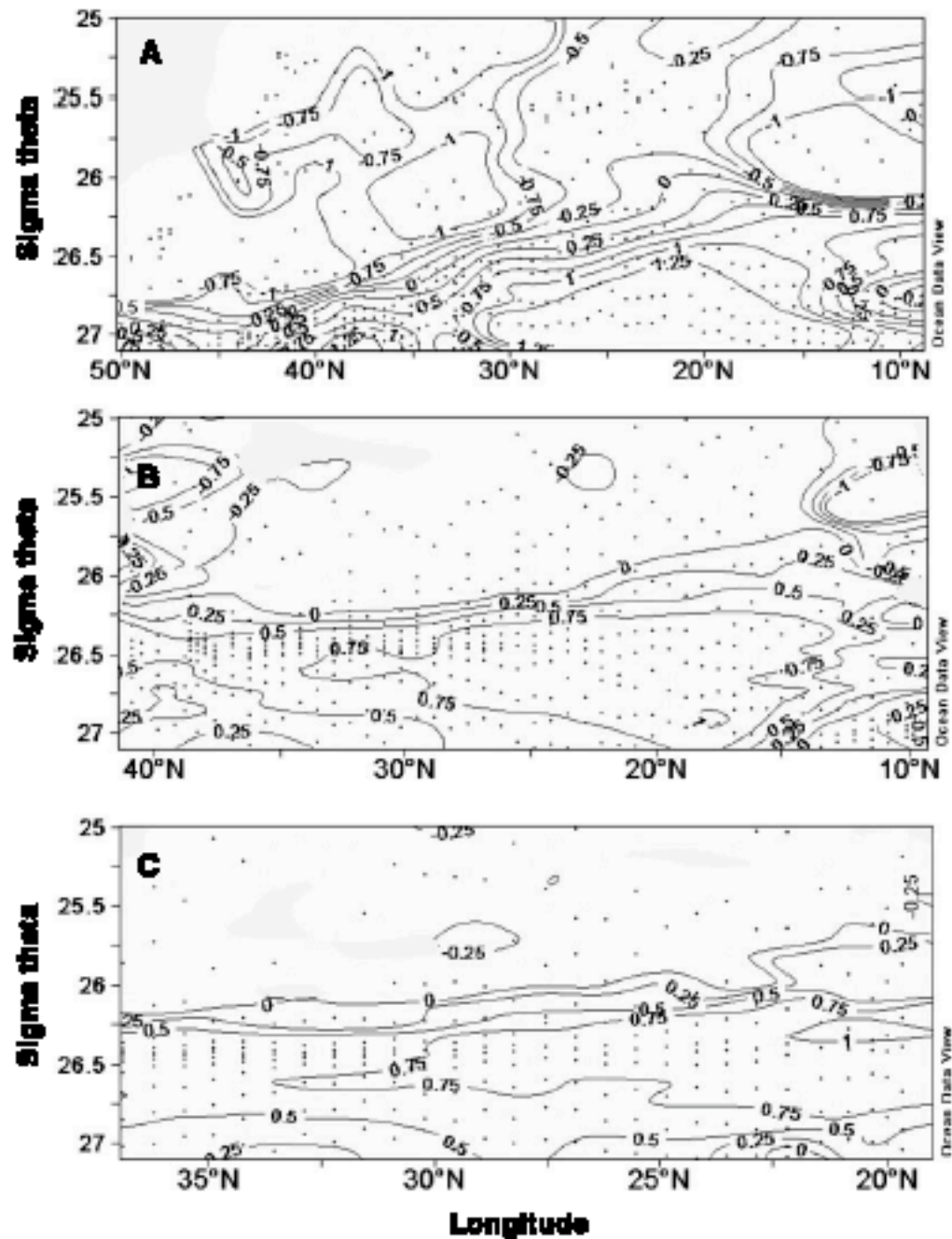


Fig. 1. (A) Locations and designations of WOCE sections and stations evaluated. Locations of mixed water regions (MWR) I and II are shown. (B) Schematic of major currents in the region under



Mayores concentraciones de DIN_{xs} entre sigma-t 26 y 27

Fig. 7. Contours of DIN_{xs} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) on WOCE sections (A) A16, (B) A20 and (C) A22.

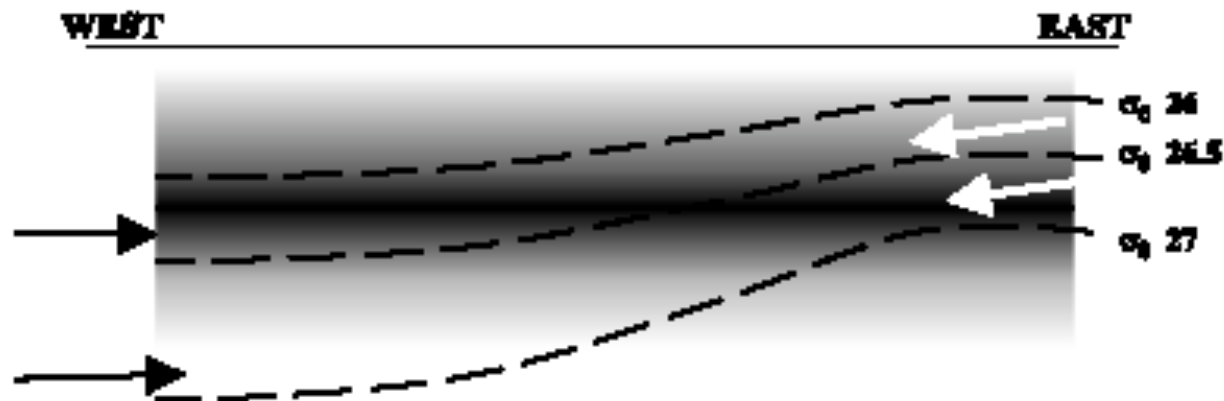


Fig. 13. Conceptual model depicting development and distribution of DIN_{xx} on three σ_θ surfaces on a zonal section in the subtropical North Atlantic. The relative rates and depths of DIN_{xx} formation are indicated by the horizontally aligned gray scale figure, with darkest gray indicating the highest formation rate. Arrows indicate the contributions of northern (from the northeast) and southern (from the southwest) component waters, which carry low DIN_{xx} values. The highest DIN_{xx} values on the σ_θ 26.0 surface are in the west (Fig. 8), where that isopycnal deepens to intersect the depths of high DIN_{xx} production. In the east, the σ_θ 26.0 surface is too shallow to experience strong DIN_{xx} accumulation. The highest DIN_{xx} values on both the σ_θ 26.5 and 27.0 surfaces, however, are in the eastern North Atlantic, where these isopycnal surfaces intersect the depths of maximum DIN_{xx} production. As the waters at these densities are transported with the gyre circulation to the west and the density surfaces deepen, the shallower density surface (σ_θ 26.5) continues to experience DIN_{xx} accumulation, but the deeper density surface lies below the depths where DIN_{xx} development is important. DIN_{xx} on this deepest surface will decrease as it is diluted with low DIN_{xx} southern component water. On the σ_θ 26.5 surface, dilution with southern component water occurs as well, but DIN_{xx} development continues so the values remain elevated.

Fijación de N_2 en el Océano Atlántico Norte de de 0.045 mol N/m² año, o 62% de lo estimado por Gruber y Sarmiento (1997). El exceso de nitrato se almacena en profundidades entre 150-400 m entre 15 y 25°N 25-75°W (almacenamiento menor que el considerado anteriormente)