

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Ecología Marina**

**Distribución espacial y temporal de níquel y cadmio en
relación a la abundancia de *Synechococcus* spp y
Prochlorococcus spp en la región mexicana del Golfo de
México**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Denice Alejandra Naranjo Ortiz

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por
Denice Alejandra Naranjo Ortiz

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Codirectora de tesis

Dra. Lorena Patricia Linacre Rojas
Codirectora de tesis

Dra. Ma. Elena Solana Arellano

Dra. M. del Pilar Sánchez Saavedra

Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar



Dr. Rafael Andrés Cabral-Tena
Coordinador del Posgrado en Ecología Marina

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Denice Alejandra Naranjo Ortiz** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ecología Marina

Distribución espacial y temporal del níquel y cadmio en relación a la abundancia de *Synechococcus* spp y *Prochlorococcus* spp en la región mexicana del Golfo de México

Resumen aprobado por:

Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Codirectora de tesis

Dra. Lorena Patricia Linacre Rojas
Codirectora de tesis

En la región oceánica y oligotrófica del golfo de México dominan las poblaciones de *Synechococcus* spp. y *Prochlorococcus* spp., las cuales han mostrado en otros ecosistemas una estrecha asociación con Cd y Ni, sugiriendo que estos picoautótrofos son actores importantes para la biogeoquímica de estos metales en la columna de agua. El objetivo de este estudio fue conocer la asociación entre las abundancias de estas cianobacterias y la concentración disuelta de Cd y Ni en la región de aguas profundas del golfo de México durante tres campañas oceanográficas: XIXIMI-4 (agosto - septiembre 2015), XIXIMI-5 (junio 2016) y XIXIMI-6 (agosto - septiembre 2017). Los resultados mostraron que la concentración de Cd y Ni tienen una gran variabilidad regional y temporal, influenciada en mayor medida por la actividad de mesoescala, y por otros forzantes físicos como los aportes continentales hacia la plataforma y la interacción de estructuras anticiclónicas con el talud, que permiten un transporte costa-océano. La distribución de Cd y Ni en la columna de agua también se vio influenciada por los procesos locales de remineralización de los metales que fueron consumidos en la zona eufótica por diversos grupos fitoplanctónicos. Las relaciones estequiométricas de metal:nutriente, evidenciaron una variabilidad temporal entre las campañas, proponiendo que los cambios estacionales de la columna de agua, así como la cantidad y el origen de la materia orgánica, pueden estar influyendo en el cambio de estas razones. Comparativamente con la región norte del Atlántico oeste (~19 - 21°N), las aguas del golfo mostraron características fisicoquímicas similares. Los análisis estadísticos de este estudio revelaron una tendencia generalmente opuesta de ambas cianobacterias con el Cd y Ni, sugiriendo un cierto control de estos metales en el crecimiento de estos organismos, ya sea por un consumo inmediato o por un efecto tóxico después de un cierto umbral de concentración. Los resultados de este estudio destacaron la importancia de los factores físicos, químicos y biológicos en la distribución de Cd y Ni en el golfo y particularmente, el papel que ejercen las poblaciones de cianobacterias en modificar sus concentraciones dentro de la zona eufótica.

Palabras clave: Cadmio (Cd), níquel (Ni), cianobacterias, golfo de México.

Abstract of the thesis presented by **Denice Alejandra Naranjo Ortiz** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Marine Ecology

Spatial and temporal distribution of nickel and cadmium related to *Synechococcus* spp and *Prochlorococcus* spp abundance in the Mexican region of the Gulf of Mexico

Abstract approved by:

Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Codirectora de tesis

Dra. Lorena Patricia Linacre Rojas
Codirectora de tesis

Picoautotrophs like, *Synechococcus* spp. and *Prochlorococcus* spp. are dominant populations in the oceanic and oligotrophic region of the Gulf of Mexico. They exhibit a close relationship with Cd and Ni, hence, they are important actors on the biogeochemistry of these metals in the water column. The objective of this research was to study the association between the abundance of these cyanobacterial populations and the dissolved concentrations of Cd and Ni at the deep region of the Gulf of Mexico during three oceanographic campaigns: XIXIMI-4 (August - September 2015), XIXIMI-5 (June 2016) and XIXIMI-6 (August - September 2017). The results showed regional and temporal variability in the Cd and Ni concentrations, mainly influenced by the mesoscale activity and other physical forcing such as, river inputs to the continental shelf and the interaction between anticyclonic structures and the continental slope, allowing a cross-shelf transport. Local processes like, metal remineralization after consumption in the euphotic zone by different phytoplankton groups, also influenced the Cd and Ni distributions in the water column. The metal:nutrient stoichiometry displayed a temporal variability among campaigns, associated to the seasonal changes in the water column, and also the amount and origin of the organic matter. Comparisons made with the northern region of the Western Atlantic (~19 - 21°N), indicated that the Gulf of Mexico waters presented similar physicochemical characteristics. Statistical analyses revealed a generally opposed trend between both cyanobacterial populations and the two metals, suggesting a control over their growth, by immediate consuming or by a toxic effect after surpassing a concentration threshold. The results of this study highlights the importance of the physical, chemical, and biological factors on the Cd and Ni distributions in the Gulf of Mexico and, in particular, the role of the cyanobacterial populations to modify the concentrations of these metals into the euphotic zone.

Keywords: Cadmium (Cd), nickel (Ni), cianobacteria, Gulf of Mexico.

Dedicatoria

A mi papá.

Agradecimientos

Al **Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE)**, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado como parte del programa de Maestría en Ecología Marina

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por el apoyo de la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado, con número de becario 994684.

A mis codirectoras de tesis, **Dra. Lucila Lares y Dra. Lorena Linacre**, por su apoyo, paciencia y guiarme en el proceso.

A mis **sinodales**: Dra. Pilar Sánchez Saavedra, a la Dra. Elena Solana y al Dr. Víctor Camacho por su disposición, conocimiento y tiempo brindado.

A todos los profesores que han sido parte de mi formación.

A todos mis compañeros del posgrado, y a los amigos que encontré en CICESE, Chío, José (Tico), Omar.

A Safía, por nuestras pláticas de mil horas sobre todo. Aprendí y crecí mucho en este tiempo que fuimos roomies.

A mis amigas, Linda, Esperanza, Melina, Valeria, gracias por siempre estar, aún a la distancia.

A mi familia.

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de acrónimos.....	ix
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas.....	xxii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes	2
1.1.1. Distribución de Cd y Ni en el océano y su relación con el fitoplancton	2
1.1.2. Distribución de <i>Prochlorococcus</i> spp. (PRO) y <i>Synechococcus</i> spp. (SYN) en función de las condiciones ambientales.....	6
1.3. Justificación	9
1.4. Hipótesis.....	9
1.5. Objetivos	10
1.5.1. General	10
1.5.2. Específicos	10
Capítulo 2. Metodología.....	11
2.1. Área de estudio	11
2.1.1. Circulación de las estructuras de mesoescala en el golfo de México	13
2.1.2. Descripción de las masas de agua en el golfo de México.....	15
2.2. Método analítico y de muestreo.....	17
2.2.1. Recolecta y análisis de metales	18
2.2.2. Recolecta y análisis de nutrientes	18
2.2.3. Recolecta y análisis de abundancias de cianobacterias	19
2.3. Procesamiento de los datos	21
2.3.1. Distribución vertical de las variables	21
2.3.2. Identificación de las masas de agua	22
2.3.3. Identificación de estructuras de mesoescala	22
2.3.4. Clasificación de estaciones en función de la dinámica de mesoescala	23
2.3.5. Distribución regional de los metales (Cd y Ni) y de las poblaciones de cianobacterias (<i>Prochlorococcus</i> spp. y <i>Synechococcus</i> spp.) en la zona eufótica (Zeu) del golfo de México ...	25

2.3.6. Análisis estadísticos de los datos.....	25
2.3.6.1. Datos del estrato de 10 a 1000 m	25
2.3.6.2. Datos de la zona eufótica (i.e., estrato <120 m)	26
Capítulo 3. Resultados	28
3.1. Campaña oceanográfica XIXIMI-04 (27 agosto al 16 de septiembre del 2015)	28
3.1.1. Distribución vertical de las variables físico y químicas en la región de aguas profundas del golfo de México	32
3.1.2. Comparación de la distribución vertical de los metales (Ni y Cd) y nutrientes (PO_4^{3-} y NN) entre las estructuras de mesoescala	34
3.1.3. Relaciones estequiométricas entre metales y nutrientes ($\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$, Ni:NN y $\text{Ni}:\text{PO}_4^{3-}$)	41
3.1.4. Relación de los metales (Cd y Ni) con las poblaciones de cianobacterias (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO] y <i>Synechococcus</i> spp. [SYN]) en la zona eufótica del golfo de México	43
3.1.4.1. Comparación de la distribución vertical de los metales y las poblaciones de cianobacterias entre las estructuras de mesoescala.....	49
3.2. Campaña oceanográfica XIXIMI-05 (10 al 25 de junio 2016)	52
3.2.1. Distribución vertical de las variables fisicoquímicas en la región de aguas profundas del golfo de México.....	55
3.2.3. Relaciones estequiométricas entre metales y nutrientes ($\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$, Ni:NN y $\text{Ni}:\text{PO}_4^{3-}$)	63
3.2.4. Relación de los metales (Cd y Ni) con las poblaciones de cianobacterias (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO] y <i>Synechococcus</i> spp. [SYN]) en la zona eufótica (Zeu) del golfo de México	66
3.2.4.1. Comparación de la distribución vertical de los metales y las poblaciones de cianobacterias entre las estructuras de mesoescala.....	71
3.3. Campaña oceanográfica XIXIMI-06 (18 agosto al 10 de septiembre del 2017)	73
3.3.1. Distribución vertical de las variables fisicoquímicas en la región de aguas profundas del golfo de México.....	75
3.3.2. Comparación de la distribución vertical de los metales (Ni y Cd) y nutrientes (PO_4^{3-} y NN) entre las estructuras de mesoescala	78
3.3.3. Relaciones estequiométricas entre metales y nutrientes ($\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$, Ni:NN y $\text{Ni}:\text{PO}_4^{3-}$)	83
3.3.4. Relación de los metales (Cd y Ni) con las poblaciones de cianobacterias (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO] y <i>Synechococcus</i> spp. [SYN]) en la zona eufótica (Zeu) del golfo de México	85
3.3.4.1. Comparación de la distribución vertical de los metales y las poblaciones de cianobacterias entre las estructuras de mesoescala.....	91
Capítulo 4. Discusión	94
4.1. Análisis espacio - temporal de las concentraciones de Cd y Ni en la región de aguas profundas del golfo de México (GM).....	94
4.1.1. Variabilidad temporal en la concentración vertical de metales (Cd y Ni) en el GM	94
4.1.2. Influencia de las estructuras de mesoescala en la concentración vertical de metales.....	101
4.1.3. Variabilidad espacial en la concentración vertical de metales (Cd y Ni) entre las aguas del GM y del océano Atlántico	105

4.2. Relaciones estequiométricas entre metales y nutrientes en la región de aguas profundas del GM	115
4.3. Asociación entre las concentraciones disueltas de Cd y Ni y las abundancias de <i>Synechococcus spp.</i> (SYN) y <i>Prochlorococcus spp.</i> (PRO) en la zona eufótica (Zeu) del GM.	122
Capítulo 5. Conclusiones	133
Literatura citada	136
Anexos	151

Lista de acrónimos

AAIW	Agua Intermedia del Antártico
ADT	Topografía Dinámica Absoluta
BC	Bahía de Campeche
CC	Cabo Catoche
Cd	Cadmio
CL	Corriente del Lazo
CSW	Agua Superficial del Caribe
CY	Canal de Yucatán
D	Anomalía de la Densidad Potencial
EF	Estrecho de Florida
FLO	Fluorescencia de la Clorofila- <i>a</i>
GEOTRACES	Estudio internacional de los ciclos biogeoquímicos marinos de los elementos trazas e isótopos
GA02	Transecto GA02 de GEOTRACES
GCW	Agua Común del Golfo
GEM	Grandes Ecosistemas Marinos
GM	Golfo de México
HL-PRO	<i>Prochlorococcus</i> ecotipo de alta luz
ISO25	Isopicna 25.5 kg m ⁻³
LATEX	Texas-Luisiana
LCEs	Remolinos de la Corriente del Lazo
LCFEs	Remolinos Frontales de la Corriente del Lazo
LL-PRO	<i>Prochlorococcus</i> ecotipo de baja luz
MT	Metales traza
NACW	Agua Central del Norte del Atlántico
NADW	Agua Profunda del Atlántico Norte
Ni	Níquel
NN	Nitrito + Nitrato (NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻)
OD	Oxígeno disuelto
PO₄³⁻	Fosfato
PRO	<i>Prochlorococcus</i> spp
RA	Remolino Anticiclónico
RAI	Remolino Anticiclónico con Isopicna elevada
RC	Remolino Ciclónico
SA	Salinidad Absoluta
Si(OH)₄	Ácido silícico
SOD	Superóxido Dismutasa
SUW	Agua Subtropical Subsuperficial
SYN	<i>Synechococcus</i> spp
TACW	Agua Central del Atlántico Tropical
TAVE	Tamaulipas - Veracruz
ZEU	Zona eufótica (< 150 m)

Lista de figuras

Figura	Página	
1	Distribuciones de (a) cadmio (Cd; nmol kg ⁻¹) y (b) níquel (Ni; nmol kg ⁻¹) en el océano Pacífico (círculos azules) y Atlántico (círculos rojos) (Tomada y modificada de Sunda 2012) 4	4
2	Relación entre las concentraciones de Cd (nmol kg ⁻¹) y PO ₄ ³⁻ (μmol kg ⁻¹) en diferentes regiones oceánicas. Tomado y modificado de Cullen y Maldonado (2013)..... 4	4
3	Relación entre las concentraciones de Ni (nmol kg ⁻¹) con (a) fosfato (PO ₄ ³⁻), (b) nitrato (NO ₃ ⁻) y (c) ácido silícico (Si(OH) ₄) en diferentes regiones oceánicas. Tomado y modificado de Archer et al. (2020)..... 5	5
4	Área de estudio en el golfo de México donde se muestran las estaciones nominales (círculos rojos) del muestreo de las variables químicas y biológicas para los cruceros XIXIMI-04, XIXIMI-05 y XIXIMI-06. Se denotan las posiciones geográficas de las estaciones A1 y A9 durante el crucero XIXIMI-5, las cuales fueron relocalizadas al norte de su posición original. Se indica, además, la simbología de las estaciones localizadas en el canal de Yucatán (Y1, Y2, Y3, Y4 y Y5). La localización del canal de Yucatán (CY) y el estrecho de Florida (EF) es indicada en el mapa. La línea negra discontinua indica la isóbata de los 200 m de profundidad que separa la región costera de la oceánica. Se destaca, además, con una línea negra continua la isóbata de los 1000 m de profundidad, que limita en este estudio la región de aguas profundas del GM..... 21	21
5	Mapa del promedio de la topografía dinámica absoluta (ADT, cm) con las velocidades geostróficas (cm s ⁻¹) correspondiente al periodo que abarcó desde el 27 agosto al 16 de septiembre del 2015 del crucero XIXIMI-04. Las imágenes satelitales diarias utilizadas en el promedio se obtuvieron de los productos de Servicio de Monitoreo del Medio Marino de Copernicus (CMEMS, http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/). Las estaciones de muestreo se señalan en círculos negros, círculos blancos con contorno rojo (clasificadas como remolinos anticiclónicos, RA) y círculos blancos con contorno azul (clasificadas como remolinos ciclónicos, RC). La región de la bahía de Campeche (BC) se indica con una flecha blanca. Los remolinos desprendidos de la corriente del Lazo se señalan con las letras N (Nautilus - Nautilus II) y O (Olympus) según la denominación propuesta por el Horizon Marine Group (www.horizonmarine.com)..... 29	29
6	Diagrama Θ-S _A de temperatura conservativa (Θ, °C) y salinidad absoluta (S _A , g kg ⁻¹) con profundidad (barra de color, Z [m]) correspondiente a la campaña XIXIMI-04 (panel izquierdo). Los recuadros en línea negra y las abreviaturas indican la localización aproximada de las masas de agua en el golfo de México, correspondientes al Agua Común del Golfo (GCW), Agua Superficial del Caribe (CSW), Agua Subtropical Subsuperficial (SUW), Agua Central del Atlántico Tropical	

- (TACW), Agua Intermedia de Antártico (AAIW) y la capa superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de las masas de agua, destacando las estaciones mayormente influenciadas por la corriente del Lazo (perfiles en rojo) y la estación A8 (perfil en negro) descrita en el texto. En el mapa se destaca la localización geográfica de las estaciones mostradas en los perfiles del panel derecho..... 31
- 7** Distribución vertical de la concentración de (a) Cd ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registrada en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante el crucero XIXIMI-04. La línea gris discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable de las estaciones internas de la cuenca. Se destacan en cada panel con diferente simbología las concentraciones de los metales y nutrientes en las estaciones localizadas en el canal de Yucatán (Y1 a Y4) y aquella con influencia de la CL (B19). En el caso de los datos continuos de OD, estas estaciones se destacan mediante los perfiles de diferente color..... 33
- 8** Distribución vertical de la densidad expresada como sigma-t (σ_t , kg m^{-3}) en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, estaciones y perfiles en rojo), remolinos ciclónicos (RC, estaciones y perfiles en azul), cuyas estructuras de circulación estuvieron presentes durante el crucero XIXIMI-04 realizado en la región de aguas profundas del golfo de México. El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de la densidad, destacando las estaciones que tiene una influencia directa del flujo de la corriente del Lazo (perfiles verde y rojo). En el mapa se indica la localización geográfica de estas estaciones (dentro del recuadro verde), así como las estaciones RA y RC..... 35
- 9** Distribución vertical de la concentración de Cd ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-04 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 37
- 10** Distribución vertical de la concentración de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, paneles de la izquierda) y remolinos ciclónicos (RC, paneles de la derecha) durante el crucero XIXIMI-04 realizado en el golfo de México. En cada panel se indica el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA (círculos rojos) y RC (círculos azules)..... 38

- 11** Distribución vertical de la concentración de Ni (nmol kg^{-1}) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-04 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 40
- 12** Relación entre las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (c) Ni (nmol kg^{-1}) y $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. Los valores de densidad ($\sigma\text{-t}$, kg m^{-3}) se indican en la barra de colores. Las razones estequiométricas de cada metal: nutriente se definen por las pendientes de las ecuaciones de la regresión lineal que se indican en cada panel para el estrato 10- 1000 m (ecuaciones y línea de regresión en color negro) y para el estrato superficial (ecuaciones y línea de regresión en color morado) considerado hasta aproximadamente la isopícna de 26.5 kg m^{-3} . Todas las regresiones lineales son estadísticamente significativas con una $P < 0.05$. El número de datos utilizados en las regresiones lineales del estrato 10-1000 m y del estrato superficial, respectivamente fueron 215 y 98 (panel superior), 219 y 102 (panel intermedio), y 231 y 97 (panel inferior)..... 42
- 13** Distribución vertical de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml^{-1}) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml^{-1}) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. La línea discontinúa bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se señalan algunas estaciones de la región de Campeche donde las densidades celulares de PRO y SYN fueron notablemente altas..... 44
- 14** Distribución vertical de las concentraciones de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) (c) Si(OH)_4 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) Fluorescencia de la Clorofila-a (FLO, UR) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{moles kg}^{-1}$) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. La línea bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de las variables discretas (línea discontinúa en los paneles superiores) y continuas (línea continua en los paneles inferiores). En los paneles superiores se señalan algunas estaciones de la región de Campeche (ver simbología y localización en el mapa) que se destacaron en la Figura 13, dado las notablemente altas densidades celulares de PRO y SYN. Además, la localización aproximada de estas estaciones en los perfiles de fluorescencia (FLO) es indicada con una flecha negra..... 46
- 15** Distribución espacial de las concentraciones promedio de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) profundidad de la isopícna de $25.5 \text{ (kg m}^{-3})$ como una aproximación de la profundidad de la nitraclina, (d) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml^{-1}) y (e)

- Synechococcus* spp. (SYN, células ml⁻¹) de la campaña XIXIMI-04, estimadas del estrato 0 - 120 m de la región de aguas profundas del golfo de México..... 48
- 16** Análisis de Componentes Principales (ACP) entre las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. A todas las variables utilizadas en este análisis se les realizó una estandarización Z, tal como se describe en detalle en la sección de metodología..... 50
- 17** Distribución vertical de los valores discretos (puntos) y el promedio (líneas continuas) de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹) y las abundancias (células ml⁻¹) de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) registradas dentro de la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. Los puntos rojos y azules indican las concentraciones de los metales y las abundancias de ambas poblaciones en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA) y remolinos ciclónicos (RC), respectivamente. Las líneas rojas y azules representan la media móvil estimada con todos los datos de cada variable en las estaciones de muestreo RA y RC, respectivamente. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 51
- 18** Mapa del promedio de la topografía dinámica absoluta (ADT, cm) con las velocidades geostroficadas (cm s⁻¹) correspondiente al periodo que abarcó desde el 10 al 25 de junio del 2016 del crucero XIX-05. Las imágenes satelitales diarias utilizadas en el promedio se obtuvieron de los productos de Servicio de Monitoreo del Medio Marino de Copernicus (CMEMS, <http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/>). Las estaciones de muestreo se señalan en círculos negros, círculos blancos con contorno rojo (clasificadas como remolinos anticiclónicos, RA) y círculos blancos con contorno azul (clasificadas como remolinos ciclónicos, RC). La región de la bahía de Campeche (BC) se indica con una flecha blanca. Los remolinos desprendidos de la corriente del Lazo se señalan con las letras Or (remanente de Olympus) y P (Poseidón) según la denominación propuesta por el Horizon Marine Group (www.horizonmarine.com)..... 53
- 19** Diagrama θ -S_A de temperatura conservativa (θ , °C) y salinidad absoluta (S_A, g kg⁻¹) con profundidad (barra de color, Z [m]) correspondiente a la campaña XIXIMI-05 (panel izquierdo). Los recuadros en línea negra y las abreviaturas indican la localización aproximada de las masas de agua en el golfo de México, correspondientes al Agua Común del Golfo (GCW), Agua Superficial del Caribe (CSW), Agua Subtropical Subsuperficial (SUW), Agua Central del Atlántico Tropical (TACW), Agua Intermedia de Antártico (AAIW) y la capa superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de las masas de agua, destacando las estaciones localizadas en el LCE "Poseidón" con una mayor influencia caribeña (perfiles en rojo). En el mapa se destaca la localización geográfica de las estaciones mostradas en los perfiles del panel derecho..... 54

- 20** Distribución vertical de concentración de (a) Cd ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante el crucero XIXIMI-05. La línea gris discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se destacan en cada panel con puntos y perfiles en color rojo las estaciones localizadas en el LCE “Poseidón” (A8 – A10)..... 56
- 21** Distribución vertical de la densidad expresada como sigma-t (σ_t , kg m^{-3}) en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, estaciones y perfiles en rojo) y remolinos ciclónicos (RC, estaciones y perfiles en azul), cuyas estructuras de circulación estuvieron presentes durante el crucero XIXIMI-05 realizado en la región de aguas profundas del golfo de México. Se resalta la estación A9 (perfil en negro) catalogada como RA y la estación A1 (perfil en amarillo) clasificada como RC. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC, y además se señalan en un recuadro verde, las estaciones que estuvieron dentro del LCE “Poseidón” 58
- 22** Distribución vertical de la concentración de Cd ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-05 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 59
- 23** Distribución vertical de la concentración de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, paneles de la izquierda) y remolinos ciclónicos (RC, paneles de la derecha) durante el crucero XIXIMI-05 realizado en el golfo de México. En cada panel se indica el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA (círculos rojos) y RC (círculos azules)..... 60
- 24** Distribución vertical de la concentración de Ni (nmol kg^{-1}) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-05 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 62
- 25** Relación entre las concentraciones de (a) Cd ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (c) Ni (nmol kg^{-1}) y $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. Los valores de densidad (σ_t , kg m^{-3}) se

- indican con la barra de colores. Las razones estequiométricas de cada metal: nutriente se definen por las pendientes de las ecuaciones de la regresión lineal que se indican en cada panel para el estrato 10-1000 m (ecuaciones y línea de regresión en color negro) y para el estrato superficial (ecuaciones y línea de regresión en color morado) considerado hasta aproximadamente la isopicna de 26.5 kg m^{-3} . Todas las regresiones lineales son estadísticamente significativas con una $P < 0.05$. El número de datos utilizados en las regresiones lineales del estrato 10-1000 m y del estrato superficial, respectivamente fueron 173 y 72 (panel superior), 170 y 72 (panel intermedio), y 158 y 59 (panel inferior)..... 64
- 26** Distribución vertical de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml^{-1}) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml^{-1}) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. La línea discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se señalan algunas estaciones (ver simbología), en las cuales las densidades celulares de PRO y SYN fueron notablemente altas..... 65
- 27** Distribución vertical de las concentraciones de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$), (c) Si(OH)_4 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) Fluorescencia de la Clorofila-a (FLO, UR) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{moles kg}^{-1}$) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. La línea bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de las variables discretas (línea discontinúa en los paneles superiores) y continuas (línea continua en los paneles inferiores). En los paneles superiores se señalan algunas estaciones (ver simbología y localización en el mapa) que fueron destacadas en la Figura 26, dado las notablemente altas densidades celulares de PRO y SYN. Además, la localización aproximada de estas estaciones en los perfiles de fluorescencia (FLO) es indicada con una flecha negra..... 68
- 28** Distribución espacial de las concentraciones promedio de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) profundidad de la isopicna de $25.5 \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$ como una aproximación de la profundidad de la nitraclina, (d) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml^{-1}) y (e) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml^{-1}) de la campaña XIXIMI-05, estimadas del estrato 0 - 120 m de la región de aguas profundas del golfo de México..... 69
- 29** Análisis de Componentes Principales (ACP) entre las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. A todas las variables utilizadas en este análisis se les realizó una estandarización Z, tal como se describe en detalle en la sección de metodología..... 70
- 30** Distribución vertical de los valores discretos (puntos) y el promedio (líneas continuas) de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y las abundancias (células ml^{-1}) de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) registradas dentro de la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. Los puntos rojos y

- azules indican las concentraciones de los metales y cianobacterias en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA) y remolinos ciclónicos (RC), respectivamente. Las líneas rojas y azules representan la media móvil estimada con todos los datos de cada variable en las estaciones de muestreo RA y RC, respectivamente. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 72
- 31** Mapa del promedio de la topografía dinámica absoluta (ADT, cm) con las velocidades geostroficadas (cm s^{-1}) correspondiente al periodo que abarcó desde el 18 agosto al 10 de septiembre del 2017 del crucero XIXIMI-06. Las imágenes satelitales diarias utilizadas en el promedio se obtuvieron de los productos de Servicio de Monitoreo del Medio Marino de Copernicus (CMEMS, <http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/>). Las estaciones de muestreo se señalan en círculos negros, círculos blancos con contorno rojo (clasificadas como remolinos anticiclónicos, RA) y círculos blancos con contorno azul (clasificadas como remolinos ciclónicos, RC). La región de la bahía de Campeche (BC) se indica con una flecha blanca. Los remolinos desprendidos de la corriente del Lazo se señalan con las letras Pr (remanente de Poseidón) y Q (Quantum) según la denominación propuesta por el Horizon Marine Group (www.horizonmarine.com)..... 73
- 32** Diagrama θ -SA de temperatura conservativa (θ , $^{\circ}\text{C}$) y salinidad absoluta (SA, g kg^{-1}) con profundidad (barra de color, Z [m]) correspondiente a la campaña XIXIMI-06 (panel izquierdo). Los recuadros en línea negra y las abreviaturas indican la localización aproximada de las masas de agua en el golfo de México, correspondientes al Agua Común del Golfo (GCW), Agua Superficial del Caribe (CSW), Agua Subtropical Subsuperficial (SUW), Agua Central del Atlántico Tropical (TACW), Agua Intermedia de Antártico (AAIW) y la capa superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de las masas de agua, destacando las estaciones mayormente influenciadas por la corriente del Lazo (perfiles en rojo). En el mapa se destaca la localización geográfica de las estaciones mostradas en los perfiles del panel derecho..... 74
- 33** Distribución vertical de concentración de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (e) Oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante el crucero XIXIMI-06. La línea gris discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se destacan en cada panel con diferente simbología las concentraciones de los metales, nutrientes y OD (línea roja discontinua) en las estaciones localizadas en el canal de Yucatán y las que tienen influencia directa de la corriente del Lazo (A10 y B18)..... 77
- 34** Distribución vertical de la densidad expresada como sigma-t (σ_t , kg m^{-3}) en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, estaciones y perfiles en rojo) y remolinos ciclónicos (RC, estaciones y perfiles en azul), cuyas estructuras de circulación estuvieron presentes durante el crucero XIXIMI-06 realizado en la región de aguas profundas del golfo de México. Se destacan las

- estaciones A10 (perfil en negro) y B18 (perfil en rosa) catalogadas como RA. El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de la densidad, destacando las estaciones que tiene una influencia directa del flujo de la corriente del Lazo (perfiles en verde, negro y rosa). En el mapa se indica la localización geográfica de estas estaciones (dentro del recuadro verde), así como las estaciones RA y RC..... 78
- 35** Distribución vertical de la concentración de Cd (pmol kg^{-1}) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-06 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 80
- 36** Distribución vertical de la concentración de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, paneles de la izquierda) y remolinos ciclónicos (RC, paneles de la derecha) durante el crucero XIXIMI-06 realizado en el golfo de México. En cada panel se indica el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA (círculos rojos) y RC (círculos azules)..... 81
- 37** Distribución vertical de la concentración de Ni (nmol kg^{-1}) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-06 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 82
- 38** Relación entre las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (c) Ni (nmol kg^{-1}) y $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. Los valores de densidad ($\sigma\text{-t}$, kg m^{-3}) se indican con la barra de colores. Las razones estequiométricas de cada metal: nutriente se definen por las pendientes de las ecuaciones de la regresión lineal que se indican en cada panel para el estrato 10-1000 m (ecuaciones y línea de regresión en color negro) y para el estrato superficial (ecuaciones y línea de regresión en color morado) considerado hasta aproximadamente la isopicna de 26.5 kg m^{-3} . Todas las regresiones lineales son estadísticamente significativas con una $P < 0.05$. El número de datos utilizados en las regresiones lineales del estrato 10-1000 m y del estrato superficial, respectivamente fueron 219 y 110 (panel superior), 191 y 110 (panel intermedio), y 158 y 76 (panel inferior)..... 84
- 39** Distribución vertical de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml^{-1}) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN, células

- ml⁻¹) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. La línea discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se señalan estaciones (ver simbología) que tuvieron abundancias por arriba del promedio para SYN y PRO en el estrato más somero (>50 m)..... 86
- 40** Distribución vertical de las concentraciones de (a) PO₄³⁻ (μmol kg⁻¹), (b) NO₂⁻ + NO₃⁻ (NN, μmol kg⁻¹), (c) Si(OH)₄ (μmol kg⁻¹), (d) Fluorescencia de la Clorofila-a (FLO, UR) y (e) Oxígeno disuelto (OD, μmoles kg⁻¹) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. La línea bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de las variables discretas (línea discontinua en los paneles superiores) y continuas (línea continua en los paneles inferiores). En los paneles superiores se señalan algunas estaciones (ver simbología y localización en el mapa) que se destacaron en la Figura 39, dado las notablemente altas densidades celulares de PRO y SYN. Además, la localización aproximada de estas estaciones en los perfiles de fluorescencia (FLO) es indicada con una flecha negra..... 88
- 41** Distribución espacial de las concentraciones promedio de (a) Cd (pmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹), (c) profundidad de la isopícnica de 25.5 (kg m⁻³) como una aproximación de la profundidad de la nitraclina, (d) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml⁻¹) y (e) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml⁻¹) de la campaña XIXIMI-06, estimadas del estrato 0 – 120 m de la región de aguas profundas del golfo de México..... 89
- 42** Análisis de Componentes Principales (ACP) entre las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. A todas las variables utilizadas en este análisis se les realizó una estandarización Z, tal como se describe en detalle en la sección de metodología..... 90
- 43** Distribución vertical de los valores discretos (puntos) y el promedio (líneas continuas) de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹) y las abundancias (células ml⁻¹) de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) registradas dentro de la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. Los puntos rojos y azules indican las concentraciones de los metales y las abundancias de ambas poblaciones en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA) y remolinos ciclónicos (RC), respectivamente. Las líneas rojas y azules representan la media móvil estimada con todos los datos de cada variable en las estaciones de muestreo RA y RC, respectivamente. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC..... 92
- 44** Distribución vertical de la concentración promedio de (a) Cd (pmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹) y (c) oxígeno disuelto (OD, μmol kg⁻¹) registradas en el estrato 10-1000 en las estaciones internas del golfo de México (perfiles de color) y del canal de Yucatán (símbolos de color). Los promedios discretos de las estaciones costeras (i.e., Y1 y Y2) del canal de Yucatán se señalan como Yc para XIX-04 y XIX-06

	(triángulo verde y rojo, respectivamente), mientras que las estaciones oceánicas (i.e., Y3 y Y4) se indican como Yo para XIX-04 y XIX-06 (círculo verde y rojo, respectivamente) y como Y5 para XIX-06 (cruz color cian).....	96
45	Distribución de la profundidad (Z, m) de la isopícnica de los 26.5 kg m ⁻³ que fue registrada durante las tres campañas oceanográficas en la región de aguas profundas del golfo de México.....	99
46	Distribución de la concentración de (a) Cd (pmol kg ⁻¹), (b) Ni (nmol kg ⁻¹) y (c) Temperatura Conservativa (°C) en el transecto del canal de Yucatán durante la campaña oceanográfica de XIXIMI-04. En el mapa se señala la ubicación aproximada de cabo Catoche (CC). Se señala en todos los paneles la isoterma de 22.5°C como un indicador de la surgencia de Yucatán (Merino, 1997).....	100
47	Diagrama Θ -SA de temperatura conservativa (Θ , °C) y salinidad absoluta (SA, g kg ⁻¹) con profundidad (barra de color, Z [m]) correspondiente a las campañas oceanográficas de (a) XIXIMI-04, (b) XIXIMI-05, (c) XIXIMI-06 del golfo de México y (d) de las estaciones 28 a la 37 del transecto GA02 de GEOTRACES. Los recuadros en línea negra y las abreviaturas indican la localización aproximada de las masas de agua, las cuales corresponden al Agua Superficial Ecuatorial (ESW), remanente del Agua Superficial del Caribe (CSW), Agua Subtropical Subsuperficial (SUW), Agua Central del Atlántico Tropical (TACW), Agua Central del Atlántico Norte (NACW), Agua Intermedia de Antártico (AAIW) y la capa superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW) según las clasificaciones de Portela et al (2018) para el golfo de México y la clasificación usada por Middag et al. (2018) para el Atlántico. En el mapa se destaca la localización geográfica de las estaciones correspondientes al golfo de México en color gris, mientras que en color negro las del transecto GA02 (Mawji et al., 2015).....	106
48	Diagrama Θ -SA de temperatura conservativa (Θ , °C) y salinidad absoluta (SA, g kg ⁻¹) realizado con los datos conjuntos (puntos en gris) de las campañas oceanográficas de XIXIMI-04, XIXIMI-05, XIXIMI-06 en el golfo de México. Se destaca la estación del Caribe, Y5 (línea en cian) y la estación más oceánica del canal de Yucatán, Y4 (línea en verde) del crucero XIXIMI-06. Además, se señalan las estaciones al norte (28, línea en rojo), al centro (32, línea en amarillo) y al sur (37, línea en azul) del transecto GA02 de GEOTRACES (Mawji et al., 2015).....	107
49	Distribución vertical de la concentración de (a) Cd (pmol kg ⁻¹) y (b) Ni (nmol kg ⁻¹) en todas las estaciones de las campañas oceanográficas de XIX-04 (paneles de la izquierda), XIX-05 (paneles centrales), XIX-06 (paneles de la derecha) del golfo de México, y en las estaciones 28 a la 37 del transecto GA02 de GEOTRACES (círculos grises en todos los paneles). Se resaltan las estaciones 28 (perfil en rojo), 32 (perfil en amarillo) y 37 (perfil en azul) de GEOTRACES GA02. Para el crucero XIX-06 (paneles de la derecha) se señalan además, las estaciones localizadas en el Caribe (Y5, cruz cian) y en la entrada del canal de Yucatán (Y4, círculo verde).....	113
50	Distribución vertical de la concentración de (a) PO ₄ ³⁻ (μmol kg ⁻¹), (b) NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ (NN, μmol kg ⁻¹) en todas las estaciones de las campañas oceanográficas de XIX-04	

- (paneles de la izquierda), XIX-05 (paneles centrales), XIX-06 (paneles de la derecha) del golfo de México, y en las estaciones 28 a la 37 del transecto GA02 de GEOTRACES (círculos grises en todos los paneles). Se resaltan las estaciones 28 (perfil en rojo), 32 (perfil en amarillo) y 37 (perfil en azul) de GEOTRACES GA02. Para el crucero XIX-06 (paneles de la derecha) se señalan además, las estaciones localizadas en el Caribe (Y5, cruz cian) y en la entrada del canal de Yucatán (Y4, círculo verde)..... 114
- 51** a) Diagrama Θ -SA de temperatura conservativa (Θ , °C) y salinidad absoluta (SA, g kg⁻¹) correspondiente a las estaciones con influencia del agua del Caribe (colores grises) y de las estaciones 28 - 32 del transecto GA02 de GEOTRACES (colores correspondientes a las estaciones indicadas en el mapa). Los paneles de la derecha muestran la relación entre las concentraciones de Cd (pmol kg⁻¹) y PO₄³⁻ (μmol kg⁻¹) registradas en el estrato 10-1000 m para las b) estaciones 28, 29 y 30 del transecto GA02 de GEOTRACES, c) estaciones con influencia de agua del Caribe en el golfo de México (círculos grises en el mapa) y, d) las estaciones del interior del golfo sin influencia directa de agua del Caribe (XIX-4, -5 y -6; puntos negros en el mapa). Se indica en línea punteada el intervalo de confianza del 95% para cada regresión..... 119
- 52** Relación entre las concentraciones de Ni (nmol kg⁻¹) y PO₄³⁻ (μmol kg⁻¹) registradas en el estrato 10-1000 m para a) las estaciones 28, 29 y 30 de la línea GA02 de GEOTRACES (colores correspondientes a las estaciones señaladas en el mapa), b) estaciones con influencia del agua del Caribe en el golfo de México (círculos grises en el mapa) y, c) las estaciones del interior del golfo sin influencia directa de agua del Caribe (XIX-4, -5 y -6; puntos negros en el mapa). Se indica en línea punteada el intervalo de confianza del 95% para cada regresión..... 120
- 53** Relación entre las concentraciones de Cd (pmol kg⁻¹) y Ni (nmol kg⁻¹) con PO₄³⁻ (μmol kg⁻¹) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante las campañas de (a) XIXIMI-04, (b) XIXIMI-05 y (c) XIXIMI-06. Los valores de oxígeno disuelto (OD, μmol kg⁻¹) se indican con la barra de colores. Las razones estequiométricas de cada metal: nutriente se definen por las pendientes de las ecuaciones de la regresión lineal que se indican en cada panel para el estrato 10-1000 m (ecuaciones y línea de regresión en color negro) y para el estrato superficial (ecuaciones y línea de regresión en color morado) considerado hasta aproximadamente la isopicna de 26.5 kg m⁻³. Todas las regresiones lineales presentaron diferencias estadísticamente significativas con una $P < 0.05$. El número de datos utilizados en las regresiones lineales del estrato 10 - 1000 m y del estrato superficial, respectivamente fueron 219 y 110 (panel superior), 191 y 110 (panel intermedio), y 158 y 76 (panel inferior)..... 121
- 54** Distribución de la concentración promedio de los primeros 120 m de la columna de agua de (a) NO₂⁻ + NO₃⁻ [NN, μmol kg⁻¹] y (b) PO₄³⁻ [μmol kg⁻¹] durante los cruceros XIXIMI-04, XIXIMI-05 y XIXIMI-06 realizados en el golfo de México..... 124

- 55** Diagramas de cajas del promedio por crucero de la concentración de (a) Cd y (b) Ni, y de la abundancia de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) en los primeros 120 m de profundidad de la región de aguas profundas del golfo de México para XIXIMI-04(XIX-04, verde), XIXIMI-05(XIX-05, amarillo) y XIXIMI-06 (XIX-06, rojo). El cuadro rectangular de cada crucero está delimitado por el cuartil inferior (25%) y el cuartil superior (75%) de todos los datos, y la mediana (50%) está representada por una línea recta dentro de cada cuadro. Los bigotes (barras de error) indican los percentiles del 90 (límite superior) y 10 (límite inferior). Los puntos negros por abajo y por arriba del 10 y 90% de los datos, indican los valores mínimos y máximos, respectivamente. Al menos 3 puntos fueron utilizados para calcular los percentiles de 25 y 75, y 9 puntos para calcular los percentiles de 10 y 90..... 126
- 56** Diagramas de cajas del promedio por estructura de mesoescala de la concentración de (a) Cd y (b) Ni, y de la abundancia de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) en los primeros 120 m de profundidad de la región de aguas profundas del golfo de México para XIXIMI-04(XIX-04), XIXIMI-05(XIX-05) y XIXIMI-06 (XIX-06). Las estructuras anticiclónicas (RA) y ciclónicas (RC) son indicadas en rojo y azul, respectivamente. El cuadro rectangular de cada estructura está delimitado por el cuartil inferior (25%) y cuartil superior (75%) de todos los datos, y la mediana (50%) está representada por una línea recta dentro de cada cuadro. Los bigotes (barras de error) indican los percentiles del 90 (límite superior) y 10 (límite inferior). Los puntos negros por abajo y por arriba del 10 y 90% de los datos, indican los valores mínimos y máximos, respectivamente. Al menos 3 puntos fueron utilizados para calcular los percentiles de 25 y 75, y 9 puntos para calcular los percentiles de 10 y 90..... 131

Lista de tablas

Tabla	Página	
1	Propiedades hidrográficas que definen los límites de las masas de agua que se registran en el golfo de México según lo caracterizado por Portela et al. (2018). Abreviaciones se refieren a: Agua Superficial del Caribe (CSW); al Agua Subtropical Sub Superficial (SUW); Agua Común del Golfo (GCW); Agua Central del Atlántico Tropical (TACW); Agua Intermedia del Antártico (AAIW) y Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW).....	17
2	Profundidad promedio (± 0.5 desviación estándar, DS) de la isopícnica de los 25.5 kg m ⁻³ (ISO25) estimada para los cruceros XIXIMI-04, XIXIMI-05 y XIXIMI-06. Se indican los límites de profundidad que se utilizan para la clasificación de estaciones como remolinos anticiclónicos (RA) y ciclónicos (RC) durante cada campaña.....	24
3	Coefficiente de correlación de Spearman (ρ) entre las variables biológicas (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO], <i>Synechococcus</i> spp. [SYN]) con variables fisicoquímicas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. Las correlaciones resaltadas en negritas fueron estadísticamente significativas $P < 0.05$	45
4	Resultado del Análisis de Componentes Principales (ACP) mostrando las cargas de los tres componentes con mayor varianza explicada (CP1, CP2 y CP3) para las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO], <i>Synechococcus</i> spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. Las cargas mayores a 0.50 se señalan en negritas	49
5	Coefficiente de correlación de Spearman (ρ) entre las variables biológicas (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO], <i>Synechococcus</i> spp. [SYN]) con variables físico y químicas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. Las correlaciones significativas con $P < 0.05$ se señalan en negritas	66
6	Resultado del Análisis de Componentes Principales (PCA) mostrando las cargas de los dos componentes con mayor varianza explicada (CP1 y CP2) para las variables físico y químicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO], <i>Synechococcus</i> spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. Las cargas mayores a 0.50 se señalan en negritas	70
7	Coefficiente de correlación de Spearman (ρ) entre las variables biológicas (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO], <i>Synechococcus</i> spp. [SYN]) con variables fisicoquímicas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México	

	durante la campaña XIXIMI-06. Las correlaciones resaltadas en negritas fueron estadísticamente significativas $P < 0.05$	87
8	Resultado del Análisis de Componentes Principales (PCA) mostrando las cargas de los dos componentes con mayor varianza explicada (CP1 y CP2) para las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (<i>Prochlorococcus</i> spp. [PRO], <i>Synechococcus</i> spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. Las cargas mayores a 0.50 se señalan en negritas	90
9	Rango de concentraciones de Cd y Ni en el estrato superficial (0 – 100 m) para otras regiones oceánicas. Las concentraciones de metales fueron convertidas de nM a $\mu\text{mol kg}^{-1}$ para Cd y de nM a nmol kg^{-1} para Ni, usando una densidad del agua de mar de 1025 kg m^{-3}	97
10	Clasificación de las estaciones que se categorizan como remolinos anticiclónicos (RA, indicadas en rojo), remolinos ciclónicos (RC, indicadas en azul), RAI (indicadas en verde) y estructuras indefinidas (indicadas en negro) en los cruceros XIXIMI-04 (XIX-04), XIXIMI-05 (XIX-05) y XIXIMI-06 (XIX-06) de acuerdo con los criterios descritos en el texto.....	151

Capítulo 1. Introducción

El fitoplancton marino es un grupo de microorganismos foto-autotróficos compuesto de células eucariotas y procariotas, responsables de cerca del 40% de la fijación del carbono (C) en la Tierra (Falkowski, 1994; Field et al., 1998). El control del balance de C entre el océano y la atmósfera se ve afectado por los factores físicos y biológicos. Un proceso clave para poder mantener este flujo de C en la columna de agua, es el aporte de los nutrimentos necesarios para el crecimiento y duplicación del fitoplancton (John y Sunda, 2018; Morel et al., 2020). Los macronutrientes, como el nitrógeno (N) y el fósforo (P), han sido de mayor interés de investigación debido a que ejercen un control significativo sobre el metabolismo, la abundancia y la estructura (i.e., tamaño y composición) de la comunidad fitoplanctónica (Morel y Price, 2003; Falkowski y Oliver, 2007; Bristow et al., 2017). Sin embargo, los micronutrientes como los metales traza (MT), también participan en funciones biológicas importantes, por lo cual sus distribuciones y disponibilidad en los océanos se ven afectadas por su interacción con el fitoplancton (John y Sunda, 2018).

Los MT actúan en diversas funciones metabólicas y también desempeñan una función importante en regular la composición de especies fitoplanctónicas (Ho et al., 2003; Sunda, 2012). Estos elementos actúan como componentes estructurales de proteínas y como cofactores en enzimas que catalizan procesos claves en el metabolismo del fitoplancton, como la fijación de nitrógeno, la fotosíntesis y la respiración (Morel y Price, 2003; Twining y Baines, 2013). Los requerimientos específicos de cada metal traza se ven influenciados por las condiciones ambientales (e.g., luz y temperatura) y por la concentración de formas inorgánicas de C, P y N (Sunda, 2012; Koch y Trimborn, 2019).

El cadmio (Cd) y el níquel (Ni) son dos MT que actúan como micronutrientes en el océano y son utilizados por el fitoplancton para la síntesis de enzimas con distintas rutas metabólicas (Twining y Baines, 2013). El Cd es tóxico para el fitoplancton (Xu y Morel, 2013), pero útil en bajas concentraciones (4.6 pM) y más cuando otros elementos, como el zinc (Zn) o cobalto (Co) son limitantes. El Cd funciona como cofactor en la enzima anhidrasa carbónica, la cual es necesaria para la absorción y acumulación del carbono inorgánico en el fitoplancton (Price y Morel, 1990; Lee y Morel, 1995; Xu et al., 2007; Twining y Baines, 2013). Por su parte, el Ni funciona como un cofactor en las enzimas ureasa y superóxido dismutasa (SOD) (Twining y Baines, 2013, Morel et al., 2020). La ureasa se encarga de hidrolizar a la urea produciendo amonio, el cual es utilizado por la célula para la formación de los distintos compuestos proteicos (Esteves-Ferreira et al., 2018). La utilización del Ni y otros elementos como hierro (Fe), Zn y cobre (Cu) como cofactores de la enzima SOD, depende de la disponibilidad de estos metales en la columna de agua. La SOD actúa como

defensa antioxidante en las células expuestas a oxígeno, convirtiéndola en una enzima esencial para el crecimiento de organismos aeróbicos. El Ni es un cofactor para la SOD y la ureasa, que son utilizadas principalmente en las rutas metabólicas del picoplancton autótrofo, como las cianobacterias (Sakamoto y Bryant, 2001; Mulrooney y Hausinger, 2003; Dupont et al., 2008, 2010)

A pesar de la información reportada sobre la distribución de los MT en diversas cuencas oceánicas, la literatura disponible sobre la relación de estos elementos con la comunidad fitoplanctónica es escasa. En particular, dentro de los sistemas oligotróficos, como es el golfo de México (GM), se sugiere que las poblaciones de picoautótrofos, tales como *Synechococcus* spp. (SYN) y *Prochlorococcus* spp. (PRO) son una ruta importante para el movimiento de MT, dada a su abundancia y biomasa mayoritaria en estas regiones (Partensky et al., 1999a; Scanlan, 2003; Chisholm, 2017; Linacre et al., 2019, 2015) y a su afinidad por algunos metales, como el Ni y Cd (Sakamoto y Bryant, 2001; Mulrooney y Hausinger, 2003; Saito et al., 2003; Dupont et al., 2008, 2010; Ho, 2013). De ahí que resalte la importancia de conocer la distribución espacial y temporal de Ni y Cd con relación a la densidad celular de SYN y PRO en el GM. Para ello, se utilizó la información disponible de las concentraciones disueltas de Ni y Cd, así como de la abundancia de las poblaciones de PRO y SYN, que fue generada en los cruceros oceanográficos de XIXIMI-04 (27 agosto al 16 septiembre 2015), XIXIMI-05 (10 al 15 junio del 2016) y XIXIMI-06 (18 agosto al 10 septiembre del 2017) en las aguas de la región profunda (i.e., a partir de la isóbata de 1000 m) del GM. Estos datos serán analizados dentro del contexto de circulación de mesoescala que predomina en este ecosistema oligotrófico.

1.1. Antecedentes

1.1.1. Distribución de Cd y Ni en el océano y su relación con el fitoplancton

Las concentraciones y distribuciones de los MT en el agua de mar son controladas por una combinación de procesos. Frecuentemente, el principal aporte de estos elementos al océano superficial es a través de los ríos, aunque el viento desempeña un papel importante, especialmente en regiones costeras áridas y semiáridas. Entre los mecanismos para remover los MT de la columna de agua, se encuentran la absorción por parte de la actividad biológica, así como la adsorción al material particulado vivo y no vivo. Este material particulado se recicla en la columna de agua o en los sedimentos superficiales (Bruland y Lohan, 2013). Las concentraciones de los MT oscilan entre 0.05 nM y 50 nM, y se agrupan en categorías que

reflejan su distribución y comportamiento químico en el agua de mar. Estas categorías se establecen de acuerdo con el tipo de perfil vertical en la columna de agua como “tipo conservativo”, “tipo remoción” o “tipo nutriente”. Dentro de la categoría de “tipo conservativo”, su concentración varía sólo con la salinidad y se caracterizan por tener tiempos de residencia mayores a 10^5 años. Los metales asociados a la distribución “tipo remoción” presentan mayores concentraciones en la superficie y en aguas profundas, pero menores concentraciones en la capa intermedia de la columna de agua. Lo anterior es debido a que las concentraciones de este tipo de MT tienden a aumentar cercano a las fuentes (hidrotermales, continentales o eólicas), y a medida que se alejan de éstas, disminuyen dada la alta reactividad de los MT hacia las partículas. Finalmente, la categoría de “tipo nutriente” está asociada a los ciclos internos del material particulado que proviene de la actividad biológica. Así, su distribución está dominada por la asimilación del fitoplancton en las aguas superficiales e iluminadas (i.e., zona eufótica) y por la exportación del material particulado fuera de este estrato, seguido de la remineralización de la materia orgánica en aguas más profundas. En consecuencia, sus concentraciones son más bajas dentro de la zona eufótica donde son asimiladas por el fitoplancton y/o adsorbidas por partículas biogénicas, y aumentan hacia los estratos profundos (Bruland y Lohan, 2013; Millero, 2016).

El Cd y el Ni son MT que presentan una distribución de “tipo nutriente” (Bruland y Lohan, 2013). La concentración del Cd disuelto en la superficie de aguas oceánicas es alrededor de $0.001 \text{ nmol kg}^{-1}$. No obstante, en aguas costeras estas concentraciones varían entre 0.2 a 0.9 nmol kg^{-1} debido al aporte continental. El Ni por su parte, en comparación con el Cd y otros metales cuyas concentraciones superficiales llegan a casi cero, oscila entre los 1.84 y $2.05 \text{ nmol kg}^{-1}$ (Sclater et al., 1976; Bruland, 1980), y se ha sugerido que esto es debido a que el Ni está fuertemente unido por ligandos a complejos orgánicos con una lenta disociación (Boiteau et al., 2016).

Adicionalmente, se ha observado que las concentraciones disueltas, tanto para el Cd como para el Ni, son mayores en la zona profunda ($\sim 1000 \text{ m}$) de la cuenca del Pacífico (1 nmol kg^{-1} y 10 nmol kg^{-1} , respectivamente) que la del Atlántico (0.2 nmol kg^{-1} y 4 nmol kg^{-1} , respectivamente) (Figura 1), ya que a medida que el agua recién formada del norte del Atlántico se transporta hacia la cuenca del sur y al norte del Pacífico, ésta envejece y acumula los metales remineralizados (Cullen y Maldonado, 2006; Sunda, 2012; Millero, 2016).

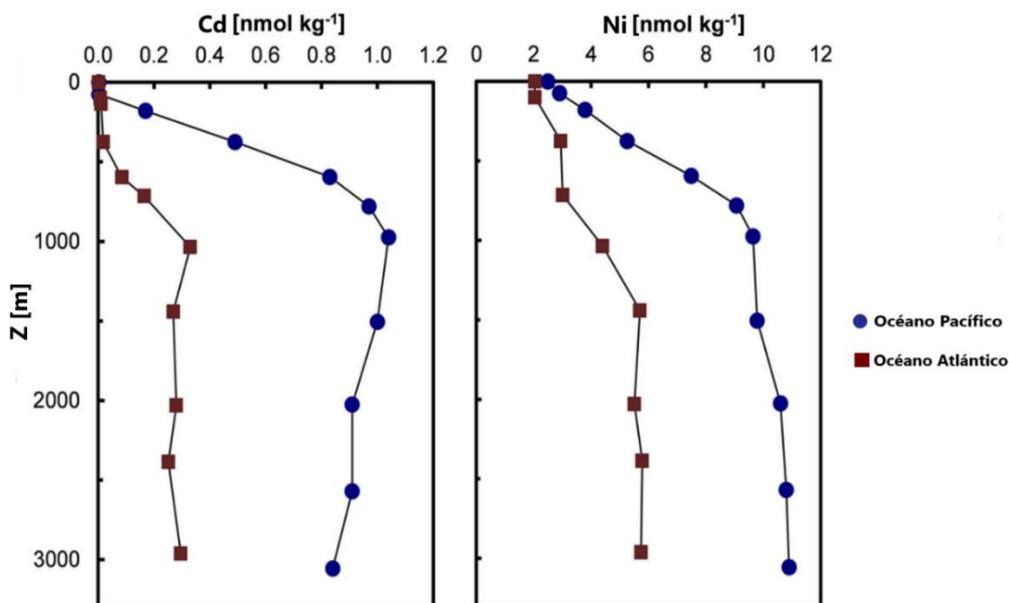


Figura 1. Distribuciones de cadmio (Cd) y níquel (Ni) en el océano Pacífico (círculos azules) y Atlántico (círculos rojos). Las concentraciones de ambos metales se expresan en nmol kg^{-1} (figura tomada y modificada de Sunda 2012).

Dada la alta relación de Cd y Ni con los macronutrientes, se han evaluado las relaciones que guardan estos dos metales con los diferentes nutrientes inorgánicos en la columna de agua. La más conocida es la relación del Cd con el PO_4^{3-} ($\text{Cd}:\text{PO}_4^{3-}$), y se ha sugerido como evidencia de la participación del Cd en la actividad biológica (Boyle et al., 1976; Bruland, 1980; de Baar et al., 1994) (Figura 2).

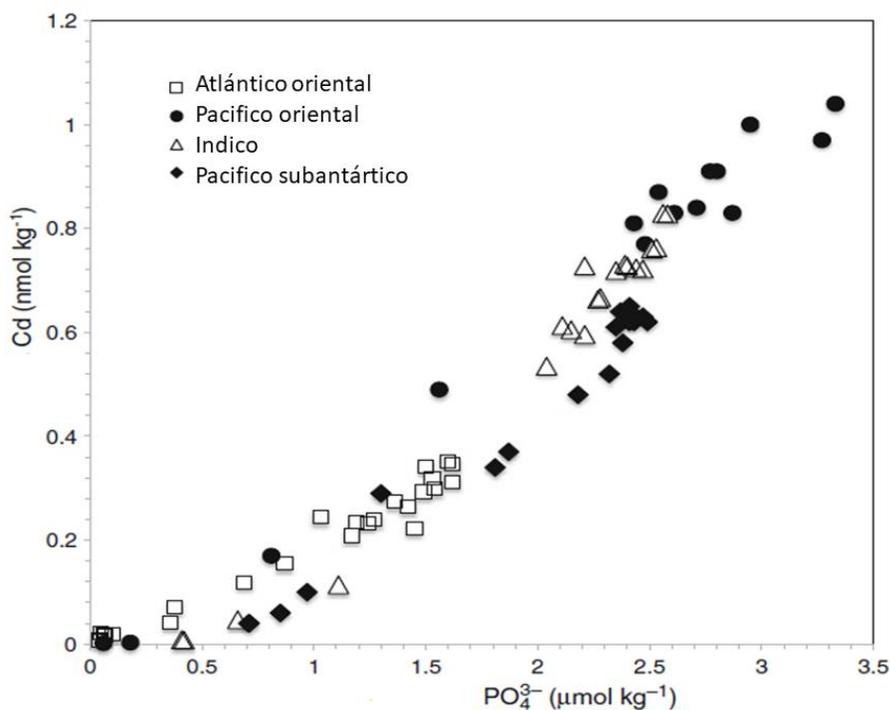


Figura 2. Relación entre las concentraciones de Cd (nmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) en diferentes regiones oceánicas. Tomado y modificado de Cullen y Maldonado (2013).

Por su parte, el Ni se ha reportado estar relacionado con el ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), nitrato (NO_3^-) y PO_4^{3-} , lo que también evidencia la remoción de este elemento por actividad biológica (Archer et al., 2020). Sin embargo, las relaciones entre las concentraciones de Ni con nutrientes no siempre son similares en diferentes ambientes, ya que varían en función de la estructura de la comunidad fitoplanctónica (Archer et al., 2020). En la Figura 3 se señalan las relaciones de Ni: nutriente al norte del Frente Polar en el Atlántico (círculos negros, 40°S) y para el Pacífico sur (círculos azules, 30°S), y se comparan con las razones encontradas en el océano Antártico en áreas localizadas en o al sur del Frente Polar, en el sector del Índico (círculos rojos, 50°S) y del Atlántico (círculos verdes, 48°S).

En general, las relaciones de Ni:nutriente al norte del Frente Polar y Pacífico sur mostraron una mayor pendiente comparada con aquellas localidades del océano Antártico. Archer et al. (2020), atribuyen estas diferencias a la comunidad fitoplanctónica dominante en cada región. Los autores señalan que la diferencia más significativa entre estas dos áreas, es la relación cianobacterias/diatomeas, dado que las localidades del océano Antártico (círculos verdes y rojos, Figura 3) son regiones dominadas por diatomeas (Viljoen et al., 2019), mientras que en los ecosistemas del norte del Frente Polar del Atlántico y Pacífico sur (círculos negros y azules, Figura 3) incrementa la importancia de las cianobacterias (Browning et al., 2014).

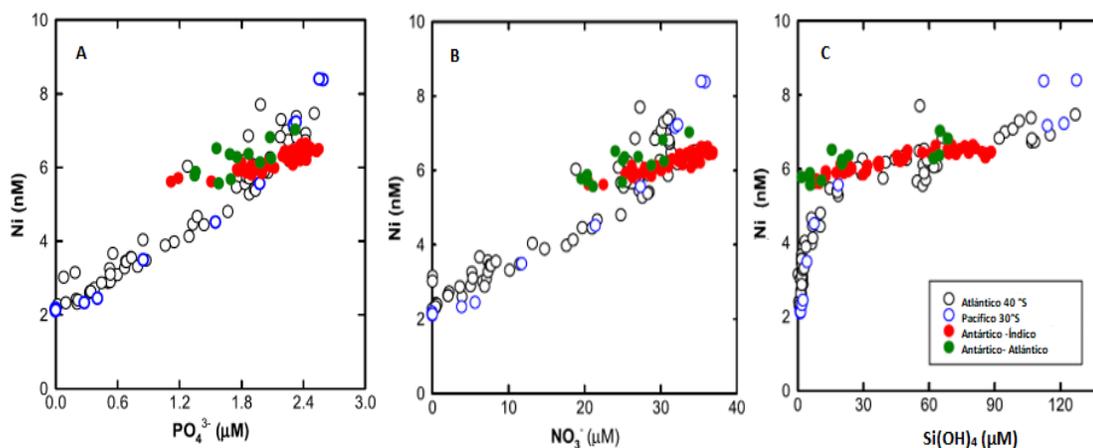


Figura 3. Relación entre las concentraciones de Ni (nM) con (a) fosfato (PO_4^{3-} , μM), (b) nitrato (NO_3^- , μM) y (c) ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$, μM) en diferentes regiones oceánicas. Tomado y modificado de Archer et al. (2020).

1.1.2. Distribución de *Prochlorococcus* spp. (PRO) y *Synechococcus* spp. (SYN) en función de las condiciones ambientales

En sistemas oligotróficos, la contribución de los componentes microbianos que conforman al picoplancton marino define la estructura y función del ecosistema (Azam y Malfatti, 2007). Las poblaciones de picoplancton están compuestas por organismos autótrofos y heterótrofos unicelulares con un rango de tamaño de 0.2 a 2.0 μm . Particularmente, el picoplancton autótrofo consta de poblaciones de procariontes (*Prochlorococcus* spp. y *Synechococcus* spp.) y de pico-eucariontes (Chisholm et al., 1992). *Prochlorococcus* spp. (PRO) y *Synechococcus* spp. (SYN) son cianobacterias que se encuentran en todos los océanos (Partensky et al., 1999a; Scanlan, 2003; Larkin et al., 2019) y contribuyen con >80% de la producción de biomasa y exportación de carbono en regiones oligotróficas (Li et al., 1983; Campbell et al., 1994). PRO y SYN tienen una gran capacidad para adaptarse a diferentes condiciones ambientales de luz, temperatura, nutrientes, metales, entre otras. En las regiones oligotróficas, la aclimatación de estas poblaciones a distintas intensidades y composición espectral de luz genera una distribución particionada en la columna de agua (Scanlan, 2003). PRO es el fotoautótrofo más abundante y de mayor contribución a la productividad primaria en estos ecosistemas, posiblemente producto de una adaptación biológica a la oligotrofia mediante una reducción de su genoma y tamaño celular (Partensky y Garczarek, 2010). Una mezcla de subpoblaciones genética y fisiológicamente distintas de PRO conocidas como ecotipos, se distribuye dentro de los primeros 200 m de la columna de agua, lo que conduce a una división en el espacio, ya que estos subgrupos se encuentran adaptados a distintas intensidades de luz, nutrientes y turbulencia (Karl y Church, 2014; Thompson et al., 2018). PRO se distribuye generalmente dentro de una capa cálida con propiedades físicas relativamente homogéneas (Partensky et al., 1999b). Geográficamente se extiende desde 40°S hasta 40°N y su abundancia usualmente excede a la de otros grupos del picoplancton hasta por uno a dos órdenes de magnitud (Chisholm et al., 1988; Bryant, 2003; Wei et al., 2020). Por otro lado, SYN es a menudo más abundante en aguas superficiales (0 - 30m), ricas en nutrientes y con bajas temperaturas y salinidades, asociadas a sistemas de surgencias o frentes térmicos (Partensky et al., 1999a; Zubkov et al., 2000).

En las aguas oligotróficas de la región oceánica del GM, las poblaciones de procariontes autotróficas representan una porción numéricamente importante de la comunidad del fitoplancton más que cualquier otro grupo del fitoplancton (Aquino-Cruz et al., 2013; Wawrik et al., 2003). La distribución de su abundancia en este ecosistema se encuentra determinada por la dinámica de las estructuras de mesoescala (remolinos ciclónicos y anticiclónicos) que están presente durante todo el año (Linacre et al., 2015; 2019). Las mayores densidades de PRO han sido asociadas con estructuras anticiclónicas, ya que el

hundimiento de aguas cálidas y empobrecidas en nutrientes parece distribuir a estas poblaciones hacia mayores profundidades. SYN por su parte, ha sido registrada con mayores densidades en zonas asociadas a giros ciclónicos, donde el aporte de aguas frías y con una mayor concentración de nutrientes, parece contribuir a sus mayores abundancias en estratos más someros (Linacre et al., 2015).

1.2.3. Influencia del Cd y Ni en la abundancia de *Prochlorococcus* spp. (PRO) y *Synechococcus* spp. (SYN)

Neelam y Rai (2003) describieron la respuesta de tres cianobacterias (*Anabaena*, *Microcystis* y *Nostoc*) a la exposición de rayos UV-B y Cd ($1 \mu\text{g l}^{-1}$) y encontraron una mayor reducción en la actividad fotosintética por efecto del Cd que el generado por la calidad de luz. Otros estudios mencionan que la función del Cd en cianobacterias es incierta, ya que la anhidrasa carbónica que utiliza Cd (CdCA1) no se encuentra en este grupo de fitoplancton (Horner et al., 2013). No obstante, Cox (2011) no descarta la idea que células de SYN y PRO, puedan utilizar el Cd en otras rutas metabólicas dado que en grupos de fitoplancton que no poseen anhidrasa carbónica (e.g., cocolitofóridos), el Cd puede reemplazar cerca del 50% del requerimiento celular de Zn en alguna proteína aún desconocida (Xu et al., 2007). Cox y Saito (2013) mencionan que esta proteína podría ser la fosfatasa alcalina, la cual es utilizada por algunos microorganismos para la incorporación de fosfato orgánico. En este mismo estudio se indica que el Cd podría ser asimilado a través de los transportadores de hierro, puesto que en las aguas superficiales donde el Fe es limitante, se sugiere una remoción preferencial del Cd de la columna de agua, puesto que se han observado bajas razones Cd:PO₄³⁻.

Las cianobacterias tienen una menor tolerancia al efecto nocivo del Cd que los observados en microorganismos eucariotas (Brand et al., 1986; Payne y Price, 1999). Al respecto, Cox y Saito (2013) estudiaron la respuesta de SYN a la exposición de Cd en una cepa aislada del mar de los Sargazos (WH 8102) en presencia de bajas y altas concentraciones de Zn. A pesar que los autores encontraron que el Cd incrementó las tasas de crecimiento de esta población cuando las concentraciones de PO₄³⁻ ($1 \mu\text{M}$) y Zn (sin adición al cultivo, niveles pM) fueron bajas, se reportó una menor producción de tres proteínas de función desconocida que podrían ser importantes para la adquisición de nutrientes en el medio natural. Sin embargo, se menciona en el estudio que la presencia de Zn puede mitigar los efectos negativos del Cd. Otra forma reportada para tolerar las altas concentraciones de metales, es la producción de compuestos orgánicos (fitoquelatinas y metalotioneínas) que enlazan al Cd, y esta unión se ha visto favorecida por un aumento en la biomasa fitoplanctónica. Así por ejemplo, en el Domo de Costa Rica se ha observado una mayor tolerancia por parte de SYN ante las altas concentraciones ambientales de Cd,

debido a un incremento en su biomasa que produjo probablemente ligandos orgánicos dentro del domo, previniendo así la toxicidad del Cd en esta cianobacteria (Cox, 2011).

El metabolismo del Ni, por su parte, ha sido más estudiado en cianobacterias, en particular en su relación con los nutrientes inorgánicos P y N. Twining et al. (2012) evaluaron las razones intracelulares de Ni:P de diferentes grupos fitoplanctónicos en muestras del océano Pacífico ecuatorial y encontraron que las diatomeas, seguidas por el picoplancton, fueron los grupos más enriquecidos en Ni. Estos autores proponen que este enriquecimiento de Ni se debe a su utilización en la ureasa, la cual es importante para acceder al N de la urea en medios limitados en N inorgánico. Además, se atribuyó también a la utilización de Ni como cofactor de la SOD, aun cuando esta enzima puede utilizar al Fe como cofactor (Twining y Baines, 2013). Sin embargo, las cianobacterias utilizan el Ni como auxiliar para esta enzima como una respuesta evolutiva a la baja disponibilidad de Fe que hay actualmente en los océanos (Dupont et al., 2008). Por ello, el flujo de este metal disuelto hacia estratos más profundos del océano no solo se ve influenciado por la acción de las diatomeas, sino también puede verse incrementado por el aprovechamiento del metal de otros grupos fitoplanctónicos con alto contenido de Ni, tales como las cianobacterias. Incluso, se ha hipotetizado que las razones de Ni:P reportadas en la columna de agua del Pacífico Norte, reflejan las cuotas celulares de Ni:P de diatomeas y cianobacterias de esa región (Twining et al., 2012). En cuanto a la relación de Ni con el N, se ha reportado un alto requerimiento de Ni en algunos ecotipos de PRO y SYN, ya que este metal actúa como cofactor de la enzimas ureasa (Sakamoto y Bryant, 2001; Dupont et al., 2008, 2010) .

La incorporación de estos metales por las cianobacterias se ha relacionado con la dinámica de circulación de su ecosistema. Al respecto, Twining et al. (2010) evaluaron las cuotas celulares de MT y nutrientes en muestras de SYN colectadas en distintas estructuras de mesoescala en el norte del océano Atlántico. Los autores señalan que las cuotas de metales dentro de las células de esta población están directamente relacionadas con la disponibilidad de nutrientes que hay en los diferentes tipos de estructuras. Así, ante la menor disponibilidad de N inorgánico en la columna de agua de una estructura anticiclónica, se pudo observar en este estudio un aumento en los requerimientos de Ni al interior de las células de SYN, posiblemente para que estos organismos pudieran asimilar las fuentes orgánicas de N, tales como la urea (Twining et al., 2010). Por tanto, el fitoplancton tiene una gran habilidad de respuesta ante la variabilidad ambiental para suplir sus requerimientos nutricionales que le permitan sostener e incrementar su biomasa, y el consumo de los metales como Cd y Ni, forman parte de esta estrategia. Por esta razón, el conocer la variabilidad en la distribución y concentración de los MT asociada a la dinámica de mesoescala, cuyo patrón de circulación domina en el GM, otorga un mejor entendimiento de la biodisponibilidad de

estos elementos para la comunidad de fitoplancton, mejorando así nuestra comprensión de los procesos biogeoquímicos que ocurren en la columna de agua de los sistemas oligotróficos.

1.3. Justificación

La mayoría de las investigaciones que se han realizado acerca de la interacción de los metales traza con el fitoplancton provienen de estudios de laboratorio. Para ello, experimentos son efectuados bajo condiciones controladas procurando reproducir lo que sucede en el medio natural (Ho et al., 2003; Twining et al., 2010; Koch et al., 2019). Aunque, este enfoque ha dado información importante con respecto a los mecanismos de absorción de los metales, así como los requerimientos celulares, y las interacciones entre metales y los ligandos que controlan la disponibilidad biológica, es necesario relacionar dicha información con lo que podría ocurrir en el ambiente natural. Se ha demostrado que en distintas regiones oceánicas existe una interacción de MT con macronutrientes y que a su vez, esta asociación está en función de la estructura de la comunidad fitoplanctónica (Twining et al., 2012; Viljoen et al., 2019). Además, se ha mencionado que los MT como el Ni y Cd, tienen un papel importante en regular la productividad primaria en sistemas oligotróficos (Pinedo-González et al., 2015). De ahí sobresale la necesidad de evaluar estos elementos en este tipo de ambientes, como es el GM, y como éstos pueden interactuar con las comunidades fitoplanctónicas, en especial con poblaciones que forman una parte significativa de este ecosistema, como son PRO y SYN (Linacre et al., 2015, 2019). Además, dada la afinidad que estas cianobacterias fototróficas han mostrado por Ni y Cd en otros ecosistemas marinos (Dupont et al., 2008, 2010; Cox, 2011), es posible que estos organismos sean una importante ruta en el movimiento de los MT dentro del GM.

1.4. Hipótesis

H1: SYN y PRO tienen una alta afinidad hacia Cd y Ni, por lo tanto, se espera que en el GM exista una asociación entre la abundancia de estas cianobacterias y las concentraciones disueltas de Ni y Cd en el agua de mar.

H2: Se espera que las razones Cd:PO_4^{3-} , Ni:NO_3^- y Ni:PO_4^{3-} en el GM exhiban una tendencia similar a la que presentan las aguas de la región norte del Atlántico oeste ($\sim 19 - 21^\circ\text{N}$), dada la influencia de este océano en el golfo de México.

H3: Los remolinos de mesoescala son el principal rasgo de circulación dentro de la cuenca del golfo de México. Estos generan una variabilidad significativa en las propiedades termohalinas y en los parámetros químicos y biológicos de la columna de agua. Por ende, se espera una influencia de la mesoescala sobre la distribución de la concentración de los metales y de la abundancia de las poblaciones de cianobacterias.

1.5. Objetivos

1.5.1. General

Conocer la distribución espacial y temporal de las concentraciones disueltas de Ni y Cd con relación a la abundancia de *Synechococcus* spp. (SYN) y *Prochlorococcus* spp. (PRO) en la región mexicana de aguas profundas del GM.

1.5.2. Específicos

- I. Caracterizar la distribución vertical de la concentración de Cd y Ni en la columna de agua.
- II. Contrastar la distribución vertical de la concentración de Ni y Cd entre las estructuras de mesoescala.
- III. Determinar las razones de Cd:PO_4^{3-} , Ni:NO_3^- y Ni:PO_4^{3-} en la columna de agua.
- IV. Relacionar las abundancias de las poblaciones de SYN y PRO con la distribución de Ni y Cd en la zona eufótica de la región de estudio.

Capítulo 2. Metodología

2.1. Área de estudio

Los Grandes Ecosistemas Marinos (GEM) se encuentran ubicados alrededor de los márgenes continentales del mundo, los cuales proporcionan servicios ecosistémicos de importancia para la población. El conjunto de estos ecosistemas provee cerca del 80% de las pesquerías a nivel mundial (Muñoz Sevilla y Le Bail, 2017). El GM forma parte de estos GEM (Muñoz Sevilla y Le Bail, 2017), donde se desarrollan cuatro actividades económicas importantes: explotación petrolera, turismo, transporte marítimo y pesquerías. El conjunto de estas actividades propicia un derrame económico cerca de \$234 mil millones de dólares por año entre México, Cuba y Estados Unidos (Álvarez Torres et al., 2017).

El GM es una cuenca semicerrada con una batimetría compuesta de pendientes abruptas y suaves en un espacio cóncavo, y su única conexión con el océano Atlántico es a través del canal de Yucatán (YC) y el estrecho de Florida (EF) (Candela et al., 2002; Muller-Karger et al., 2015). Cuenta con una plataforma continental de aproximadamente ~100 km de ancho al norte del golfo y de 200 km al oeste de la península de Yucatán, mientras que frente a las costas de Veracruz se vuelve más angosta, donde solo alcanza unos 30 km (Dubranna et al., 2011). El GM se conecta a través del mar Caribe mediante el CY (~2000 m de profundidad), el cual se localiza entre Cuba y la península de Yucatán, mientras que su conexión con el Atlántico es mediante el EF (~800 m de profundidad; Hamilton et al., 2005) (Figura 4).

Los parámetros físicos, químicos y biológicos en el GM son modificados debido a los eventos de descarga continental de agua dulce. Los aportes continentales provienen de distintos sitios a lo largo de la costa del golfo. Las zonas con mayor influencia de ríos están localizadas principalmente al norte, y en menor medida al centro-sur de la cuenca. En la región norte del golfo, el sistema Misisipi-Atchafalaya, es la principal fuente de agua dulce y de nutrientes para la capa superficial del GM. La máxima descarga de estos ríos ocurre durante el mes de abril, mientras que la mínima hacia el mes de septiembre (Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009). En el centro al sur de la cuenca, se encuentran los aportes de los ríos Bravo, Pánuco, Papaloapan, Coatzacoalcos, sistema Grijalva-Usumacinta y Champotón, los cuales corresponden a la parte mexicana (de la Lanza y Gómez, 2004; Monreal-Gómez et al., 2004; Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009). En esta región los mayores escurrimientos de los ríos Pánuco, Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta ocurren durante los meses de septiembre-octubre, y disminuyen hacia enero y mayo (Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009). Además, en la península de Yucatán donde ocurre una alta precipitación en especial en verano, el agua de los acuíferos continentales fluye hacia el mar como descargas subterráneas, debido

a la composición geológica de rocas carbonatadas que son altamente porosas y permeables (Gondwe et al., 2010). Así, un aporte importante de agua dulce ocurre en esa área, lo cual se refleja en las bajas salinidades y aportes de nutrientes y otros elementos a la zona costera (Gonneea et al., 2014).

Los eventos de carácter atmosférico son también fundamentales en la variabilidad de las características oceanográficas de gran parte del GM. La circulación de los vientos, así como el paso de tormentas tropicales y frentes fríos, son responsables de la transferencia de calor entre el océano y la atmósfera, e intervienen en el movimiento de agua de las plataformas continentales, en los eventos de surgencia costera, en la profundidad de la capa de mezcla y en la generación del oleaje (Zavala-Hidalgo et al., 2014). Durante la primavera-verano (abril - agosto) los vientos del sur y sureste (“Sures”) dominan en el golfo y favorecen las surgencias en las costas de Tabasco, Veracruz y Tamaulipas (Zavala-Hidalgo et al., 2006). Adicionalmente en el verano (julio a septiembre), el golfo se ve afectado por el paso de tormentas tropicales con vientos dominantes del este (Ojeda et al., 2017). Los frentes fríos (“Nortes”) son vientos del norte que ocurren anualmente de noviembre a abril y producen el mayor efecto sobre la capa de mezcla. La interacción de los “Nortes” con la superficie genera un enfriamiento y mezcla vertical, lo que ocasiona una profundización de la capa de mezcla durante la temporada invernal (Zavala-Hidalgo et al., 2014), mientras que durante el verano se vuelve más somera debido a un debilitamiento de los vientos y a la ganancia de calor que genera una mayor estratificación (Müller-Karger et al., 2015). Las tormentas tropicales de verano y los “Nortes” de invierno favorecen la formación de corrientes inerciales en la bahía de Campeche, facilitando la dispersión y el transporte de material disuelto y suspendido (Expósito-Díaz et al., 2009). Estos cambios estacionales en la capa de mezcla intervienen en el transporte y la disponibilidad de nutrientes en la zona eufótica, y por tanto, influyen en la actividad biológica del GM.

La interacción e intercambio de las propiedades del agua entre la plataforma (i.e., región costera hasta la isóbata de 200 m) y la región de aguas profundas del GM, es fundamental en la redistribución de nutrientes y otros compuestos. En el GM se han propuesto dos principales mecanismos que generan este intercambio entre la costa y el océano, que son la confluencia de las corrientes que van en sentido contrario a lo largo de la costa por el forzamiento del viento estacional (Zavala-Hidalgo et al., 2003a; Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009; Morey et al., 2013), y la interacción de las estructuras de mesoescala con el talud continental (Guerrero et al., 2020). El primer mecanismo tiene que ver con la estacionalidad en la dirección e intensidad del viento, el cual invierte el patrón de corrientes a lo largo de la plataforma, así el viento norte fuerza a las corrientes hacia el sur, mientras que viento sur produce un flujo hacia el norte. Así por ejemplo, durante el otoño e invierno las corrientes costeras en la plataforma de Tamaulipas-Veracruz (TAVE) fluyen hacia el sur, la cual se encuentra con una corriente que fluye desde el banco de Campeche

hacia el norte, estas convergen y generan un transporte transversal hacia fuera de la costa (Zavala-Hidalgo et al., 2003a). Asociado a este transporte costa-océano, se ha visto que aguas ricas en clorofila-a comienzan son visibles en zonas profundas de esta región (Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009). Un patrón similar de convergencia de corrientes y un transporte de clorofila-a hacia las regiones profundas ocurre al sur de la plataforma de Texas-Luisiana (LATEX) durante los meses de marzo-mayo, cuando ocurre la máxima de descarga de los ríos del norte. El segundo mecanismo que produce intercambio costa-océano es la interacción de las estructuras de mesoescala con el talud continental. La generación de fuertes corrientes costeras impulsadas por la circulación en los bordes de los remolinos que están cercanos al talud continental, produce un transporte entre la plataforma y la región de aguas profundas (Guerrero et al., 2020). Además, la confluencia de las corrientes asociadas entre los bordes de un remolino ciclónico y uno anticiclónico, se ha observado que puede generar una corriente que transporta agua rica en clorofila-a desde de la costa hacia regiones más profundas (Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009).

En virtud de que el GM recibe parte de las propiedades del agua del mar Caribe a través de la CL, la topografía tan variable de su cuenca, la dinámica de circulación oceánica caracterizada por los procesos de mesoescala, la influencia por descargas de ríos en la zona costera que aportan grandes volúmenes de agua dulce y rica en nutrientes y, el dinamismo atmosférico, produce a este mar semi-cerrado en un sistema eutrófico en la franja costera (Zavala-Hidalgo et al., 2006) y oligotrófico en la región de aguas profundas (Pasquero de Fommervault et al., 2017).

2.1.1. Circulación de las estructuras de mesoescala en el golfo de México

La circulación en la región de aguas profundas del GM está dominada por la corriente del Lazo (CL) y las estructuras de mesoescala anticiclónicas desprendidas de la misma. El agua que ocupa el GM se transporta desde el océano Atlántico a través de las cuencas sureñas del Caribe, y entra al GM por el CY mediante la corriente de Yucatán que se une a un flujo conocido como la CL (Bunge et al., 2002; Candela et al., 2002). En promedio, la CL se extiende hacia el interior de la cuenca hasta los 24 - 26°N y luego gira hacia el este transportando agua cálida fuera del golfo por el EF (Vukovich, 2007; Alvera-Azcárate et al., 2009). Sin embargo, se ha reportado que esta corriente puede penetrar hasta los 29°N (Muller-Karger et al., 2015). La CL exhibe una inestabilidad alrededor del borde, en el cual se forman remolinos ciclónicos frontales (Loop Current Frontal Eddy, [LCFE, por sus siglas en inglés], Fratantoni et al., 1998; Zavala-Hidalgo et al., 2003a), que pueden crecer y propagarse desempeñando un rol importante en el proceso de

desprendimiento y generación de un gran remolino anticiclónico (Candela et al., 2002; Le Hénaff et al., 2012; Muller-Karger et al., 2015). Los remolinos anticiclónicos que se desprenden de la CL se les identifican como LCEs (Loop Current Eddies, por sus siglas en inglés). Estas estructuras transportan agua cálida, pueden tener una extensión entre los 200 y 300 km de diámetro e inciden en la vertical de 500 a 1000 m de profundidad (Candela et al., 2002; Alvera-Azcárate et al., 2009; Chang y Oey, 2011). Los LCEs atrapan agua cálida y salina proveniente del mar Caribe y la transportan al interior de la cuenca del GM (Meunier et al., 2018). Una vez dentro del golfo, los LCEs se trasladan principalmente hacia el noroeste, algunos desvían su trayectoria hacia el área central del oeste de la cuenca (Lewis y Kirwan, 1985; Vidal et al., 1992, 1994) y otros, con una menor frecuencia hacia el sur (Vukovich, 2007). Cabe mencionar que hay años donde no siempre es observada la separación de LCEs (Alvera-Azcárate et al., 2009; Muller-Karger et al., 2015). Alvera-Azcárate et al. (2009) identificaron una relación entre la distancia de intrusión de la CL en el golfo y el tamaño de un remolino desprendido. Una mayor distancia de intrusión ($\sim 27^\circ\text{N}$), puede generar un desprendimiento de remolinos pequeños con un menor tiempo de formación, mientras una intrusión con extensión promedio ($\sim 26^\circ\text{N}$) produce remolinos de mayor tamaño y con un intervalo de tiempo de desprendimiento mayor (Alvera-Azcárate et al., 2009).

Al interior del GM predominan también los remolinos de mesoescala con circulación ciclónica. Los remolinos de este tipo se localizan en la plataforma de LATEX, al oeste de Florida y en la bahía de Campeche (de la Lanza y Gómez, 2004; Expósito-Díaz et al., 2009). En particular, en la bahía de Campeche (BC) se ha descrito una estructura ciclónica semi permanente y centrada en $\sim 20^\circ\text{N}$ y 95°W , aunque se extiende desde el sur hasta 21.5°N y hasta los 94°W por el este, y su tamaño y ubicación están delimitados por la topografía particular de la región: una cuenca profunda al oeste, y una pendiente suave y menos profunda al este (Pérez-Brunius et al., 2013). En promedio, el flujo de este remolino tiene una magnitud de $11 - 26 \text{ cm s}^{-1}$ y aunque no hay evidencia clara de una diferencia estacional, existe una mayor intensificación en invierno en la costa oeste ($29 - 34 \text{ cm s}^{-1}$) y debilitamiento en verano en la cuenca este ($<15 \text{ cm s}^{-1}$). Los cambios en el tamaño, forma, posición e intensidad del flujo de este giro ciclónico en el oeste de BC, se deben principalmente a su interacción con los LCEs. Por el contrario, al centro de BC esta estructura generalmente es más débil, y se atribuye a perturbaciones locales, como la formación ocasional de anticiclones (Vazquez de la Cerda et al., 2005; Pérez-Brunius et al., 2013).

La circulación asociada a los remolinos anticiclónicos y ciclónicos del golfo de México influye en las características hidrográficas y biogeoquímicas de los primeros 1000 m de la columna de agua (Hamilton et al., 2018). En particular dentro de la zona eufótica, los principales mecanismos que modulan las propiedades físicas y químicas son causados por el movimiento vertical de las isopícnas y el transporte

advectivo horizontal ocasionado por estas estructuras de mesoescala (Mikaelyan et al., 2020). En los remolinos anticiclónicos ocurre un hundimiento de las isopícnas en su centro generando condiciones menos favorables para los autótrofos dado la menor disponibilidad de nutrientes nuevos en la capa superficial e iluminada, mientras que en las orillas de estas estructuras y en el centro de los remolinos ciclónicos, ocurre un levantamiento de las isopícnas con el consecuente bombeo vertical de nutrientes y crecimiento de fitoplancton en la zona eufótica (McGillicuddy, 2016). Adicionalmente, existe una relación entre el tiempo de vida de estas estructuras y los cambios en la comunidad fitoplanctónica. En remolinos de corta duración (semanas), no se presentan cambios en la estructura de la comunidad fitoplanctónica pero sí en su biomasa, mientras que en remolinos de larga duración (meses) se han registrados cambios en la estructura de la comunidad (Mikaelyan et al., 2020).

2.1.2. Descripción de las masas de agua en el golfo de México

El GM está ocupado por aguas originadas en el Atlántico que ingresan a la cuenca principalmente a través del CY (profundidades menores a 2000 m) y por aquellas formadas localmente debido a los procesos de mezcla e interacción con la atmósfera (Nowlin et al., 2000; Rivas et al., 2005; Portela et al. 2018). En la capa superficial se encuentran remanentes del Agua Superficial del Caribe (CSW, por sus siglas en inglés; Tabla 1). Su identidad es producto de la mezcla de aguas superficiales del Atlántico Norte, del río Amazonas y escorrentías locales de agua dulce de Sudamérica. Dentro del GM se han reportado remanentes de CSW dentro de los LCEs (Nowlin et al., 2000; Portela et al. 2018), con salinidades ligeramente mayores que las reportadas para el mar Caribe (~50 - 150 m; Portela et al., 2018). Por debajo de la CSW se localiza el Agua Subtropical Subsuperficial (SUW, por sus siglas en inglés; Tabla 1). Esta masa de agua se identifica por un máximo de salinidad subsuperficial (>36.8) que se forma por evaporación y la subducción de agua de la capa de mezcla hacia la termoclina permanente en el giro subtropical del Atlántico Norte (Portela et al., 2018). El SUW entra a través de la CL y es transportada por medio de los remolinos que se desprenden de esta corriente hacia el interior del golfo de México (Morrison et al., 1983; Jochens y DiMarco, 2008).

Una masa de agua homóloga a SUW es el Agua Común del Golfo (GCW, por sus siglas en inglés; Tabla 1), la cual es ligeramente más fría y menos salada que SUW. El GCW es producto de dos mecanismos, el primero ocasionado por la mezcla provocada por vientos “Nortes” (invierno) y la segunda por la colisión de los LCEs con la plataforma continental al noroeste del golfo (Durán-Campos et al., 2017; Portela et al., 2018). Durante la mezcla invernal se modifican las propiedades de la SUW, transformándola en GCW. El

GCW se encuentra entre 100 y 150 m, pero en verano se hace más superficial (~50 m) debido a la formación y somerización de la termoclina estacional. Aunque el GCW se encuentra a una profundidad similar a CSW, las dos se localizan en diferentes superficies isopicales (GCW en 25 - 26 kg m⁻³ y CSW en 23.5 - 25 kg m⁻³), además, el CSW se transporta únicamente en los LCEs, mientras que el GCW se localiza en todo el golfo de México (Portela et al., 2018).

En el estrato intermedio encuentra el Agua Central del Atlántico Tropical (TACW, por sus siglas en inglés; Tabla 1). Las aguas centrales provienen de regiones donde se forman domos de termoclina. Estos domos son elementos permanentes, casi estacionarios, que se extienden zonalmente a lo largo de las cuencas oceánicas. Particularmente, tienen la característica de ser Zonas de Mínimo de Oxígeno (Karstensen et al., 2008). TACW está constituida por la mezcla entre aguas con propiedades salinas distintas provenientes del Atlántico Norte (mayor salinidad) y del Atlántico Sur (menor salinidad; Jochens y DiMarco, 2008; Portela et al. 2018; Metcalf, 1976), además es considerada constituyente de la termoclina permanente en los océanos del mundo (Leffanue y Tomczak, 2004). La TACW se caracteriza por presentar un mínimo de oxígeno (<3 ml l⁻¹; ~131 μmol kg⁻¹) y en los diagramas T-S se distingue por una relación lineal entre la temperatura y la salinidad (Rhein et al., 2005). Dentro del GM, Portela et al. (2018) han reportado esta masa de agua entre los 300 y 700 m y con concentraciones de oxígeno disuelto menores a 2.5 ml l⁻¹ (~108.92 μmol kg⁻¹). Además, se ha reportado que cerca del 50% de la TACW en el GM y mar Caribe se origina en el Atlántico Sur (Rhein et al., 2005).

Finalmente, el agua que compone las zonas intermedias y profundas de la cuenca se forman en latitudes altas de ambos hemisferios del océano Atlántico. El Agua Intermedia del Antártico (AAIW, por sus siglas en inglés; Tabla 1) se ubica entre los 500 y 1000 m, y se distingue por presentar un mínimo de salinidad (~900 m; Nowlin et al., 2000; Kim y Min, 2013). El agua profunda del Atlántico Norte (NADW, por sus siglas en inglés), es el término general que es utilizado para referirse a varias masas de agua que fluyen desde su formación en el Atlántico Norte hasta el océano Antártico (Leffanue y Tomczak, 2004). La fracción superior de la NADW es la que entra al GM (Morrison et al., 1983; Nowlin et al., 2000) y está compuesta por el Agua del Labrador (Ferreira y Kerr, 2017). La fracción superior de la NADW se caracteriza por ser agua fría, salada y rica en oxígeno (Nowlin et al., 2000; Monreal-Gómez et al., 2004).

Tabla 1. Propiedades hidrográficas que definen los límites de las masas de agua que se registran en el golfo de México según lo caracterizado por Portela et al. (2018). Las abreviaciones se refieren a: Agua Superficial del Caribe (CSW); Agua Subtropical Sub Superficial (SUW); Agua Común del Golfo (GCW); Agua Central del Atlántico Tropical (TACW); Agua Intermedia del Antártico (AAIW) y Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW).

Masa de agua	Temperatura conservativa (°C; Θ)	Salinidad absoluta (g kg ⁻¹ ; S _A)	Oxígeno disuelto		Rango de profundidad (m)
			ml l ⁻¹	* $\mu\text{mol kg}^{-1}$	
CSW	22 - 28	<36.7	>4	174	50 - 100
SUW	20 - 25	>36.8	2.5 - 3.8	109 - 166	150 - 230
GCW	20 - 22.5	<36.6	2.5 - 4.2	109 - 183	50 - 150
TACW	8 - 20	35.1 - 36.6	<3	<131	300 - 700
AAIW	5.5 - 6.5	35.05 - 35.11	3 - 3.5	131 - 153	740 - 900
NADW	4 - 4.5	~35.15	>4.5	>196	>1200

*Factor de conversión de oxígeno disuelto (OD): [$\mu\text{mol/kg}$] = ([ml l⁻¹] * 44.656) / 1.025 kg m⁻³

2.2. Método analítico y de muestreo

Los datos provienen de tres campañas oceanográficas desarrolladas en la región de aguas profundas del GM (i.e., región a partir de la isóbata de 1000 m) durante 3 años consecutivos: XIXIMI-04 (27 agosto al 16 septiembre 2015), XIXIMI-05 (10 al 15 junio del 2016) y XIXIMI-06 (18 agosto al 10 septiembre del 2017), con un número de estaciones de 53, 35 y 43, obteniendo un total de muestras de 279, 177 y 277, respectivamente (Figura 4). Las muestras de agua para la determinación de variables químicas y biológicas fueron colectadas en los primeros 1000 m de la columna de agua mediante una roseta equipada con CTD (SBE 9plus de Sea-Bird Scientific), sensores de fluorescencia (Seapoint) y oxígeno de membrana (SBE43 de Sea-Bird Scientific), así como, 12 botellas Niskin y/o Niskin-X (según tipo de muestras a colectar) de 20 litros de capacidad. En cada estación se cuenta con datos continuos de temperatura (°C), salinidad, densidad ($\sigma\text{-t}$, kg m⁻³), oxígeno disuelto ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y fluorescencia de la clorofila *a* (Unidades relativas, UR) obtenidos a partir de los lances realizados con la roseta/CTD, los cuales forman parte de la base de datos de Consorcio de Investigación del Golfo de México (CIGoM; Herzka et al., 2017). Las muestras químicas de agua de mar para la determinación de la concentración disuelta de Cd (pmol kg⁻¹) y Ni (nmol kg⁻¹) y la concentración disuelta de nutrientes (PO₄³⁻, NO₂⁻ + NO₃⁻, $\mu\text{moles kg}^{-1}$) fueron colectadas de 5 a 8 niveles nominales (10, 50, máximo de fluorescencia, 150, mínimo de oxígeno disuelto, 600, 800 y 1000 m). Las muestras biológicas de agua de mar para la determinación de la abundancia de *Synechococcus* spp.

(SYN) y *Prochlorococcus* spp. (PRO) (células ml⁻¹) se recolectaron de 5 a 7 niveles nominales (5, 10, 20, 50, máximo de fluorescencia, 100 y 150 m), localizados dentro de la zona eufótica.

2.2.1. Recolecta y análisis de metales

Para el muestreo, manejo y análisis de las muestras de metales, se siguieron estrictas técnicas de limpieza descritas en Bruland et al. (1979). El agua recolectada en las botellas Niskin-X de 20 litros de capacidad (recubierta interna de teflón y resorte externo) se bombeó a través de una manguera hasta un cuarto “limpio” (i.e., provisto de aire filtrado Clase 100 y presión positiva). En el cuarto “limpio” las muestras de agua se filtraron a través de cápsulas AcroPak Supor de 0.2 µm. Las muestras se almacenaron en botellas de polietileno (HDPE o LDPE) de 250 ml, se acidificaron con HCl (OmniTrace Ultra, pH <2) y se conservaron en doble bolsa hermética, las cuales se almacenaron dentro de contenedores limpios para evitar la contaminación hasta su análisis en el laboratorio, ya sea en el Centro de Investigación Científica de Ensenada (CICESE) o en la Universidad Autónoma de Baja California (UABC).

En los laboratorios ultralimpios de CICESE (Biogeoquímica de elementos traza) o del Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la UABC (Biogeoquímica de metales traza) equipados con campana de flujo laminar, aire limpio y presión positiva (Clase-100), el Cd y el Ni fueron preconcentrados utilizando la técnica de extracción líquido/líquido descrita por Bruland et al. (1979) con quelantes orgánicos (APDC/DDDC), doble extracción con cloroformo y ácido nítrico para la extracción de reversa. La cuantificación se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS, por sus siglas en inglés). En el laboratorio del CICESE las mediciones se realizaron con un GF-AAS Perkin-Elmer (mod. PinAAcle 900T) y en el laboratorio del IIO, con un GF-AAS Agilent (mod. Spectra 280Z). Para validar la precisión del método, se utilizó agua de mar certificada como material de referencia (NASS-6 y CASS-5) del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (NRCC, por sus siglas en inglés), con los siguientes límites de detección para Ni = 0.13 nmol kg⁻¹ y Cd = 6 pmol kg⁻¹.

2.2.2. Recolecta y análisis de nutrientes

Las muestras se recolectaron con una roseta equipada con 12 botellas Niskin de 20 litros de capacidad. El agua colectada de las Niskin fue transferida a botellas muestreadoras de teflón de 250 ml. En el laboratorio de la embarcación, las muestras de profundidades más someras o iguales a 250 m se filtraron con filtros

GF/F (previamente calcinados a 450 °C), mientras que aquellas obtenidas bajo los 250 m de profundidad no fueron filtradas. La filtración se realizó manualmente con los filtros GF/F montados en porta filtros adaptables a jeringas Norm-Ject de 60 ml. Enseguida, el agua colectada fue transferida a tubos nuevos de policarbonato de 50 ml, los cuales habían sido previamente lavados con agua desionizada, ácido clorhídrico al 10% y agua Milli-Q. En el momento del llenado de estos tubos, se hizo primero un enjuague con la muestra y después se colectó un volumen de 40 ml para su análisis. Finalmente, los tubos fueron almacenados en congelador a -20 °C hasta su análisis en el laboratorio del IIO de la UABC.

El procesado de las muestras para nutrientes se realizó con un analizador AA3-HR (Seal Analytical) siguiendo las técnicas descritas en el GO-SHIP Repeat Hydrography Manual (Becker et al., 2019). Se determinaron $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN), PO_4^{3-} y $\text{Si}(\text{OH})_4$ con base en los procedimientos descritos en Murphy y Riley (1962), Armstrong et al. (1967) y Grasshoff et al. (1983), respectivamente. Para evaluar la exactitud y precisión de sus concentraciones, se analizaron repetidamente durante las corridas los materiales de referencia para nutrientes en agua de mar (RMNS), lote CC (valor certificado calculado para NN de $30.996 \pm 0.245 \mu\text{mol kg}^{-1}$, PO_4^{3-} de $2.080 \pm 0.019 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y $\text{Si}(\text{OH})_4$ de $86.16 \pm 0.48 \mu\text{mol kg}^{-1}$) y lote CD (valor certificado calculado para NN de $5.516 \pm 0.054 \mu\text{mol kg}^{-1}$, PO_4^{3-} de $0.446 \pm 0.008 \mu\text{mol kg}^{-1}$ y $\text{Si}(\text{OH})_4$ de $13.93 \pm 0.099 \mu\text{mol kg}^{-1}$), ambos desarrollados por The General Environmental Technos Co., Ltd. (Kanso Technos), Japón (Aoyama y Hydes, 2010). Las recuperaciones medias durante los análisis de los tres cruceros para RMNS CC y CD respectivamente fueron: NN = 30.88 ± 0.10 y $5.50 \pm 0.03 \mu\text{mol kg}^{-1}$; PO_4^{3-} = 2.096 ± 0.012 y $0.451 \pm 0.008 \mu\text{mol kg}^{-1}$; y $\text{Si}(\text{OH})_4$ = 85.39 ± 0.61 y $13.904 \pm 0.068 \mu\text{mol kg}^{-1}$. El límite de detección para NN, PO_4^{3-} y $\text{Si}(\text{OH})_4$ fue de 0.022, 0.020 y 0.035 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente.

2.2.3. Recolecta y análisis de abundancias de cianobacterias

Para el análisis de la abundancia de SYN y PRO, la colecta de agua de mar en la columna de agua se realizó mediante botellas Niskin de 20 litros de capacidad que fueron desplegadas junto con el CTD y con una botella manual Niskin de 10 litros de capacidad para las muestras superficiales (~5 m). Cada muestra fue almacenada en criotubos de 2 ml y se fijó con 100 μl de paraformaldehído al 10% (0.5% concentración final). Posteriormente, todas las muestras se dejaron reposar de 15 a 30 minutos en la oscuridad para permitir la absorción del reactivo por las células. Finalmente, se conservaron en nitrógeno líquido durante la campaña oceanográfica y posteriormente en un ultracongelador (-80 °C) hasta el análisis en laboratorio por citometría de flujo.

Las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Citometría de Flujo SOEST de la Universidad de Hawaii (<http://www.soest.hawaii.edu/sfcf/>) y fueron analizadas con un citómetro Altra (Beckman-Coulter) de acuerdo con la técnica implementada por Selph et al. (2011). Primero, las muestras fueron preparadas para el análisis de las poblaciones de picoplancton autótrofo (PRO y SYN) en presencia de bacterias heterotróficas (HB), que consistió en teñir el ADN de las HB para facilitar la separación de las señales de fluorescencia celular del ruido de fondo (background). Las muestras se descongelaron rápidamente por inmersión en un recipiente con agua a temperatura ambiente y fueron cubiertas con papel aluminio para evitar la penetración de luz y la actividad fotosintética. Posteriormente, fueron teñidas con el fluorocromo Hoechst 34442 (1 $\mu\text{g ml}^{-1}$; concentración final) para la tinción del ADN celular por 1 hora a temperatura ambiente y fueron analizadas con un citómetro de flujo modelo Beckman Coulter en el Laboratorio de Citometría de Flujo SOEST de la Universidad de Hawaii. Este equipo cuenta con 2 láseres de excitación de iones (Argón): UV (200 mW) y Azul (488 nm) (1 W) y está configurado con un dispositivo para muestreo de volumen cuantitativo de muestra (Harvard Apparatus Syringe pump). El instrumento está configurado para obtener las siguientes señales de refracción y fluorescencia: FSC (fotodiodo), SSC (90 °LS, 488 \pm 20 nm BP), ADN Hoechst-bound (450 \pm 40 nm), ficoeritrina (575 \pm 20 nm) y clorofila-*a* (680 \pm 20 nm). Previo al análisis, las señales de fluorescencia y refracción del instrumento fueron normalizadas con perlas de poliestireno amarillo-verde (A-V) de 0.5 y 1.0 mm de diámetro (Polysciences Inc., Warrington, PA, USA). Las señales de los parámetros obtenidos durante el análisis fueron procesadas con el programa Flow Jo (Treestar, Inc., www.flowjo.com), el cual permite procesar la información obtenida de los diferentes parámetros de dispersión y fluorescencia para evaluar la abundancia de las poblaciones autótrofas de PRO y SYN. Los cálculos de la abundancia (células ml^{-1}) de estas poblaciones se realizaron con la siguiente fórmula:

$$\text{Células ml}^{-1} = \text{No. de conteos}/P/F/V_a /C \quad (1)$$

P= Volumen de paraformaldehído agregado (0.95 ml);

F= Volumen final de fluorocromo agregado (0.98 ml);

V_a = Volumen de análisis (0.1 ml);

C= Corrección por calibración con solución de esferas fluorescentes (0.82 ml).

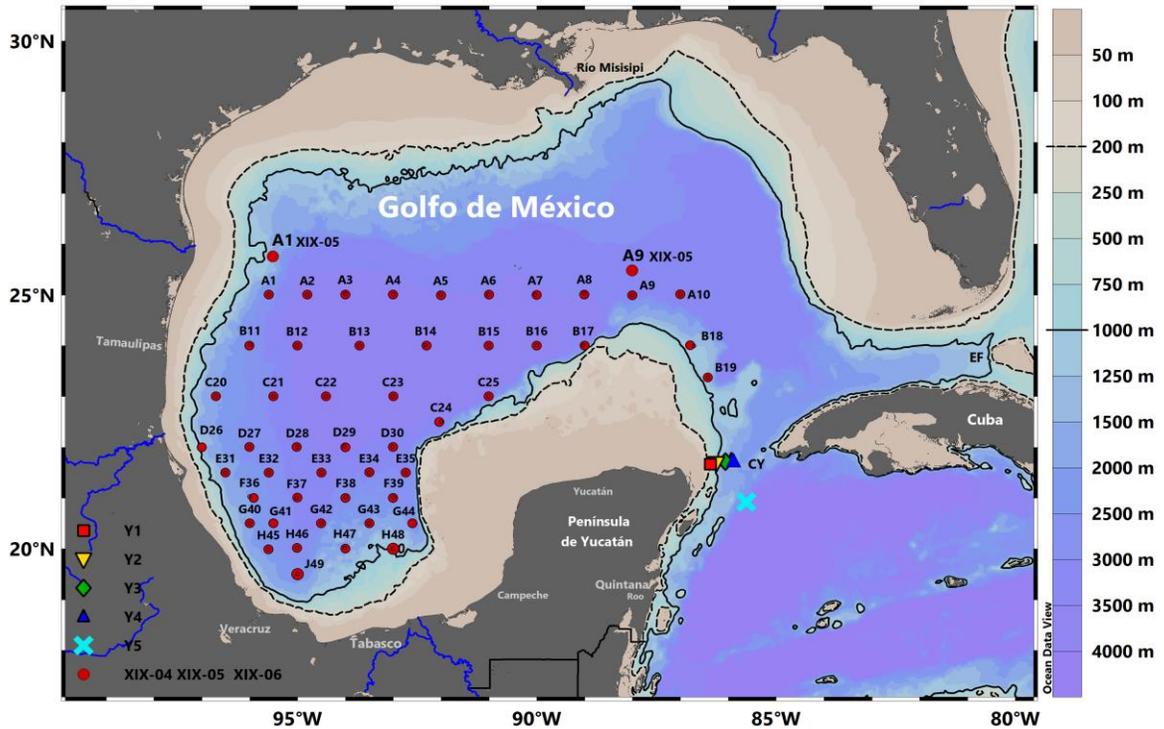


Figura 4. Área de estudio en el golfo de México donde se muestran las estaciones nominales (círculos rojos) del muestreo de las variables químicas y biológicas para los cruceros XIXIMI-04, XIXIMI-05 y XIXIMI-06. Se denotan las posiciones geográficas de las estaciones A1 y A9 durante el crucero XIXIMI-5, las cuales fueron relocalizadas al norte de su posición original. Se indica, además, la simbología de las estaciones localizadas en el canal de Yucatán (Y1, Y2, Y3, Y4 y Y5). La localización del canal de Yucatán (CY) y el estrecho de Florida (EF) es indicada en el mapa. La línea negra discontinua indica la isóbata de los 200 m de profundidad que separa la región costera de la oceánica. Se destaca, además, con una línea negra continua la isóbata de los 1000 m de profundidad, que limita en este estudio la región de aguas profundas del golfo de México.

2.3. Procesamiento de los datos

2.3.1. Distribución vertical de las variables

Para la visualización de la distribución vertical de las concentraciones de metales y nutrientes, las variables hidrográficas y la abundancia de las poblaciones de cianobacterias en el área de estudio, se utilizaron los programas Ocean Data View (ODV, Schlitzer, 2021) y SigmaPlot Version 11. Para cada crucero, se graficaron los datos en la columna de agua (hasta ~1000 m) de las variables químicas (Ni, Cd, NN, PO_4^{3-} , $\text{Si}(\text{OH})_4$) y algunas hidrográficas como densidad (expresada como sigma-t, σ_t) y oxígeno disuelto (OD). Las variables biológicas como la fluorescencia de la clorofila *a* (FLO) y las abundancias de PRO y SYN (cél ml^{-1}) se graficaron hasta 150 m, considerado como el estrato donde llega aproximadamente el 0.1% de

irradiancia superficial y definido como la zona eufótica (Zeu). Además, para cada variable se estimó el perfil promedio mediante la función *moving average* (media móvil) de ODV. Cabe mencionar que para la obtención del promedio no se consideraron las estaciones localizadas en el CY, debido a que éstas tienen una mayor influencia de la CL y no son representativas de la mayor parte del golfo. Sin embargo, estas estaciones externas al GM fueron utilizadas para la comparación de la distribución vertical de los metales con aquellas localizadas al interior de la cuenca.

2.3.2. Identificación de las masas de agua

La identificación de las masas de agua presentes durante los cruceros se realizó a través de diagramas TS con temperatura conservativa (Θ , °C) y salinidad absoluta (S_A g kg⁻¹). La temperatura y salinidad *in situ* fue convertida a Θ y S_A con las ecuaciones de estado de TEOS-10 mediante el programa ODV. De acuerdo con McDougall y Barker (2011), Θ y S_A se deben de utilizar en lugar de la salinidad y la temperatura potencial, debido a que S_A toma en cuenta las variaciones espaciales en la composición del agua de mar, mientras que Θ representa con mayor precisión el contenido de calor por unidad de masa. Finalmente, se utilizó el criterio de clasificación descrito en Portela et al. (2018), donde definieron los límites de acuerdo con Θ , S_A y el contenido de OD (Tabla 1).

2.3.3. Identificación de estructuras de mesoescala

Con el objetivo identificar las diferentes estructuras de mesoescala (remolinos anticiclónicos y ciclónicos) como parte del patrón de circulación general de la región de estudio, se realizaron mapas de altimetría con velocidades geostróficas para los tres cruceros. Los datos se obtuvieron mediante un producto global satelital del nivel del mar descargado del Servicio de Monitoreo del Medio Marino de Copernicus (CMEMS, <http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/>). Se utilizaron los promedios diarios de la anomalía del nivel del mar (SLA) y las velocidades geostróficas en una malla de resolución de 0.25°. Con la información diaria, se obtuvo el promedio de la topografía dinámica absoluta (ADT, por sus siglas en inglés) y de las velocidades geostróficas para el periodo de duración de cada crucero. El ADT está compuesto por SLA + MDT (topografía dinámica promedio, por sus siglas en inglés) y es representado en las figuras sin considerar el efecto de calentamiento (i.e., componente estérico). En el

caso de la MDT se usó el promedio de 20 años para el GM obtenido de AVISO (AVISO, <https://www.aviso.altimetry.fr/en/data/products/auxiliary-products/mdt>).

2.3.4. Clasificación de estaciones en función de la dinámica de mesoescala

Las estaciones de cada crucero fueron clasificadas en función de la presencia de remolinos anticiclónicos y ciclónicos que fueron identificados de las imágenes promedio de altimetría. El objetivo fue conocer el efecto que tiene la presencia de estas estructuras en la distribución de los metales, nutrientes y cianobacterias dentro del golfo. Para esta clasificación, se examinaron, además, las variables hidrográficas obtenidas y derivadas del CTD (temperatura, salinidad y sigma-t), que se determinaron en las estaciones de cada crucero. Se utilizaron dos criterios de manera conjunta para clasificar a las estaciones. El primer criterio es el descrito por Pasqueron de Fommervault et al. (2017), el cual utiliza la profundidad de la isoterma de los 6°C (T6; límite inferior de la termoclina permanente) para separar las aguas profundas de la capa superior más energética que es modulada por las estructuras de mesoescala. Para este propósito, se obtuvo la profundidad (m) de la T6 para cada crucero a partir de la interpolación espacial de los perfiles de temperatura conservativa de cada estación utilizando el algoritmo DIVA de ODV. Esta función de ODV utiliza una malla rectangular con un espaciamiento que varía en función de la densidad de puntos (Schlitzer, 2021). Así, se categorizaron como “remolinos ciclónicos” (RC) las estaciones que mostraron una profundidad de T6 menor a 770 m, “remolinos anticiclónicos” (RA) aquellas con una profundidad de T6 mayor a 820 m y como “indefinidas”, las que alcanzaron una profundidad de T6 en el rango intermedio de valores ($770 \text{ m} < T6 < 820 \text{ m}$).

Posteriormente, se realizó un segundo análisis con relación a la profundidad de la nitraclina de acuerdo con lo establecido por Pasqueron de Fommervault et al. (2017). Estos autores observaron que la distribución vertical de NO_3^- en la capa superior de la columna de agua es modulada por la presencia de estructuras de mesoescala y que el cambio abrupto de la concentración de NO_3^- en un gradiente la densidad, se localiza entre un límite superior de 1025.5 kg m^{-3} y un límite inferior de 1027.4 kg m^{-3} (figura 6 de Pasqueron de Fommervault et al., 2017). Así, se establece como segundo criterio de clasificación, la profundidad (m) del límite superior de la nitraclina correspondiente a la isopicna de 25.5 kg m^{-3} (ISO25). Con base en lo anterior, se obtuvo la profundidad (m) de la ISO25 para cada crucero a partir de la interpolación espacial de los perfiles de densidad de cada estación utilizando el algoritmo DIVA de ODV. Después, se calculó el promedio de la profundidad de la ISO25 para cada crucero ± 0.5 desviación estándar

(DS), con el propósito de definir los límites de profundidad (m) que establecen un hundimiento o levantamiento de la nitraclina asociados a la presencia de un remolino anticiclónico (RA) o de un remolino ciclónico (RC), respectivamente (Tabla 2).

Cabe mencionar que, para la obtención del promedio de la ISO25 no se consideraron las estaciones localizadas en el CY, debido a que éstas mostraron un fuerte hundimiento de las isopícnas (i.e., nitraclina) por estar localizadas en la CL y, por lo tanto, presentan propiedades hidrográficas muy distintas a las estaciones internas de la cuenca.

Tabla 2. Profundidad promedio (± 0.5 desviación estándar, DS) de la isopícnas de los 25.5 kg m⁻³ (ISO25) estimada para los cruceros XIXIMI-04, XIXIMI-05 y XIXIMI-06. Se indican los límites de profundidad (m) que se utilizan para la clasificación de estaciones como remolinos anticiclónicos (RA) y ciclónicos (RC) durante cada campaña.

Crucero	ISO25 (m)	± 0.5 DS	RA (m)	RC (m)
XIXIMI-04	95	16	>111	<80
XIXIMI-05	117	21	>138	<97
XIXIMI-06	121	21	>142	<100

Finalmente, la categorización de las estaciones se determinó como la coincidencia de ambos criterios para cada estación. Así, se definen como estaciones “**RA**”, aquellas que tienen una profundidad de T6 mayor a 820 m y de ISO25 mayor al rango de profundidad entre 111 y 142 m dependiendo del crucero. Por su parte, las estaciones “**RC**”, se determinaron como aquellas que tienen una profundidad de T6 menor a 770 m y de ISO25 menor al rango de profundidad entre 80 y 100 m dependiendo del crucero. Adicionalmente, se incorpora una tercera categoría de estaciones denominadas “**RAI**”, para aquellas que se clasifican como RA con el primer criterio y como RC con el segundo criterio, es decir, tienen una profundidad de T6 > 820 m pero una nitraclina más somera (i.e., ISO25 < 80 – 100 m dependiendo del crucero).

Esto muy probablemente es registrado en la periferia de los remolinos anticiclónicos y/o aquellos que interactúan con el talud continental. El resultado de esta categorización de todas las estaciones por crucero se indica en el Anexo 1 de este documento. El total de estaciones RA, RC y RAI en XIXIMI-04 fueron 9, 10 y 2, en XIXIMI-05 fueron 7, 6 y 2, y en XIXIMI-06 fueron 7, 4 y 2, respectivamente (Anexo 1). Para los análisis comparativos intra y entre cruceros de los perfiles de distribución vertical de la concentración de metales (estratos 0 – 1000 m y 0 – 150 m) y de la abundancia celular de cianobacterias (0 – 150 m), solo se consideraron aquellas estaciones que fueron clasificadas como RA o RC debido a que sus características

químicas y biológicas fueron más contrastantes y, porque, además, se registraron un mayor número de estaciones de ambos tipos.

2.3.5. Distribución regional de los metales (Cd y Ni) y de las poblaciones de cianobacterias (*Prochlorococcus* spp. y *Synechococcus* spp.) en la zona eufótica (Zeu) del golfo de México

Para visualizar la distribución regional de los metales y abundancia de cianobacterias dentro de la Zeu, se realizaron promedios aritméticos con los datos obtenidos solo entre 0 y 120 m (i.e., mayoritariamente el estrato superior e intermedio de la Zeu) y se graficaron como mapas con contornos de isosuperficies generados a través del programa ODV con el algoritmo de interpolación DIVA (Schlitzer, 2021). Además, para comparar la información de los metales y cianobacterias entre cruceros, se realizaron diagramas de cajas con el promedio global por crucero de los primeros 120 m de la columna de agua utilizando el programa SigmaPlot Versión 11. Los rectángulos de los diagramas de cajas estuvieron delimitados por el límite inferior (percentil 25), el límite superior (percentil 75) y la mediana (percentil 50). Los bigotes (barras de error) estuvieron delimitados por los percentiles 90 (límite superior) y el percentil 10 (límite inferior).

2.3.6. Análisis estadísticos de los datos

Los análisis estadísticos de pruebas de hipótesis y el análisis de componentes principales realizaron a través del programa estadístico R versión 4.1.0 mediante el complemento RStudio (R Core Team, 2019) y Statistica (2005). Dependiendo del estrato de la columna de agua y de la información que se representa en cada uno, se realizaron análisis estadísticos particulares que se describen a continuación.

2.3.6.1. Datos del estrato de 10 a 1000 m

Para medir la relación entre las variables (Cd, Ni, NN, PO_4^{3-} y OD) se utilizó la correlación de Pearson. Las correlaciones se clasificaron de moderada ($R = 0.40 - 0.59$), alta ($R = 0.60 - 0.79$) y muy alta ($R = 0.80 - 1.0$). Con el fin de detectar diferencias estadísticas en la concentración de metales (Cd, Ni) entre las campañas oceanográficas en tres estratos de la columna de agua (superficial [<200 m], intermedio [$200 - 600$ m] y fondo [>600 m]), se realizaron pruebas paramétricas (análisis de varianza de una vía, ANOVA) y

no paramétricas (Kruskal-Wallis). Para la utilización de pruebas paramétricas se consideraron los supuestos de normalidad y homocedasticidad con las pruebas de Shapiro-Wilks y de Bartlett, respectivamente. Las pruebas no paramétricas fueron empleadas solo en aquellos casos donde los supuestos no se cumplieron ($P > 0.05$). Las pruebas se realizaron de una cola y con un nivel de significancia de 0.05.

Para evaluar las diferencias en la concentración de Cd y Ni entre las estructuras de mesoescala, se realizaron pruebas t-Student entre las estaciones ciclónicas y anticiclónicas en el estrato superficial e intermedio de cada crucero, los cuales son donde la mesoescala está influenciando en mayor medida. Las pruebas se realizaron de una cola y con un nivel de significancia de 0.05.

Adicionalmente, se realizaron análisis de regresión lineal entre las concentraciones de Cd y PO_4^{3-} , de Ni con PO_4^{3-} y con NN. El objetivo de este análisis fue establecer las diferentes razones estequiométricas que existen entre los metales y los nutrientes a través de la pendiente de cada regresión. Se realizaron pruebas de homogeneidad de pendientes, para evaluar diferencias entre los cruceros.

2.3.6.2. Datos de la zona eufótica (i.e., estrato <120 m)

Particularmente en este estrato los análisis estadísticos se realizaron para evaluar la relación entre las variables químicas (Cd, Ni, NN, Si(OH)_4 y PO_4^{3-}) y las biológicas (PRO, SYN y FLO) utilizando la prueba no paramétrica de correlación de Spearman (ρ). Este coeficiente de correlación es adecuado para casos en los que la relación entre “Y” y “X” mantiene una relación monótona entre las variables (Denis, 2020). Las correlaciones se clasificaron como baja, moderada, alta y muy alta (rangos de ρ : 0.20 – 0.39, 0.40 – 0.59, 0.60 – 0.79 y 0.80 – 1.0, respectivamente). Adicionalmente, se realizó un análisis de componentes principales (ACP) con los datos de los primeros 120 m (i.e., Zeu superior e intermedia), seleccionando aquellos componentes con un valor propio superior a 1 y que explicaran en conjunto al menos el 50% de la varianza total. Para este análisis se aplicó a todos los datos una estandarización Z (media 0 y varianza 1), con la finalidad de que todas las variables estén expresadas en la misma unidad de medida. La ecuación para esta estandarización se define por:

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{S_j} \quad (2)$$

Donde:

Z_{ij} es el valor estandarizado

X_{ij} es un valor puntual de la muestra

X_j es el promedio de la muestra

S_j es la desviación estándar de la muestra

Las diferencias en abundancia de ambas poblaciones de cianobacterias entre las estructuras de mesoescala, fue evaluada con pruebas t-Student entre los datos de las estaciones ciclónicas y anticiclónicas. Las pruebas se realizaron de una cola y con un nivel de significancia de 0.05.

Al igual que en la columna de agua hasta 1000 m, se efectuaron análisis de regresión lineal entre las concentraciones de Cd y Ni con PO_4^{3-} y de Ni con NN con los datos del estrato superficial (i.e., desde superficie hasta aproximadamente la isopicna 26.5 kg m^{-3}). Las concentraciones de nutrientes utilizadas fueron aquellas mayores al límite de detección. La elección del estrato para este análisis adicional entre metales y nutrientes, se basó en el cambio de la pendiente que ha sido reportado en otros ecosistemas, en la relación entre Cd y PO_4^{3-} a una concentración de $\text{PO}_4^{3-} \sim 1.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (de Baar et al., 1994; Cullen, 2006; Middag et al., 2018), cuya característica también ha sido documentada en la relación entre Ni y PO_4^{3-} (Middag et al., 2020). Por tanto, se obtuvieron las relaciones lineales de Cd y Ni con PO_4^{3-} para el estrato superficial, considerando concentraciones $\leq 1.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de PO_4^{3-} , las cuales en su mayoría coinciden hasta la isopicna de 26.5 kg m^{-3} . Para la relación Ni y NN también se utilizó la información superficial (i.e., $\leq 26.5 \text{ kg m}^{-3}$), suponiendo que los mismos procesos afectan a las concentraciones de PO_4^{3-} y NN en la columna de agua. Finalmente, se realizaron pruebas de homogeneidad de pendientes en Statistica (2005) para encontrar diferencias significativas entre las pendientes de los cruceros, y entre las pendientes de la columna de agua hasta 1000 m vs. el estrato superficial.

Capítulo 3. Resultados

3.1. Campaña oceanográfica XIXIMI-04 (27 agosto al 16 de septiembre del 2015)

El patrón de circulación promedio y la altura del nivel del mar durante la campaña oceanográfica XIXIMI-04 (XIX-04, agosto – septiembre 2015) se representa en la Figura 5, en la cual se observan estructuras con circulación de tipo ciclónica y anticiclónica. En el caso de los tres cruceros analizados en este estudio, los remolinos ciclónicos (RC) se identifican en los mapas de altimetría promedio mediante los vectores de velocidad en dirección contraria a las manecillas del reloj y un hundimiento de la superficie del mar que se representa por la gama de los colores azules. De igual forma, los remolinos anticiclónicos (RA) se identifican por una circulación en el sentido de las manecillas de reloj y un levantamiento de la superficie del nivel del mar que se indica por la gama de los colores rojos.

Durante XIX-04, el flujo anticiclónico de la CL localizado al este de la cuenca es detectado por los valores de ADT >50 cm (en la gama de rojos), el cual penetró al interior del GM hasta aproximadamente los 26°N (Figura 5). Además, se detectaron dos estructuras de circulación anticiclónica que se desprendieron de la CL (denominados “LCEs”) varios meses previos a la campaña. De acuerdo con la categorización establecida por Horizon Marine Group (www.horizonmarine.com), entre los 24-27°N y 96-90°W se registraron el par de LCEs “Nautilus - Nautilus II”, los cuales alcanzaron alturas dinámicas >35 cm durante el periodo del crucero (Figura 5). De acuerdo con la evolución temporal de estos LCEs, en mayo del 2015, “Nautilus” se unió brevemente a la CL y se desarrolló una estructura con forma alargada que generó una extensión que dio lugar a “Nautilus II”, el cual terminó separándose de “Nautilus” para finales de mayo del 2015. A mediados de junio del 2015, ambos LCEs se reconectaron nuevamente, pero se volvieron a dividir a finales del mismo mes. “Nautilus II” se disipó en esta región a finales de diciembre del 2015 - principios de enero del 2016. Sumado a este par de estructuras anticiclónicas, aproximadamente a los 26°N y 87°W se detectó el LCE “Olympus”, el cual alcanzó alturas dinámicas >50 cm durante el crucero (Figura 5). Esta estructura tuvo varias reconexiones y desprendimientos de la CL desde junio hasta septiembre del 2015, la última separación sucedió en octubre del mismo año (www.horizonmarine.com).

Adicionalmente, dado los bajos valores de altura dinámica (en la gama de colores azules) y del patrón de velocidades geostróficas, se evidenció en esta campaña la presencia de estructuras de mesoescala más pequeñas con circulación ciclónica en las regiones contiguas al LCE “Olympus” y al flujo de la CL (Figura 5). Aparentemente, estas estructuras ciclónicas podrían corresponder a los remolinos frontales (“LCFEs”) que

se han descrito alrededor del flujo de la CL en su extensión hacia el norte (Le Hénaff et al., 2012). En la región de la bahía de Campeche (“BC” indicada en el mapa), no fue evidente en las corrientes geostróficas la presencia del remolino ciclónico semi-permanente, el cual predomina en el patrón de circulación de esta región (Pérez-Brunius et al., 2013). Sin embargo, los valores de altimetría fueron relativamente bajos (ADT ~ 10 cm), lo cual podría indicar la presencia débil de esta estructura (Figura 5).

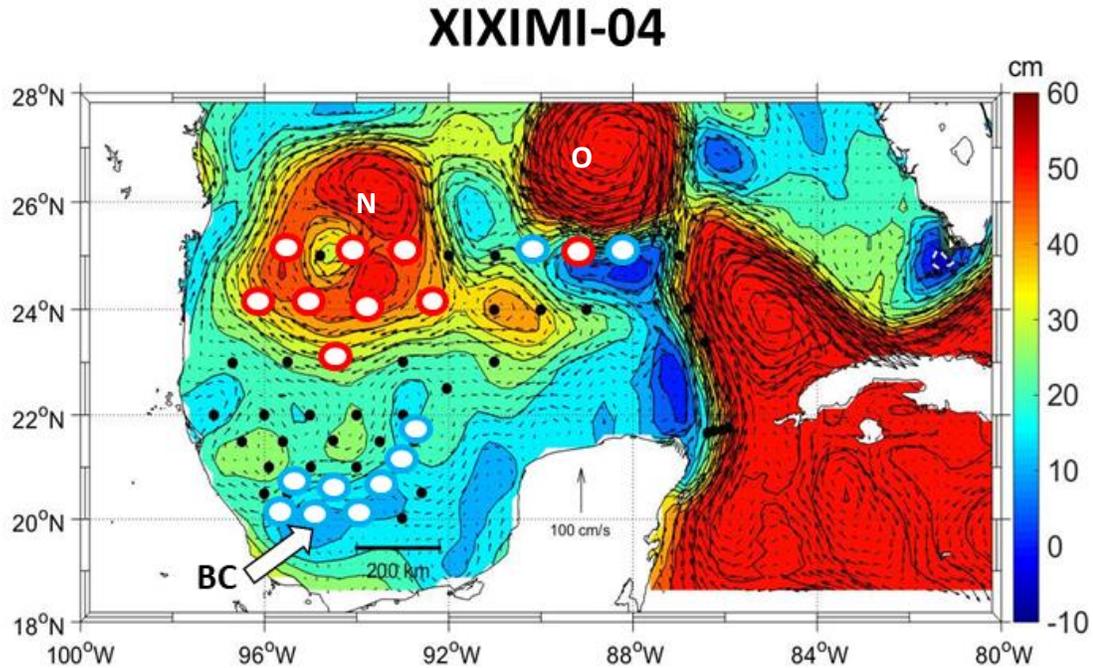


Figura 5. Mapa del promedio de la topografía dinámica absoluta (ADT, cm) con las velocidades geostróficas (cm s^{-1}) correspondiente al periodo que abarcó desde el 27 agosto al 16 de septiembre del 2015 del crucero XIXIMI-04. Las imágenes satelitales diarias utilizadas en el promedio se obtuvieron de los productos de Servicio de Monitoreo del Medio Marino de Copernicus (CMEMS, <http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/>). Las estaciones de muestreo se señalan en círculos negros, círculos blancos con contorno rojo (clasificadas como remolinos anticiclónicos, RA) y círculos blancos con contorno azul (clasificadas como remolinos ciclónicos, RC). La región de la bahía de Campeche (BC) se indica con una flecha blanca. Los remolinos desprendidos de la corriente del Lazo se señalan con las letras N (Nautilus - Nautilus II) y O (Olympus) según la denominación propuesta por el Horizon Marine Group (www.horizonmarine.com)

Las figuras satelitales de altimetría con las corrientes geostróficas, que se elaboraron para los tres cruceros analizados en este estudio, fueron utilizadas como apoyo para la obtención de los resultados de la clasificación de las estaciones en función de las estructuras de mesoescala presentes en la región (Anexo 1). Así, la mayoría de las estaciones clasificadas como “RA” durante XIX-04, coincidieron en la localización con los LCEs “Nautilus -Nautilus II” y “Olympus” y se indican en el mapa de la Figura 5, como círculos blancos con borde rojo. De igual forma, las estaciones catalogadas como RC estuvieron mayormente

localizadas en la bahía de Campeche y al noreste de la región de estudio contiguo al remolino anticiclónico “Olympus”, las cuales se señalan en el mapa en círculos blancos con borde azul (Figura 5).

Las masas de agua presentes durante el crucero XIX-04 son señaladas en el diagrama Θ - S_A de la Figura 6. Sus características termohalinas y su distribución en la columna de agua estuvieron de acuerdo con la clasificación y descripciones establecidas recientemente para las aguas del GM (Aldeco et al., 2009; Durán-Campos et al., 2017; Portela et al., 2018). En los primeros 250 m de la columna de agua, se localizaron el remanente del Agua Superficial del Caribe (CSW), el Agua Común del Golfo (GCW) y el Agua Subtropical Subsuperficial (SUW). En las estaciones asociadas a la CL (perfiles en rojo del panel derecho) se presentó un máximo de salinidad ($>36.6 \text{ g kg}^{-1}$) asociado a la masa de agua SUW. Esta masa que proviene del Caribe, entra al golfo a través de la CL, y una vez dentro de la cuenca modifica sus propiedades y se transforma en la masa de agua GCW, la cual se registró mayoritariamente en el resto de las estaciones del golfo (perfiles en gris del panel derecho, Figura 6). Además, se destacó un mínimo de salinidad de $\sim 33 \text{ g kg}^{-1}$ en el estrato superficial que corresponde a la estación A8 (perfil en negro del panel derecho), lo cual posiblemente podría ser agua menos salina proveniente del río Misisipi que fue atrapada y transportada hacia la zona por el LCE “Olympus” (Figuras 5 y 6). A mayores profundidades (300 - 600 m), se encontró el Agua Central del Atlántico Tropical (TACW) que se distingue por una relación lineal entre la temperatura y salinidad y se localiza entre las isopicnas de $26 - 27 \text{ kg m}^{-3}$.

Bajo esta masa de agua, se registró al Agua Intermedia del Antártico (AAIW) aproximadamente entre los 600 - 800 m de profundidad (entre las isopicnas $27.4 - 27.5 \text{ kg m}^{-3}$), la cual se distingue por un mínimo de salinidad de 35 g kg^{-1} . Finalmente, en estratos más profundos cercanos a 1000 m, la cuenca del GM fue ocupada por la fracción superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW), la cual presenta aguas ligeramente más saladas y frías que la AAIW (Figura 6).

XIXIMI-04

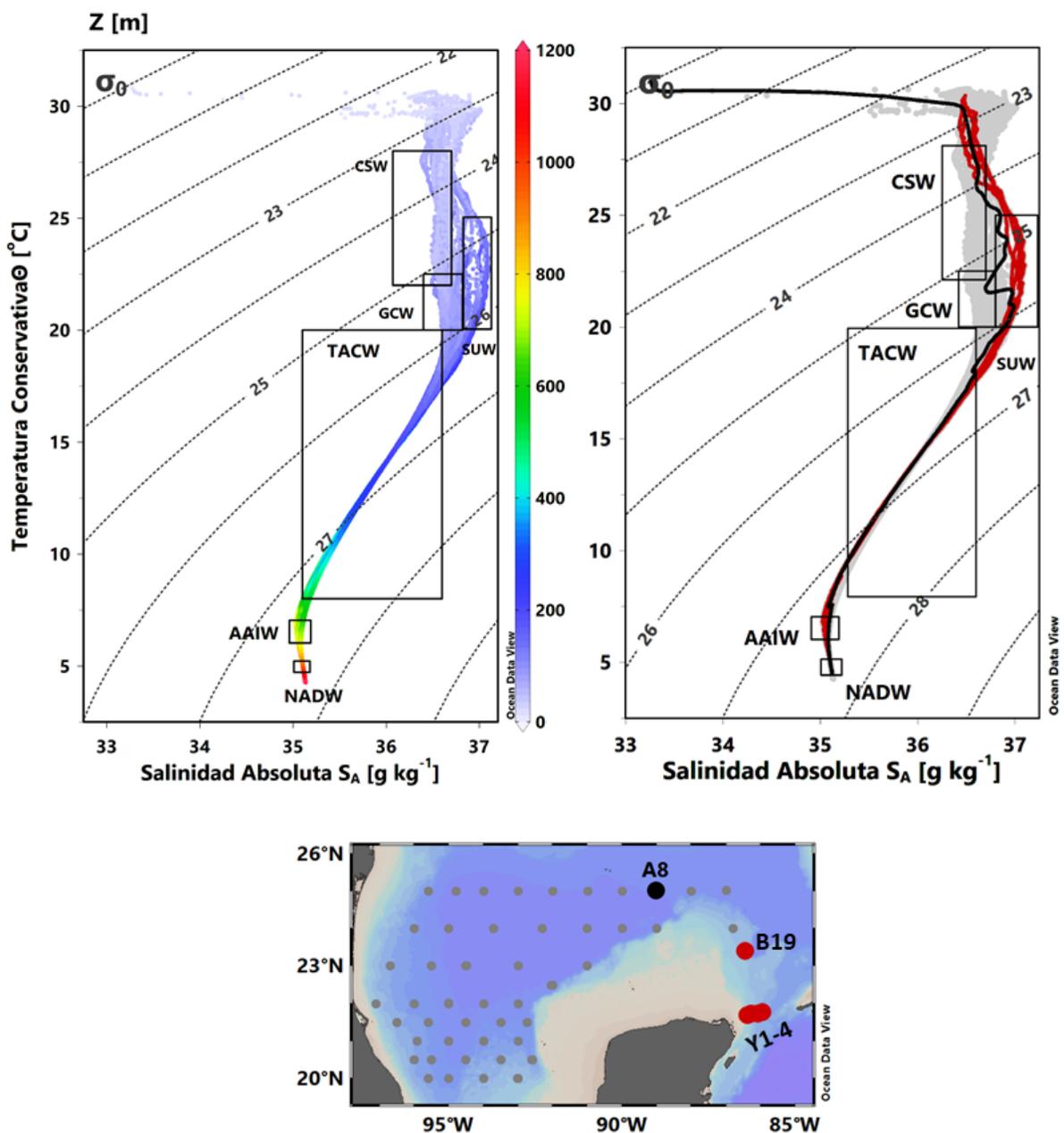


Figura 6. Diagrama Θ - S_A de temperatura conservativa (Θ , $^{\circ}\text{C}$) y salinidad absoluta (S_A , g kg^{-1}) con profundidad (barra de color, Z [m]) correspondiente a la campaña XIXIMI-04 (panel izquierdo). Los recuadros en línea negra y las abreviaturas indican la localización aproximada de las masas de agua en el golfo de México, correspondientes al Agua Común del Golfo (GCW), Agua Superficial del Caribe (CSW), Agua Subtropical Subsuperficial (SUW), Agua Central del Atlántico Tropical (TACW), Agua Intermedia de Antártico (AAIW) y la capa superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de las masas de agua, destacando las estaciones mayormente influenciadas por la corriente del Lazo (perfiles en rojo) y la estación A8 (perfil en negro) descrita en el texto. En el mapa se destaca la localización geográfica de las estaciones mostradas en los perfiles del panel derecho.

3.1.1. Distribución vertical de las variables físico y químicas en la región de aguas profundas del golfo de México

La concentración de los metales disueltos, Cd y Ni, en el golfo de México durante el crucero XIX-04, mostraron en promedio una distribución vertical de “tipo nutriente”, la cual se caracteriza por presentar en superficie un mínimo de concentración que posteriormente se incrementa con la profundidad (Figuras 7 a y b). Este patrón vertical es similar al registrado por el PO_4^{3-} y NN en la región de estudio (Figuras 7 c y d). Particularmente, las concentraciones de Cd y Ni registraron una alta y significativa correlación con el PO_4^{3-} ($R = 0.95$ y $R = 0.83$, respectivamente; $P < 0.001$) y con el NN ($R = 0.95$ y $R = 0.84$, respectivamente; $P < 0.001$).

Las concentraciones de Cd que se registraron en los primeros 100 m de la columna de agua fueron muy variables, ya que oscilaron entre 4 y 100 pmol kg^{-1} . Cercano a la superficie (~ 10 m), este metal presentó un promedio de 30 ± 17 pmol kg^{-1} . A partir de los 150 m, comenzó a aumentar paulatinamente, hasta alcanzar una concentración promedio de 388 ± 61 pmol kg^{-1} a los 600 m de profundidad. Bajo este estrato, la distribución de la concentración de Cd mostró la tendencia a disminuir levemente, alcanzando un valor promedio de 358 ± 45 pmol kg^{-1} a los 1000 m de profundidad (Figura 7a). Este patrón de distribución vertical fue también registrado en las concentraciones de nutrientes (Figura 7 c y d).

Las concentraciones de Ni mostraron valores cercanos a 2 nmol kg^{-1} (rango aprox. entre 1.5 - 3.5 nmol kg^{-1}) en los primeros 150 m de profundidad (Figura 7b). Bajo este estrato superficial, las concentraciones de Ni incrementaron paulatinamente hasta alcanzar un promedio de 4.46 ± 0.67 nmol kg^{-1} a los 600 m, y mantuvo una concentración similar a los 1000 m (4.55 ± 0.76 nmol kg^{-1} , Figura 7b). Con la finalidad de establecer la contribución del agua del mar Caribe en el GM, en las Figuras 7 a–d se señalan con distintos colores los valores de la concentración de los metales y nutrientes en estaciones localizadas en la entrada del golfo, es decir, en el CY (ver localización en Figura 4). Debido a la influencia que ejerce la CL sobre las propiedades termohalinas de estas estaciones, estas localidades son útiles para comparar las concentraciones de los metales y nutrientes “dentro” y “previo” a su entrada a la cuenca del GM. Dicho lo anterior, se observó que tanto para el Ni y Cd, como para el PO_4^{3-} y NN, hubo un incremento de sus concentraciones en la estación cercana a la plataforma de Yucatán (i.e., estación Y1) entre 150 y 350 m de profundidad, cuyos valores fueron superiores a los promedios verticales observados para estas variables (Figuras 7a–d).

XIXIMI-04

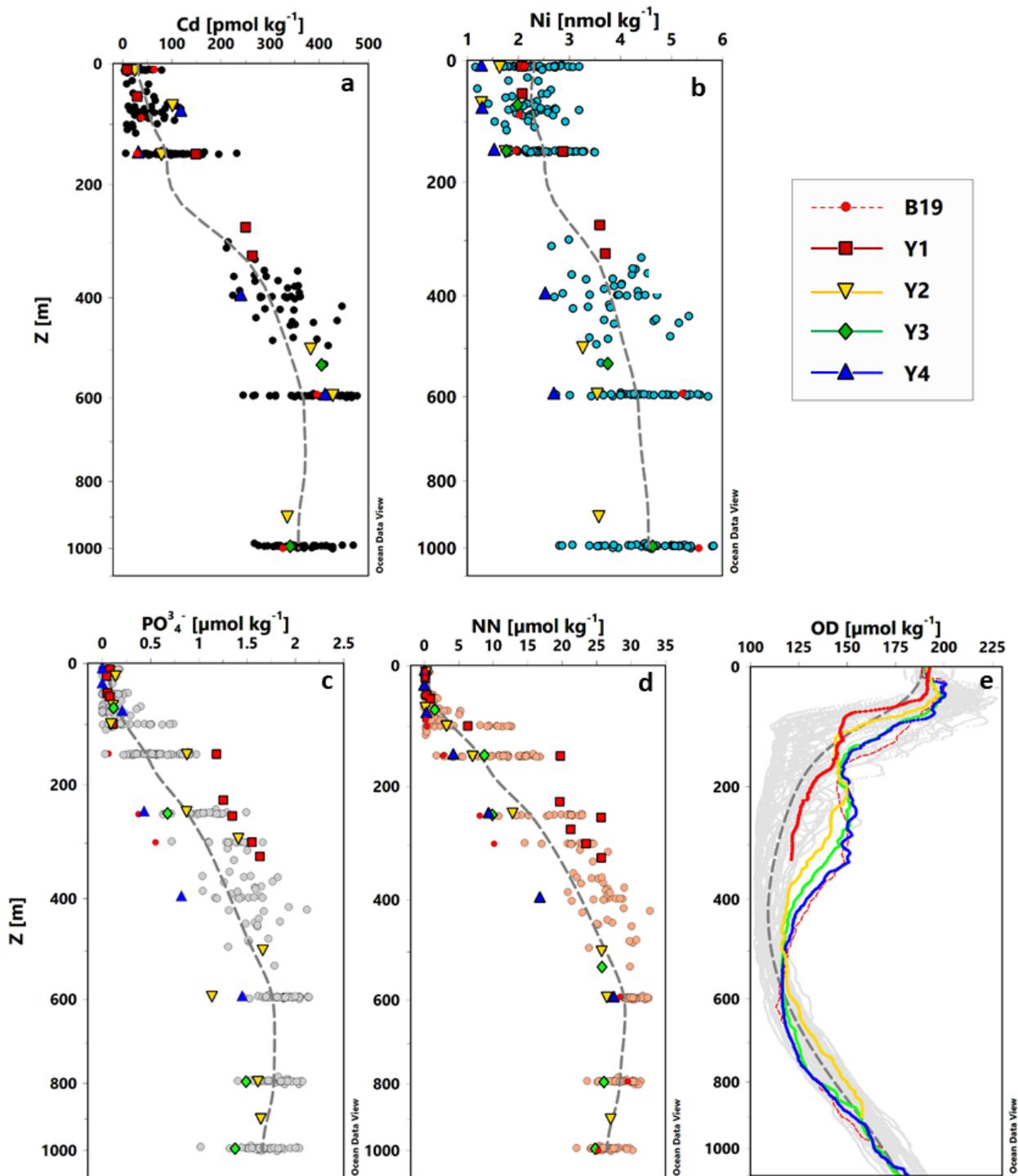


Figura 7. Distribución vertical de la concentración de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registrada en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante el crucero XIXIMI-04. La línea gris discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable de las estaciones internas de la cuenca. Se destacan en cada panel con diferente simbología las concentraciones de los metales y nutrientes en las estaciones localizadas en el canal de Yucatán (Y1 a Y4) y aquella con influencia de la CL (B19). En el caso de los datos continuos de OD, estas estaciones se destacan mediante los perfiles de diferente color.

Contrariamente, la estación más oceánica (Y4) y las estaciones intermedias (Y2 y Y3) del CY, en general mostraron valores cercanos o bajos al promedio de las concentraciones de Ni, PO_4^{3-} y NN. Incluso el Ni registró los valores más bajos ($\sim 1.5 - 2.5 \text{ nmol kg}^{-1}$) de la región de estudio en la estación Y4 (Figuras 7 b, c y d). El caso del Cd fue un poco diferente, ya que sus valores en estas estaciones de influencia caribeña, estuvieron dentro del rango de variabilidad del golfo (Figura 7a).

El patrón de distribución vertical de ambos metales mostró una relación negativa y significativa (Cd: $R = -0.59$, $P < 0.05$; Ni: $R = -0.45$, $P < 0.001$) con la concentración de OD durante XIX-04 (Figura 7e), relacionado con los procesos de remineralización que ocurren en la columna de agua. Así, por ejemplo, cuando se registraron las mayores concentraciones de Cd y Ni entre 400 - 600 m, se observaron también las menores concentraciones en OD ($\sim 100 \mu\text{mol kg}^{-1}$; Figura 7 a, b y e). Para el caso de las estaciones que estuvieron más alejadas de la plataforma de Yucatán (i.e., Y2, Y3 y Y4), este mínimo en los valores de OD es aún más profundo y con valores levemente más altos ($\sim 125 \mu\text{mol kg}^{-1}$) en comparación al resto, posiblemente asociado a la circulación anticiclónica de la CL. Además, en estas mismas estaciones se observó un incremento en las concentraciones de OD entre los 200 y 400 m de profundidad, el cual no fue registrado en la estación Y1 cercana a la plataforma de Yucatán ($< 300 \text{ m}$), ni en las estaciones internas del golfo (Figura 7e). Llama la atención que los valores de OD registrados en ese estrato subsuperficial fueron más o menos constantes ($\sim 150 \mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones Y2 a Y4.

3.1.2. Comparación de la distribución vertical de los metales (Ni y Cd) y nutrientes (PO_4^{3-} y NN) entre las estructuras de mesoescala

El efecto principal de la mesoescala en la columna de agua se manifiesta en una variabilidad de la distribución vertical de la densidad a través de un levantamiento (estructuras ciclónicas, RC) o un hundimiento (estructuras anticiclónicas, RA) de las isopícnas. Esta dinámica física permite el transporte de las propiedades químicas y biológicas a estratos más someros (i.e., en RC) o más profundos (i.e., en RA). En la Figura 8 se representa la distribución vertical de la densidad (σ_t , σ_t) registrada durante el crucero XIX-04, en la cual se observa un levantamiento de los perfiles en las estaciones que estuvieron asociadas a remolinos ciclónicos (estaciones "RC" señaladas por círculos azules), y un hundimiento de los perfiles en aquellas estaciones asociadas a remolinos anticiclónicos (estaciones "RA" señaladas por círculos rojos) o que tuvieron una influencia directa del flujo de la CL (estaciones localizadas dentro del recuadro verde) según sus propiedades termohalinas descritas previamente (Figura 6). Este

desplazamiento vertical de los perfiles de σ_t fue evidente entre estructuras de mesoescala y generó grandes diferencias en la profundidad de localización de un mismo nivel isopical. Así, por ejemplo, la isopicala de 25.5 kg m^{-3} que representa aproximadamente la profundidad de la nitraclina, se localiza $\sim 75 \text{ m}$ en aquellas estaciones catalogadas como RC y $\sim 150 \text{ m}$ en las clasificadas como RA (Figura 8). En las estaciones asociadas a la CL, la nitraclina también se encontró a mayores profundidades dado su influencia anticiclónica, exceptuando en la estación Y1 donde fue más somera, posiblemente asociado a la interacción del flujo con los bordes del CY en su entrada a la cuenca (panel derecho, Figura 8). Adicionalmente, también puede haber un levantamiento de las isopicalas debido a una interacción entre las estructuras de mesoescala con el talud continental, inferido por la localización de las estaciones. Este fue el caso de las clasificadas como "RC" durante XIX-04, las cuales se localizaron cerca del talud continental por Tamaulipas-Veracruz (D26) y Campeche (E35 y F39; Figura 8).

XIXIMI-04

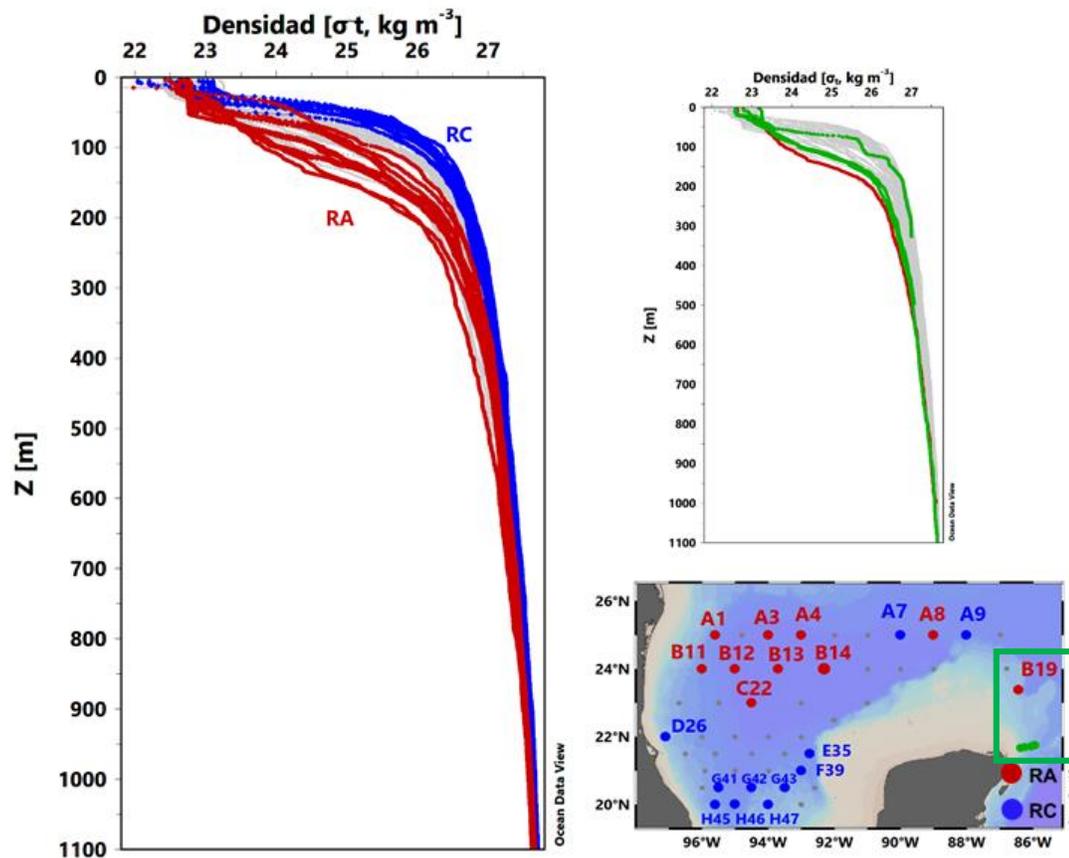


Figura 8. Distribución vertical de la densidad expresada como sigma-t (σ_t , kg m^{-3}) en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, estaciones y perfiles en rojo), remolinos ciclónicos (RC, estaciones y perfiles en azul), cuyas estructuras de circulación estuvieron presentes durante el crucero XIXIMI-04 realizado en la región de aguas profundas del golfo de México. El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de la densidad, destacando las estaciones que tienen una influencia directa del flujo de la corriente del Lazo (perfiles verde y rojo). En el mapa se indica la localización geográfica de estas estaciones (dentro del recuadro verde), así como las estaciones RA y RC.

Asociado a este comportamiento vertical de las densidades, se observaron diferencias en el patrón de distribución de las concentraciones de Cd entre las estaciones categorizadas como RA y RC (Figura 9). Las concentraciones de Cd en las estaciones RA, en general fueron bajas ($<50 \text{ pmol kg}^{-1}$) comparadas con las encontradas en las estaciones RC, y mostraron una homogeneidad en la distribución vertical de sus valores en los primeros 150 m. Solo algunas estaciones RA tuvieron en este estrato superficial valores entre 50 y 100 pmol kg^{-1} , posiblemente relacionado con su localización cercana a la plataforma de Yucatán (B19) y en la periferia del LCE "Nautilus - Nautilus II" (B11 y B12).

En contraste, la concentración de Cd en las estaciones RC mostraron una distribución más heterogénea en las aguas superiores a 150 m, ya que solo por arriba de los 50 m sus concentraciones fueron similares a las RA ($<50 \text{ pmol kg}^{-1}$), y a partir de esa profundidad, sus valores se incrementaron hasta llegar a casi los 200 pmol kg^{-1} a los 150 m (Figura 9b).

Estas diferencias en la concentración de Cd en el estrato superficial ($<150 \text{ m}$) de la columna de agua, son estadísticamente significativas ($t = 2.74 \text{ gl} = 54 \text{ } P < 0.01$), ya que las estaciones RA tuvieron en general una menor concentración que las estaciones catalogadas como RC. Bajo los 150 m, no se observó una diferencia en las concentraciones de Cd ($t = -0.093, \text{ gl} = 50, P > 0.05$), pero sí fue evidente en la forma de los perfiles de cada estructura. Esto es que, en las estaciones RC la tasa de cambio de la concentración de Cd con la profundidad fue menor, generando perfiles con una menor inclinación entre los 150 - 600 m con respecto a los perfiles de las estaciones RA (Figura 9).

Cabe señalar que este mismo patrón vertical de distribución de Cd entre remolinos es también observado en los nutrientes (Figura 10). Tanto para NN como para PO_4^{3-} , se registraron valores muy cercanos al límite de detección en los primeros 100 - 150 m en las estaciones RA. Bajo este nivel superficial, los valores de concentración incrementaron a más de $2.5 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ en NN y a más de $0.25 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ en PO_4^{3-} , mientras que en las estaciones RC estas mismas concentraciones comienzan a ser notorias desde los 50-75 m (Figura 10).

Adicionalmente, una elevación de las isopícnas con el talud en algunas estaciones RC localizadas cerca de la plataforma continental, pudo haber generado un aumento en la concentración de Cd, tal como el observado $\sim 75 \text{ m}$ en la estación F39 (Figura 9b).

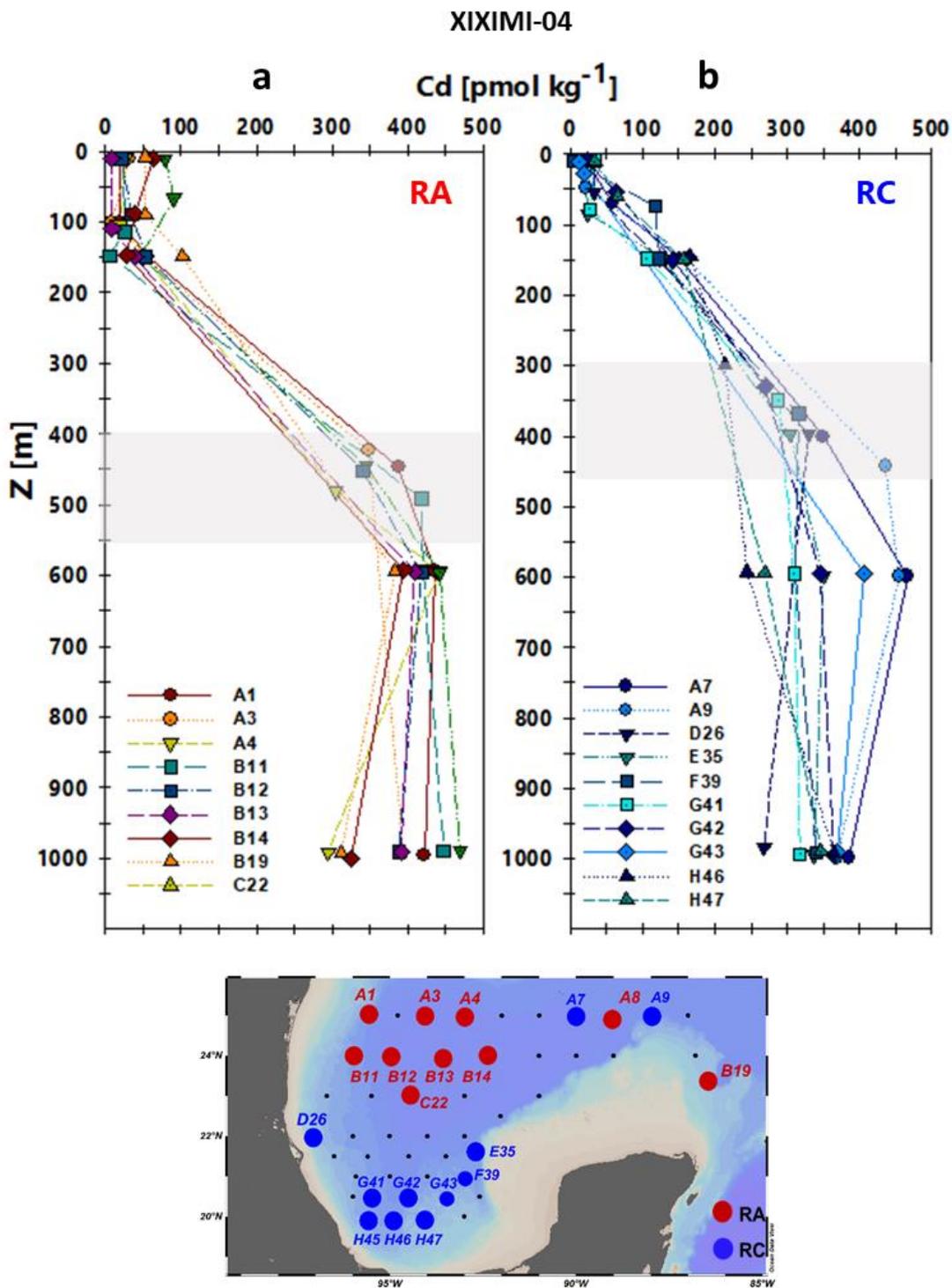


Figura 9. Distribución vertical de la concentración de Cd ($pmol kg^{-1}$) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-04 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC.

En el caso del Ni, no se observó una diferencia muy marcada en el patrón de distribución vertical entre las estructuras, ni siquiera en los primeros 150 m de profundidad ($t = 1.0899$, $gl = 55$, $P > 0.05$) como lo fue para el Cd y los nutrientes (Figura 11). Pese a esto, algunas estaciones particulares mostraron un mayor efecto de la dinámica de mesoescala en el aumento de la concentración de Ni, asociado a su posición geográfica (e.g., cercanía con la plataforma continental o en la periferia de las estructuras anticiclónicas). Por ejemplo, en el caso de algunas estaciones RC (e.g., ~10 m en D26) y RA (e.g., A1) cercanas a la plataforma continental se observaron concentraciones de Ni mayores al promedio, asociadas posiblemente a la interacción de las isopícnas con el talud. Este incremento en la concentración de Ni, también fue encontrado en las estaciones RA (e.g., A8, B11 y C22) que se localizaron en la periferia de los LCEs "Olympus" y "Nautilus - Nautilus II", influenciado por el levantamiento de las isopícnas que ocurre en los bordes de estas estructuras (Figuras 5 y 11).

En algunas estaciones RC fue posible observar una disminución en la concentración de Ni alrededor de los 75 m de profundidad en comparación al estrato superior (10 m) e inferior (150 m) y también respecto a las estaciones RA. Este patrón sugiere un consumo de este metal por parte de los diversos grupos fitoplanctónicos que habitan y crecen en este estrato, ya que coincidió con el nivel del máximo de fluorescencia de las estaciones RC (Figura 11 b).

Finalmente, tanto para los metales como para los nutrientes, se señala el rango de profundidad del mínimo de oxígeno (MO, Figura 9,10 y 11, recuadro gris). La localización de este estrato en la columna de agua fue variable entre estructuras de mesoescala. En las estaciones clasificadas como RC se observó a menores profundidades (~300 – 450 m), mientras que, en las estaciones clasificadas como RA, este estrato fue más profundo (~400 – 550 m), cuya variabilidad se relaciona a la dinámica de circulación particular de cada estructura.

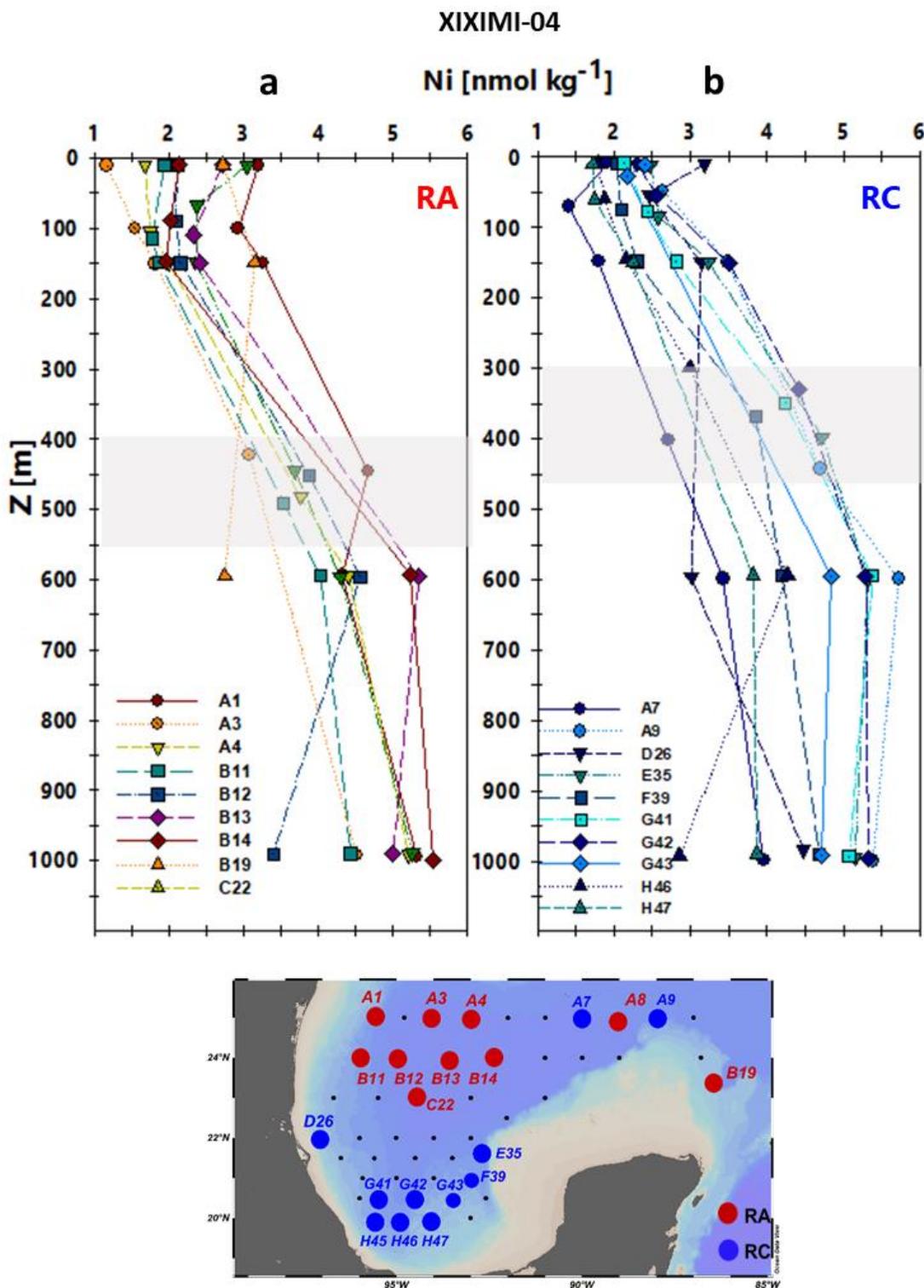


Figura 11. Distribución vertical de la concentración de Ni (nmol kg⁻¹) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-04 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC.

3.1.3. Relaciones estequiométricas entre metales y nutrientes (Cd:PO₄³⁻, Ni:NN y Ni:PO₄³⁻)

Diversos autores han demostrado que muchos de los metales presentes en el océano, incluyendo el Cd y el Ni, muestran una relación casi lineal con PO₄³⁻ y NN. Por ello, para el crucero XIX-04 se obtuvieron relaciones lineales entre las concentraciones de los metales con los nutrientes (PO₄³⁻ y NN; Figura 12).

De acuerdo con el rango de densidad aproximado de las masas de aguas que se identificaron en el estrato 10 – 1000 m durante este crucero (Figura 6), se observó que las concentraciones de metales y nutrientes oscilaron a lo largo del gradiente de densidad de la columna de agua, indicado por la escala de color en la Figura 12. Así, un incremento paulatino de las concentraciones, tanto de los metales como de los nutrientes, es observado desde las aguas superficiales (σ_t 22 – 25.5 kg m⁻³, gama de colores azul - verde), pasando por las aguas intermedias (σ_t 26 - 27 kg m⁻³, gama colores amarillos-naranjas) hasta alcanzar los máximos valores con una mayor dispersión en las aguas profundas ($\sigma_t > 27.5$ kg m⁻³; gama colores rojos; Figura 12). La relación entre las concentraciones de Cd y PO₄³⁻ mostró una pendiente (i.e., razón Cd:PO₄³⁻) de 202 ± 5 pmol μmol^{-1} . Por su parte, la relación entre las concentraciones de Ni y con PO₄³⁻ fue de 1.32 ± 0.06 nmol μmol^{-1} (Figura 12b), mientras que con el NN (i.e., razón Ni:NN) fue de 0.08 ± 0.003 nmol μmol^{-1} (Figura 12c). A diferencia del Cd, el Ni siempre mostró una concentración basal cercana a 2 nmol μmol^{-1} (i.e., intercepto > 0) cuando ambos nutrientes fueron limitantes en las aguas superficiales. En las aguas intermedias, donde las propiedades termohalinas se asocian a la TACW y al mínimo de oxígeno en el GM (gama de colores amarillos – naranjas), tanto el Cd como el Ni mostraron valores por debajo de la recta de regresión, lo que significa un mayor incremento en las concentraciones de ambos nutrientes (PO₄³⁻ y NN) con respecto a las de metales (Figura 12).

Adicionalmente, de las regresiones lineales realizadas entre las concentraciones de ambos metales con el PO₄³⁻ en la capa superficial de la columna de agua (i.e., estrato ≤ 26.5 kg m⁻³), se obtuvo una pendiente de 164 ± 12 en la relación de Cd y PO₄³⁻, la cual fue inferior y significativamente diferente de aquella obtenida para toda la columna de agua ($F = 4.80$, $gl_{\text{interacción}} = 1$, $gl_{\text{error}} = 309$, $P < 0.05$; Figura 12a). Similarmente, la relación entre Ni y PO₄³⁻, también mostró una pendiente inferior (0.89 ± 0.17) y significativamente diferente de la obtenida en toda la columna de agua ($F = 3.66$, $gl_{\text{interacción}} = 1$, $gl_{\text{error}} = 317$, $P = 0.056$; Figura 12b). En el caso de la relación entre Ni y NN, la pendiente obtenida fue menor (0.04 ± 0.01) en el estrato superficial y significativamente diferente de aquella obtenida en toda la columna de agua ($F = 13.72$, $gl_{\text{interacción}} = 1$, $gl_{\text{error}} = 324$, $P < 0.001$; Figura 12b).

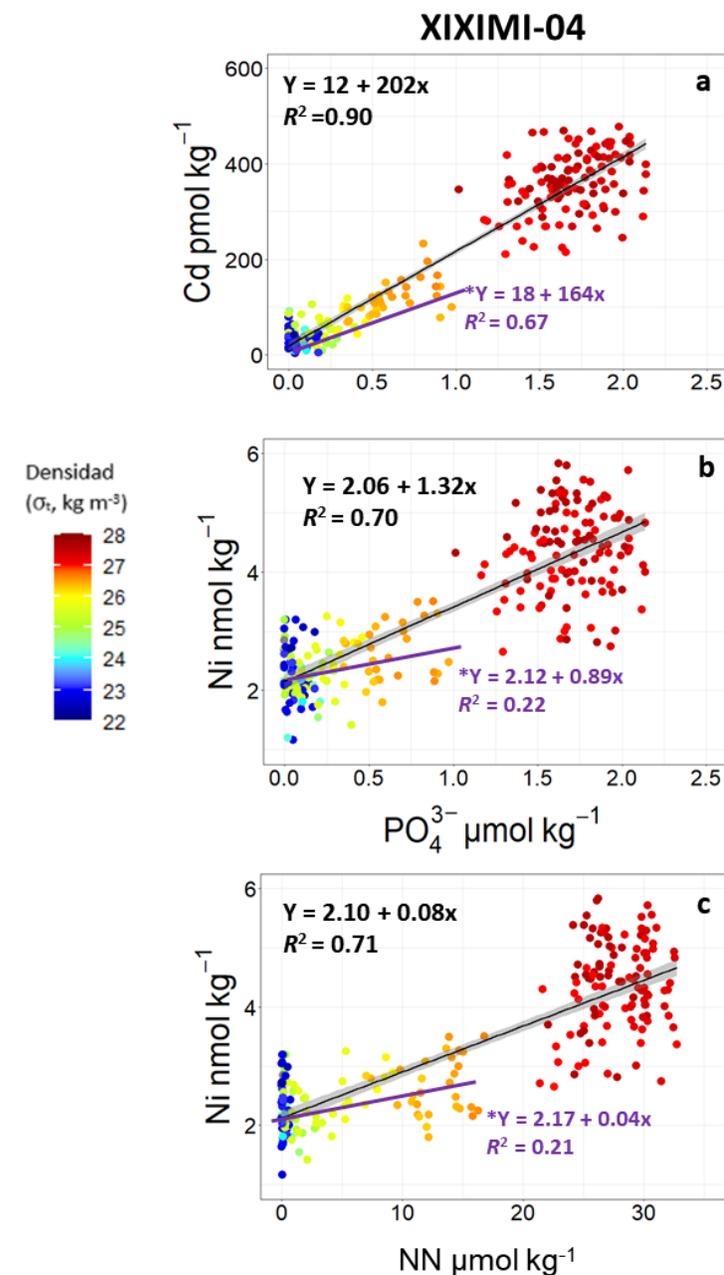


Figura 12. Relación entre las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (c) Ni (nmol kg^{-1}) y $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. Los valores de densidad (σ_t , kg m^{-3}) se indican en la barra de colores. Las razones estequiométricas de cada metal: nutriente se definen por las pendientes de las ecuaciones de la regresión lineal que se indican en cada panel para el estrato 10-1000 m (ecuaciones y línea de regresión en color negro) y para el estrato superficial (ecuaciones y línea de regresión en color morado) considerado hasta aproximadamente la isopícnica de 26.5 kg m^{-3} . Todas las regresiones lineales son estadísticamente significativas con una $P < 0.05$. El número de datos utilizados en las regresiones lineales del estrato 10-1000 m y del estrato superficial, respectivamente fueron 215 y 98 (panel superior), 219 y 102 (panel intermedio), y 231 y 97 (panel inferior).

3.1.4. Relación de los metales (Cd y Ni) con las poblaciones de cianobacterias (*Prochlorococcus* spp. [PRO] y *Synechococcus* spp. [SYN]) en la zona eufótica del golfo de México

La distribución vertical de las concentraciones de Cd y Ni, como también la abundancia de ambas poblaciones de cianobacterias (PRO y SYN) en la Zeu (<150 m), se representa en la Figura 13. A pesar de la variabilidad exhibida en esta región somera, en promedio (representado por la media móvil de cada variable) se observó que, el Cd mostró una tendencia a incrementar sus concentraciones con respecto a la profundidad, mientras que el Ni mantuvo una concentración aproximadamente constante en los primeros 150 m (Figura 13 a y b). Aunque PRO registró los mayores valores de abundancia que promediaron $\sim 60 \times 10^3$ cel ml⁻¹ en los primeros 30 m de la columna de agua (i.e., Zeu superior), sus mayores densidades celulares ($>75 \times 10^3$ cel ml⁻¹) se localizaron entre los 40 - 80 m. Por debajo de los 80 m, sus abundancias disminuyeron paulatinamente llegando a valores cercanos a cero a los 150 m (Figura 13c). Por su parte, las abundancias de SYN registraron un valor promedio cercano a 10×10^3 cel ml⁻¹ en la zona eufótica superior, donde en general se observaron las máximas densidades de esta población. Bajo este nivel, sus concentraciones celulares disminuyeron paulatinamente hasta alcanzar abundancias cercanas a cero ~ 80 m (Figura 13d). Además, dependiendo de la región, ambas poblaciones tuvieron máximos de abundancia que sobresalieron notoriamente de su promedio vertical. En el caso de PRO, la máxima densidad celular (300×10^3 cel ml⁻¹) fue registrada en las aguas superficiales (~ 5 m) de la bahía de Campeche, particularmente en la estación G43 (Figura 13c). SYN, registró la máxima abundancia (120×10^3 cel ml⁻¹) a 5 m en la estación H45, localizada cerca del talud en la bahía de Campeche. En esta misma zona sur (estaciones G42, G43, G44, H46, H47, H48) también se encontraron las mayores abundancias celulares de esta población ($\sim 20 - 40 \times 10^3$ cel ml⁻¹) por arriba de los 30 m (Figura 13d). Adicionalmente, en el estrato de 10 a 40 m se observó que SYN mantuvo un patrón inverso al Cd (estaciones G43, G44 y H48), mientras que PRO mantuvo un patrón inverso con Ni (estaciones H46, H47 y H48), pudiendo sugerir la utilización de los metales por parte de las cianobacterias dentro de la zona eufótica. De hecho, se encontraron correlaciones negativas de moderadas a bajas, pero significativas, entre las concentraciones de ambos metales con PRO y SYN, corroborando el patrón que se observó entre los metales con PRO y SYN, siendo mayor la correlación con Cd (Tabla 3).

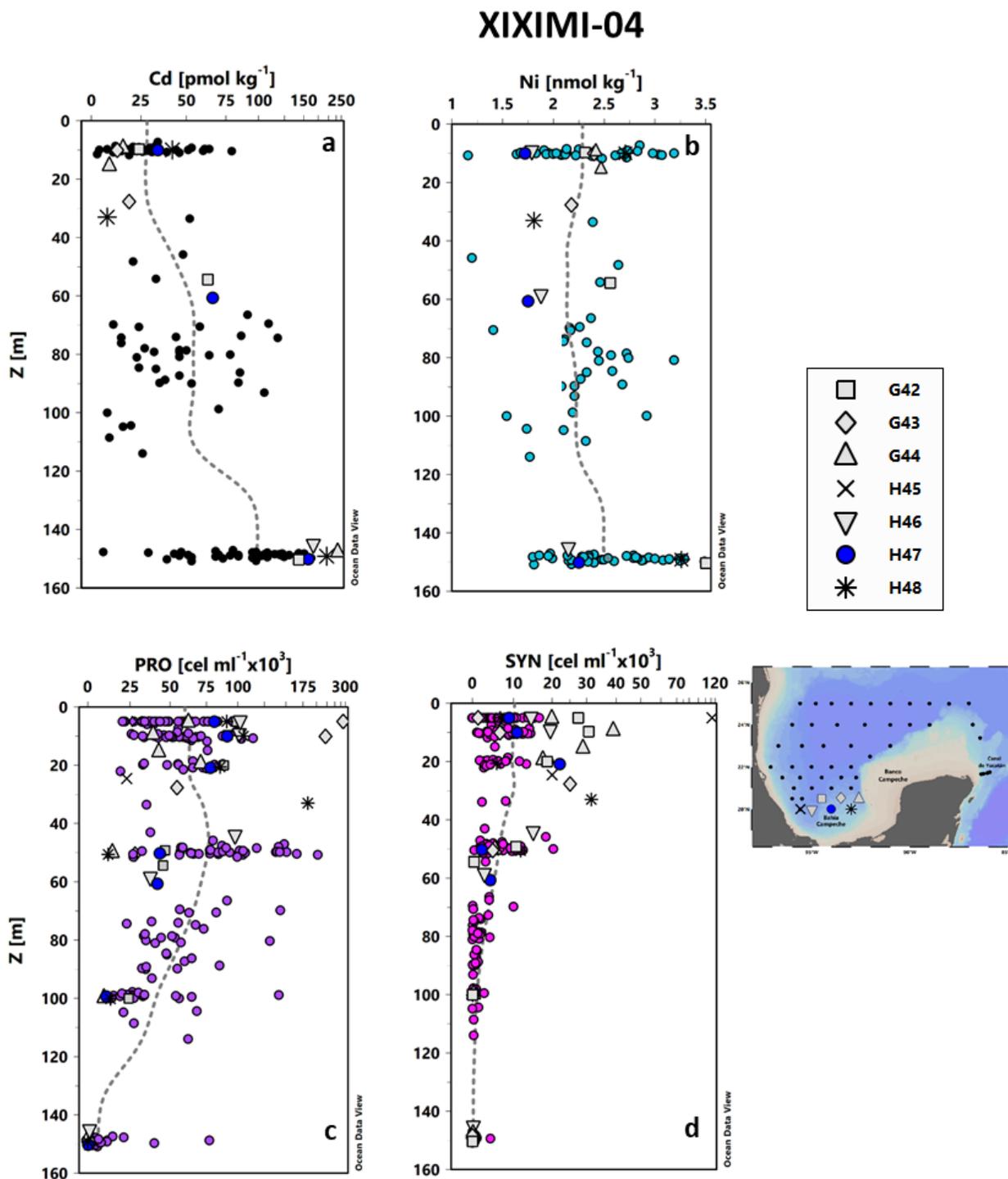


Figura 13. Distribución vertical de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹), (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml⁻¹) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml⁻¹) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. La línea discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se señalan algunas estaciones de la región de Campeche (ver simbología), en las cuales las densidades celulares de PRO y SYN fueron notablemente altas.

Tabla 3. Coeficiente de correlación de Spearman (ρ) entre las variables biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN]) con variables físico y químicas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. Las correlaciones resaltadas en **negritas** fueron estadísticamente significativas $P < 0.05$.

	Cd	Ni	PO₄³⁻	NN	Si (OH)₄	FLO	OD
PRO	-0.67	-0.28	-0.41	-0.55	-0.04	-0.08	0.55
SYN	-0.47	-0.13	-0.32	-0.54	-0.16	-0.45	0.30

Como información complementaria a la distribución de los metales y de PRO y SYN, se analizó la distribución vertical de los nutrientes, la FLO y el OD en la Zeu (Figura 14). En el caso del NN, este nutriente estuvo prácticamente agotado en los primeros 50 m, mientras que el PO₄³⁻ y el Si(OH)₄, siempre mantuvieron concentraciones mayores a su límite de detección (0.05 ± 0.02 y $1.6 \pm 0.35 \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente) en este estrato superficial. Similarmente a lo observado en el Cd, en general los nutrientes mostraron un incremento de su concentración bajo los 100 m, alcanzando los máximos valores en la base de la zona eufótica (Figuras 13a, 14 a, b y c). Este aumento en la concentración de los nutrientes fue más evidente justo por debajo del nivel máximo de FLO (i.e., proxy de biomasa fitoplanctónica eucarionte), que en promedio se localizó alrededor de los 80 m (Figura 14d). Consistente con el patrón de distribución vertical de FLO que ha sido observado en los ecosistemas subtropicales y tropicales, en las aguas del GM los valores más bajos de FLO (en promedio de 0.2 UR) se localizaron en el estrato superficial (<30 m), mientras que los más altos (en promedio de 0.5 UR) en estratos profundos (~70 – 90 m), con la excepción de algunas estaciones localizadas en la región sur de la bahía de Campeche (e.g. estación G44, Figura 14d), donde se alcanzaron concentraciones de hasta 2.5 UR en estratos más someros de la columna de agua. Aparentemente, la distribución vertical de FLO podría ser mayormente atribuida a la biomasa de organismos autótrofos eucariontes, ya que las mayores abundancias de PRO y SYN se localizaron principalmente en la Zeu superior que no coincidieron precisamente con el máximo profundo de FLO, lo que alude que las poblaciones de cianobacterias no se encuentran representadas en su totalidad por este parámetro. Esto coincide con las bajas y negativas relaciones entre FLO y SYN ($\rho = -0.45$, $P < 0.001$) y nula relación entre FLO y PRO ($\rho = -0.08$, $P > 0.05$). Respecto a las asociaciones de PRO y SYN con nutrientes, se encontraron correlaciones negativas y significativas con las abundancias de PRO y SYN, siendo la más alta la registrada con NN (Tabla 3). El OD mostró una correlación positiva moderada pero significativa con PRO y SYN (Tabla 3), asociada a la mayor densidad celular de ambas poblaciones en la parte superior de Zeu donde hay una mayor oxigenación de la columna de agua.

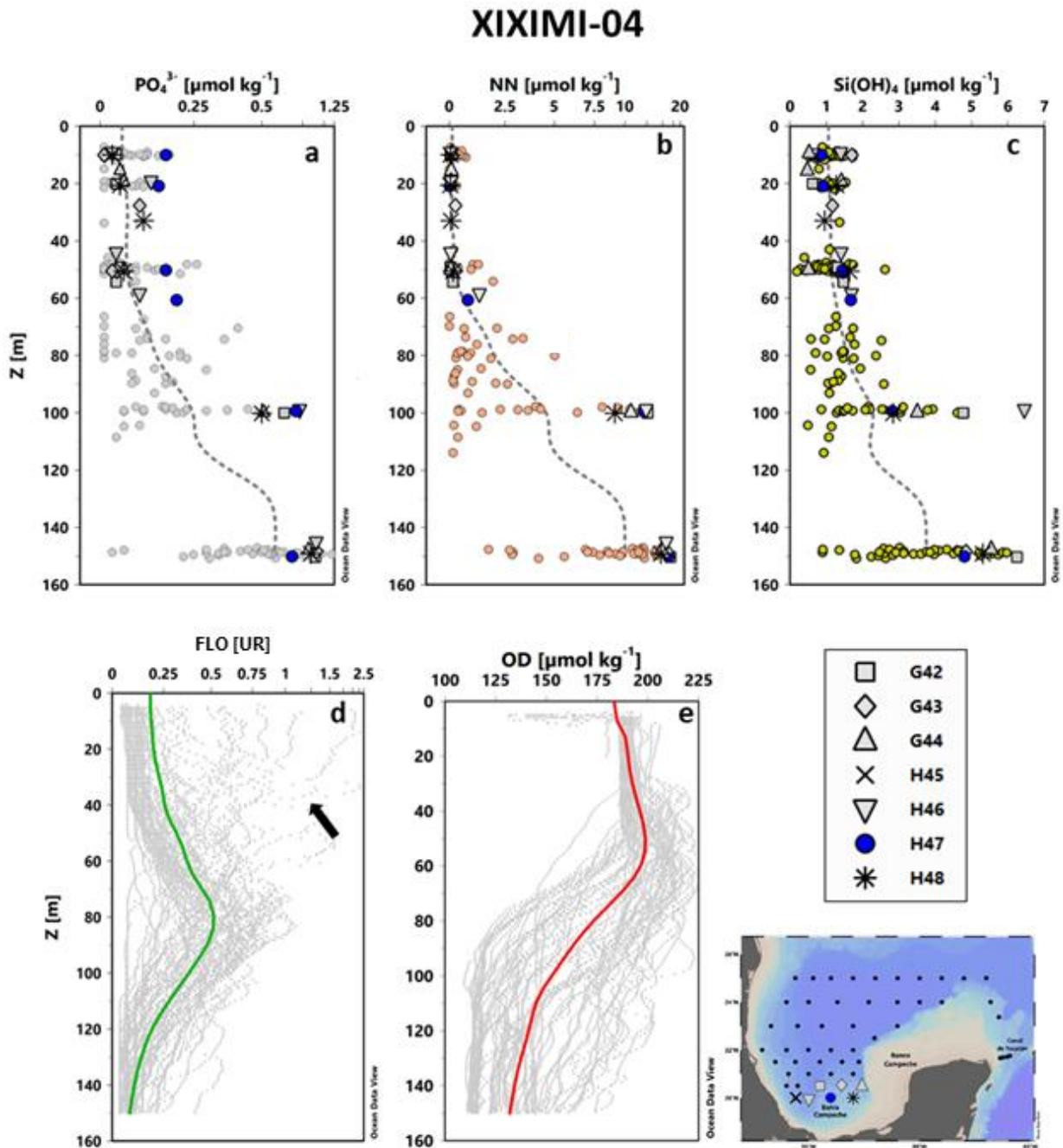


Figura 14. Distribución vertical de las concentraciones de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) (c) Si(OH)_4 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) Fluorescencia de la Clorofila-a (FLO, unidades relativas UR) y (e) Oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{moles kg}^{-1}$) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. La línea bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de las variables discretas (línea discontinúa en los paneles superiores) y continuas (línea continua en los paneles inferiores). En los paneles superiores se señalan algunas estaciones de la región de Campeche (ver simbología y localización en el mapa) que se destacaron en la Figura 13, dado las notablemente altas densidades celulares de PRO y SYN. Además, la localización aproximada de estas estaciones en los perfiles de fluorescencia (FLO) es indicada con una flecha negra.

La Figura 15 muestra la gran variabilidad regional que se presentó durante agosto – septiembre de 2015 en la distribución de los metales y las cianobacterias a través del área de estudio. Esta tendencia se evaluó para el promedio de los valores registrados en la Zeu superior e intermedia (aproximadamente los primeros 120 m), donde se detectó mayormente a las poblaciones de PRO y SYN (Figura 13 c y d) y, además, donde los procesos de consumo de nutrientes y metales por parte del fitoplancton podrían ser más relevantes respecto a estratos más profundos (i.e., a partir de 150 m), donde la remineralización bacteriana cobra mayor importancia. Para el caso de Cd y Ni, se observó que en general el golfo mantuvo mayoritariamente concentraciones alrededor de los 20 – 50 pmol kg^{-1} y 2 – 2.5 nmol kg^{-1} , respectivamente (Figuras 15 a y b). Los máximos valores de Cd (60 - 80 pmol kg^{-1}) se registraron cerca de las plataformas de Tamaulipas, norte de Veracruz, BC y CY, aunque en esta última región, es importante considerar que sólo la estación Y4 presentó una alta concentración de $\sim 100 \text{ pmol kg}^{-1}$ (Figura 15a). El Ni presentó las mayores concentraciones en áreas cercanas a las plataformas de Tamaulipas y del norte de Veracruz ($\sim 3 \text{ nmol kg}^{-1}$), y a diferencia del Cd, mostró una tendencia a disminuir hacia la entrada de la cuenca ($\sim 1.5 - 2 \text{ nmol kg}^{-1}$, Figura 15b). Las poblaciones de cianobacterias (Figuras 15c y d) mostraron una distribución de sus abundancias asociada de manera inversa a la profundidad de la nitraclina, que se representa aproximadamente por la profundidad de la isopicna 25.5 kg m^{-3} (Figura 15e). Así, PRO y SYN presentaron sus mayores densidades celulares en la región de Campeche (PRO $> 100 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$ y SYN $> 10 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) donde la nitraclina fue somera ($< 75 \text{ m}$). Incluso se destacó un valor extremo de abundancia de SYN mayor a $60 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$ en la estación H45, donde la nitraclina alcanzó 62 m. En contraste, las menores abundancias de ambas poblaciones se registraron en la zona central-norte y CY (PRO $< 75 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$ y SYN $\sim 5 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) donde la nitraclina fue más profunda ($> 100 \text{ m}$) (Figuras 5, 15 c, d y e).

La distribución regional entre las concentraciones de los metales y las abundancias de las poblaciones de cianobacterias muestra una gran variabilidad, y es en gran medida modulada por la dinámica de mesoescala. En general, se registraron las mayores abundancias de PRO y SYN en zonas donde las concentraciones de Cd y Ni fueron más bajas. Por ejemplo, para SYN en las estaciones localizadas cerca del banco de Campeche, coinciden con las menores concentraciones para Cd, y en menor medida para Ni. Con el análisis de componentes principales (ACP) se corrobora este patrón para agosto – septiembre 2015, ya que se encontraron relaciones opuestas entre las abundancias de ambas poblaciones de cianobacterias y los metales. Al respecto, los tres primeros componentes, que explicaron más del 70% de la varianza total (Tabla 4), indicaron en el primer componente principal (CP1 31%), una asociación negativa de la abundancia de SYN con las concentraciones de Cd y densidad (D) y una asociación positiva con la concentración de OD. En el segundo componente (CP2 23%), se observó una asociación positiva entre la

FLO y la D, mientras que en el tercer componente (CP3 17%), una relación negativa entre la abundancia de PRO y la concentración de Ni (Tabla 4, Figura 16).

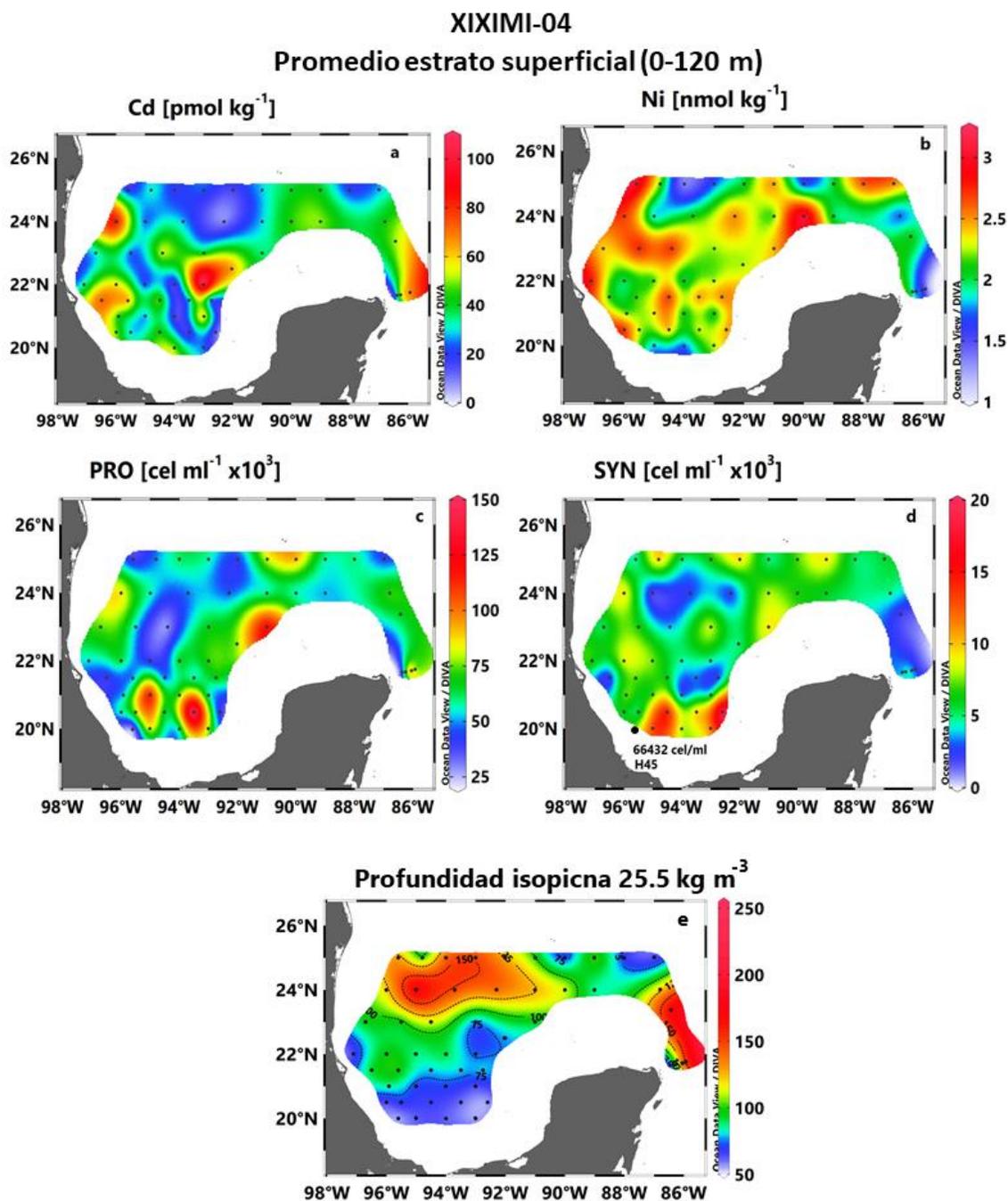


Figura 15. Distribución espacial de las concentraciones promedio de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) profundidad de la isopícnica de 25.5 (kg m^{-3}) como una aproximación de la profundidad de la nitraclina, (d) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml^{-1}) y (e) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml^{-1}) de la campaña XIXIMI-04, estimadas del estrato 0 - 120 m de la región de aguas profundas del golfo de México.

Tabla 4. Resultado del Análisis de Componentes Principales (ACP) mostrando las cargas de los tres componentes con mayor varianza explicada (CP1, CP2 y CP3) para las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, anomalía de densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. Las cargas mayores a 0.50 se señalan en **negritas**.

Variable	CP 1	CP 2	CP3
D	-0.65	0.64	0.02
OD	0.73	-0.08	0.17
FLO	0.10	0.97	0.03
Cd	-0.61	0.24	0.09
Ni	-0.15	-0.05	-0.85
PRO	0.39	0.01	0.68
SYN	0.82	0.27	-0.03
% Var. Exp.	31	23	17

3.1.4.1. Comparación de la distribución vertical de los metales y las poblaciones de cianobacterias entre las estructuras de mesoescala

Dentro de la Zeu se presentaron claras diferencias en las concentraciones de Cd (valores mayores en estaciones RC respecto a las RA a partir de ~60 m) y en la forma del perfil promedio de cada tipo de estaciones (aproximadamente homogéneo en RA y con un incremento hacia la base de la Zeu en RC). En el caso del Ni se observó una tendencia similar, aunque no fue significativa. En los primeros 50 m, tanto para Cd como para Ni, se encontraron mayores concentraciones en los RA que en los RC, y después de esta profundidad los patrones entre RA y RC se invirtieron (Figura 17). Como ya se había descrito, solo en Cd se registraron diferencias significativas ($t = 2.77$, $gl = 54$ $P < 0.01$) entre las estaciones RA y RC en los primeros 150 m de la columna de agua. La mayoría de los valores de Cd oscilaron entre los 25 - 40 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ en el estrato superior a 50 m de ambas estructuras. Hacia la base de la Zeu, se observaron concentraciones hasta 3 veces más altas en RC respecto a RA (Figura 17a). En cuanto al Ni, sus concentraciones oscilaron mayormente entre 1.5 y 3 nmol kg^{-1} en toda la columna de agua (Figura 17b).

La influencia de la dinámica de mesoescala modula la densidad celular y distribución vertical de las cianobacterias (Figura 17c y d). Al respecto, las mayores abundancias de PRO (hasta $300 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) se registraron en aguas más someras (<50 m) en las estaciones RC, en contraste a aquellas categorizadas

como RA, donde las mayores densidades celulares (hasta $160 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) se detectaron en estratos más profundos de la Zeu (Figura 17c). SYN por su parte, mostró valores bajos ($<10 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) y homogéneos a lo largo de toda la Zeu en las estaciones RA, mientras que en las estaciones RC, se alcanzaron abundancias de hasta $120 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$ por arriba de los 50 m de profundidad (Figura 17d). La diferencia observada en las abundancias y en la localización de sus máximos valores dentro de la Zeu, está asociada al levantamiento y hundimiento de las isopícnas dentro de las estructuras RC y RA, respectivamente. Incluso, estas diferencias entre las estaciones RA y RC fueron significativas tanto para PRO ($t = 1.79 \text{ gl} = 64$ $P < 0.05$) como para SYN ($t = 1.93 \text{ gl} = 64$ $P < 0.05$) en los primeros 150 m de la columna de agua.

XIXIMI-04

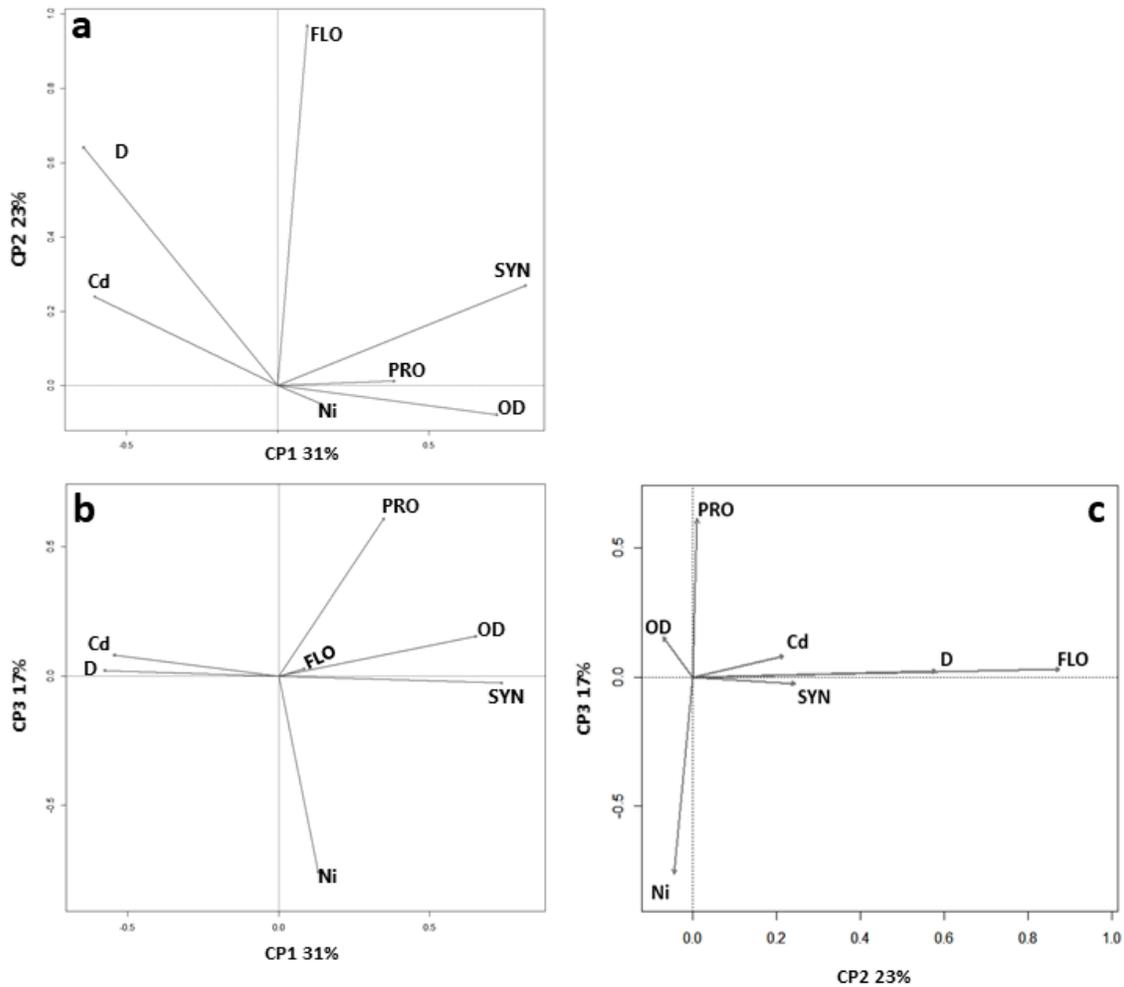


Figura 16. Análisis de Componentes Principales (ACP) entre las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. A todas las variables utilizadas en este análisis se les realizó una estandarización Z, tal como se describe en detalle en la sección de metodología. Los paneles a, b y c, indican todas las relaciones existentes entre los 3 primeros componentes principales.

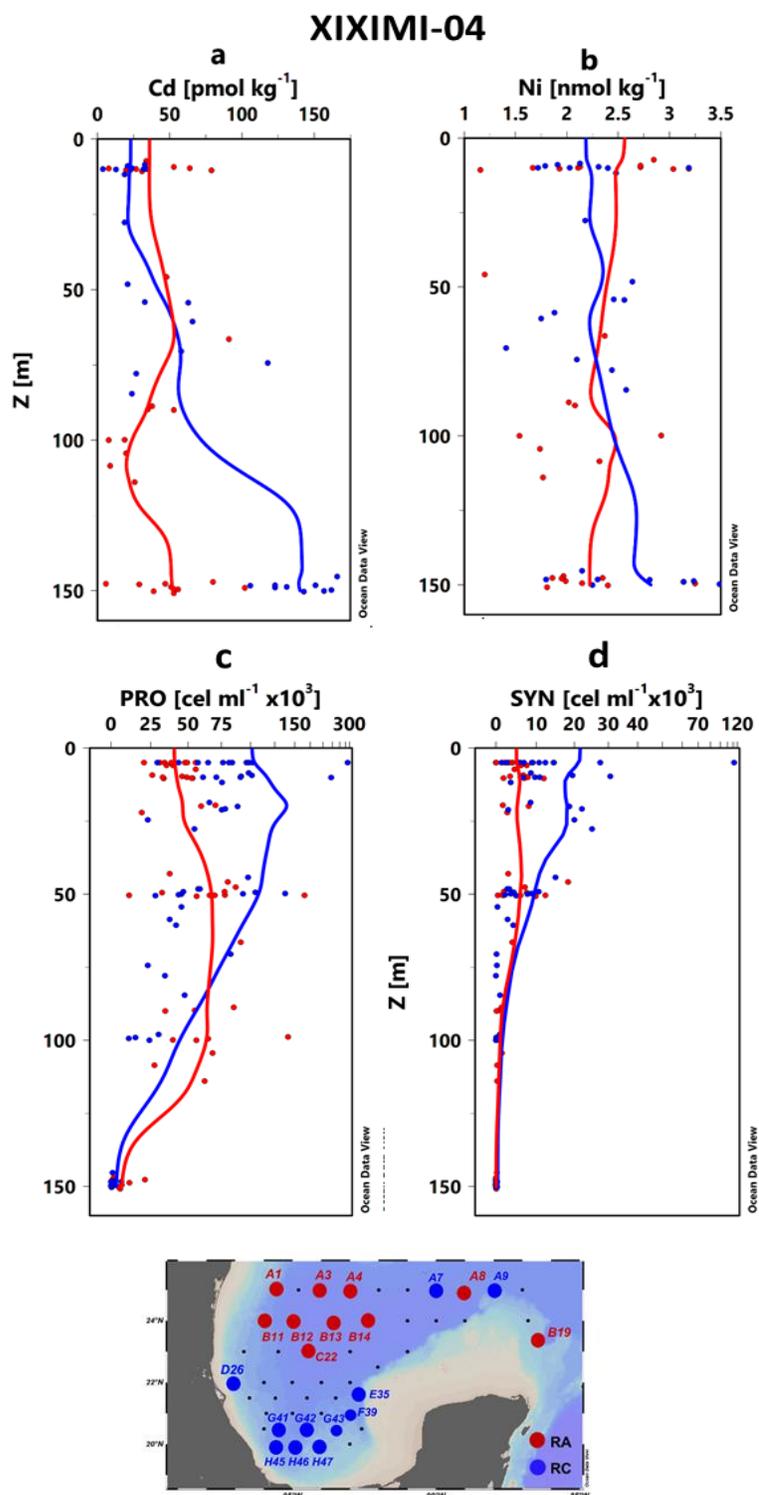


Figura 17. Distribución vertical de los valores discretos (puntos) y el promedio (líneas continuas) de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y las abundancias (células ml^{-1}) de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) registradas dentro de la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-04. Los puntos rojos y azules indican las concentraciones de los metales y las abundancias de ambas poblaciones en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA) y remolinos ciclónicos (RC), respectivamente. Las líneas rojas y azules representan la media móvil estimada con todos los datos de cada variable en las estaciones de muestreo RA y RC, respectivamente. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC.

Dado el mayor contraste en los valores de metales y cianobacterias entre la parte superior (aprox. <50 m) y la base (>100 m) de la Zeu en las estaciones categorizadas como RC (valores y perfiles en azul), se registró una tendencia inversa entre la distribución vertical de las concentraciones de Cd-Ni y las abundancias de PRO-SYN (Figura 17). De esta manera, se observó una correlación negativa y significativa entre las abundancias de ambas cianobacterias con las concentraciones de Cd (PRO: $\rho = -0.83$, SYN $\rho = -0.67$ $P < 0.01$), y también con las concentraciones de Ni (PRO: $\rho = 0.50$, SYN: $\rho = -0.79$ $P < 0.01$) en las estaciones RC. En contraste, dentro de las estaciones clasificadas como RA, no se encontró ninguna correlación significativa entre Cd y Ni con PRO y SYN, debido a que sus patrones verticales son más homogéneos en este estrato superficial (valores y perfiles en rojo, Figura 17), posiblemente asociado al hundimiento de las isopícnas que ocurre en los remolinos anticiclónicos.

3.2. Campaña oceanográfica XIXIMI-05 (10 al 25 de junio 2016)

La circulación promedio y la altura del nivel del mar presentes durante la campaña oceanográfica de XIXIMI-05 (XIX-05, junio 2016) está representada en la Figura 18, en la cual se observa la presencia de estructuras de mesoescala. A diferencia del crucero anterior, el flujo anticiclónico de la CL se localizó al este (valores de ADT >50 cm) completamente retraído hacia la entrada de la cuenca aproximadamente a los 22 - 24°N. En este proceso de retraimiento, se desprendió hacia el interior del golfo un LCE nombrado como “Poseidón” (~25° N y 88 ° W). De acuerdo con Horizon Marine Group, “Poseidón” se separó por primera vez de la CL en noviembre de 2015. Este desprendimiento fue de corta duración y el remolino se unió nuevamente a la CL. A finales del mes de abril del 2016, “Poseidón” se separó completamente y migró hacia el oeste y el suroeste durante los siguientes meses, y finalmente se disipó en abril de 2017. Adicionalmente, se detectaron remanentes del LCE “Olympus” (previamente descrito en XIX-04) disipándose al oeste del golfo (23° N y 96° W) con alturas dinámicas >40 cm (www.horizonmarine.com). A este patrón de circulación, se suman remolinos ciclónicos. El primero se detectó contiguo a “Poseidón” en la entrada al golfo impidiendo la penetración al norte de la CL (~24°N y 86°W), el segundo al noroeste de la cuenca ubicado ~26°N y 96°W, y el tercero se localizó entre los LCEs “Poseidon” y el remanente de “Olympus” aproximadamente entre los 23 y 26°N. Por último, en la región de la BC se detectó otra estructura ciclónica con alturas dinámicas cercanas a 10 cm, posiblemente asociada al remolino semi-permanente de Campeche (Figura 18).

Con la figura satelital de altimetría y corrientes geostróficas se corroboró que la mayoría de las estaciones clasificadas durante XIX-05 como “RA” coincidieron en la localización de los LCEs “Poseidón” y remanentes de “Olympus” (círculos blancos con borde rojo) y como “RC”, con las cuatro estructuras ciclónicas descritas previamente (círculos blancos con borde azul, Figura 18).

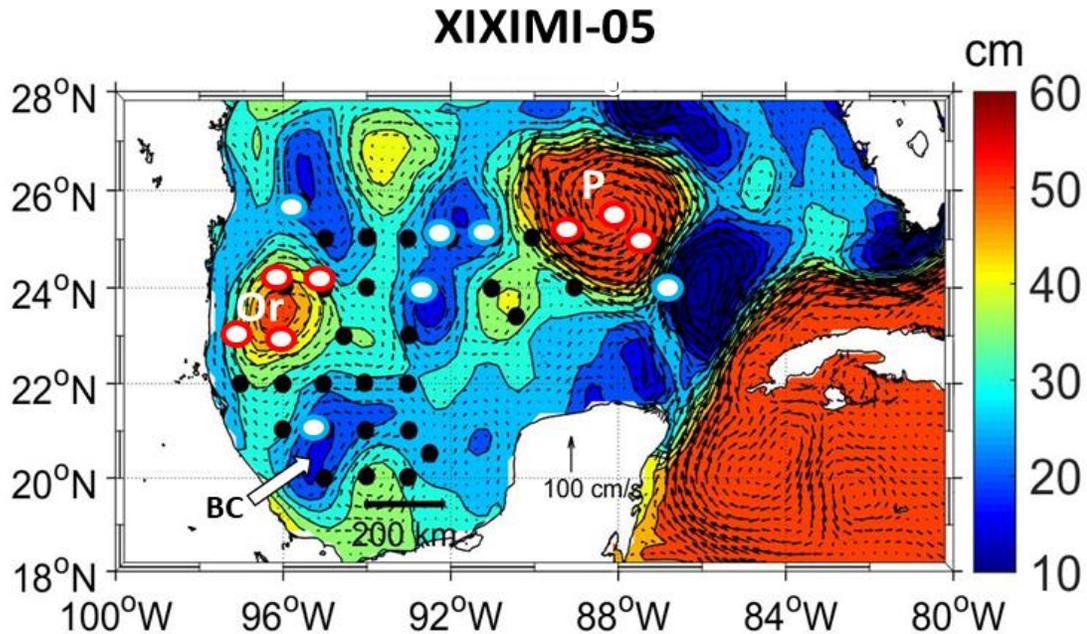


Figura 18. Mapa del promedio de la topografía dinámica absoluta (ADT, cm) con las velocidades geostróficas (cm s^{-1}) correspondiente al periodo que abarcó desde el 10 al 25 de junio del 2016 del crucero XIX-05. Las imágenes satelitales diarias utilizadas en el promedio se obtuvieron de los productos de Servicio de Monitoreo del Medio Marino de Copernicus (CMEMS, <http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/>). Las estaciones de muestreo se señalan en círculos negros, círculos blancos con contorno rojo (clasificadas como remolinos anticiclónicos, RA) y círculos blancos con contorno azul (clasificadas como remolinos ciclónicos, RC). La región de la bahía de Campeche (BC) se indica con una flecha blanca. Los remolinos desprendidos de la corriente del Lazo se señalan con las letras Or (remanente de Olympus) y P (Poseidón) según la denominación propuesta por el Horizon Marine Group (www.horizonmarine.com)

Las masas de agua presentes durante el crucero de junio de 2016 son señaladas en el diagrama Θ - S_A de la Figura 19. Sus características termohalinas y su distribución en la columna de agua estuvieron de acuerdo con la clasificación y descripciones establecidas para el GM (Aldeco et al., 2009; Durán-Campos et al., 2017 y Portela et al., 2018), y aunque fueron las mismas a las encontradas en XIX-04, algunas diferencias son observadas en la parte superficial de la columna de agua. En los primeros 250 m de la columna de agua, fueron localizadas aguas remanentes de la masa CSW, y, además, las masas GCW y SUW (Figura 19).

XIXIMI-05

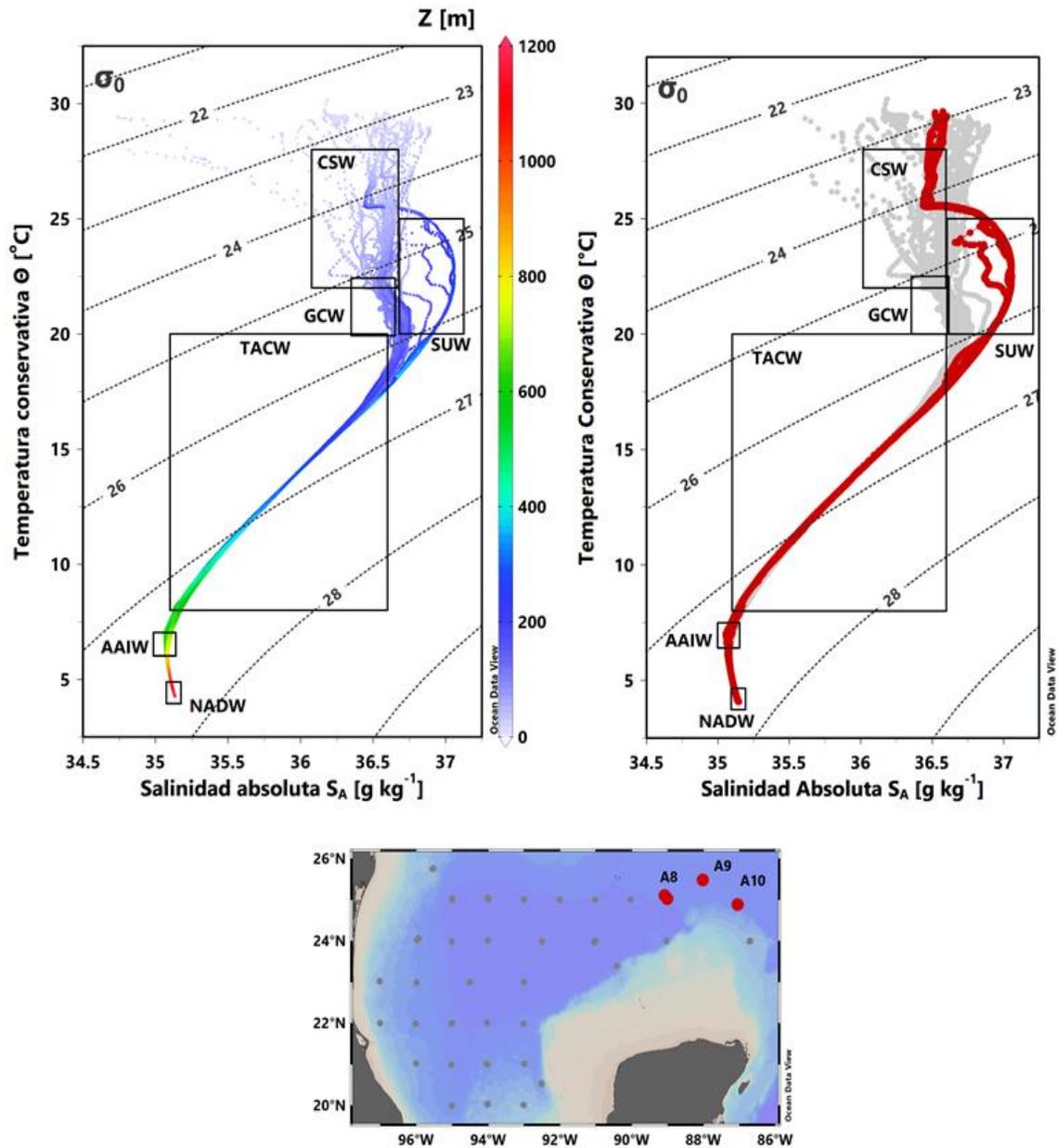


Figura 19. Diagrama Θ - S_A de temperatura conservativa (Θ , $^{\circ}\text{C}$) y salinidad absoluta (S_A , g kg^{-1}) con profundidad (barra de color, Z [m]) correspondiente a la campaña XIXIMI-05 (panel izquierdo). Los recuadros en línea negra y las abreviaturas indican la localización aproximada de las masas de agua en el golfo de México, correspondientes al Agua Común del Golfo (GCW), Agua Superficial del Caribe (CSW), Agua Subtropical Subsuperficial (SUW), Agua Central del Atlántico Tropical (TACW), Agua Intermedia de Antártico (AAIW) y la capa superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de las masas de agua, destacando las estaciones localizadas en el LCE “Poseidón” con una mayor influencia caribeña (perfiles en rojo). En el mapa se destaca la localización geográfica de las estaciones mostradas en los perfiles del panel derecho.

Sin embargo, a diferencia de XIX-04, no hubo aportes notables de agua dulce en superficie, ya que las salinidades fueron siempre mayores a 35.5 g kg^{-1} . En la entrada al GM, hubo estaciones que tuvieron una mayor influencia de la CL (perfiles en rojo del panel derecho) y que coinciden con la localización del LCE “Poseidón”. Estas estaciones mostraron una mayor presencia de la masa de agua SUW, la cual se caracteriza por un máximo de salinidad subsuperficial ($>36.6 \text{ g kg}^{-1}$). Esta masa de agua proveniente del Caribe estuvo mejor delimitada durante este crucero y fue ligeramente más profunda con respecto al agua GCW que se localiza en el resto del golfo (Figura 19). A mayores profundidades (300 – 600 m), se registró la masa de agua TACW (isopicnas de $26 - 27 \text{ kg m}^{-3}$) y bajo este estrato, AAIW (600 – 800 m, isopicnas $27.4 - 27.5 \text{ kg m}^{-3}$), la cual se caracteriza por un mínimo de salinidad de 35 g kg^{-1} . Finalmente, en los estratos más profundos ($>1000 \text{ m}$) se encontró la fracción superior del NADW, con aguas ligeramente más saladas y frías que la AAIW (Figura 19).

3.2.1. Distribución vertical de las variables fisicoquímicas en la región de aguas profundas del golfo de México

La distribución vertical “tipo nutriente” del Cd y Ni durante junio de 2016 mostró un patrón similar al registrado por el PO_4^{3-} y NN (Figuras 20a - d). Esto generó una alta y significativa correlación entre ambos metales con el PO_4^{3-} ($R = 0.96$ y $R = 0.93$, respectivamente; $P < 0.001$) y con NN ($R = 0.97$ y $R = 0.93$, respectivamente; $P < 0.001$). Las concentraciones de Cd que se registraron en los primeros 100 m de la columna de agua, en general fueron más bajas ($<70 \text{ pmol kg}^{-1}$) y menos variables que en el crucero anterior. A los 10 m, el Cd presentó un promedio de $18 \pm 11 \text{ pmol kg}^{-1}$. A partir de los 150 m, los valores aumentaron paulatinamente hasta alcanzar una concentración promedio de $464 \pm 60 \text{ pmol kg}^{-1}$ a los 600 m de profundidad. Bajo este estrato, se observó un decremento en sus valores, ya que a los 1000 m alcanzó un promedio de $389 \pm 61 \text{ pmol kg}^{-1}$ (Figura 20a), y aunque esta disminución no es significativa, es consistente con lo observado en el crucero anterior (Figura 6a). Por su parte, el Ni mantuvo valores cercanos a 2.5 nmol kg^{-1} (rango aprox. entre $1.75 - 3.25 \text{ nmol kg}^{-1}$) en los primeros 150 m de profundidad (Figura 20b). Bajo este nivel, las concentraciones de Ni incrementaron gradualmente hasta alcanzar un promedio de $4.78 \pm 0.5 \text{ nmol kg}^{-1}$ a los 600 m, el cual se mantuvo más o menos constante hasta los 1000 m, donde registró un promedio ligeramente menor ($4.55 \pm 0.76 \text{ nmol kg}^{-1}$; Figura 20b).

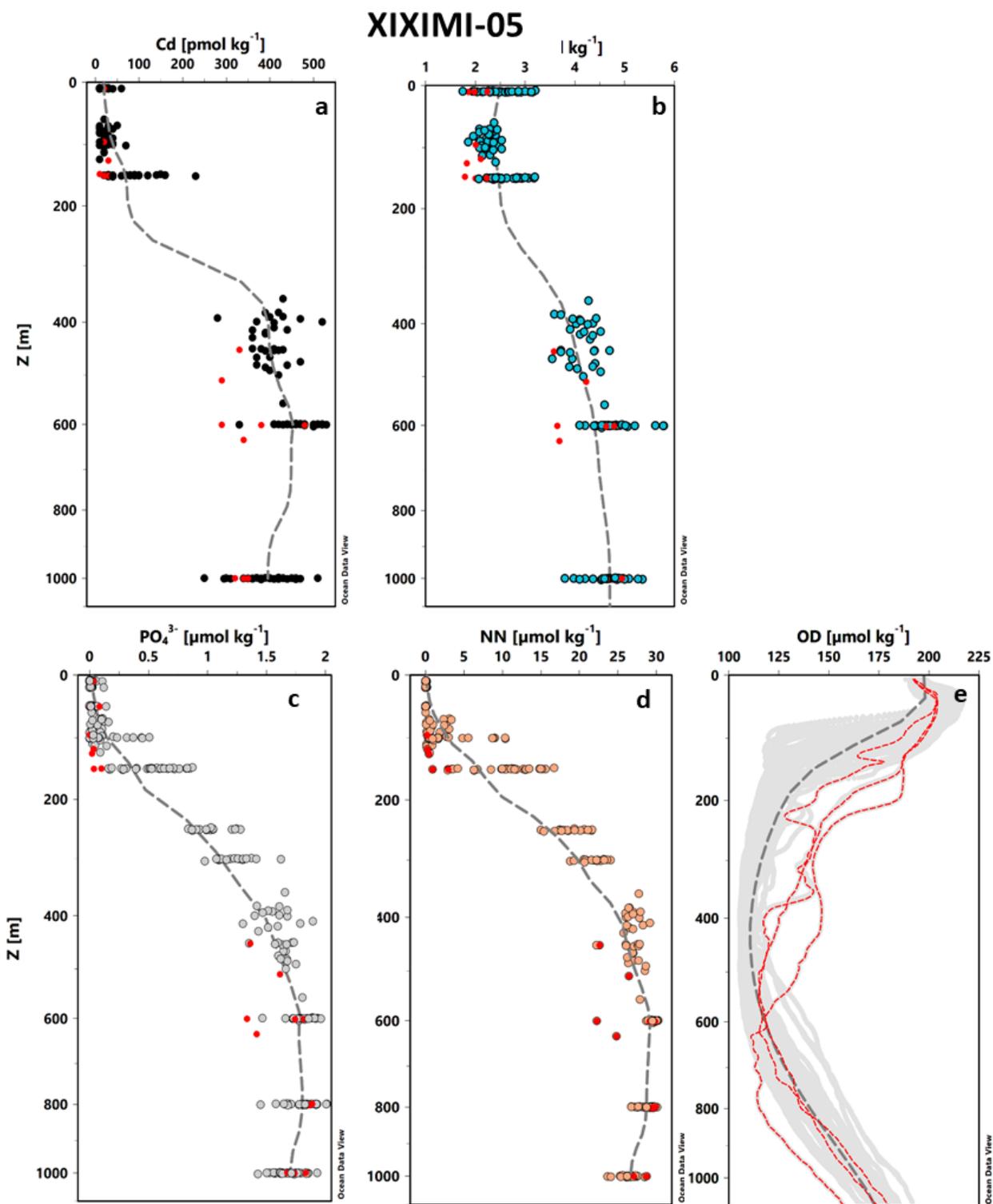


Figura 20. Distribución vertical de concentración de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante el crucero XIXIMI-05. La línea gris discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se destacan en cada panel con puntos y perfiles en color rojo las estaciones localizadas en el LCE "Poseidón" (A8, A9 y A10).

Comparativamente a las estaciones internas del golfo, se destaca que las concentraciones de metales y nutrientes fueron en general más bajas o cercanas al perfil promedio en las estaciones localizadas dentro del LCE “Poseidón” (círculos en rojo, Figura 20 a - d).

Durante este crucero de primavera, el patrón de distribución vertical de ambos metales fue prácticamente opuesto al registrado por el oxígeno disuelto (OD), con el cual tuvieron, además, una correlación negativa y significativa (Cd: $R = -0.68$, $P < 0.001$; Ni: $R = -0.56$, $P < 0.001$; Figura 20e), posiblemente atribuido a los procesos de remineralización. En el caso de los perfiles de las estaciones del LCE “Poseidón”, se observa que estas aguas son más oxigenadas con respecto a las aguas internas del golfo, al menos hasta los 600 m de profundidad (Figura 20e).

En contraste al crucero de agosto – septiembre de 2015 (finales del verano), la concentración de Cd superficial fue menor durante junio de 2016 (primavera), mientras que en el estrato 400 – 600 m fue mayor ($>300 \text{ pmol kg}^{-1}$) que la registrada a finales del verano de 2015. El Ni por su parte, se mantuvo dentro de los mismos rangos de concentración en ambos cruceros (Figura 7b, 20b).

3.2.2. Comparación de la distribución vertical de los metales (Ni y Cd) y nutrientes (PO_4^{3-} y NN) entre las estructuras de mesoescala

El efecto de la mesoescala en la distribución vertical de densidad fue notable en las estaciones clasificadas como RA (hundimiento de los perfiles) y RC (levantamiento de los perfiles) durante XIX-05 (Figura 21). Sin embargo, el mayor contraste se observó entre las estaciones A9 y A1 categorizadas como RA y RC, respectivamente. Por ejemplo, en la estación A9 se registró un hundimiento de la isopicna de 25.5 kgm^{-3} (i.e., proxy de la profundidad de la nutricilina) hasta casi los 250 m, mientras que en la estación A1 este nivel solo alcanzó ~ 50 m de profundidad (Figura 21). Cabe de destacar que la estación A9 se situó en el centro del LCE “Poseidón”, en contraste a la estación A1 que estuvo dentro de una estructura ciclónica localizada al noroeste de la región de estudio (Figura 18). Adicionalmente, se resaltan aquellas estaciones que en el diagrama Θ - S_A (Figura 19) tuvieron una mayor influencia caribeña (panel izquierdo, Figura 20), debido a que éstas se localizaron dentro del LCE “Poseidón” (Figura 18). Todas estas estaciones cumplieron con los criterios para ser catalogadas como RA, precisamente porque se localizaron al interior de esta estructura anticiclónica recién desprendida de la CL (Figuras 18, 19 y 21).

XIXIMI-05

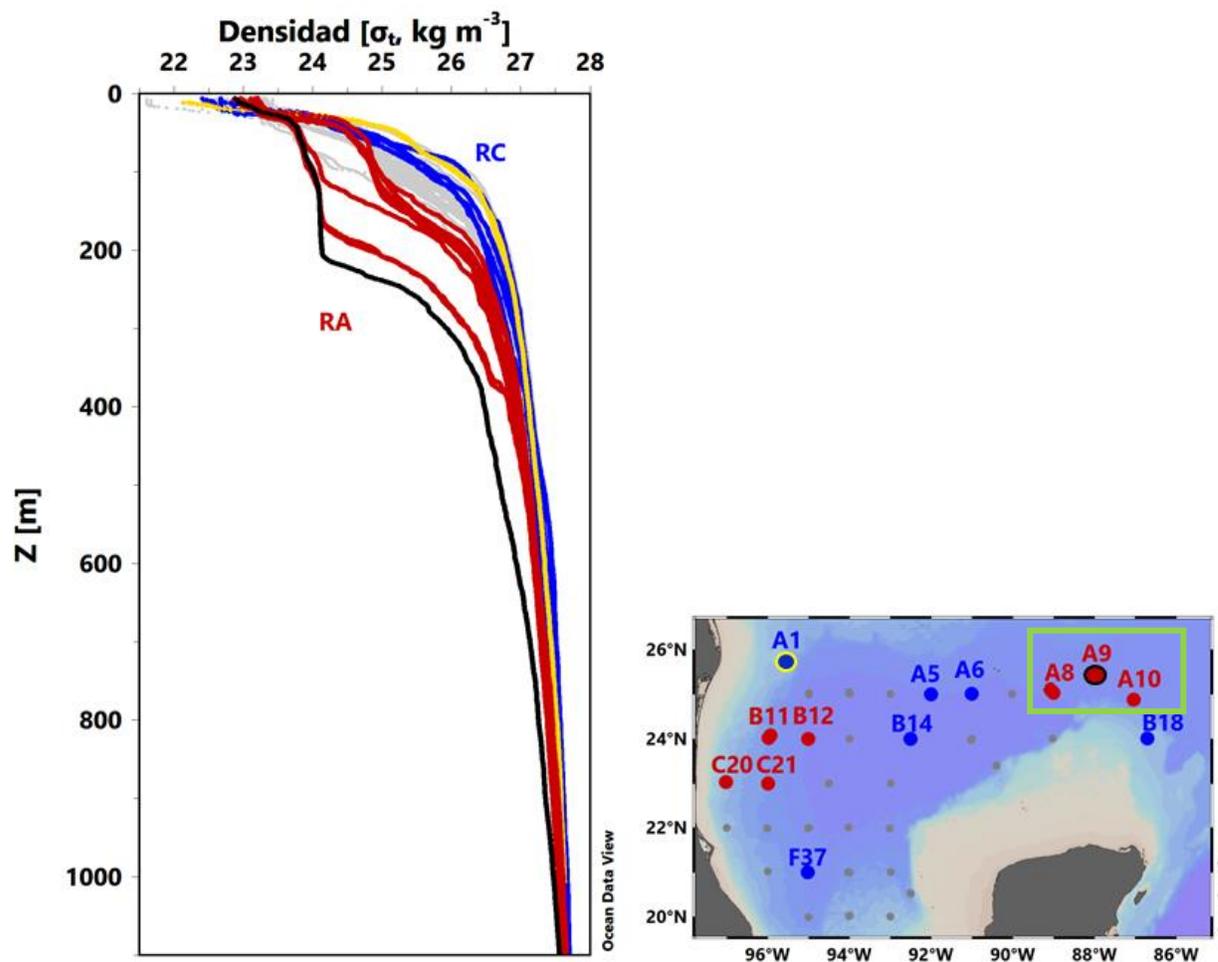


Figura 21. Distribución vertical de la densidad expresada como sigma-t (σ_t , kg m^{-3}) en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, estaciones y perfiles en rojo) y remolinos ciclónicos (RC, estaciones y perfiles en azul), cuyas estructuras de circulación estuvieron presentes durante el crucero XIXIMI-05 realizado en la región de aguas profundas del golfo de México. Se resalta la estación A9 (perfil en negro) catalogada como RA y la estación A1 (perfil en amarillo) clasificada como RC. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC, y además se señalan en un recuadro verde, las estaciones que estuvieron dentro del LCE “Poseidón”.

Vinculado a este comportamiento vertical de la densidad, se observaron diferencias en el patrón de distribución de las concentraciones de Cd entre las estaciones clasificadas como RA y RC (Figura 22). Las concentraciones de Cd en las estaciones RA fueron $<30 \text{ pmol kg}^{-1}$ dentro de los primeros 150 m de profundidad y mostraron una uniformidad en sus valores (Figura 22a). Las estaciones A9 y A10 (Figura 18), fueron las que presentaron las concentraciones más bajas en toda la columna de agua, y además sus

perfiles fueron más homogéneos dado el menor incremento en sus valores con la profundidad. Una menor dispersión en los datos de Cd de toda la columna de agua es observada en las estaciones RC (Figura 22b).

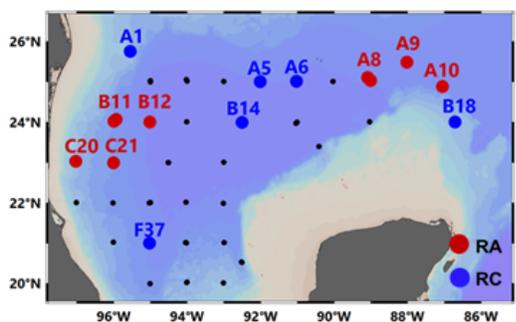
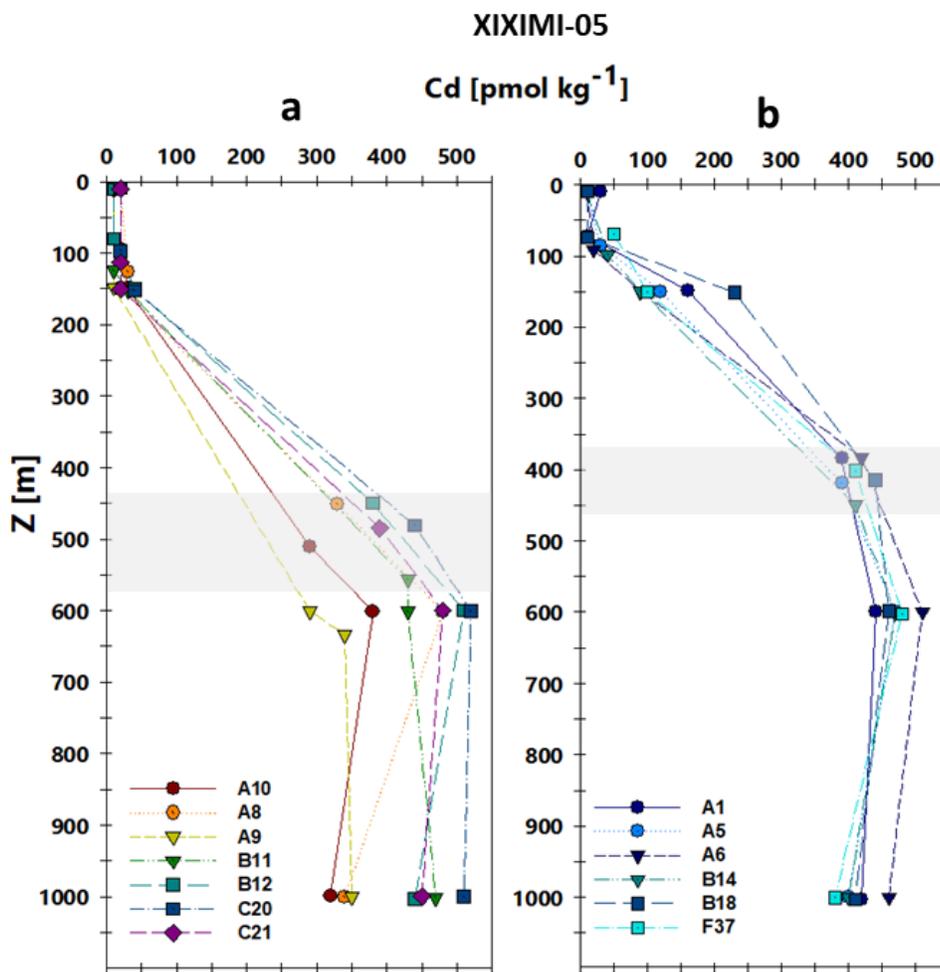


Figura 22. Distribución vertical de la concentración de Cd (pmol kg⁻¹) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-05 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC.

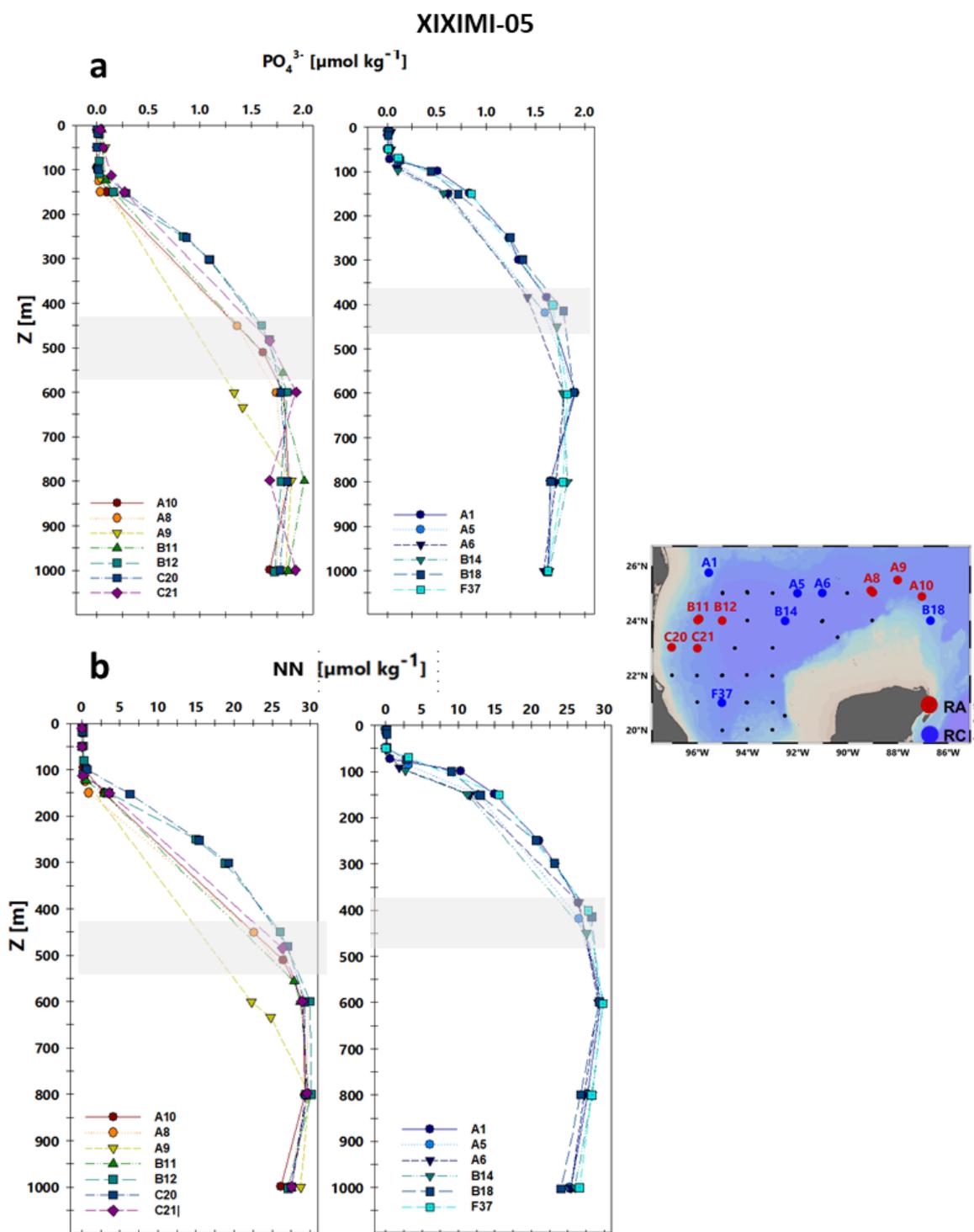


Figura 23. Distribución vertical de la concentración de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, paneles de la izquierda) y remolinos ciclónicos (RC, paneles de la derecha) durante el crucero XIXIMI-05 realizado en el golfo de México. En cada panel se indica el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA (círculos rojos) y RC (círculos azules).

Sus concentraciones fueron menores a 50 pmol kg^{-1} solo en los primeros 50 m, ya que, bajo este nivel, incrementaron drásticamente hasta alcanzar valores mayores a 100 pmol kg^{-1} a los 150 m. Una ligera disminución en la concentración del metal con respecto a los valores más superficiales, fue observada en las estaciones RC entre los 75 – 100 m (\sim profundidad del máximo de la fluorescencia de la clorofila-*a*), posiblemente asociada al consumo de este metal por parte del fitoplancton. Las diferencias en la concentración de Cd en los primeros 150 m entre las estructuras de mesoescala, fueron estadísticamente significativas ($t = -2.67$, $gl = 34$, $P < 0.001$), con una menor concentración en las estaciones RA que en las RC. En el estrato de los 300 a 600 m, no se observó una diferencia en las concentraciones de Cd ($t = -1.41$, $gl = 24$, $P > 0.05$), pero sí fue evidente en la forma de los perfiles de cada estructura, es decir, una mayor inclinación en los perfiles RA comparado aquellos de RC (Figura 22). Cabe señalar que este mismo patrón vertical de distribución de Cd entre remolinos fue observado en los nutrientes, aunque la dispersión de estos datos en la columna de agua fue menor, exceptuando la estación A9 localizada en el centro del LCE “Poseidón” (Figura 23).

En el caso del Ni, no se observó una diferencia notoria en el patrón vertical de distribución entre las estructuras de mesoescala (Figura 24). Sin embargo, las concentraciones entre las estaciones categorizadas como RA y RC fueron significativamente distintas en los primeros 150 m de profundidad ($t = -3.10$, $gl = 36$, $P < 0.001$). En este estrato, se registraron concentraciones de Ni por arriba de los 2.5 nmol kg^{-1} en las estaciones clasificadas como RC, mientras que en la RA estuvieron por debajo de este valor. Similar al patrón de Cd, se observó un mayor hundimiento en el perfil de Ni en la estación A9. Además, se destaca una mayor concentración superficial de Ni en las estaciones A1 y B14, ambas situadas dentro de dos estructuras ciclónicas bien definidas que fueron registradas por la altimetría y el patrón de circulación de corrientes geostróficas (Figuras 18 y 24).

La influencia de la mesoescala que se observó en el patrón de distribución vertical de las concentraciones de metales y nutrientes durante junio de 2016, también se evidenció en la profundidad de localización del nivel del mínimo de oxígeno (MO, recuadro gris en Figuras 22, 23 y 24). Así, este nivel fue más profundo en las estaciones categorizadas como RA ($\sim 450 - 630 \text{ m}$) con respecto a las estaciones RC donde fue más somero ($\sim 380 - 450 \text{ m}$).

Por último, similar al patrón vertical de Ni que fue descrito para agosto – septiembre de 2015, en la primavera de 2016 también se observó una disminución en las concentraciones de este metal en las estaciones categorizadas como RC alrededor de los 75 – 100 m de profundidad, lo cual coincide con el nivel del máximo de fluorescencia (Figura 24b).

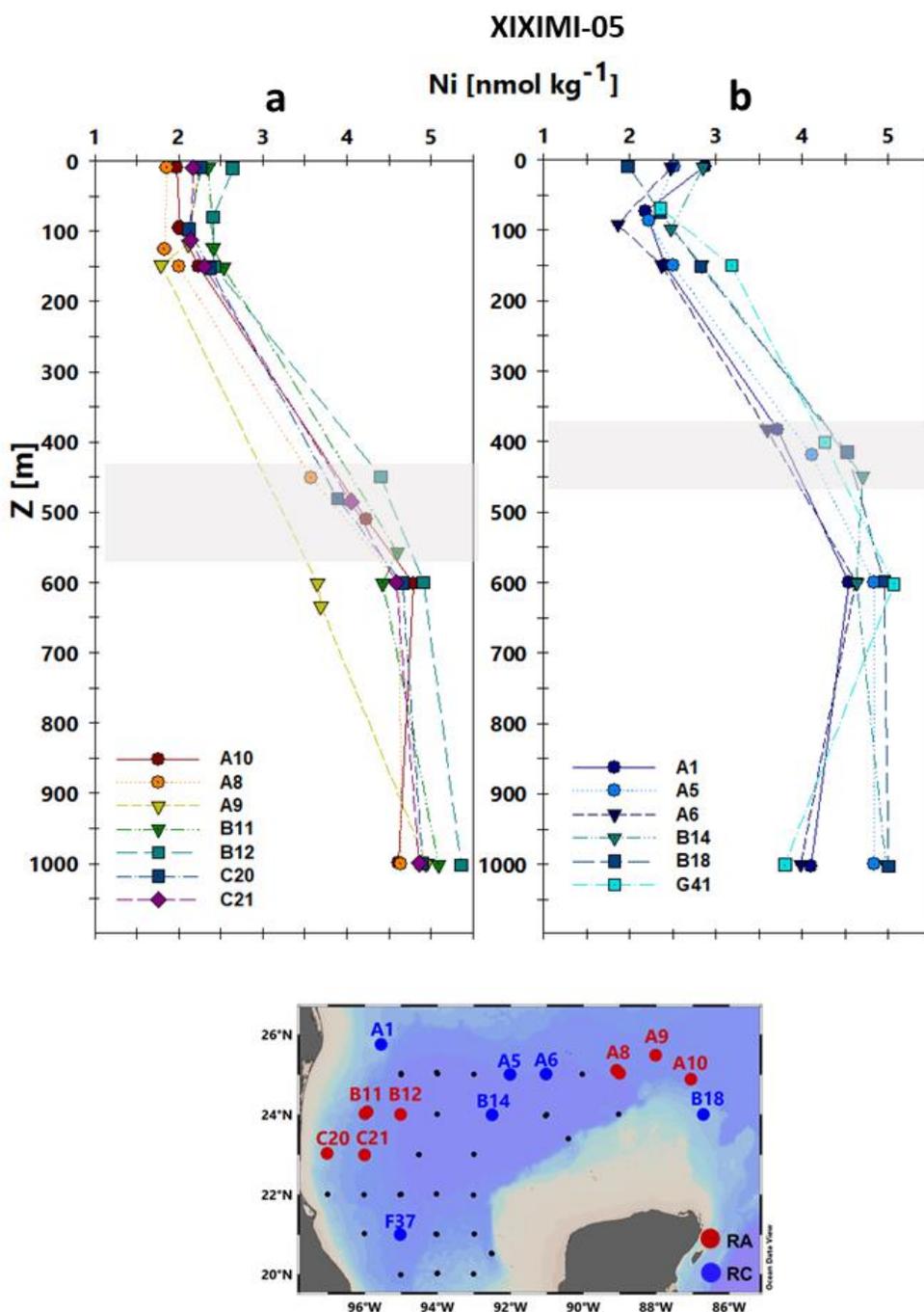


Figura 24. Distribución vertical de la concentración de Ni (nmol kg⁻¹) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-05 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC.

3.2.3. Relaciones estequiométricas entre metales y nutrientes (Cd:PO₄³⁻, Ni:NN y Ni:PO₄³⁻)

Las relaciones lineales entre las concentraciones de los metales (Cd y Ni) y los nutrientes (PO₄³⁻ y NN) durante XIX-05, se encuentran representadas en la Figura 25. Las concentraciones de nutrientes y metales incrementaron a lo largo del gradiente de densidad de la columna de agua, el cual se indica por la escala de color de la figura. Las concentraciones de cada metal y nutriente abarcaron desde valores mínimos en las aguas superficiales (σ_t 22 – 25.5 kg m⁻³, gama colores azul – verde), pasando por valores intermedios en la parte central de la columna de agua (σ_t 26 - 27 kg m⁻³, gama colores amarillos-naranjas) hasta alcanzar las máximas concentraciones en las aguas profundas (σ_t > 27.5 kg m⁻³, gama de colores rojos), donde además hubo una mayor dispersión en los datos (Figura 25). Durante junio de 2016, la pendiente de la regresión lineal (i.e., la razón metal:nutriente) entre Cd y PO₄³⁻ fue de 244 ± 3 pmol μmol^{-1} para los datos de toda la columna de agua hasta 1000 m (Figura 25a). Para este mismo estrato, la razón Ni:PO₄³⁻ fue de 1.41 ± 0.04 nmol μmol^{-1} (Figura 25b), mientras que aquella de Ni:NN fue de 0.085 ± 0.003 nmol μmol^{-1} (Figura 25c). Para las relaciones con Ni, siempre hubo una concentración basal de este metal (~ 2 nmol μmol^{-1}) en las aguas superficiales (i.e., intercepto > 0) cuando ambos nutrientes fueron limitantes en este estrato (Figura 25 b y c).

En las tres regresiones, un decaimiento en la pendiente de regresión en la parte correspondiente a las aguas superficiales e intermedias (Figura 25). Entonces, considerando solo la información hasta aproximadamente ese estrato superficial (i.e., aguas aprox. ≤ 26.5 kg m⁻³), las razones Cd:PO₄³⁻ y Ni:PO₄³⁻ se reducen significativamente a 145 ± 12 y 0.64 ± 0.12 nmol μmol^{-1} , respectivamente, en comparación con aquellas observadas en toda la columna de agua ($F = 24.77$, $gl_{\text{interacción}} = 1$, $gl_{\text{error}} = 241$, $P < 0.001$ y $F = 22.26$, $gl_{\text{interacción}} = 1$, $gl_{\text{error}} = 238$, $P < 0.001$, respectivamente). La relación de Ni con NN también tuvo una pendiente menor (0.04 ± 0.01) y significativamente diferente que la estimada para toda la columna de agua ($F = 29.37$, $gl_{\text{interacción}} = 1$, $gl_{\text{error}} = 254$, $P < 0.001$).

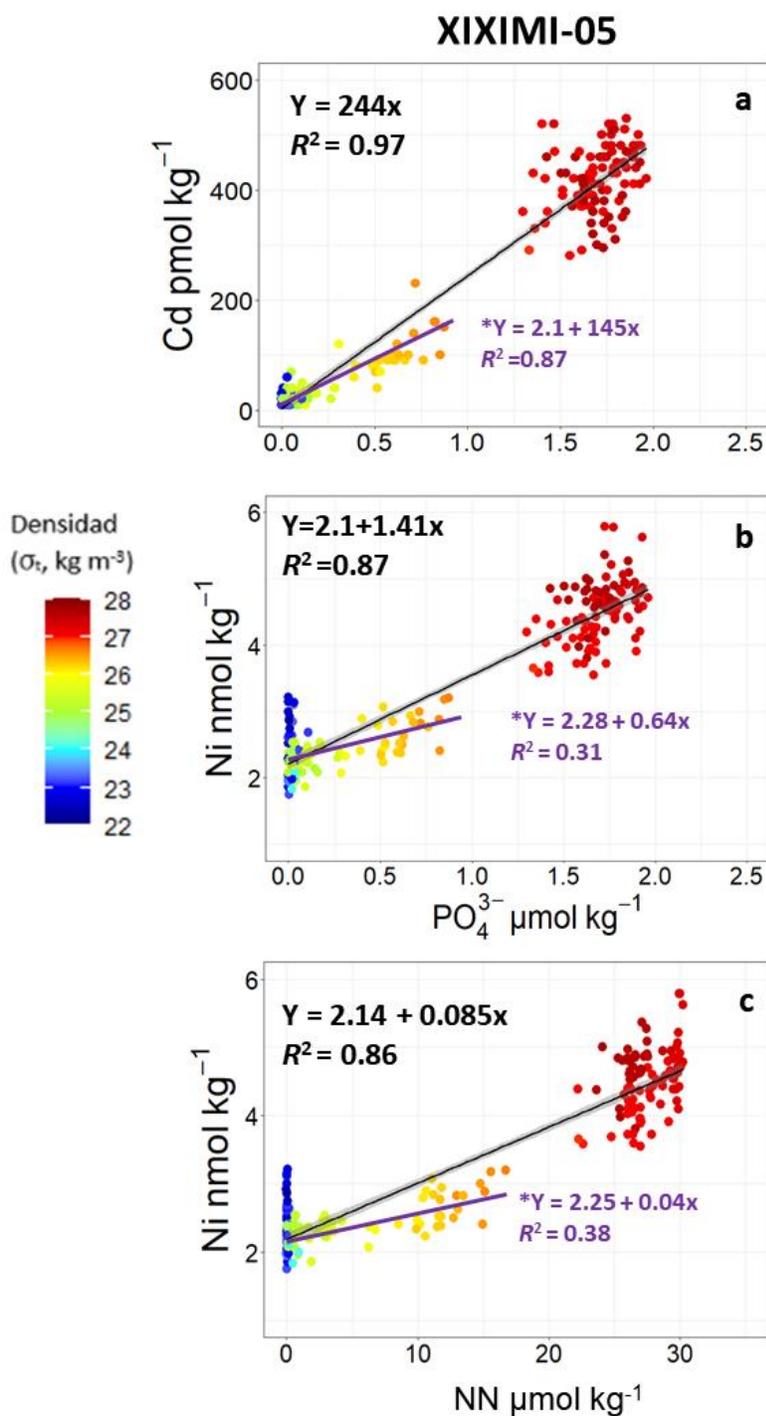


Figura 25. Relación entre las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (c) Ni (nmol kg^{-1}) y $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. Los valores de densidad (σ_t , kg m^{-3}) se indican con la barra de colores. Las razones estequiométricas de cada metal: nutriente se definen por las pendientes de las ecuaciones de la regresión lineal que se indican en cada panel para el estrato 10-1000 m (ecuaciones y línea de regresión en color negro) y para el estrato superficial (ecuaciones y línea de regresión en color morado) considerado hasta aproximadamente la isopícnica de 26.5 kg m^{-3} . Todas las regresiones lineales son estadísticamente significativas con una $P < 0.05$. El número de datos utilizados en las regresiones lineales del estrato 10-1000 m y del estrato superficial, respectivamente fueron 173 y 72 (panel superior), 170 y 72 (panel intermedio), y 158 y 59 (panel inferior).

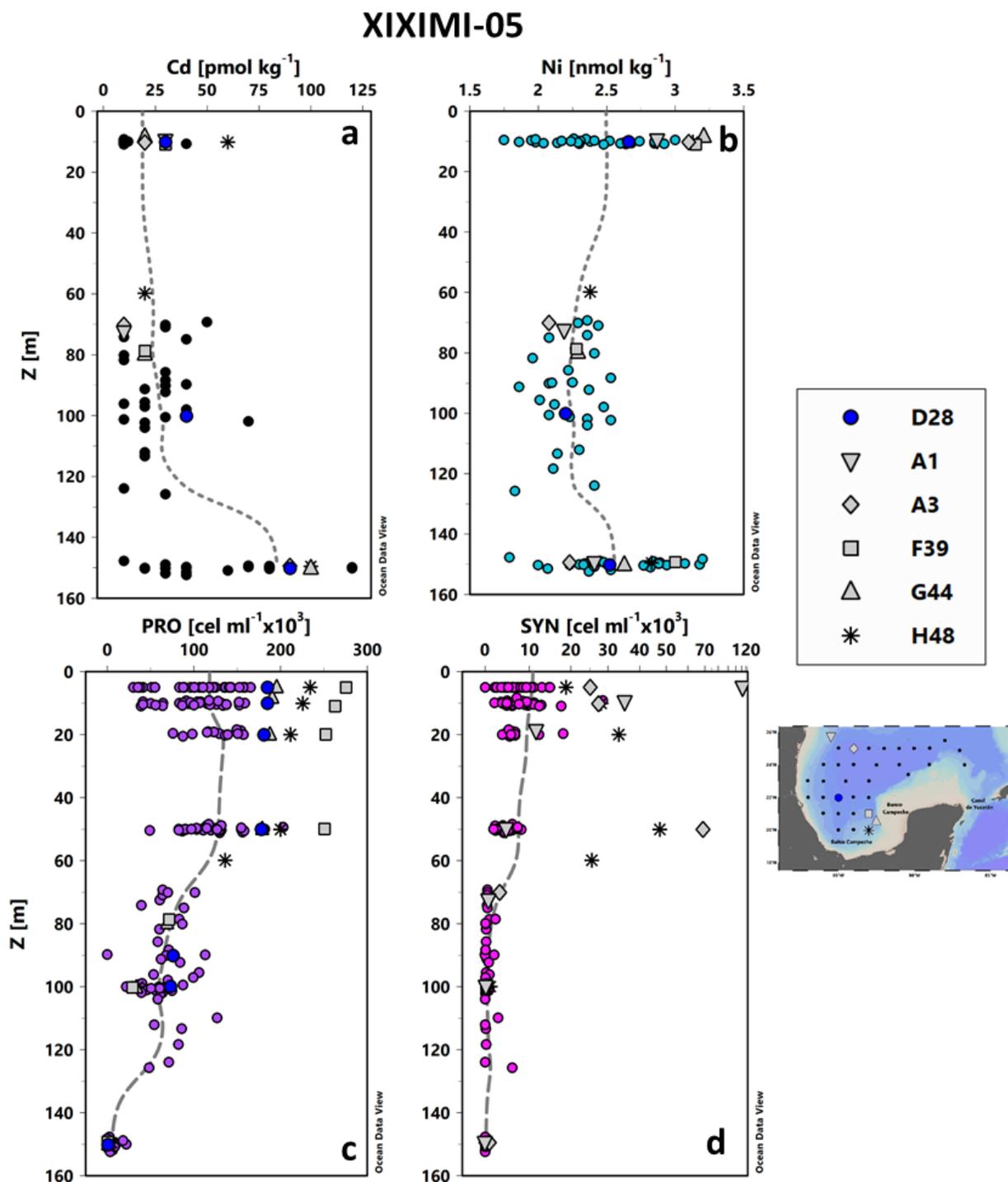


Figura 26. Distribución vertical de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml^{-1}) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml^{-1}) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. La línea discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se señalan algunas estaciones (ver simbología), en las cuales las densidades celulares de PRO y SYN fueron notablemente altas.

3.2.4. Relación de los metales (Cd y Ni) con las poblaciones de cianobacterias (*Prochlorococcus* spp. [PRO] y *Synechococcus* spp. [SYN]) en la zona eufótica (Zeu) del golfo de México

Las concentraciones de los metales y las abundancias de las poblaciones de cianobacterias (PRO y SYN) en la Zeu (<150 m) mostraron una distribución vertical heterogénea en la columna de agua durante XIX-05, al igual que lo observado para XIX-04 (Figura 13 y 26). La concentración de Cd incrementó sus concentraciones con respecto a la profundidad, alcanzando sus máximos valores en la base de la Zeu. Esta tendencia vertical no fue evidente para el Ni (Figura 26a y b). Por el contrario, las cianobacterias tendieron a disminuir con la profundidad (Figura 26 c y d). Para el caso de SYN, las mayores densidades celulares ($>10 \times 10^3$ cel ml⁻¹) se concentraron preferentemente por arriba de los 30 m, en contraste con PRO ($>120 \times 10^3$ cel ml⁻¹) que presentó sus altos valores desde la superficie hasta los 50 m. Bajo el estrato superior de la Zeu, las abundancias de ambas poblaciones disminuyeron paulatinamente hasta alcanzar valores cercanos a cero ~ 150 m para PRO y ~ 80 m para SYN. Ambas poblaciones tuvieron máximos de abundancia que sobresalieron notoriamente de su promedio vertical (cerca de 300×10^3 cel ml⁻¹ para PRO y 120×10^3 cel ml⁻¹ para SYN), los cuales se localizaron en estaciones de la zona noroeste del golfo (A1 y A3), centro (D28) y sur cercano a la plataforma continental del banco de Campeche (F39, G44 y H48; Figura 26). De la tendencia vertical observada en los metales y las cianobacterias, aparentemente existió un comportamiento inverso entre las concentraciones de Cd con las abundancias de PRO y SYN en ciertas estaciones (A1, A3, D28, F39 y G44). Sin embargo, no se encontraron correlaciones significativas entre Cd con las poblaciones de cianobacterias (Tabla 5). Para el caso del Ni, la relación con las cianobacterias fue positiva y más evidente en las estaciones que tuvieron altas abundancias (e.g., A1), en especial con SYN, con la cual registró una correlación baja pero significativa (Tabla 5).

Tabla 5. Coeficiente de correlación de Spearman (ρ) entre las variables biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN]) con variables fisicoquímicas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. Las correlaciones significativas con $P < 0.05$ se señalan en **negritas**.

	Cd	Ni	PO ₄ ³⁻	NN	Si (OH) ₄	FLO	OD
PRO	-0.02	0.15	-0.38	-0.57	0.18	-0.50	0.08
SYN	-0.09	0.37	-0.41	-0.77	0.09	-0.66	0.09

En la Figura 27 se muestra la distribución vertical de los nutrientes, la FLO y del OD en la Zeu. El NN estuvo prácticamente agotado en los primeros 50 m, mientras que el PO_4^{3-} y el $\text{Si}(\text{OH})_4$, registraron concentraciones mayores al límite de detección. Similarmente a lo observado con los metales, los nutrientes mostraron un incremento paulatino con la profundidad, alcanzando los máximos valores hacia la base de la Zeu y por debajo del nivel máximo de FLO (~90 m; Figuras 27a, b y c). Análogamente a la distribución vertical de FLO de finales del verano de 2015, durante la primavera de 2016 los valores más bajos de FLO (~0.1 UR) se localizaron en el estrato superficial, mientras que los más altos (0.5 UR) entre 70 y 100 m de profundidad. Las mayores abundancias de PRO y SYN se localizaron principalmente en la Zeu superior y no coincidieron con el máximo profundo de FLO, lo que alude que las poblaciones de cianobacterias no se encuentran representadas en su totalidad por este parámetro. Esto coincide con la moderada y negativa relación entre FLO con SYN y PRO (Tabla 5). Incluso, en algunas estaciones particulares que mostraron los máximos valores de FLO en aguas más someras (~60 m, Figura 27e), las cianobacterias siguieron el mismo patrón de registrar su máxima densidad celular en estratos aún más superficiales (Figura 27 c y d). Adicionalmente, no se registró una correlación de las cianobacterias con el OD. Es importante destacar que las mayores asociaciones con las cianobacterias se encontraron con los nutrientes, siendo la más alta la registrada con NN (Tabla 5).

La variabilidad regional que se presentó en la distribución superficial (hasta 120 m) de los metales y las cianobacterias durante el crucero de la primavera de 2016, se encuentra representada en la Figura 28. En el caso de Cd se observó que el golfo en general tuvo concentraciones alrededor de los 20 pmol kg^{-1} , mientras que para el Ni se registraron entre 2.2 y 2.6 nmol kg^{-1} (Figuras 28a y b). En ambos metales, las menores concentraciones se confinaron a las estaciones localizadas cerca del CY. Las mayores concentraciones de metales se localizaron en zonas donde la profundidad de la isopicna de los 25.5 kg m^{-3} fue más somera (<75 m), y donde en general, se registraron las mayores abundancias de cianobacterias (Figura 28). Así, las mayores densidades celulares de PRO se presentaron en la región de Campeche ($\text{PRO} > 125 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$), mientras que para SYN ($>25 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) al noroeste del golfo, y moderadamente al sur ($>10 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$), coincidentemente en zonas donde la nitraclina fue somera y los metales alcanzaron concentraciones máximas (Figura 28). Este patrón general es corroborado con el análisis de componentes principales (ACP) que se realizó con todos los datos del estrato 0 - 120 m (Tabla 6, Figura 29). Los dos primeros componentes explicaron el 66% de la varianza. El primero, (CP1 45%) mostró una asociación positiva entre la concentración de Ni y las abundancias de PRO y SYN, además el Ni mostró una asociación negativa con FLO, mientras que el segundo (CP2 21%), mostró una asociación negativa entre las concentraciones de OD y Cd (Tabla 6, Figura 29).

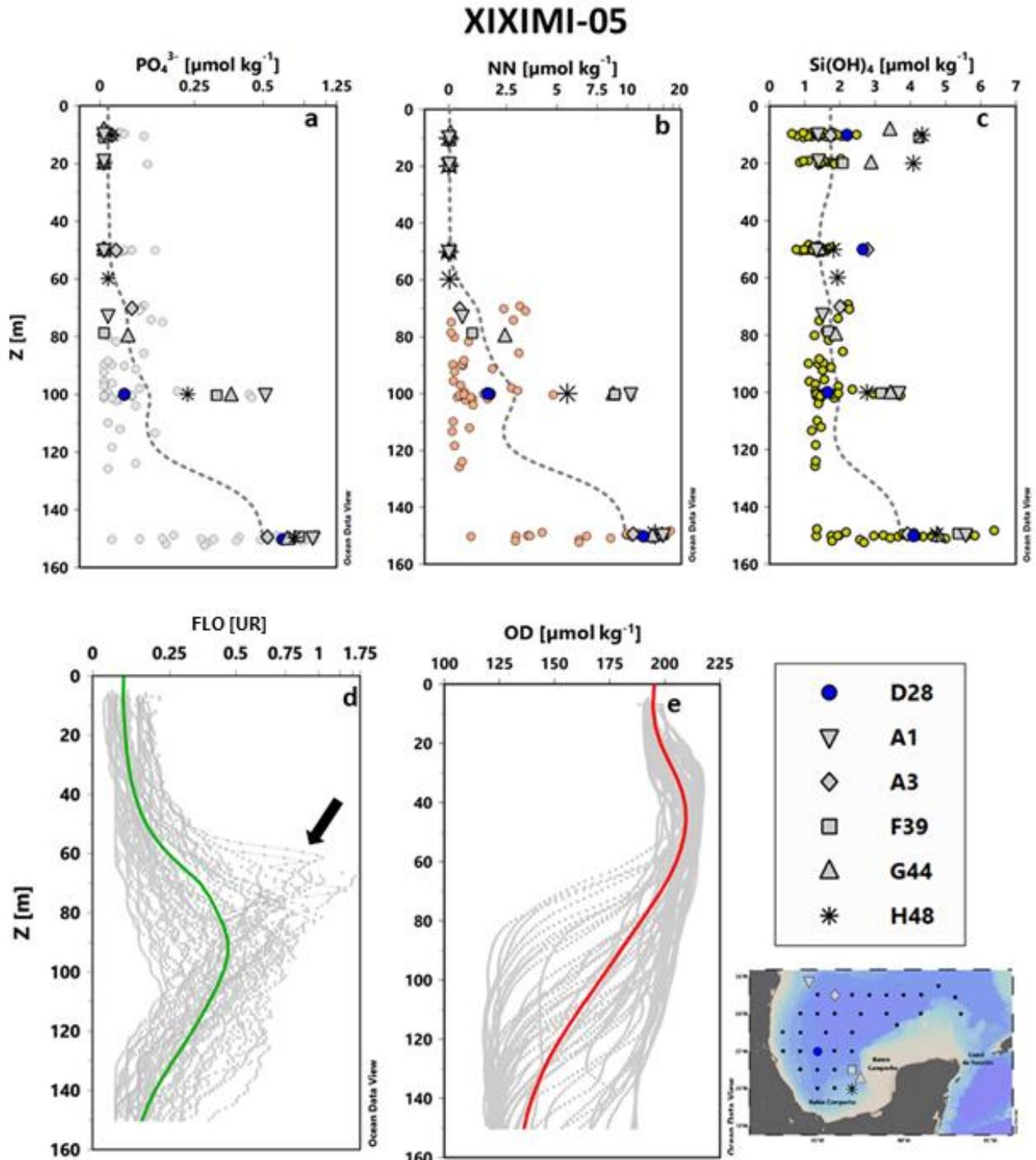


Figura 27. Distribución vertical de las concentraciones de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$), (c) Si(OH)_4 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) Fluorescencia de la Clorofila-a (FLO, unidades relativas UR) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{moles kg}^{-1}$) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. La línea bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de las variables discretas (línea discontinua en los paneles superiores) y continuas (línea continua en los paneles inferiores). En los paneles superiores se señalan algunas estaciones (ver simbología y localización en el mapa) que fueron destacadas en la Figura 26, dado las notablemente altas densidades celulares de PRO y SYN. Además, la localización aproximada de estas estaciones en los perfiles de fluorescencia (FLO) es indicada con una flecha negra.

XIXIMI-05

Promedio estrato superficial (0-120 m)

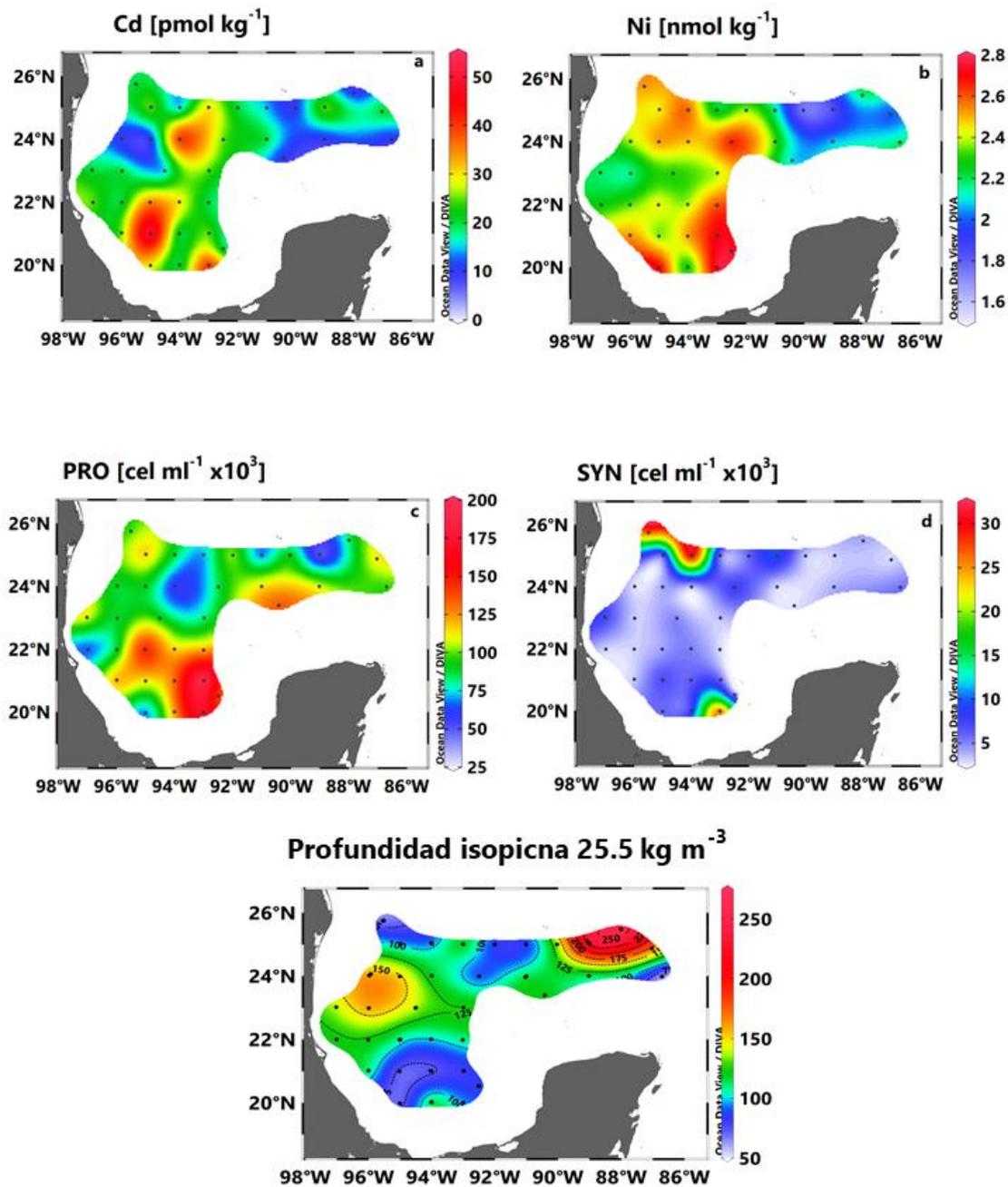


Figura 28. Distribución espacial de las concentraciones promedio de (a) Cd (pmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹), (c) profundidad de la isopícnica de 25.5 (kg m⁻³) como una aproximación de la profundidad de la nitraclina, (d) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml⁻¹) y (e) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml⁻¹) de la campaña XIXIMI-05, estimadas del estrato 0 - 120 m de la región de aguas profundas del golfo de México.

Tabla 6. Resultado del Análisis de Componentes Principales (PCA) mostrando las cargas de los dos componentes con mayor varianza explicada (CP1 y CP2) para las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. Las cargas mayores a 0.50 se señalan en **negritas**.

Variable	CP 1	CP 2
D	-0.88	0.29
OD	0.39	-0.58
FLO	-0.78	0.45
Cd	0.01	0.84
Ni	0.70	0.37
PRO	0.71	0.15
SYN	0.79	0.11
% Var. Exp.	45	21

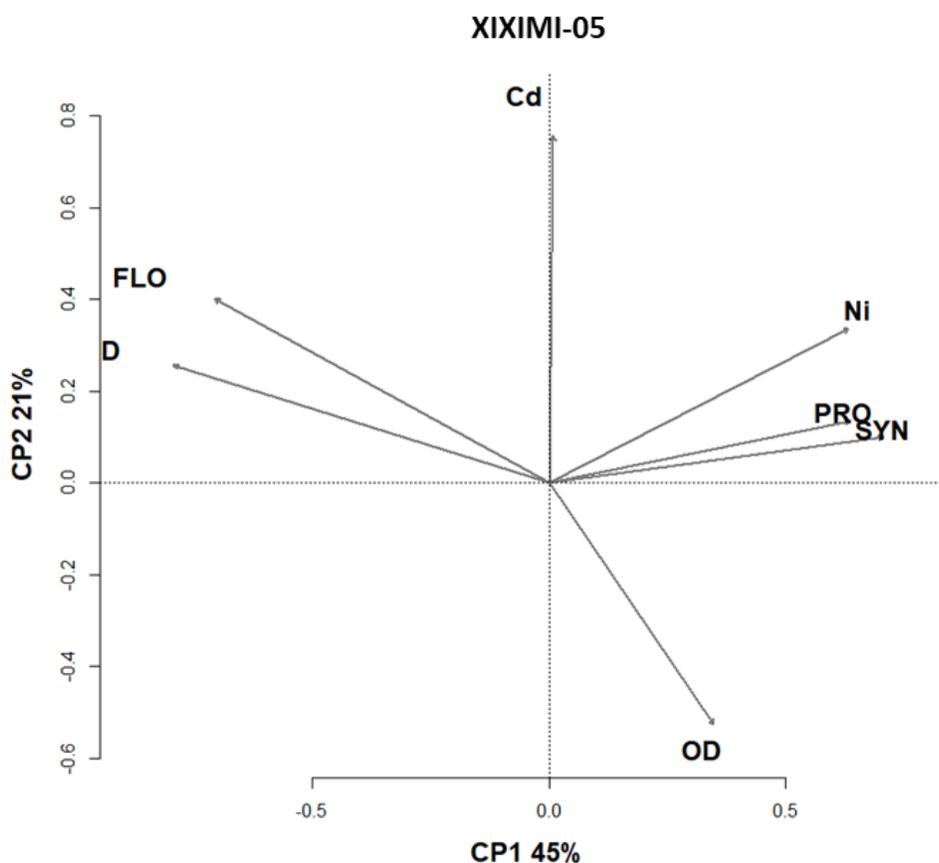


Figura 29. Análisis de Componentes Principales (ACP) entre las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-05. A todas las variables utilizadas en este análisis se les realizó una estandarización Z, tal como se describe en detalle en la sección de metodología.

3.2.4.1. Comparación de la distribución vertical de los metales y las poblaciones de cianobacterias entre las estructuras de mesoescala

En general, las diferencias en la distribución vertical de metales entre las estructuras de mesoescala, fueron más evidentes hacia la base de la Zeu (Figura 30). Este patrón fue más notorio para el Cd, el cual alcanzó en promedio concentraciones hasta 5 veces más altas en las estaciones clasificadas como RC con respecto a las RA. En el estrato superior (<25 m), no se observó una clara diferencia en las concentraciones de Cd entre ambas estructuras (Figura 30a), mientras que para Ni se registró en promedio una mayor concentración en las estaciones RC (Figura 30b). Llama la atención que en la parte intermedia de la Zeu asociado al nivel del máximo de fluorescencia (~75 – 100 m), el Ni muestra un decaimiento en sus concentraciones en las estaciones RC, posiblemente asociado a consumo fitoplanctónico.

La influencia de la dinámica de mesoescala en la distribución vertical de las cianobacterias está representada en la Figura 30c y d. Al respecto, las mayores abundancias de PRO (>100 x 10³ cel ml⁻¹) se observaron a profundidades menores de 50 m en las estaciones RC, en contraste a aquellas categorizadas como RA, donde las mayores densidades celulares (~100 x 10³ cel ml⁻¹) se registraron a los 100 m de profundidad (Figura 30c). SYN por su parte, mostró valores homogéneos y bajos (<5 x 10³ cel ml⁻¹) a lo largo de toda la Zeu en las estaciones RA, mientras que en las estaciones RC, alcanzaron abundancias de hasta 120 x 10³ cel ml⁻¹ por arriba de los 50 m de profundidad (Figura 30d).

La mayor diferencia encontrada en los valores de Cd y cianobacterias entre la parte superior (aprox. <50 m) y la base (>100 m) de la Zeu en las estaciones categorizadas como RC (valores y perfiles en azul, Figura 30), es corroborada mediante la correlación negativa y significativa que resultó entre las abundancias de PRO - SYN y las concentraciones de Cd (PRO: $\rho = -0.64$, SYN $\rho = -0.65$ $P < 0.01$), la cual no fue encontrada con las concentraciones de Ni (PRO: $\rho = -0.27$, SYN: $\rho = -0.01$ $P > 0.01$). Dentro de las estaciones clasificadas como RA (valores y perfiles en rojo, Figura 30), no se encontró ninguna correlación significativa entre Cd y Ni con PRO y SYN, debido a que sus patrones verticales son más homogéneos dentro de este estrato superficial asociado al hundimiento de las isopícnas que ocurre en los remolinos anticiclónicos.

3.3. Campaña oceanográfica XIXIMI-06 (18 agosto al 10 de septiembre del 2017)

La altura del nivel del mar (ADT) y la circulación de las corrientes geostróficas presentes durante la campaña oceanográfica de XIXIMI-06 (XIX-06, agosto – septiembre 2017), se representa en la Figura 31. Durante este crucero, el flujo anticiclónico de la CL fue detectado al este del GM con valores de ADT >50 cm. Esta corriente mostró una gran intrusión hacia el norte de la cuenca hasta los casi 27°N. Además, al noroeste del golfo se localizó el remanente de la estructura anticiclónica descrita en la campaña anterior, el LCE “Poseidón” (24 – 26°N y 94 – 96°W) con valores de ADT < 50 cm, mientras que en la entrada a la cuenca y aún conectado a la CL, se detectó el LCE “Quantum” (24 – 27°N y 84 – 88°W) con alturas >50 cm. Por otro lado, en la periferia de la CL se detectaron varias estructuras de circulación ciclónica o “LCFEs” con valores de ADT ~10 cm, las cuales parecieron “estrangular” el flujo de la CL en su entrada a la cuenca del golfo por el canal de Yucatán. No obstante, estos remolinos no mostraron interacción con la malla de estaciones.

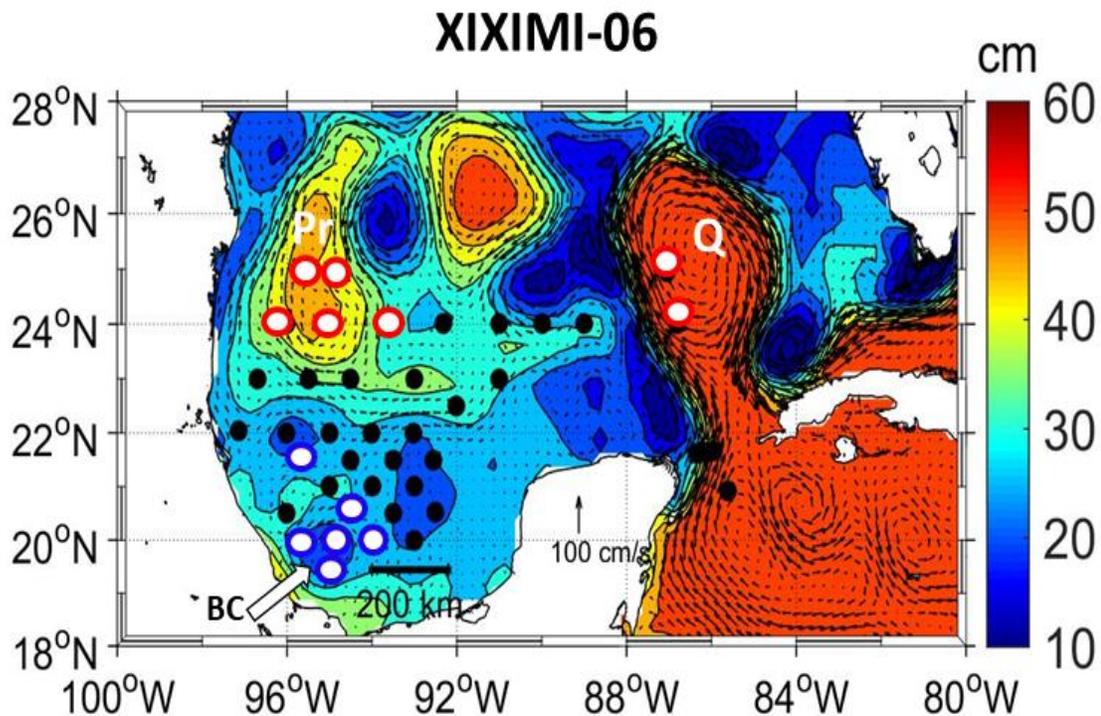


Figura 31. Mapa del promedio de la topografía dinámica absoluta (ADT, cm) con las velocidades geostróficas (cm s^{-1}) correspondiente al periodo que abarcó desde el 18 agosto al 10 de septiembre del 2017 del crucero XIXIMI-06. Las imágenes satelitales diarias utilizadas en el promedio se obtuvieron de los productos de Servicio de Monitoreo del Medio Marino de Copernicus (CMEMS, <http://marine.copernicus.eu/services-portfolio/access-to-products/>). Las estaciones de muestreo se señalan en círculos negros, círculos blancos con contorno rojo (clasificadas como remolinos anticiclónicos, RA) y círculos blancos con contorno azul (clasificadas como remolinos ciclónicos, RC). La región de la bahía de Campeche (BC) se indica con una flecha blanca. Los remolinos desprendidos de la corriente del Lazo se señalan con las letras Pr (remanente de Poseidón) y Q (Quantum) según la denominación propuesta por el Horizon Marine Group (www.horizonmarine.com).

Adicionalmente, las corrientes geostroficas en la región de la BC estuvieron poco definidas, y no fue posible identificar al remolino semi-permanente que caracteriza a esta región. Sin embargo, se presentó valores relativamente bajos de ADT < 15 cm, lo cual podría indicar la presencia débil de esta estructura ciclónica (Figura 31).

XIXIMI-06

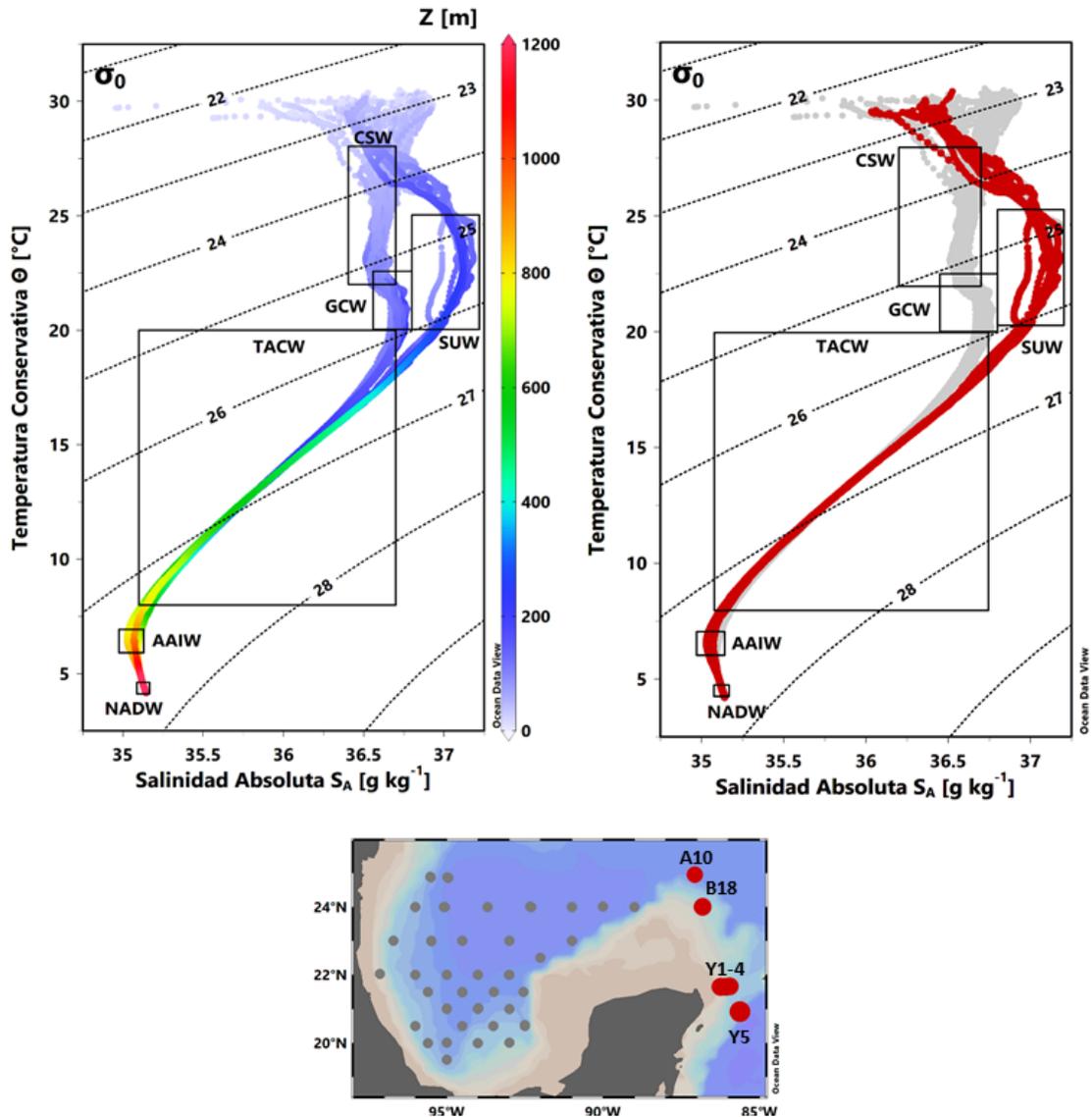


Figura 32. Diagrama Θ - S_A de temperatura conservativa (Θ , $^{\circ}\text{C}$) y salinidad absoluta (S_A , g kg^{-1}) con profundidad (barra de color, Z [m]) correspondiente a la campaña XIXIMI-06 (panel izquierdo). Los recuadros en línea negra y las abreviaturas indican la localización aproximada de las masas de agua en el golfo de México, correspondientes al Agua Común del Golfo (GCW), Agua Superficial del Caribe (CSW), Agua Subtropical Subsuperficial (SUW), Agua Central del Atlántico Tropical (TACW), Agua Intermedia de Antártico (AAIW) y la capa superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de las masas de agua, destacando las estaciones mayormente influenciadas por la corriente del Lazo (perfiles en rojo). En el mapa se destaca la localización geográfica de las estaciones mostradas en los perfiles del panel derecho.

De la misma forma que en las campañas anteriores, se corroboró que la mayoría de las estaciones clasificadas como “RA” y “RC” durante XIX-06, coincidieron en la localización de los LCEs y remolinos ciclónicos, respectivamente. Las estaciones clasificadas como RA, se detectaron en regiones donde estuvo el remanente del LCE “Poseidón” y el precursor del LCE “Quantum” (círculos blancos con borde rojo; Figura 31), mientras que las estaciones catalogadas como RC, estuvieron mayormente localizadas en la región de la BC (círculos blancos con borde azul; Figura 31).

Las masas de agua presentes durante el crucero de verano de 2017, fueron las mismas que las definidas en los cruceros anteriores, y son señaladas en el diagrama Θ - S_A (Figura 32). En los primeros 250 m de la columna de agua, fueron localizadas aguas remanentes del CSW y las masas de agua, GCW y SUW. Al igual que en XIX-05, se presentaron salinidades alrededor de los 35 g kg^{-1} en superficie. Las estaciones localizadas a la entrada del GM mostraron en sus características termohalinas una mayor asociación con la CL (perfiles en rojo del panel derecho) y al agua SUW, con un máximo de salinidad de casi 37 g kg^{-1} . Estas estaciones con propiedades caribeñas mostraron con mejor detalle la diferencia que existe con la masa de agua GCW, la cual es localizada en profundidades un poco más someras en las estaciones internas del golfo (perfiles en gris del panel derecho, Figura 32). A mayores profundidades (300 - 600 m) se localizó la masa de agua TACW (isopicnas de $26 - 27 \text{ kg m}^{-3}$), y bajo este estrato se registró la AAIW (600 - 800 m, isopicnas $27.4 - 27.5 \text{ kg m}^{-3}$), la cual se distingue por un mínimo de salinidad de 35 g kg^{-1} . Finalmente, en los estratos más profundos ($>1000 \text{ m}$) se encontró la fracción superior de la masa de agua NADW, con aguas ligeramente más saladas y frías que la AAIW (Figura 32).

3.3.1. Distribución vertical de las variables fisicoquímicas en la región de aguas profundas del golfo de México

Como en los cruceros anteriores, la distribución vertical de los metales disueltos, Cd y Ni, mostró un patrón “tipo nutriente” durante el verano de 2017 (Figura 33). Particularmente, las concentraciones de ambos metales registraron una alta y significativa correlación con el PO_4^{3-} ($R = 0.98$ para Cd y $R = 0.88$ para Ni, $P < 0.001$) y con el NN ($R = 0.97$ y $R = 0.86$, respectivamente; $P < 0.001$). La distribución de metales mostró una variabilidad y dispersión en la columna de agua similar a la exhibida durante el verano de 2015 (Figura 7a y b, Figura 33a y b).

En general, las concentraciones de Cd que se registraron en los primeros 100 m de la columna de agua fueron bajas y poco variables ($<30 \text{ pmol kg}^{-1}$) comparadas al verano del 2015 y primavera del 2016. A 10 m de profundidad, el Cd presentó un valor promedio de $14 \pm 9 \text{ pmol kg}^{-1}$. A partir de los 150 m, las concentraciones incrementaron paulatinamente hasta alcanzar los máximos valores de $400 - 500 \text{ pmol kg}^{-1}$ a los 600 m de profundidad. Bajo este nivel, se observó una disminución hacia los 1000 m donde las concentraciones oscilaron entre 300 y 400 pmol kg^{-1} (Figura 33a).

Por su parte, las concentraciones de Ni oscilaron aproximadamente entre 1.5 y 3 nmol kg^{-1} en los primeros 150 m de profundidad. Bajo este estrato superficial, las concentraciones incrementaron hasta $\sim 4 - 5.5 \text{ nmol kg}^{-1}$ a los 600 m, y se mantuvieron en este rango, a los 1000 m de profundidad (Figura 33b).

Comparativamente con las estaciones internas del golfo, las concentraciones de metales y nutrientes en la columna de agua en las estaciones influenciadas por la CL (A10 y B18) y aquellas localizadas en el CY (Y1 a Y4) y zona más caribeña (Y5), en general registraron valores cercanos o más bajos que el promedio vertical del golfo (Figura 33a – d). Las concentraciones de estas variables disminuyeron notablemente hacia el centro del canal y Caribe (Y3-Y4-Y5), siendo la estación Y5 la que albergó los menores valores de metales y nutrientes en los primeros 700 m de profundidad, y posterior a este estrato, estuvieron dentro del rango de variabilidad del golfo (Figura 33a – d).

Adicionalmente, se encontró una relación negativa y significativa de los metales (Cd: $R = -0.63$, $P < 0.05$; Ni: $R = -0.56$, $P < 0.05$) con la concentración de oxígeno disuelto (OD) durante verano de 2017, asociado a los procesos de degradación de la materia orgánica (Figura 33a, b y e). En general, los mínimos valores de OD ($\sim 100 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) se encontraron alrededor de los 400 - 600 m, aunque este nivel fue más profundo y con valores más altos ($\sim 125 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones más oceánicas del CY y la caribeña Y5 ($\sim 600 - 800 \text{ m}$).

En contraste a las estaciones internas de la cuenca y a la forma del perfil promedio de OD en el golfo, las estaciones del CY y la estación Y5, mostraron una mayor concentración de OD en el estrato de los 200 – 400 m (Figura 33e).

XIXIMI-06

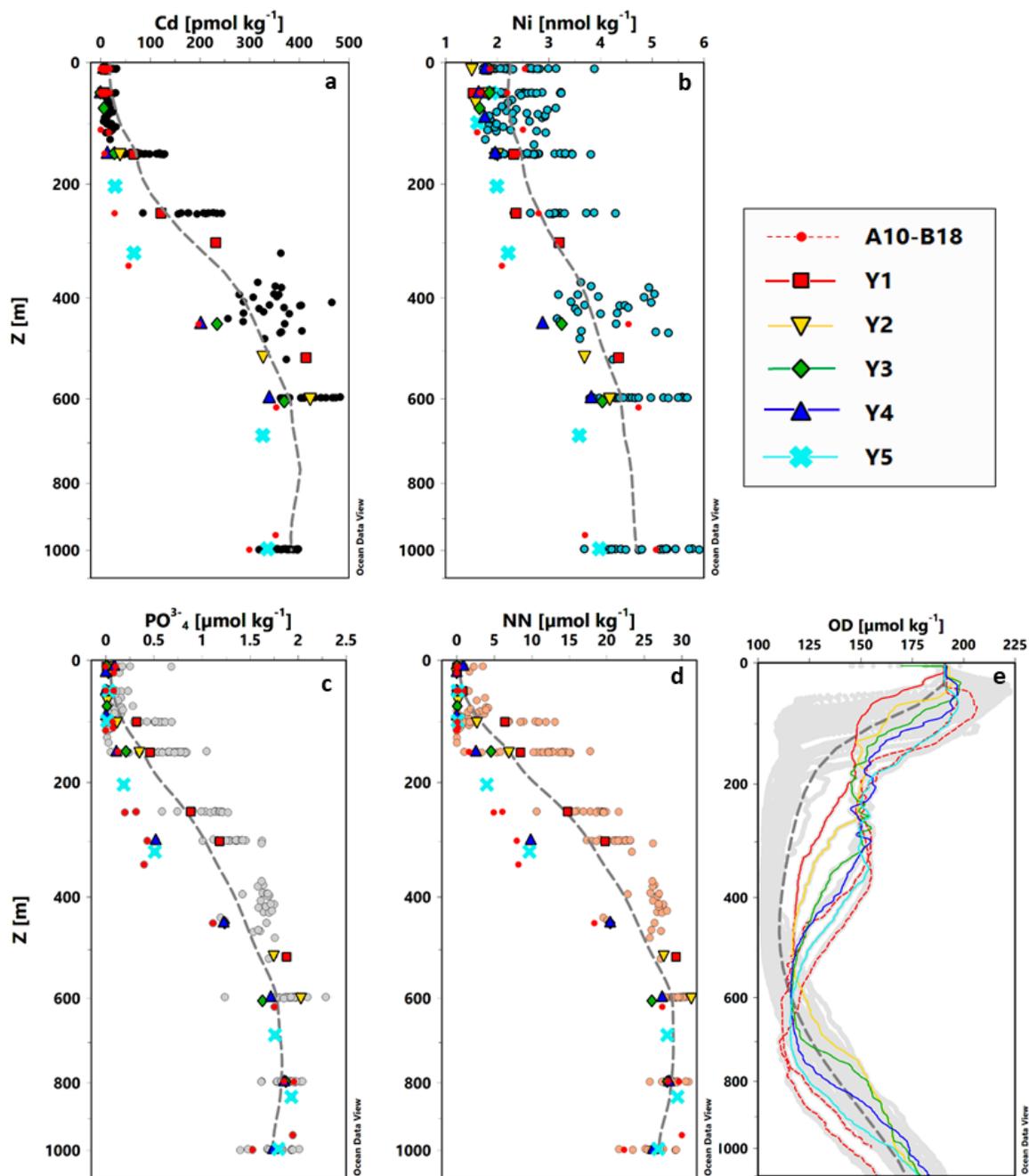


Figura 33. Distribución vertical de concentración de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}), (c) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante el crucero XIXIMI-06. La línea gris discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se destacan en cada panel con diferente simbología las concentraciones de los metales, nutrientes y OD (línea roja discontinua) en las estaciones localizadas en el canal de Yucatán y las que tienen influencia directa de la corriente del Lazo (A10 y B18).

3.3.2. Comparación de la distribución vertical de los metales (Ni y Cd) y nutrientes (PO_4^{3-} y NN) entre las estructuras de mesoescala

En el crucero XIX-06, hubo un menor número de estaciones catalogadas como RC y RA y una clara separación geográfica en la localización de dichas estaciones. Las RC estuvieron confinadas en la parte centro-sur del golfo, mientras que las RA se presentaron mayoritariamente al norte (ver mapa de la Figura 34).

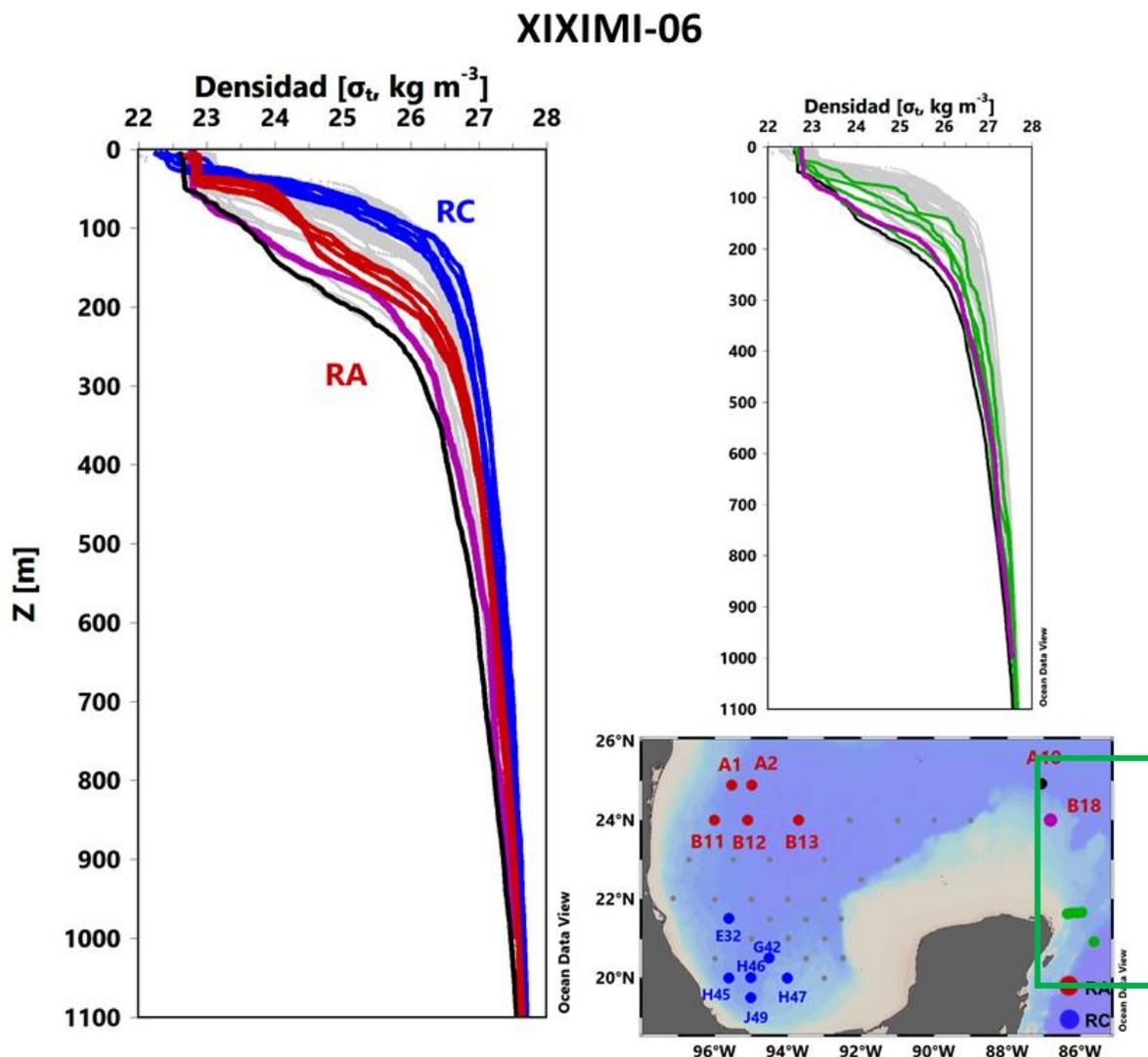


Figura 34. Distribución vertical de la densidad expresada como sigma-t (σ , kg m^{-3}) en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, estaciones y perfiles en rojo) y remolinos ciclónicos (RC, estaciones y perfiles en azul), cuyas estructuras de circulación estuvieron presentes durante el crucero XIXIMI-06 realizado en la región de aguas profundas del golfo de México. Se destacan las estaciones A10 (perfil en negro) y B18 (perfil en rosa) catalogadas como RA. El panel de la derecha muestra nuevamente la distribución vertical de la densidad, destacando las estaciones que tiene una influencia directa del flujo de la corriente del Lazo (perfiles en verde, negro y rosa). En el mapa se indica la localización geográfica de estas estaciones (dentro del recuadro verde), así como las estaciones RA y RC.

El efecto de la circulación de mesoescala de este crucero se hizo notar en la distribución vertical de densidad, ya que el hundimiento de las isopícnas fue notable en las estaciones clasificadas como RA (perfiles en rojo), en especial aquellas con influencia directa de la CL (A10 y B18) y las que están localizadas en el CY (perfiles en verde, panel derecho), mientras que un levantamiento de las isopícnas fue evidente en las estaciones categorizadas como RC (perfiles en azul). Así, por ejemplo, el nivel isopícnal de 25.5 kg m^{-3} (i.e., proxy de la nitraclina), alcanzó una profundidad de 220 m en la estación A10, en contraste a lo observado en las estaciones RC las cuales este estrato fue menor a 100 m, por ejemplo, la H47 alcanzó una profundidad de 78 m en (Figura 34).

Este comportamiento vertical de la densidad se vio reflejado en el patrón de distribución de las concentraciones de Cd y nutrientes, como además en la forma del perfil de estas variables dentro de cada estructura de mesoescala (Figuras 35 y 36). En las estaciones catalogadas como RA, el Cd presentó las menores concentraciones en los primeros 150 m ($<50 \text{ pmol kg}^{-1}$) y posterior a este nivel, incrementó sus valores hasta alcanzar sus máximos alrededor de 450 – 600 m (hasta 800 m en el caso de los nutrientes). Particularmente, el mayor efecto de circulación anticiclónica sobre las bajas concentraciones de este metal, fue observado en las estaciones A10 y B18, ya que los bajos valores superficiales se prolongaron hasta casi los 300 m de profundidad (Figura 35a).

Para el caso de las estaciones RC, las concentraciones de Cd fueron menores que en las RA en el estrato $<100 \text{ m}$ (25 pmol kg^{-1}), y a partir de ahí, sus valores comenzaron a aumentar rápidamente hasta alcanzar sus máximos entre 300 y 400 m (Figura 35b). Sin embargo, las diferencias en la concentración de Cd promedio en los primeros 150 m entre las estructuras de mesoescala no fueron estadísticamente significativas ($t = -1.96$, $gl = 41$, $P = 0.056$), posiblemente porque la mayor diferencia en las concentraciones entre ambas estructuras fue a los 150 m y no en el estrato superior a este nivel. En el estrato de los 300 a 600 m, no se observó una diferencia en las concentraciones de Cd ($t = -0.89$, $gl = 29$, $P > 0.05$) (Figura 35). Los nutrientes mostraron un patrón de distribución vertical entre estructuras de mesoescala similar al descrito para el Cd (Figura 36). Sin embargo, llama la atención la alta concentración superficial ($\sim 10 \text{ m}$) de PO_4^{3-} y NN ($>0.5 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ y $\sim 2.5 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, respectivamente) en la estación H46 con influencia ciclónica (paneles de la derecha, Figura 36), lo cual no fue observado en las concentraciones de Cd de esa estación (Figura 35b).

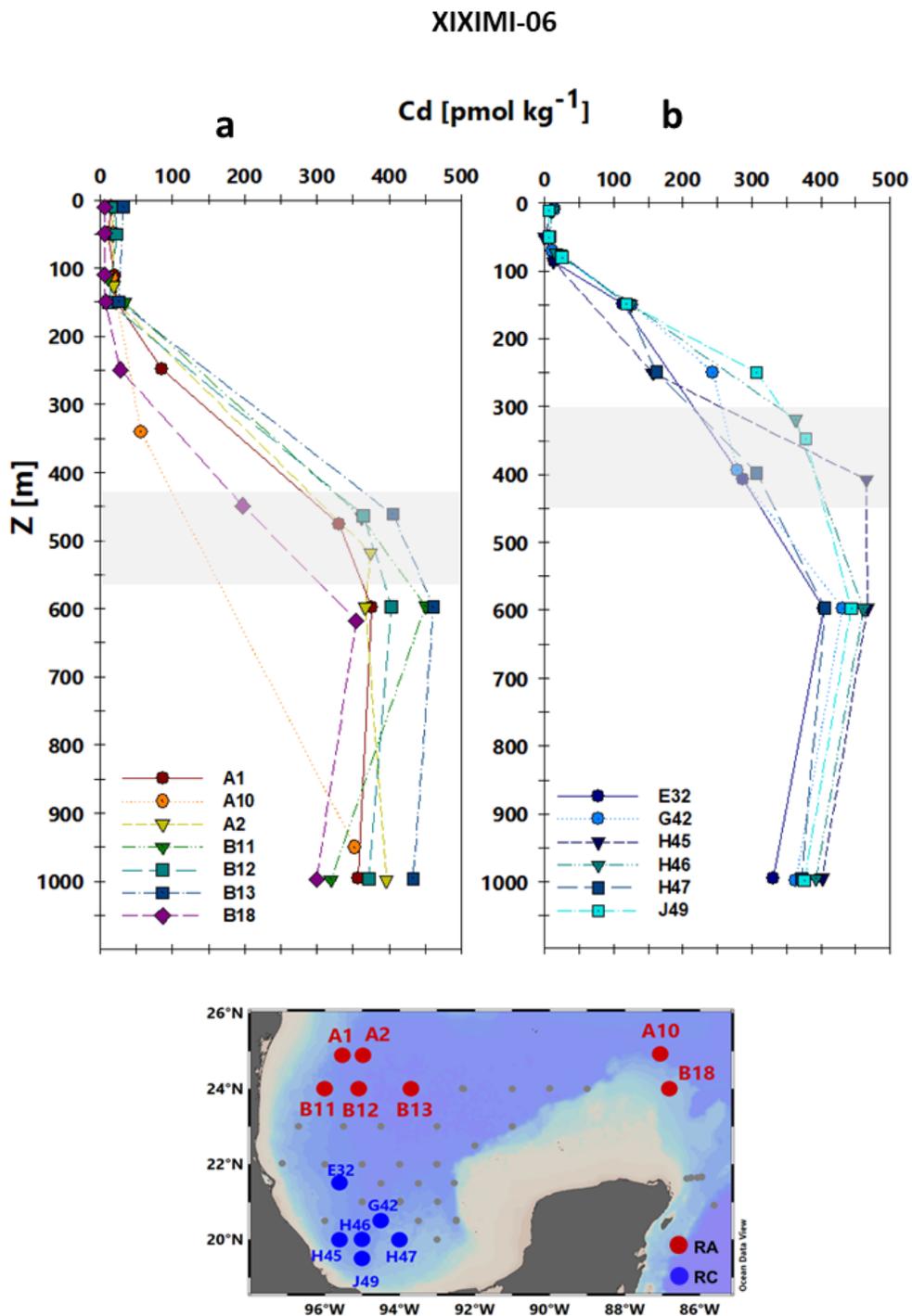


Figura 35. Distribución vertical de la concentración de Cd (pmol kg^{-1}) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-06 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC.

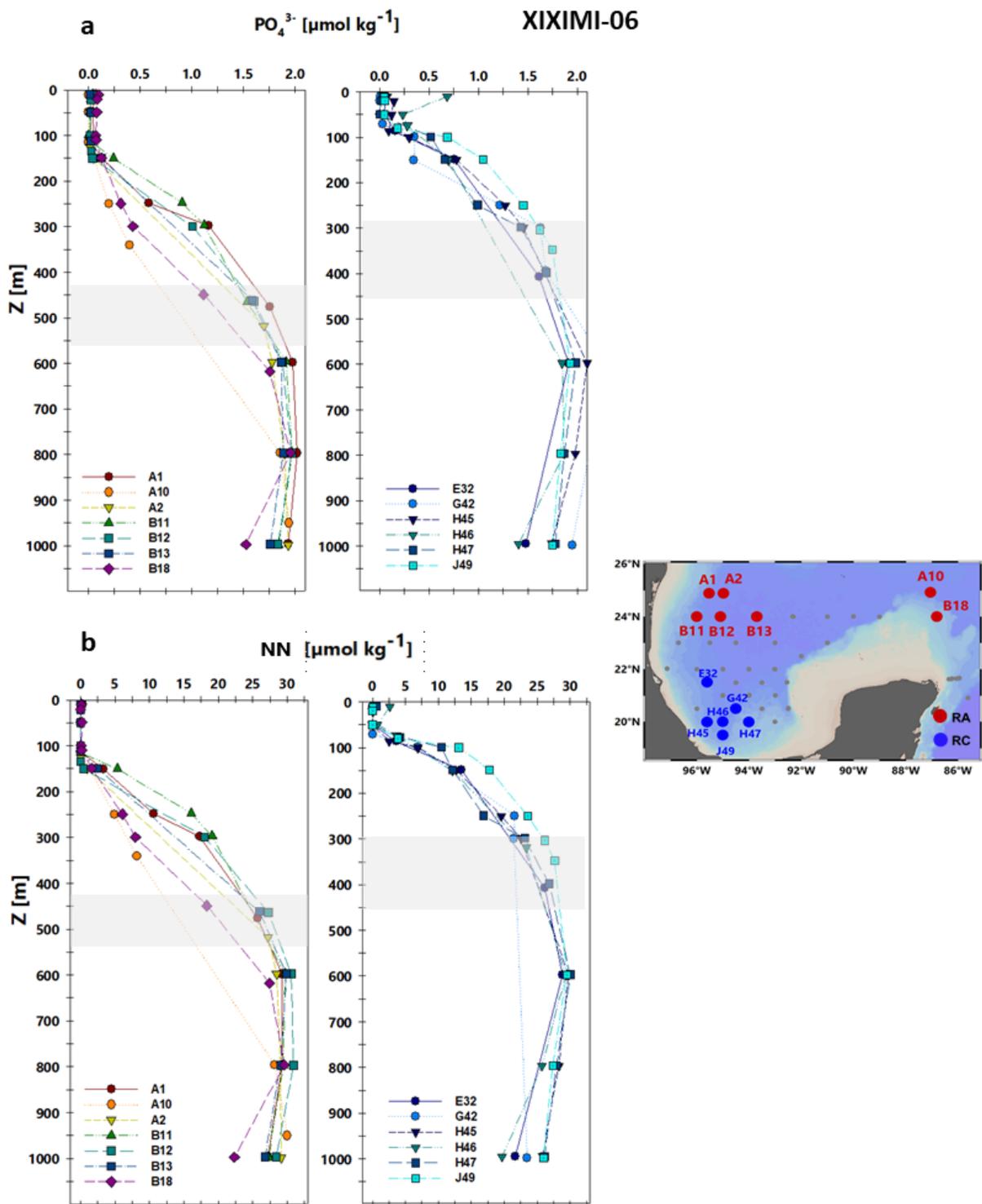


Figura 36. Distribución vertical de la concentración de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) y (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) en las estaciones clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA, paneles de la izquierda) y remolinos ciclónicos (RC, paneles de la derecha) durante el crucero XIXIMI-06 realizado en el golfo de México. En cada panel se indica el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA (círculos rojos) y RC (círculos azules).

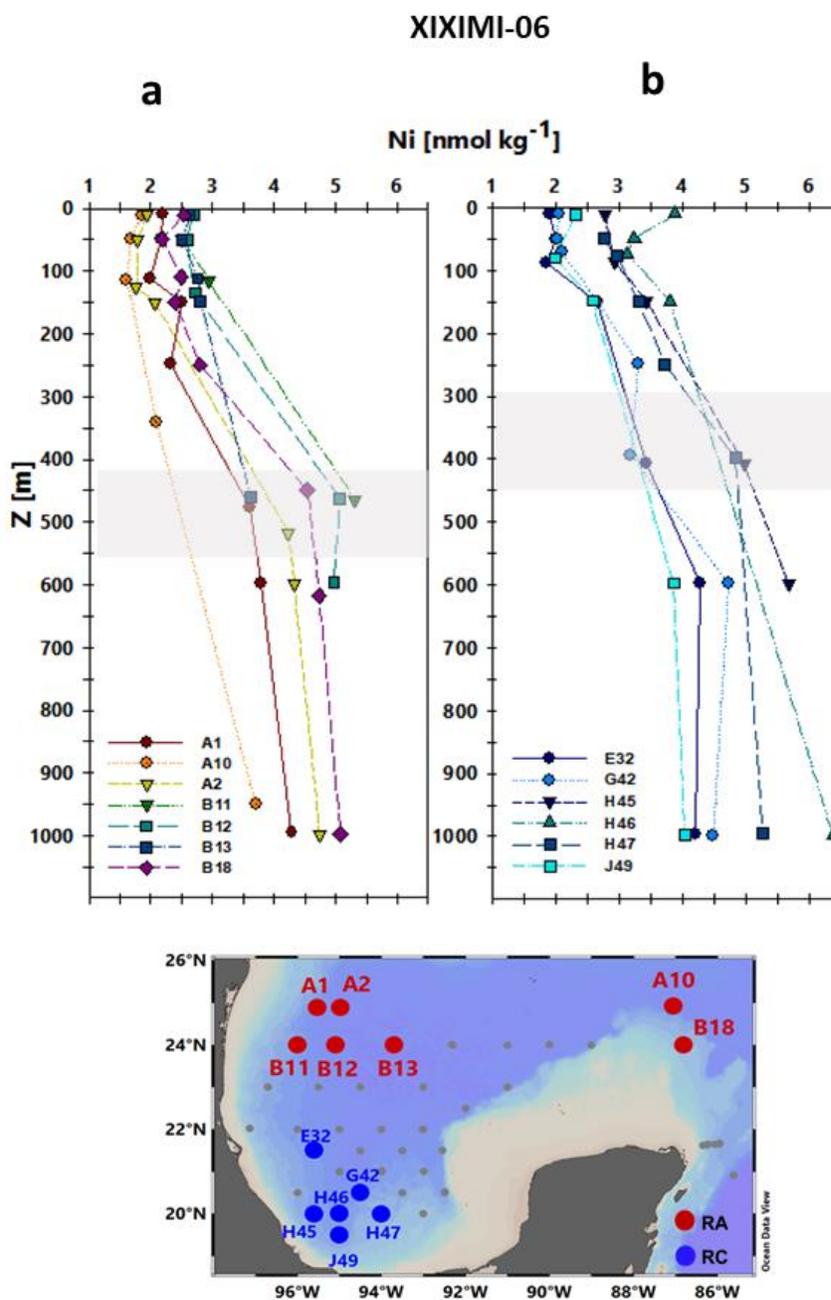


Figura 37. Distribución vertical de la concentración de Ni (nmol kg^{-1}) en las estaciones clasificadas como (a) remolinos anticiclónicos (RA, círculos rojos en el mapa) y (b) remolinos ciclónicos (RC, círculos azules en el mapa) durante el crucero XIXIMI-06 realizado en el golfo de México. En cada panel se indican el nombre de las estaciones que corresponden a cada estructura de circulación. El recuadro gris indica el rango de profundidad donde se localiza el nivel del mínimo de oxígeno. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC.

El patrón vertical de distribución de Ni no presentó una diferencia notoria entre las estructuras de mesoescala, lo cual ha sido consistentemente evidenciado en todos los cruceros (Figura 37). Sus

concentraciones se mantuvieron en un rango de 2 a 3 nmol kg⁻¹ en los primeros 150 m de profundidad, donde no hubo diferencias significativas entre las estaciones categorizadas como RA y RC ($t = -1.61$, $gl = 40$, $P > 0.05$). Sin embargo, al igual que el Cd y los nutrientes, el mayor efecto de la dinámica física de circulación anticiclónica se presentó en la estación A10, donde las bajas concentraciones de Ni se extendieron hasta casi los 350 m (Figura 37a). Contrariamente en la estación H46 categorizada como RC, es notable la máxima concentración superficial (~10 m; Figura 37b), lo cual también fue detectado en los nutrientes (paneles de la derecha de la Figura 36), pero no en la concentración de Cd (Figura 35b). Adicionalmente, se observó en ambas estructuras una tendencia del Ni a disminuir ligeramente sus valores en el máximo de fluorescencia (alrededor de los 75 – 100 m de profundidad, Figura 37), posiblemente por consumo fitoplanctónico.

El rango de profundidad en donde se presentó la mínima concentración de OD (recuadro gris en Figuras 35, 36 y 37), también fue variable entre estructuras de mesoescala, siendo más profundo (450 – 550 m) en las estaciones RA y más somero en las estaciones RC (320 – 450 m).

3.3.3. Relaciones estequiométricas entre metales y nutrientes (Cd:PO₄³⁻, Ni:NN y Ni:PO₄³⁻)

Al igual que en los cruceros anteriores, se observaron relaciones lineales y positivas entre las concentraciones de los metales (Cd y Ni) y los nutrientes (PO₄³⁻ y NN) en el verano de 2017 (Figura 38). Las concentraciones de nutrientes y metales oscilaron a lo largo de un gradiente de densidad, desde valores mínimos en las aguas superficiales (σ_t 22 – 25.5 kg m⁻³, gama colores azul – verde) que incrementaron hacia las aguas intermedias (σ_t 26 - 27 kg m⁻³, gama colores amarillos-naranjas) hasta alcanzar los máximos en las aguas profundas ($\sigma_t > 27.5$ kg m⁻³, gama de colores rojos), donde además se presentó la mayor dispersión de los datos (Figura 38). La pendiente (i.e., razón) de la relación entre el Cd y el PO₄³⁻ en la columna de agua hasta 1000 m fue de 218 ± 3 pmol μmol^{-1} (Figura 38a). La razón de Ni:PO₄³⁻ fue de 1.30 ± 0.05 nmol μmol^{-1} (Figura 38b) y para Ni:NN fue de 0.081 ± 0.004 nmol μmol^{-1} (Figura 38c). Al igual que en los cruceros anteriores, el Ni mostró una concentración basal (~2 nmol kg⁻¹) en las aguas superficiales (i.e., intercepto > 0) donde los nutrientes fueron limitantes (Figura 38b y c). Complementariamente, las razones de Cd:PO₄³⁻ fueron significativamente diferentes entre los tres cruceros ($F = 23.72$, $gl_{\text{interacción}} = 2$, $gl_{\text{error}} = 601$, $P < 0.001$), siendo XIX-05 el crucero que presentó la mayor pendiente para ambas relaciones.

La razón Ni:NN no mostró diferencias significativas entre los cruceros ($F = 0.85$, $gl_{\text{interacción}} = 2$, $gl_{\text{error}} = 572$, $P > 0.05$), y tampoco en la razón Ni:PO₄³⁻ ($F = 1.15$, $gl_{\text{interacción}} = 2$, $gl_{\text{error}} = 574$, $P > 0.05$).

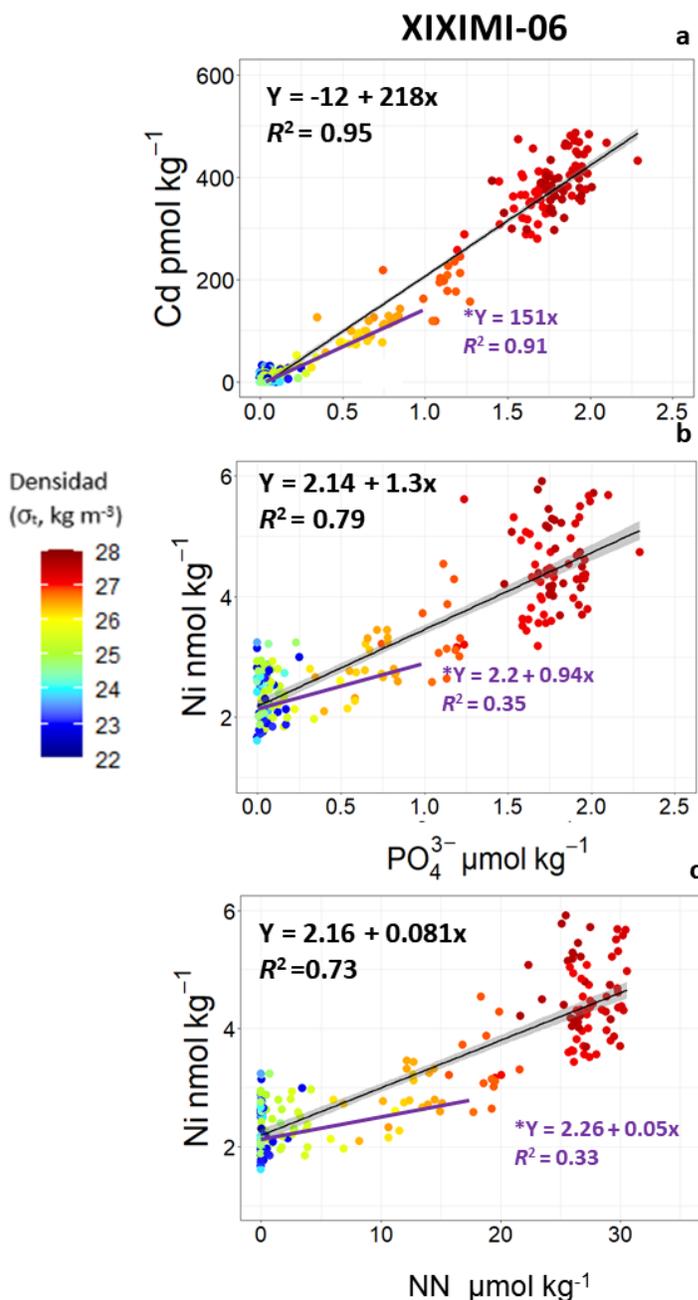


Figura 38. Relación entre las concentraciones de (a) Cd (pmol kg⁻¹) y PO₄³⁻ (μmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹) y PO₄³⁻ (μmol kg⁻¹) y (c) Ni (nmol kg⁻¹) y NO₂⁻ + NO₃⁻ (NN, μmol kg⁻¹) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. Los valores de densidad (sigma-t, kg m⁻³) se indican con la barra de colores. Las razones estequiométricas de cada metal: nutriente se definen por las pendientes de las ecuaciones de la regresión lineal que se indican en cada panel para el estrato 10-1000 m (ecuaciones y línea de regresión en color negro) y para el estrato superficial (ecuaciones y línea de regresión en color morado) considerado hasta aproximadamente la isopícnica de 26.5 kg m⁻³. Todas las regresiones lineales son estadísticamente significativas con una $P < 0.05$. El número de datos utilizados en las regresiones lineales del estrato 10-1000 m y del estrato superficial, respectivamente fueron 219 y 110 (panel superior), 191 y 110 (panel intermedio), y 158 y 76 (panel inferior).

Considerando solo la información de las aguas más superficiales (i.e., estrato aprox. $\leq 26.5 \text{ kgm}^{-3}$), la pendiente de la relación entre las concentraciones de Cd y PO_4^{3-} fue de 151 ± 4 , mientras que las razones de la relación entre el Ni y el PO_4^{3-} y el NN para ese mismo estrato, fueron de 0.94 ± 0.12 y 0.05 ± 0.01 , respectivamente (líneas de regresión en color morado, Figura 38). Comparativamente con la columna de agua hasta 1000 m, todas razones descritas fueron significativamente diferentes e inferiores en este estrato superficial (Cd: PO_4^{3-} con $F = 49.69$, $\text{gl}_{\text{interacción}} = 1$, $\text{gl}_{\text{error}} = 325$, $P < 0.001$; Ni: PO_4^{3-} con $F = 4.89$, $\text{gl}_{\text{interacción}} = 1$, $\text{gl}_{\text{error}} = 297$, $P < 0.05$ y Ni:NN con $F = 10.54$, $\text{gl}_{\text{interacción}} = 1$, $\text{gl}_{\text{error}} = 230$, $P < 0.01$).

3.3.4. Relación de los metales (Cd y Ni) con las poblaciones de cianobacterias (*Prochlorococcus* spp. [PRO] y *Synechococcus* spp. [SYN]) en la zona eufótica (Zeu) del golfo de México

Dentro de la Zeu (<150 m) se registró, durante el verano de 2017, una mayor variabilidad en la distribución vertical de las concentraciones de Ni y las abundancias de PRO que la observada en este mismo estrato en los datos de Cd y SYN (Figura 39). Con una menor dispersión hasta casi los 100 m de profundidad, el Cd mostró concentraciones por debajo de los 25 pmol kg^{-1} . Bajo este nivel, sus valores incrementaron hasta 4 veces, pero con una alta variabilidad hacia la base de la Zeu (Figura 39a). En el caso del Ni sus concentraciones oscilaron entre los $1.5 - 3 \text{ nmol kg}^{-1}$ en toda la Zeu (Figura 39b). Las abundancias de ambas poblaciones de cianobacterias registraron sus mayores densidades celulares en el estrato superior de la Zeu (Figuras 39c y d). Particularmente, valores de PRO por arriba del promedio ($\sim 100-150 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) fueron observados mayoritariamente en aguas más someras de 50 m, mientras que para SYN, los altos valores ($\sim 20 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) se detectaron por arriba de 20 m. Regionalmente, las estaciones localizadas en la BC, fueron las que presentaron las máximas abundancias de PRO ($\sim 300 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) y en el caso de SYN, fue la estación B16 localizada cerca de un remolino ciclónico (Figura 31), la que mostró el valor máximo en la abundancia superficial ($\sim 70 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) y que sobresalió notablemente de su promedio (Figura 39d). Bajo el estrato superior de la Zeu, las abundancias de ambas poblaciones disminuyeron paulatinamente hasta alcanzar valores cercanos a cero $\sim 150 \text{ m}$ en PRO y $\sim 80 \text{ m}$ para SYN (Figura 39c y d). La distribución vertical de los metales y cianobacterias sugieren un patrón inverso principalmente entre Cd y PRO. Dada la alta dispersión en toda la Zeu, no es posible distinguir algún patrón entre el Ni y las cianobacterias. Así, solo se encontraron correlaciones significativas entre Cd y PRO (Tabla 7).

XIXIMI-06

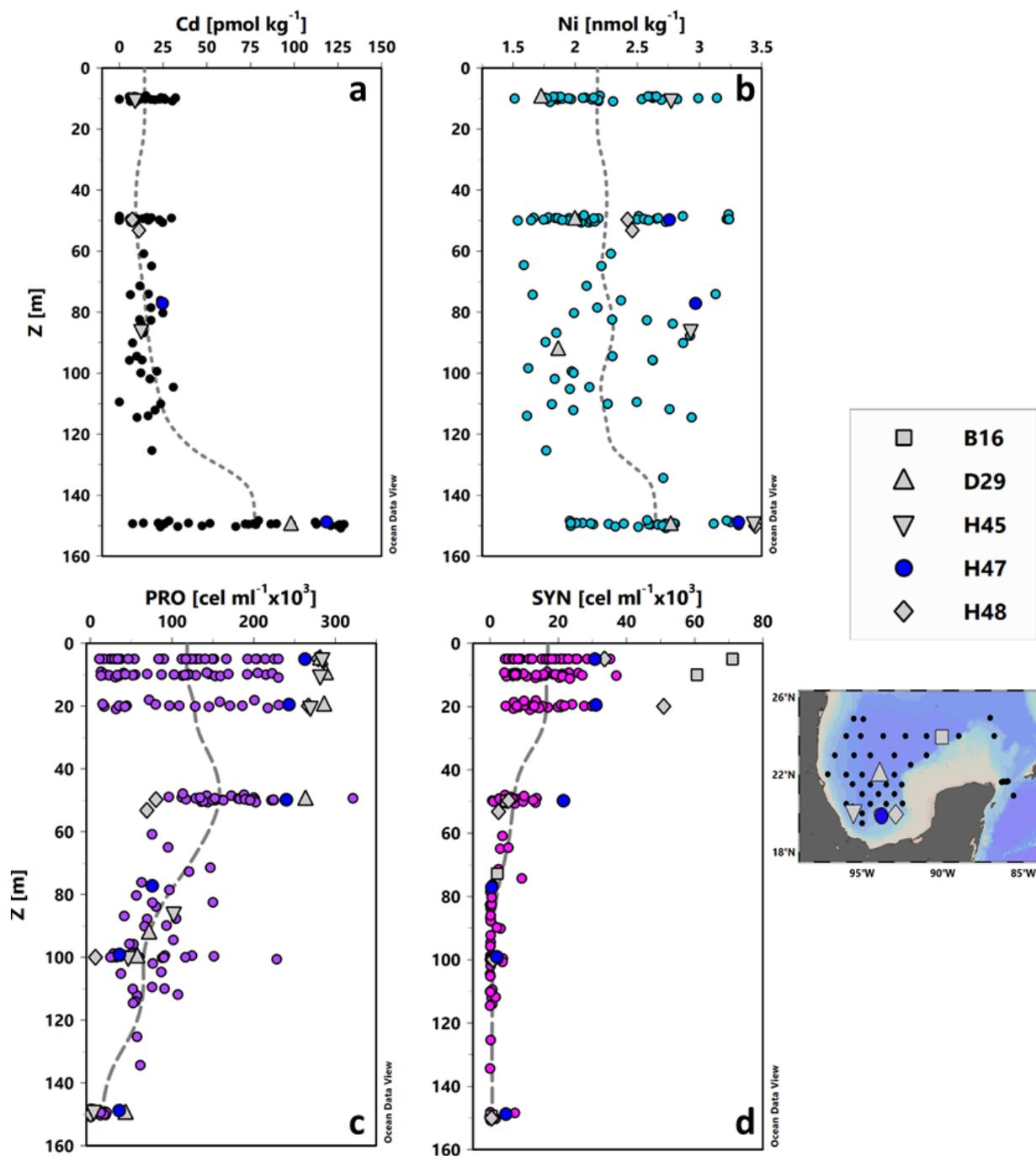


Figura 39. Distribución vertical de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹), (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml⁻¹) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml⁻¹) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. La línea discontinua bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de cada variable. Se señalan estaciones (ver simbología) que tuvieron abundancias por arriba del promedio para SYN y PRO en el estrato más somero (>50 m).

Tabla 7. Coeficiente de correlación de Spearman (ρ) entre las variables biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN]) con variables fisicoquímicas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. Las correlaciones resaltadas en **negritas** fueron estadísticamente significativas $P < 0.05$.

	Cd	Ni	PO₄³⁻	NN	Si (OH)₄	FLO	OD
PRO	-0.41	-0.06	-0.33	-0.40	0.07	-0.23	0.50
SYN	-0.05	0.03	-0.23	-0.28	-0.18	-0.47	0.24

Para complementar lo anterior, se muestra en la Figura 40 la distribución vertical de los nutrientes, la FLO y del OD en la Zeu. A diferencia de lo encontrado en los cruceros anteriores, el NN fue menos limitante en los primeros 50 m durante XIX-06, ya que se observaron algunos valores por arriba de su límite de detección, y tanto el PO₄³⁻ como el Si(OH)₄ registraron concentraciones relativamente altas en este estrato superficial. Similarmente a lo observado con los metales, los nutrientes mostraron un incremento paulatino con la profundidad, alcanzando los máximos valores hacia la base de la Zeu, por debajo del nivel máximo de FLO (~85 m) y en profundidades donde las concentraciones de OD disminuyeron hacia valores ~125 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (Figura 40). La distribución vertical de FLO durante esta campaña mostró los valores más bajos de FLO (~0.1 UR) en el estrato superficial, mientras que los más altos (0.5 UR) en los estratos profundos (~70 - 100 m). Análogamente a lo observado en XIX-04 y XIX-05, las mayores abundancias de PRO y SYN no coincidieron precisamente con el máximo profundo de FLO, ni en aquellas estaciones donde este nivel fue más somero (Figura 40 d).

Esto concuerda con la moderada y negativa relación entre FLO con SYN y PRO (Tabla 7). Adicionalmente, se registró una correlación positiva y moderada entre las abundancias de cianobacterias y la concentración de OD, como también una relación opuesta de estas poblaciones con los nutrientes, siendo la más alta la registrada entre PRO y NN (Tabla 7). Al igual que los cruceros anteriores, hubo una gran variabilidad regional en la distribución de los metales y las cianobacterias (Figura 41). En general, en la región somera (promedio de los primeros 120 m) el golfo presentó concentraciones entre los 5 y 20 pmol kg^{-1} de Cd, mientras que para el Ni sus valores estuvieron alrededor de 2.25 nmol kg^{-1} (Figuras 41a y b). Las abundancias de ambas poblaciones mostraron un patrón inverso a la profundidad de la nitraclina (isopicna 25.5 kg m^{-3}).

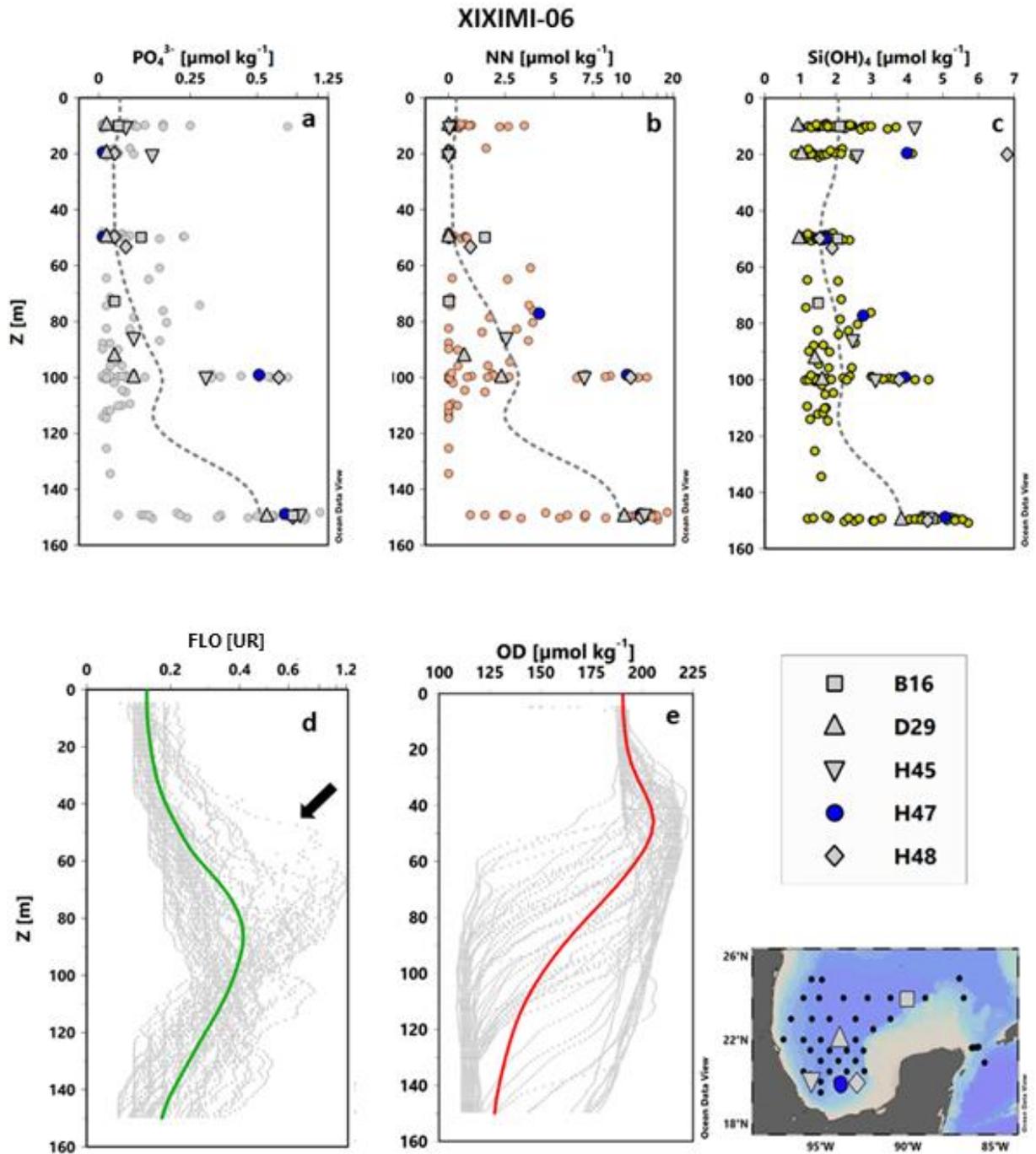


Figura 40. Distribución vertical de las concentraciones de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$), (c) Si(OH)_4 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (d) fluorescencia de la Clorofila-a (FLO, UR) y (e) oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{moles kg}^{-1}$) registradas en la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. La línea bajo los puntos de cada perfil representa la media móvil estimada con todos los datos de las variables discretas (línea discontinua en los paneles superiores) y continuas (línea continua en los paneles inferiores). En los paneles superiores se señalan algunas estaciones (ver simbología y localización en el mapa) que se destacaron en la Figura 39, dado las notablemente altas densidades celulares de PRO y SYN. Además, la localización aproximada de estas estaciones en los perfiles de fluorescencia (FLO) es indicada con una flecha negra.

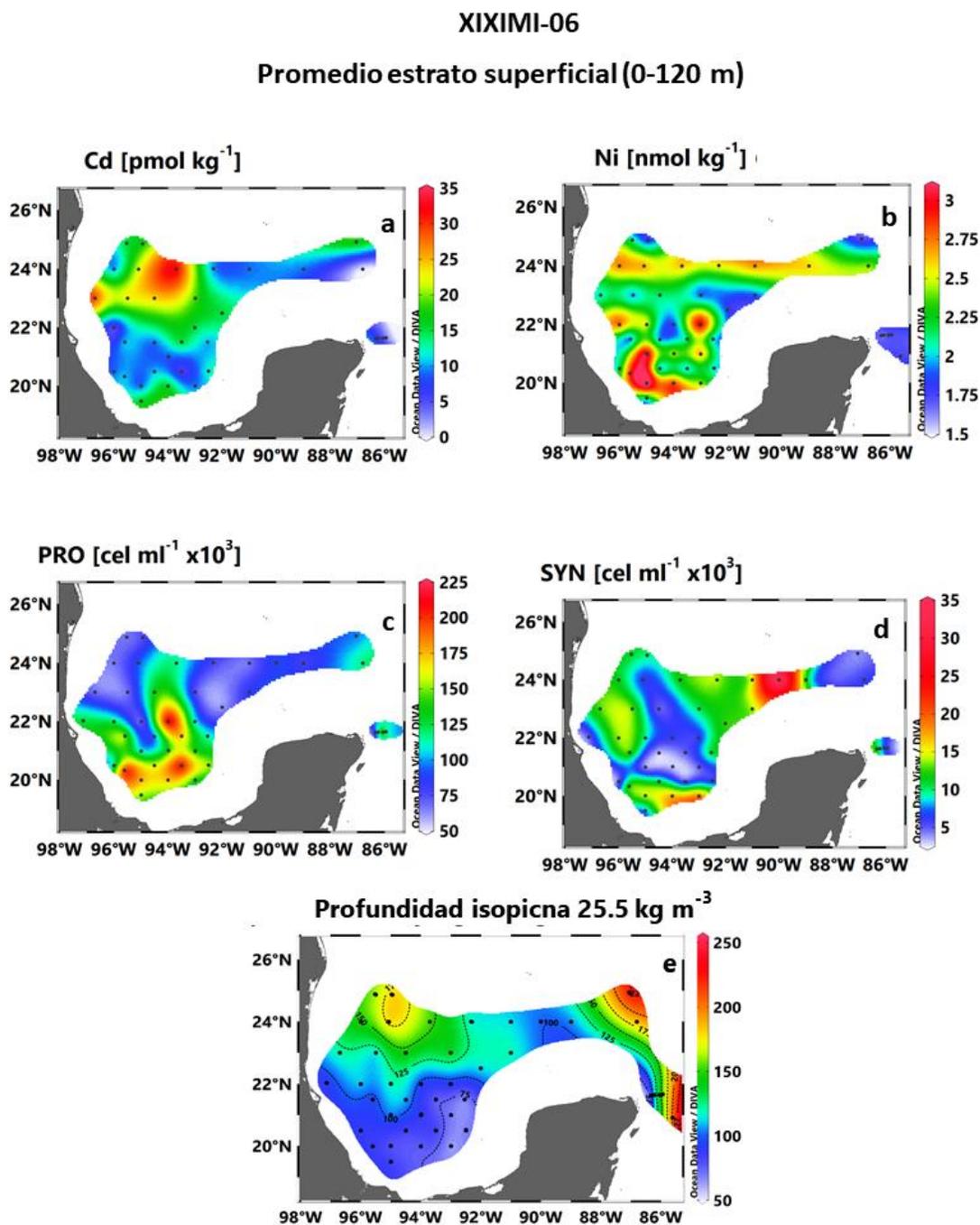


Figura 41. Distribución espacial de las concentraciones promedio de (a) Cd (pmol kg⁻¹), (b) Ni (nmol kg⁻¹), (c) profundidad de la isopícnica de 25.5 (kg m⁻³) como una aproximación de la profundidad de la nitracлина, (d) *Prochlorococcus* spp. (PRO, células ml⁻¹) y (e) *Synechococcus* spp. (SYN, células ml⁻¹) de la campaña XIXIMI-06, estimadas del estrato 0 - 120 m de la región de aguas profundas del golfo de México.

Tabla 8. Resultado del Análisis de Componentes Principales (PCA) mostrando las cargas de los dos componentes con mayor varianza explicada (CP1 y CP2) para las variables fisicoquímicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. Las cargas mayores a 0.50 se señalan en **negritas**.

Variable	CP 1	CP 2
D	0.93	-0.01
OD	-0.60	0.55
FLO	0.91	-0.16
Cd	-0.06	-0.80
Ni	0.21	0.13
PRO	-0.16	0.83
SYN	-0.73	-0.04
% Var. Exp.	38	24

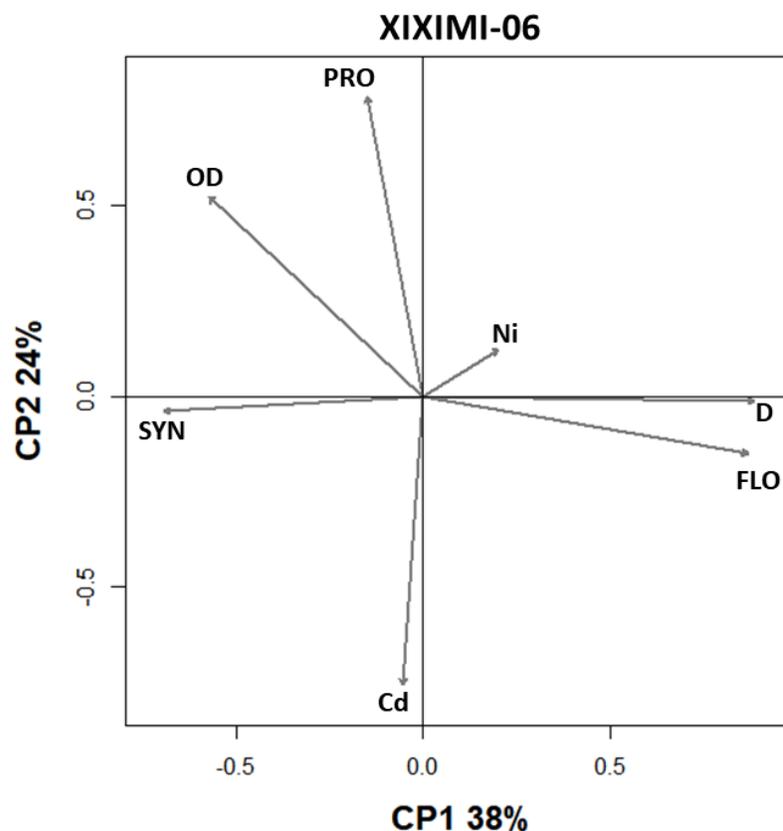


Figura 42. Análisis de Componentes Principales (ACP) entre las variables físico y químicas (Cd, Ni, densidad [D], oxígeno disuelto [OD]) y biológicas (*Prochlorococcus* spp. [PRO], *Synechococcus* spp. [SYN], Fluorescencia de la Clorofila-a [FLO]) registradas en los primeros 120 m de la columna de agua del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. A todas las variables utilizadas en este análisis se les realizó una estandarización Z, tal como se describe en detalle en la sección de metodología.

Así, las mayores densidades celulares de PRO registradas al centro – sur de la cuenca ($125 - 200 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) y de SYN ($>15 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) en la BC y al noreste del golfo, coincidieron con zonas donde la nitraclina fue más somera y, además, donde los metales mostraron sus menores concentraciones (Figura 41). Esto último podría ser atribuido al consumo del metal por parte de las poblaciones autótrofas, en especial para el caso de Cd, el cual muestra más claramente una tendencia opuesta con las abundancias de las cianobacterias (Figura 41a, c y d). Este patrón es también observado en el análisis de componentes principales (ACP) que se realizó con todos los datos del estrato 0 – 120 m (Tabla 8 y Figura 42). La mayor varianza explicada (62%) se atribuyó a los primeros dos componentes. El primer componente principal (CP1 37%) mostró una asociación positiva de la FLO con la densidad (D), y negativa con la abundancia de SYN y la concentración de OD (Figura 42). El segundo componente (CP2 25%) reveló una asociación negativa de la abundancia de PRO con la concentración de Cd, y positiva con la de OD (Tabla 8 y Figura 42).

3.3.4.1. Comparación de la distribución vertical de los metales y las poblaciones de cianobacterias entre las estructuras de mesoescala

La diferencia en el patrón de distribución vertical de los metales entre las estructuras de mesoescala, fue más evidente hacia la base de la Zeu y mayormente en las concentraciones de Cd (Figura 43 a y b). Las mayores concentraciones de ambos metales se registraron bajo los 100 m de profundidad en las estaciones catalogadas como RC, mientras que en las RA los valores fueron bajos y relativamente constantes a lo largo de la Zeu. Por su parte las poblaciones de cianobacterias también mostraron diferencias en la magnitud de sus valores de abundancia y en su distribución vertical de acuerdo con la dinámica de circulación de las estructuras de mesoescala (Figura 43 c y d). Al respecto, las mayores abundancias de PRO ($>200 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) se observaron en los primeros 50 m de las estaciones RC, mientras que, en las RA, las mayores densidades celulares (hasta $125 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$) se registraron en el estrato intermedio ($\sim 50\text{-}100 \text{ m}$) de la Zeu (Figura 43c). Este incremento en la abundancia de PRO en las estaciones RC también fue observado en SYN, con valores máximos de hasta $70 \times 10^3 \text{ cel ml}^{-1}$. Sin embargo, su distribución vertical fue similar en ambas estructuras ya que, en general, sus mayores densidades estuvieron localizadas por arriba de los 50 m (Figura 43d).

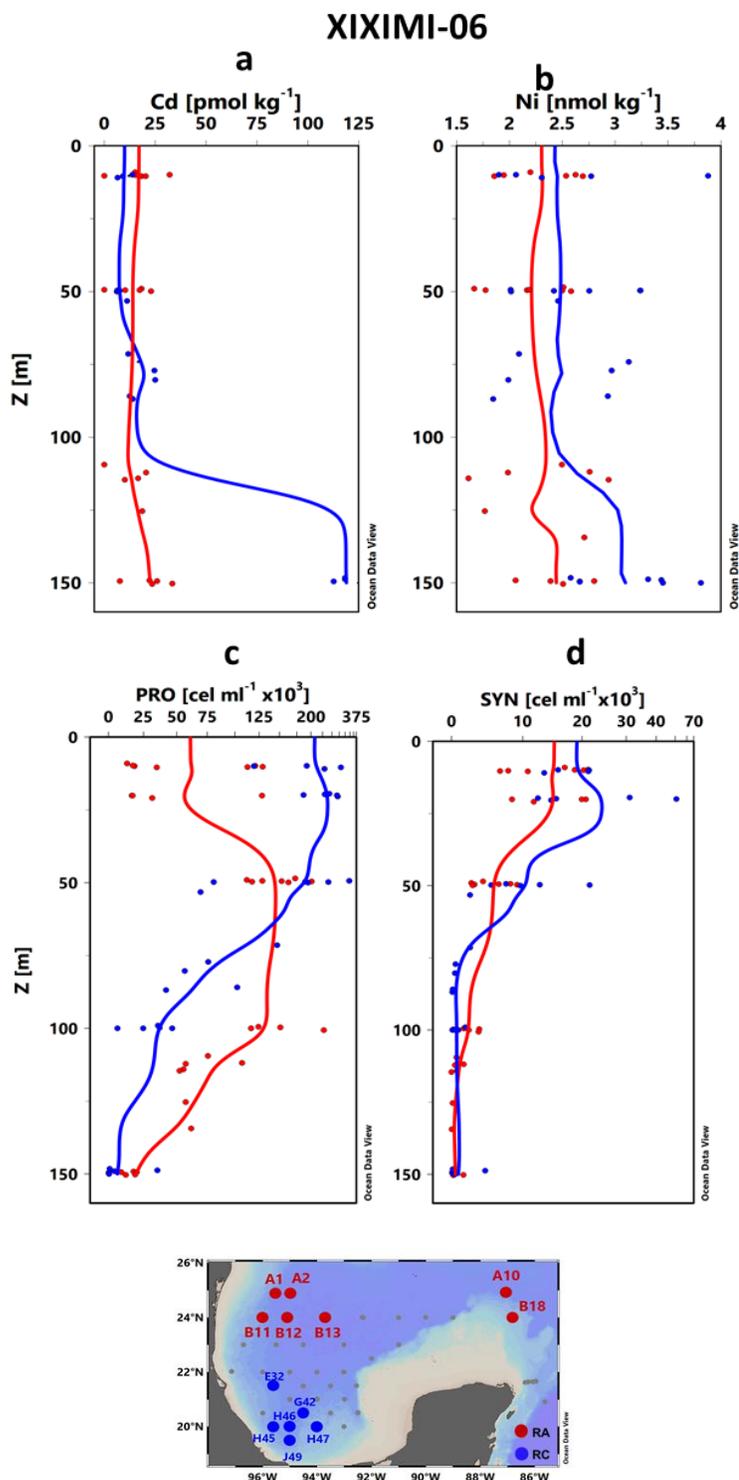


Figura 43. Distribución vertical de los valores discretos (puntos) y el promedio (líneas continuas) de las concentraciones de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y las abundancias (células ml^{-1}) de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) registradas dentro de la zona eufótica (<150 m) de la región de aguas profundas del golfo de México durante la campaña XIXIMI-06. Los puntos rojos y azules indican las concentraciones de los metales y las abundancias de ambas poblaciones en las estaciones de muestreo clasificadas como remolinos anticiclónicos (RA) y remolinos ciclónicos (RC), respectivamente. Las líneas rojas y azules representan la media móvil estimada con todos los datos de cada variable en las estaciones de muestreo RA y RC, respectivamente. En el mapa se indica la localización geográfica de las estaciones RA y RC.

Dado el mayor contraste en los valores de metales y cianobacterias entre la parte superior (aprox. <50 m) y la base (>100 m) de la Zeu en las estaciones categorizadas como RC (valores y perfiles en azul en las Figuras 43), se observó una tendencia inversa entre la distribución vertical de las concentraciones de los metales y las abundancias de cianobacterias, principalmente entre el Cd y PRO (Figuras 43a y c). De esta manera, se obtuvo una correlación negativa y significativa entre las abundancias de PRO y las concentraciones de Cd (PRO: $\rho = -0.68$, $P < 0.05$, SYN $\rho = -0.45$ $P > 0.05$) y entre las abundancias de SYN y las concentraciones de Ni (SYN: $\rho = -0.75$ $P < 0.05$) dentro de la Zeu de las estaciones RC. En contraste, dentro de las estaciones clasificadas como RA, no se encontró ninguna correlación significativa entre los metales con las poblaciones de cianobacterias.

Capítulo 4. Discusión

4.1. Análisis espacio - temporal de las concentraciones de Cd y Ni en la región de aguas profundas del golfo de México (GM)

4.1.1. Variabilidad temporal en la concentración vertical de metales (Cd y Ni) en el GM

La concentración de los metales disueltos, Cd y Ni, en el GM exhibió una distribución vertical de “tipo nutriente” durante los tres cruceros, ya que, en promedio, los valores mínimos de concentración se presentaron en aguas superficiales que posteriormente incrementaron con la profundidad (Figura 45). Este patrón vertical es consistente con lo observado previamente en esta misma región de estudio durante el verano del 2011 (Hernández-Candelario et al., 2019), como también en otras áreas al noreste del golfo (Boyle et al., 1984; Hernández-Candelario et al., 2019) y en otras regiones oceánicas (Sclater et al., 1976; Bruland, 1980; Saager, 1994; Mackey et al., 2002; Middag et al., 2018; Janssen et al., 2020). Esto indicaría que no solo los macronutrientes como el nitrato o fosfatos, sino también los metales trazas, son elementos bio-esenciales requeridos para el crecimiento del fitoplancton, y en particular algunos como el Cd y Ni pueden ser importantes para grupos taxonómicos específicos (Dupont et al., 2008; Cox, 2011) para el GM.

Comparativamente entre cruceros, se encontraron algunas diferencias en la concentración de ambos metales en aguas superficiales, las cuales estuvieron posiblemente relacionadas con procesos estacionales y/o de mesoescala que ocurrieron en cada campaña. Por ejemplo, durante el crucero XIX-04 se registró un mayor enriquecimiento de Cd en el estrato superficial (<150 m), en comparación con los cruceros XIX-05 y XIX-06 (Figura 44a). Incluso superficialmente (10 m) XIX-04 presentó concentraciones en promedio 1.6 y 2.3 veces mayores que XIX-05 y XIX-06, respectivamente. Esta diferencia temporal en las concentraciones de Cd fue estadísticamente significativa ($\chi^2 = 39.9 \text{ gl} = 2 \text{ } P < 0.001$), y estuvo posiblemente relacionada con diversas fuentes de aporte de metales. Una de estas fuentes, es la descarga de ríos de la parte centro-sur de la cuenca (i.e., ríos Pánuco, Coatzacoalcos y Grijalva-Usumacinta) que, en particular durante los meses de septiembre-octubre (i.e., época de campaña XIX-04), presentan los mayores escurrimientos a esta región (Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009). Sin embargo, pese a que XIX-04 y XIX-06 fueron realizados durante la misma temporada (finales agosto – principios de septiembre), solo XIX-04 mostró este enriquecimiento superficial, sugiriendo que otros mecanismos adicionales podrían estar determinando la variabilidad temporal en la distribución de Cd. Al respecto, la actividad de

mesoescala que estuvo presente en cada crucero, podría ser un factor que modifica las condiciones nutrimentales de la zona eufótica. Como evidencia, en Linacre et al. (2019) se reportó, para los mismos cruceros, un mayor aporte de nitrato en los primeros 150 m para XIX-04, cuando su concentración fue, en promedio, un 18% y un 14% más alta que la registrada en XIX-05 y XIX-06, respectivamente. Estos autores sugirieron que este enriquecimiento de nutrientes nuevos pudo estar relacionado con una mayor penetración vertical de la nitrato en la zona eufótica, asociado a una menor actividad de remolinos anticiclónicos durante XIX-04 en comparación con las otras campañas (Linacre et al., 2019). Este mismo mecanismo podría actuar también para el Cd produciendo su enriquecimiento en las capas superficiales.

En cuanto al Ni, la mayor concentración de este metal en este estrato superficial se registró durante el crucero de junio de 2016 (XIX-05, Figura 44b), posiblemente por aporte continental de los afluentes de la región norte del GM (i.e., sistema Misisipi-Atchafalaya) que registran sus máximas descargas en primavera (Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009), así su influencia pudo haberse extendido hasta la región de estudio durante este crucero. En contraste, el consumo fitoplanctónico de este metal pudo provocar la rápida disminución de sus concentraciones en estratos superficiales durante XIX-04 y XIX-06 (Figura 44b), posiblemente asociado al hecho que estos cruceros se desarrollaron en la temporada de menor aporte fluvial (i.e., menor aporte de Ni y macronutrientes) de los afluentes del norte (Martínez-López y Zavala-Hidalgo 2009). En ambientes oligotróficos, como es el GM, donde hay una limitación casi constante de macronutrientes en aguas superficiales, el Ni juega un papel preponderante para la comunidad que habita estos ecosistemas, ya que este elemento es un cofactor que permite a los organismos fitoplanctónicos acceder a fuentes de N orgánico cuando las inorgánicas son escasas (Mackey et al., 2002). Aun así, a diferencia del Cd, el Ni no disminuye sus concentraciones a niveles no detectables. Los valores mínimos reportados para aguas superficiales en otros mares ($\sim 1.7 - 3 \text{ nmol kg}^{-1}$, Sclater et al., 1976; Middag et al., 2020) se encuentran dentro del rango de las concentraciones encontradas en las aguas superficiales del GM ($1 - 3.5 \text{ nmol kg}^{-1}$; Figura 44b). Estas concentraciones, podrían ser las mínimas biodisponibles, dado que el Ni puede encontrarse quelado por ligandos orgánicos que limitan su absorción biológica (Van Den Berg y Nimmo, 1987; Mackey et al., 2002). Algunos autores sugieren que este acomplejamiento podría llevarse de manera irreversible a escalas de tiempo relevantes para la biología ya que se desconoce la fuerza con la que el Ni se une a los complejos orgánicos (Mackey et al., 2002; Middag et al., 2020).

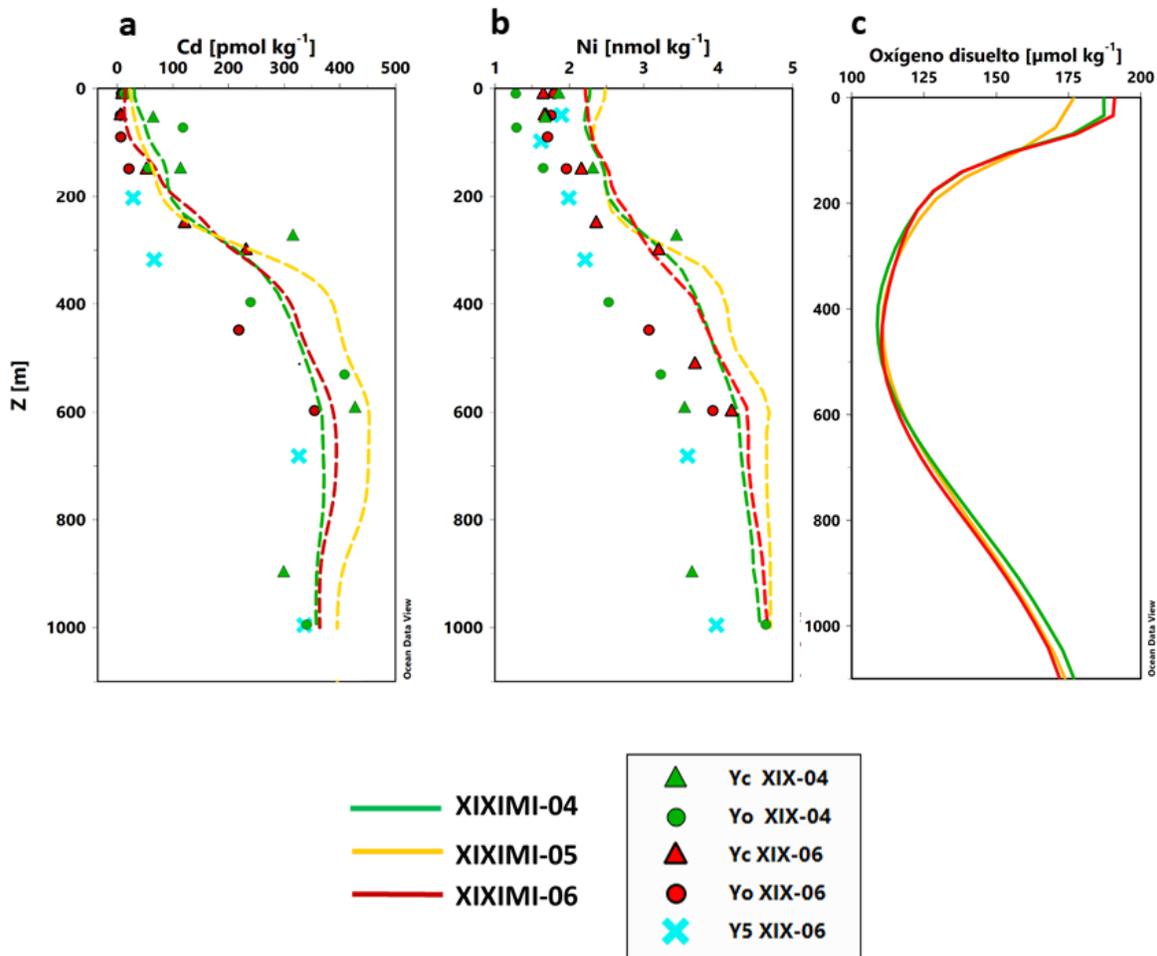


Figura 44. Distribución vertical de la concentración promedio de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y (c) Oxígeno disuelto (OD, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) registradas en el estrato 10-1000 en las estaciones internas del golfo de México (perfiles de color) y del canal de Yucatán (símbolos de color). Los promedios discretos de las estaciones costeras (i.e., Y1 y Y2) del canal de Yucatán se señalan como Yc para XIX-04 y XIX-06 (triángulo verde y rojo, respectivamente), mientras que las estaciones oceánicas (i.e., Y3 y Y4) se indican como Yo para XIX-04 y XIX-06 (círculo verde y rojo, respectivamente) y como Y5 para XIX-06 (cruz color cian).

Las concentraciones superficiales, tanto de Cd como de Ni, para la región de aguas profundas del GM se encuentran en el rango de variabilidad observado para otros mares marginales, ya que tienen una gran influencia de aportes provenientes de la plataforma continental, donde las mayores concentraciones de metales se encuentran en zonas cercanas a desembocaduras de ríos, tal como se reporta en el estudio de Wen et al. (2011) para áreas cercanas a las descargas del río Misisipi. Cabe destacar que se las concentraciones de Cd y Ni en el presente estudio abarca una región más oceánica a comparación de los otros trabajos (Tabla 9) que tienen una influencia más directa del continente.

Tabla 9. Rango de concentraciones de Cd y Ni en el estrato superficial (0 – 100 m) para otras regiones oceánicas. Las concentraciones de metales fueron convertidas de nM a pmol kg^{-1} para Cd y de nM a nmol kg^{-1} para Ni, usando una densidad del agua de mar de 1025 kg m^{-3} .

Región	Cd pmol kg^{-1}	Ni nmol kg^{-1}	Referencia
Mar Céltico	53 – 359	1.64 – 9.08	Cotté-Krief et al. (2002)
Mar Egeo (Este del Mediterráneo)	17.56 – 107	3.17 – 10.8	Zeri y Voutsinou-Taliadouri (2003)
Estrecho de Taiwán	9.75 – 263	2.14 – 11.21	Jiann et al. (2021)
Centro-Sur golfo de México	6 - 100	1.5 – 3.5	Este estudio
Centro-Sur golfo de México	5 - 50	-	Hernández-Candelario et al. (2019)
Norte del golfo de México	84 – 182	2.92 – 18.34	Wen et al. (2011)

Adicionalmente, Cameron y Vance (2014) mencionan que la entrada por ríos es la principal fuente de Ni en el océano. Gracia et al. (2014) estimaron que grandes cantidades de varios metales (incluyendo al Cd y Ni) son vertidos por los ríos del sur del golfo, principalmente a través de la Laguna de Términos y del río Grijalva, y que estos pueden alcanzar un promedio de más de una tonelada métrica por día. Además, la región del GM se ha caracterizado por ser de las más grandes productoras de petróleo en el mundo, y algunos de los compuestos del petróleo contienen metales, siendo el Ni, uno de los más abundantes (Botello, 2005 y referencias). Incluso, en núcleos de sedimentos colectados en la zona costera del golfo se ha reportado un enriquecimiento de Ni (Ruiz-Fernández et al., 2019) y Cd (Armstrong-Altrin et al., 2015; Ruiz-Fernández et al., 2019). Así, el origen de este incremento de metales se ha atribuido a un aporte natural, como las descargas de ríos, erosión de rocas y/o filtraciones naturales de petróleo (Armstrong-Altrin et al., 2015; Botello et al., 2015; Ruiz-Fernández et al., 2019), o bien, de procedencia antropogénica, ya que pueden agregarse a través de las actividades de perforación para obtener petróleo (Ruiz-Fernández et al., 2019) o por una introducción mediante vertederos urbanos (de Lorenz-Santos et al., 2013). Aunque el aporte por ríos es la fuente más común, una fuente posible de Cd y Ni en aguas superficiales sea debido a afloramiento de aguas más densas y ricas en metales hacia estratos más someros, ya sea por surgencias costeras o por la dinámica de circulación de estructuras de mesoescala, tal como Boyle et al. (1984) han sugerido que puede ocurrir en el área norte del GM.

Las principales diferencias temporales en las concentraciones de Cd ($\chi^2 = 41.61$, $gl = 2$ $P < 0.001$) y Ni ($\chi^2 = 11.05$, $gl = 2$ $P < 0.001$) se registraron en el estrato superficial de la columna de agua, posiblemente asociado a la variabilidad estacional de las condiciones termohalinas y a la remineralización en la columna entre cada temporada de los cruceros (Figura 44). El aumento en la concentración de los metales en el estrato intermedio (200 – 600 m), donde el OD alcanza sus valores mínimos, evidencia cómo los procesos de oxidación del material orgánico están regenerando elementos traza en la columna de agua. Sin embargo, este incremento de metales a partir de ~150 - 200 m, no fue igual en todas las campañas, ya que durante el crucero de primavera del 2016 (XIX-05) las concentraciones en el estrato intermedio fueron hasta 0.8 y 1.5 veces mayores para el Cd y Ni, respectivamente, con respecto a sus valores registrados en los cruceros de finales de verano (XIX-06 y XIX-04, Figura 44a y b). Otra posible causa de este notable enriquecimiento de Cd y Ni en XIX-05, pudo ser el aumento de materia orgánica en aguas superficiales, ya sea por la mayor descarga de los ríos de la parte norte de la cuenca (e.g., Misisipi) en primavera (Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009), o debido a la mortalidad del fitoplancton y/o hundimiento de los pellets fecales, lo cual pudo generar una mayor remineralización en esta época, y consecuentemente, un incremento de metales hacia el estrato intermedio y profundo. Al respecto, en esta misma región de estudio, Hernández-Candelario (2019) reportaron para un crucero realizado en julio del 2011, valores de Cd para los estratos superficial (~18 pmol kg⁻¹) e intermedio (~400 pmol kg⁻¹) muy similares a los registrados durante XIX-05, sugiriendo que la componente estacional podría ser un factor predominante para las concentraciones de este metal en el GM.

El GM recibe gran parte de las propiedades fisicoquímicas del mar Caribe; sin embargo, es notable la diferencia que hay entre las concentraciones de metales dentro del golfo con respecto a regiones localizadas en el canal de Yucatán cercanas a su fuente caribeña de aguas más cálidas, salinas y pobres en nutrientes (e.g., estación Y5, color cian, Figura 44). Así, la cuenca del golfo está enriquecida en metales, tal como se espera en los mares marginales. Particularmente, en los primeros 150 m, esta diferencia fue más notable en Ni, ya que el Cd alcanzó concentraciones que incluso sobrepasaron al rango del promedio del golfo en las estaciones más costeras del canal de Yucatán (Yc, promedio Y1 y Y2) durante XIX-04 (Figura 44a). Este incremento de Cd hacia la costa del canal estuvo posiblemente asociado a la interacción que ocurre entre la periferia de la corriente del Lazo con la plataforma de Yucatán lo que genera un levantamiento de las isopícnas y la posibilidad de que masas de agua más ricas en metales (e.g., TACW) puedan penetrar hacia la zona eufótica. Esto es confirmado al analizar la profundidad que alcanzó la superficie isopícnal de 26.5 kg m⁻³ (i.e., cerca del núcleo de la TACW) durante XIX-04 y XIX-06 en el GM, la cual fue menor a 150 m en áreas cercanas a la costa este de la península de Yucatán (Figura 45). De hecho, existe evidencia de que en la región frente a cabo Catoche (i.e., aledaña a las estaciones de muestreo Yc),

el agua subsuperficial del Caribe, que se origina a los 220-250 m de profundidad, es acarreada a la zona eufótica por surgencias, especialmente en primavera-verano (Merino, 1997). Esto también fue observado para XIX-04, cuando la señal de la isoterma de 22.5°C, que ha sido utilizada como un indicador de la surgencia de Yucatán (Merino, 1997), alcanzó profundidades menores de 100 m, acarreado consigo aguas más ricas en Cd (Figura 46). Otra posible explicación sobre los altos valores de Cd en la estación Yc de XIX-04, es un aporte de la plataforma continental producto del ambiente kárstico asociado a caliza que predomina en la península (Estrada-Medina et al., 2019). El Cd puede sustituir al calcio debido a su carácter divalente y, por tanto, acumularse en la caliza; por ello los suelos kársticos son susceptibles de aportar cantidades importantes de este metal, cuyo origen puede ser natural o antropogénico (Pacheco-Ávila et al., 2011). Arcega-Cabrera et al. (2021) reportaron concentraciones de Cd, posiblemente de origen antropogénico, en las aguas subterráneas de la zona de cenotes de la península de Yucatán, que exceden los límites recomendados para agua de consumo humano por las normas mexicanas (NOM-127-SSA101994). Si bien, el área de los cenotes se encuentra en la costa oeste de la península y la estación costera con altos valores de Cd (Yc XIX-04) en la costa este (frente a cabo Catoche), es posible que además de los aportes por surgencias, esta también sea una fuente de enriquecimiento de Cd en esta zona. De hecho, este patrón de enriquecimiento cercano a la plataforma de Yucatán ya había sido previamente observado por Hernández-Candelario et al. (2019), quienes registraron un valor máximo de $\sim 100 \text{ pmol kg}^{-1}$ en esta región alrededor de los 150 m, atribuido por los autores a aportes de Cd de esta plataforma de naturaleza kárstica.

Independiente de la fuente de los metales en la región costera del golfo, se requieren de mecanismos físicos que permitan un intercambio y redistribución de las propiedades fisicoquímicas del agua entre la plataforma (isóbata 200 m) y la región de aguas profundas del GM (zona más allá de la isóbata 1000 m). Para el golfo se han propuesto dos mecanismos principales que generan este intercambio costa - océano.

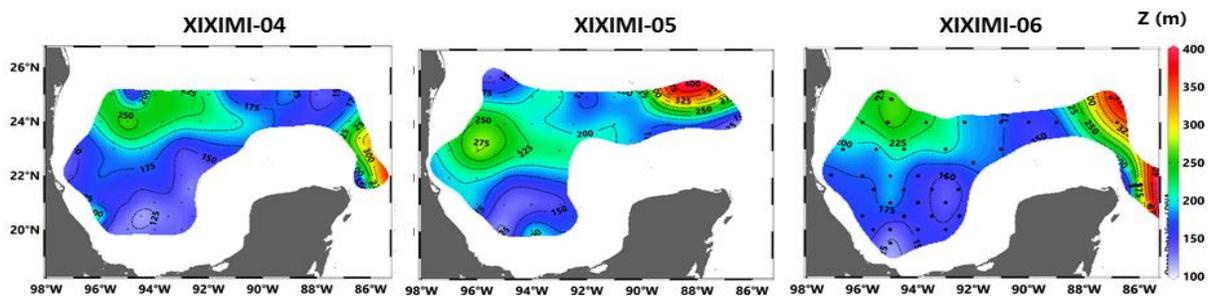


Figura 45. Distribución de la profundidad (Z , m) de la isopicna de los 26.5 kgm^{-3} que fue registrada durante las tres campañas oceanográficas en la región de aguas profundas del golfo de México.

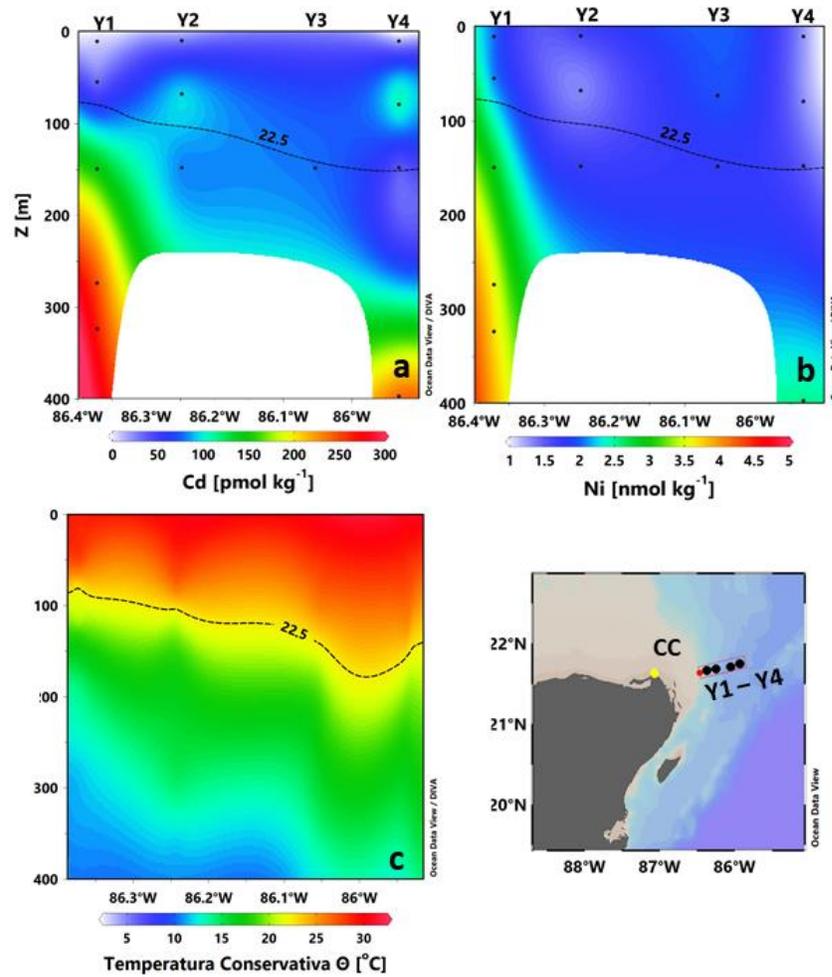


Figura 46. Distribución de la concentración de (a) Cd (pmol kg^{-1}), (b) Ni (nmol kg^{-1}) y (c) Temperatura Conservativa ($^{\circ}\text{C}$) en el transecto del canal de Yucatán durante la campaña oceanográfica de XIXIMI-04. En el mapa se señala la ubicación aproximada de cabo Catoche (CC). Se señala en todos los paneles la isoterma de 22.5°C como un indicador de la surgencia de Yucatán (Merino, 1997).

El primero es la confluencia de las corrientes a lo largo de la costa producida por el forzamiento del viento que genera un transporte hacia fuera de la costa (Zavala-Hidalgo et al., 2003a; Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009; Morey et al., 2013). Martínez-López y Zavala-Hidalgo (2009) evaluaron la variabilidad del transporte de clorofila a entre la plataforma y la región de aguas profundas en el GM tienen un ciclo estacional modulado principalmente el viento a lo largo de la costa. Estos autores reportaron para la plataforma de Tamaulipas-Veracruz (TAVE) y para el sur de la plataforma de Texas-Luisiana (LATEX), un aumento de clorofila a relacionado a una acumulación paulatina de nutrientes producto de la descarga de ríos. En TAVE la descarga de ríos comienza a incrementar en junio, para septiembre cuando ocurre la descarga máxima de ríos, la región responde con una alta productividad reflejándose en altos valores de clorofila a . Para octubre (otoño e invierno) las corrientes costeras en la plataforma de TAVE fluyen hacia

el sur y se encuentra con una corriente que fluye hacia el norte desde el banco de Campeche, dichas corrientes convergen generando un transporte transversal hacia fuera de la costa y, aguas ricas en clorofila a son visibles en regiones profundas. Un patrón similar ocurre en LATEX, con la diferencia de que la máxima descarga de ríos ocurre durante marzo-abril, lo cual genera las máximas concentraciones de clorofila a en mayo, y un transporte hacia las regiones profundas (i.e., cruzando la plataforma continental) entre marzo y mayo. Por tanto, es posible que la confluencia de corrientes en ambas regiones también acarree aguas enriquecidas en metales por descargas de ríos en zonas costeras hasta regiones profundas del GM. El segundo mecanismo de intercambio costa-océano, es a través de la generación de fuertes corrientes costeras impulsadas por la circulación en los bordes de los remolinos anticiclónicos (LCEs) que están cercanos al talud continental, cuya interacción produce un transporte entre la plataforma y la región de aguas profundas (Guerrero et al., 2020). Adicionalmente, la interacción entre un remolino ciclónico y uno anticiclónico, también puede generar un flujo que transporta agua rica en clorofila a desde de la costa hacia regiones más profundas (Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009). En consecuencia, no solo la confluencia de corrientes sobre la plataforma continental, sino también, la interacción de los LCEs con el talud y con remolinos ciclónicos, podrían ser los mecanismos responsables del transporte y redistribución de metales hacia la región de aguas profundas del GM.

4.1.2. Influencia de las estructuras de mesoescala en la concentración vertical de metales

La variabilidad observada en las concentraciones de Cd y Ni durante los tres cruceros realizados en este estudio, es en gran parte debida a la dinámica física de mesoescala de la región, la cual modula la distribución de las propiedades físicas (e.g., densidad), químicas (e.g., nutrientes, metales) y biológicas (e.g., concentraciones de clorofila- a , abundancias y biomásas de picoplancton) en columna de agua, tal como se ha evidenciado en otros trabajos realizados en la región de aguas profundas del GM (e.g., Linacre et al., 2015; Pasqueron de Fommervault et al., 2017; Hernández-Candelario et al., 2019; Selph et al., 2021). Durante las tres campañas, el desplazamiento vertical de las isopícnas en la columna de agua fue notable en áreas donde la presencia de estructuras RA o RC (hundimiento o levantamiento de las isopícnas en su centro, respectivamente) generó una variabilidad evidente en las concentraciones y en la forma del perfil de distribución vertical de metales y nutrientes, en especial para el Cd, PO_4^{3-} y NN. El efecto de la circulación de las estructuras de mesoescala incluyó a la zona eufótica (<150 m), donde los metales y nutrientes mostraron variaciones en sus concentraciones con la consecuente respuesta biológica, como

se discute con mayor detalle en la última sección de este capítulo. Los mayores contrastes en las concentraciones de metales se registraron en regiones que tuvieron una mayor influencia de LCEs, tales como “Poseidon” (XIX-05) y “Quantum” (XIX-06), o en áreas donde se presentaron remolinos ciclónicos, como en la bahía de Campeche o al noroeste de la región de estudio durante XIX-5 ($\sim 26^{\circ}\text{N}$ y 96°W). Adicionalmente, la localización de las estaciones en el borde de una estructura anticiclónica y la interacción de éstas con el talud continental, también generaron variaciones en las concentraciones de los metales. Un incremento evidente en la concentración de metales, especialmente en Ni, fue detectado en la periferia de los LCEs “Olympus” y “Nautilus - Nautilus II” (e.g., A8, B11 y C22) a finales del verano del 2015 y el remanente de “Poseidón” (e.g., B11 y B12) a finales del verano del 2017. Al respecto, los bordes de los LCEs han sido detectados como hábitat de desove del atún aleta azul (Lindo-Atichati et al., 2012), cuyas larvas son sostenidas por organismos zooplanctónicos que se mantienen por una comunidad de fitoplancton que, aunque en general es dominada por organismos picoplanctónicos, se ha observado una mayor biomasa y diversidad de nano y microfitoplancton en el máximo de clorofila-*a* de estos LCEs (Selph et al., 2021; Stukel et al., 2021) y, por tanto, la disponibilidad de metales y nutrientes en estas regiones son clave para la supervivencia temprana de este recurso pesquero de importancia comercial

Un enriquecimiento de metales en el GM también puede estar asociado a un incremento en el transporte de agua costa-océano que es causado por la interacción de estructuras anticiclónicas con el talud continental (Guerrero et al., 2020; Martínez-López y Zavala-Hidalgo, 2009). Por ejemplo, la estación B11 en XIX-04 que fue clasificada como RA y localizada cercana a la plataforma de Tamaulipas, registró un valor de Cd mayor al promedio de este tipo de estaciones ($\sim 100 \text{ pmol kg}^{-1}$), asociado posiblemente a la interacción de las isopícnas con el talud que pudieron haber transportado desde la plataforma agua rica en metales hacia el interior de la estructura. Un patrón similar fue observado en el Pacífico norte donde los RA, cerca del margen continental, arrastraron aguas costeras ricas en nutrientes y clorofila hacia el interior de la estructura (Crawford et al., 2007). El transporte de las propiedades costeras puede incluso alcanzar a la zona oceánica del golfo. Al respecto, en el crucero de verano del 2015, se observó un mínimo de salinidad superficial de $\sim 32 \text{ g kg}^{-1}$ en una estación oceánica localizada en el borde sur del LCE “Olympus” (estación A8). Como este valor no es característico de las aguas de la región profunda del golfo, esta baja salinidad se atribuye a un aporte de agua dulce proveniente probablemente del río Misisipi, el cual fue atrapado y transportado por las corrientes costa afuera del remolino hacia la zona de la estación. De hecho, superficialmente la estación A8 tuvo una alta concentración de Ni ($\sim 3 \text{ nmol kg}^{-1}$) que estuvo por arriba del valor promedio registrado en las estaciones internas del golfo, y proveniente posiblemente de este aporte fluvial. La exportación de agua dulce de la descarga de ríos hacia zonas muy alejadas de la costa, es un proceso que ya había sido reportado previamente para la región noreste del GM, donde

durante el verano se ha evidenciado la presencia de una pluma de agua superficial de baja salinidad que se extiende desde las plataformas de Misisipi - Alabama – Florida hacia mar adentro, ya que es atrapada en el flujo anticiclónico de un LCE y arrastrada hacia aguas profundas (Morey et al., 2003). Por lo tanto, los LCEs en su interacción con el talud, pueden acarrear aguas ricas en macronutrientes y metales desde la plataforma continental hacia no solo a la región oceánica contigua, sino también su influencia puede alcanzar hasta la región de aguas profundas y oligotróficas del GM.

El transporte de las propiedades termohalinas (e.g., Meunier et al., 2018) y biológicas (e.g., Linacre et al., 2019) mediante el atrapamiento de agua en los LCEs que viajan hacia la costa oeste de la cuenca, es otro mecanismo físico que ha sido evidenciado en el GM. La composición del agua dependerá del lugar de formación del remolino. Estas propiedades se pueden mantener durante largos periodos de tiempo, dependiendo de la evolución del anillo y el intercambio con las masas de agua circundantes (McGillicuddy, 2016). Al respecto, en junio del 2016, hubo tres estaciones que se localizaron dentro del LCE “Poseidón” (A8, A9 y A10), las cuales registraron características hidrográficas y químicas muy similares a la corriente del Lazo, evidenciando así, el atrapamiento de las propiedades del Caribe hacia el interior del golfo. Incluso, en el crucero del siguiente año (XIX-06) aún se detectaron aguas remanentes del LCE “Poseidón” al oeste de la cuenca atribuido a que, en su propagación al interior del golfo, aún mantuvo sus características caribeñas encerradas dentro de esta estructura de rotación anticiclónica (Meunier et al., 2018). Sin embargo, las concentraciones de Cd y Ni registradas dentro de esta estructura en XIX-06, fueron ligeramente mayores, probablemente debido a la madurez del remolino. Por ejemplo, en las estaciones localizadas en el centro de “Poseidón” (i.e., A9 y A10) en XIX-05, se registraron concentraciones de Cd ~ 75 - 100 pmol kg^{-1} a 250 m (ver en resultados Figura 22), mientras que, a la misma profundidad se observaron valores $\sim 150 \text{ pmol kg}^{-1}$ para este mismo metal en las estaciones al interior del remolino (e.g., B11 y B12) en XIX-06 (ver en resultados Figura 35). Esta diferencia es atribuida a que, en su advección al oeste, esta estructura siguió manteniendo una gran proporción de sus propiedades termohalinas al menos 7 meses después de su desprendimiento de la corriente del Lazo (Meunier et al., 2018), y la mezcla con las aguas circundantes genera un incremento en las concentraciones hacia el interior de la cuenca. Este es un ejemplo de las diferencias que se registran en las propiedades químicas de la columna de agua entre un RA “recién” formado (XIX-05) y uno en “decaimiento” (XIX-06), en el cual las isopicnas son menos pronunciadas en la columna de agua, dando oportunidad a la introducción subsuperficial de nutrientes y metales hacia estratos más someros (Nelson et al., 1989).

La alta variabilidad regional que obedece a la dinámica de los remolinos de mesoescala, fue posible estudiarla con base en una malla de estaciones que se muestrearon hidrográficamente y se clasificaron

como estructuras “RA” o “RC” según sus propiedades termohalinas. La tarea de establecer límites de categorización no fue sencilla (ver métodos) debido al amplio rango de variación que hay en los datos, existiendo entonces la posibilidad de haber excluido algunas estaciones de esta clasificación porque no cayeron dentro de los límites establecidos arbitrariamente. Además, otros procesos locales pudieron estar influyendo adicionalmente en las propiedades hidrográficas de la columna de agua, por lo tanto, no siempre fue posible otorgar a todas las estaciones una categorización como “RA” o “RC”. Al respecto, en todos los cruceros de este estudio se clasificó un tercer tipo de estructuras denominadas “RAI” (Anexo 1), las cuales mostraron una cierta similitud en su patrón de distribución vertical (hundimiento en T6 y levantamiento en ISO25, ver métodos) con las denominadas en la literatura como “mode-water eddies” (McGillicuddy et al., 2007). A diferencia de estas estructuras que fueron descritas para el océano Atlántico subtropical noroccidental, algunas estaciones en el GM tuvieron un efecto por una interacción la topografía o con otra estructura de mesoescala (efecto de cizalle), que modularon la distribución vertical de sus propiedades y, por tanto, no se estaría evaluando exclusivamente la dinámica física que genera la mesoescala en la columna de agua. Por ejemplo, el levantamiento observado en la isopicna de 25.5 kgm^{-3} en la estación G44 o H48 de XIX-05 pudo ser debido al efecto de la interacción del remolino anticiclónico con la plataforma continental del banco de Campeche o, similarmente, la estación A10 de XIX-04, la cual estuvo en una zona frontal de convergencia entre dos remolinos de circulación opuesta. Entonces, dado que estos efectos en el estrato superficial son más bien locales y no precisamente asociados a estructuras de mesoescala, y porque este tipo de estaciones fueron escasas en todos los cruceros (2 o 3 por crucero, Anexo 1) como para establecer patrones y comparaciones, esta tercera clasificación no fue utilizada en las interpretaciones y discusiones de este estudio. Contrariamente, las estaciones clasificadas como “RA” o “RC” coincidieron en su gran mayoría con estructuras de mesoescala bien desarrolladas que fueron observadas con la altimetría y corrientes geostróficas, tales como los LCEs “Poseidón”, “Quantum”, “Nautilus” y “Olympus”, y también estructuras ciclónicas como el remolino semi-permanente de Campeche. Así, la fortaleza de esta metodología es que, en términos generales, fue posible ver reflejada la influencia de estos remolinos en la hidrografía y en las propiedades químicas de la columna de agua (i.e., metales) y, también, como se discute más adelante, en la respuesta fitoplanctónica de la cuenca.

4.1.3. Variabilidad espacial en la concentración vertical de metales (Cd y Ni) entre las aguas del GM y del océano Atlántico

Las características del agua que ocupa el GM provienen en parte del océano Atlántico, por ende, se espera que el golfo exhiba la señal de este océano. Por ello, y con el fin de detectar la huella del Atlántico en el GM se utilizaron los datos de metales traza disueltos y nutrientes más cercanos al GM y al Caribe que han sido reportados. Estos provienen de un transecto muestreado en cuatro campañas oceanográficas consecutivas (2010-2012) a lo largo del Atlántico oeste (GA02) desde $\sim 50^{\circ}\text{N}$ hasta $\sim 50^{\circ}\text{S}$ por el programa internacional GEOTRACES (Mawji et al., 2015). En particular, se analizaron los datos de las estaciones 28 a la 37 localizadas entre los 6 y 20°N , y que provienen del crucero oceanográfico PE321 que se realizó en la zona central de este transecto (11 junio 2010 - 8 julio 2011) (Figuras 47 y 48). Estas estaciones fueron elegidas por representar al agua que tiene mayor posibilidad de entrar al mar Caribe de acuerdo con la circulación oceánica y batimetría y, después al GM por el canal de Yucatán. Los únicos canales de entrada de aguas profundas a la cuenca de Caribe son el pasaje de los Vientos ($\sim 1600\text{ m}$, 18°N y 75°W), el cual conecta a la cuenca de Caimán con el océano Atlántico, y el pasaje de Anegada al norte de las Antillas Menores ($\sim 1800\text{ m}$, 15°N y 65°W) (Johns et al., 2002).

La variabilidad en las características termohalinas de las estaciones del transecto GA02 fue mayor a la de las estaciones del GM y mostraron un gradiente decreciente de salinidad de norte a sur, siendo la estación más sureña de este transecto (estación 37), la que mostró los menores valores (Figuras 47 y 48). En el estrato de aguas menos densas ($23 - 26\text{ kg m}^{-3}$), la estación 37 presentó las menores salinidades, mientras que la mayor salinidad se registró en la estación intermedia del transecto (estación 32), la cual a su vez exhibió la menor salinidad en aguas aún más someras (densidad $< 23\text{ kg m}^{-3}$). La estación 37 recibe una influencia directa de las descargas del río Amazonas, por tanto, era de esperarse que en esta localidad se presentaran los menores valores en salinidad. Aunado a esto, se ha reportado que el agua de los ríos Amazonas y Orinoco atrapada en remolinos de mesoescala no solo puede ingresar al mar Caribe, sino que, en muchos casos puede finalmente ingresar al GM (Huang et al., 2021).

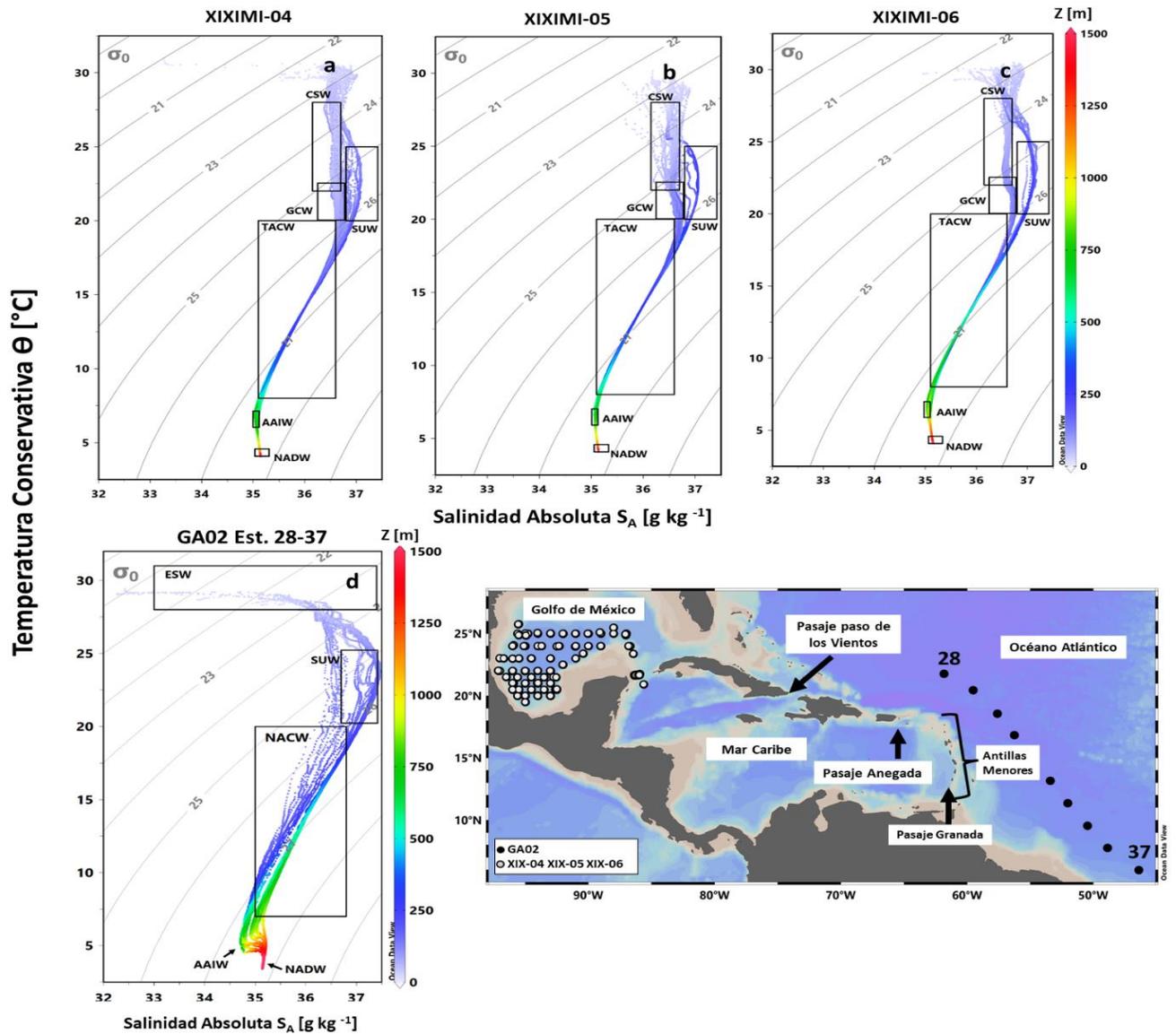


Figura 47. Diagrama Θ - S_A de temperatura conservativa (Θ , °C) y salinidad absoluta (S_A , g kg⁻¹) con profundidad (barra de color, Z [m]) correspondiente a las campañas oceanográficas de (a) XIXIMI-04, (b) XIXIMI-05, (c) XIXIMI-06 del golfo de México y (d) de las estaciones 28 a la 37 del transecto GA02 de GEOTRACES. Los recuadros en línea negra y las abreviaturas indican la localización aproximada de las masas de agua, las cuales corresponden al Agua Superficial Ecuatorial (ESW), remanente del Agua Superficial del Caribe (CSW), Agua Subtropical Subsuperficial (SUW), Agua Central del Atlántico Tropical (TACW), Agua Central del Atlántico Norte (NACW), Agua Intermedia de Antártico (AAIW) y la capa superior del Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW) según las clasificaciones de Portela et al. (2018) para el golfo de México y la clasificación usada por Middag et al. (2018) para el Atlántico. En el mapa se destaca la localización geográfica de las estaciones correspondientes al golfo de México en color gris, mientras que en color negro las del transecto GA02 (Mawji et al., 2015).

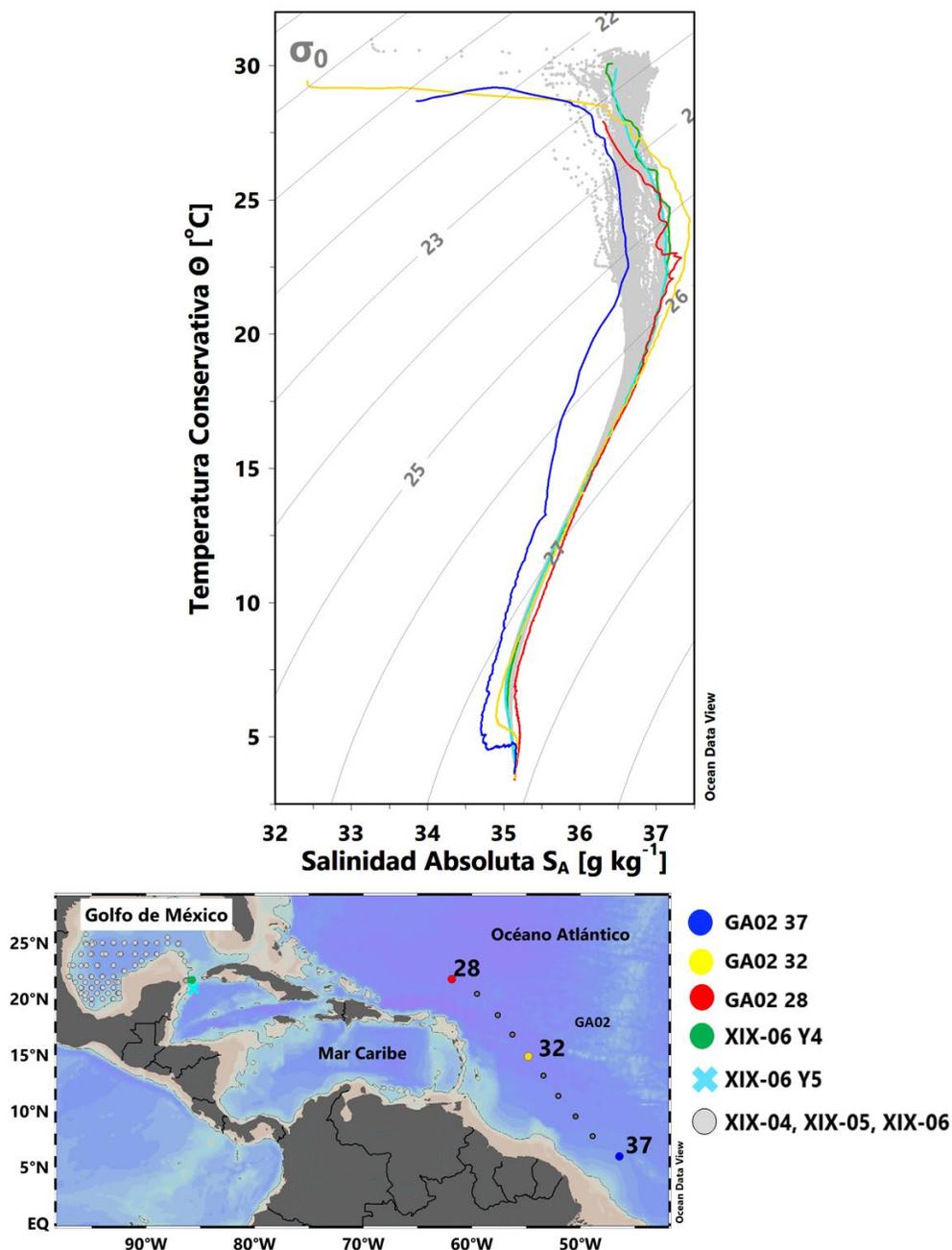


Figura 48. Diagrama Θ - S_A de temperatura conservativa (Θ , °C) y salinidad absoluta (S_A , g kg^{-1}) realizado con los datos conjuntos (puntos en gris) de las campañas oceanográficas de XIXIMI-04, XIXIMI-05, XIXIMI-06 en el golfo de México. Se destaca la estación del Caribe, Y5 (línea en cian) y la estación más oceánica del canal de Yucatán, Y4 (línea en verde) del crucero XIXIMI-06. Además, se señalan las estaciones al norte (28, línea en rojo), al centro (32, línea en amarillo) y al sur (37, línea en azul) del transecto GA02 de GEOTRACES (Mawji et al., 2015).

Por ende, es posible que este mínimo de salinidad superficial localizado en la estación 32 se relacione con este atrapamiento y transporte de agua dulce por la dinámica de mesoescala. En el estrato profundo del

GM, la mayor influencia del agua del Atlántico (NADW y AAIW) proviene de las estaciones de la región norte, mientras que el estrato de las aguas centrales (NACW/TACW) deriva de una mezcla del agua de las estaciones elegidas, con una fuerte contribución de la estación 28 que fue la más norteña (Figura 48). De hecho, se ha registrado que la mayor parte del agua que entra al Caribe a través del pasaje de los Vientos es de origen norteño (~37), mientras que la entrada a través de los pasajes de las Antillas Menores se encuentra dominada por flujos de agua proveniente del sur del Atlántico (Johns et al., 2002; Smith, 2010). La mayor salinidad que se observó en el estrato somero posiblemente sea producto de una mayor evaporación, dado que comparativamente con el Atlántico tienen mayores salinidades y temperaturas (Figuras 47 y 48).

Las concentraciones de metales y nutrientes dentro de las masas de agua de una región determinada, dependerán de las concentraciones de estos elementos en las regiones de formación, así como la mezcla que ocurren en el traslado hacia otras latitudes y de la remineralización local. Las masas de agua de origen sureño tienden a tener mayores concentraciones de metales y nutrientes que las que se originan en el norte del Atlántico (Sarmiento et al., 2003). Esto es evidente en las distribuciones de estas variables en las estaciones del transecto GA02, ya que la estación 37 muestra un incremento en sus valores en la columna de agua a partir de la masa de agua SUW, mientras que las estaciones 28, 30 y 32 muestran una mayor diferencia en aguas más profundas, alrededor de la masa de agua AAIW, donde se observa un claro gradiente norte-sur (Figuras 49 y 50).

Para poder evaluar la influencia de aguas procedentes del Atlántico en el GM, se utilizó la información disponible de XIXIMI-06, ya que en este crucero se contó con datos de una estación en el Caribe (Y5), además de estaciones en el canal de Yucatán. De esta región se utilizó la estación más oceánica (Y4) que se consideró la más representativa de la entrada de agua caribeña sin la influencia de la plataforma. El pasaje de los Vientos se ha descrito como principal entrada al Caribe de agua superficial proveniente del giro subtropical del norte (Johns et al., 2002; Smith, 2010). Esto es evidente en la similitud de las características termohalinas de las estaciones Y4 y Y5 con la estación 28 del GA02 (Figura 48). La influencia del Atlántico también se refleja en la comparación de las concentraciones de Cd de las estaciones de la entrada del golfo con las de la GA02, ya que no se observa una diferencia en esta capa superficial ($\sigma_t < 24.5 \text{ kg m}^{-3}$). En contraste, hacia el interior de la cuenca del GM, las concentraciones tanto de metales como nutrientes son más altas que las del Atlántico, posiblemente por aportes fluviales y de la plataforma hacia la cuenca en esta capa superficial (Figuras 49 y 50).

Una situación diferente parece presentarse en las propiedades químicas del SUW ($24.5 < \sigma_t < 26 \text{ kg m}^{-3}$), ya que las estaciones de la entrada del GM presentaron valores intermedios de Cd (Y5) y nutrientes (Y5 y Y4) a los exhibidos entre las estaciones más norteñas (28-32) y más sureña (37) del Atlántico (Figuras 49a y 50, paneles derechos). De hecho, la distribución de las propiedades termohalinas dentro de esta masa de agua en el GM, podría interpretarse como resultado de la mezcla de aguas del norte y del sur del Atlántico. Sin embargo, las estaciones de la entrada al golfo muestran una semejanza mayoritariamente con las estaciones norteñas del Atlántico (e.g., 28), particularmente en el pronunciado máximo de salinidad subsuperficial ($\sim 37 \text{ g kg}^{-1}$) que es característico del SUW (Figura 48).

Dentro del GM, el Cd y los nutrientes no parecieron estar enriquecidos en este estrato ya que sus valores no fueron mayores a los registrados en las estaciones de la entrada al golfo. Hacia la base del SUW y la parte superior de las masas TACW en el GM y NACW en GA02 ($26 - 26.5 \text{ kg m}^{-3}$) se observó nuevamente un enriquecimiento de metales y nutrientes en el GM con respecto a las estaciones de la entrada a la cuenca (Y5 y Y4) y a las estaciones 28 a 32 del Atlántico. Este enriquecimiento puede explicarse por la remineralización de la materia orgánica rica en metales y nutrientes adquiridos en la capa eufótica también enriquecida. Las propiedades fisicoquímicas de las estaciones 28 y 32 del Atlántico parecen ser las dominantes en este estrato de la columna de agua y también en la parte más profunda del TACW/NACW ($26.5 - 27.3 \text{ kg m}^{-3}$), ya que las concentraciones de las variables químicas medidas fueron prácticamente iguales a las registradas en las estaciones de la entrada (Y4 y Y5) (Figuras 49 y 50).

Este mismo patrón se observó en la distribución de las propiedades termohalinas de dichas estaciones (Figura 48). La concentración de Cd en la capa de agua asociada al AAIW ($\sim 27.3 - 27.5 \text{ kg m}^{-3}$) en el GM, podría ser una mezcla del agua proveniente de las estaciones 28 a 32 del Atlántico (Figura 49a), porque en sus características hidrográficas aparentan ser una combinación entre esas estaciones (Figura 48). Esto puede ser debido a que las características que adquieren las masas de agua en el golfo son producto tanto de agua de origen norteño como sureño del océano Atlántico aunado a los procesos locales de la cuenca. En el estrato más profundo se localiza al NADW, masa de agua influenciada mayormente por agua de origen norteño (Figura 49a), ya que las concentraciones de Cd comienzan a decrecer y mantienen una semejanza a las estaciones del Caribe, canal de Yucatán y estación 28 del transecto GA02.

Sin embargo, no se puede descartar la influencia que pueda tener el agua proveniente del mar Caribe, ya que a excepción de la estación Y5 de XIX-06, en este estudio no se cuenta con información adicional de metales de la región caribeña para poder conocer su contribución al golfo.

En cuanto al Ni, a pesar de que la concentración de este metal exhibió una mayor variabilidad, posiblemente producto de los aportes continentales y la actividad petrolera del golfo (Botello, 2005; Ruiz-Fernández et al., 2019), este metal siguió, en general, una tendencia semejante a la del Cd (Figura 49b) con un enriquecimiento importante principalmente en las capas superficiales. Es posible que los procesos de enriquecimiento en superficie y remineralización en capas más profundas sean los que dominen la distribución de Cd en el golfo, mientras que, para el Ni, tenga una mayor influencia la mezcla entre diferentes masas de agua más que la remineralización, tal como lo sugieren Middag et al. (2020), quienes reportan remineralización del Cd en el Atlántico puede constituir hasta un 30% de las concentraciones encontradas, mientras que para el Ni este proceso sólo constituye un 13%.

La distribución de metales y nutrientes durante las tres campañas mantuvo la misma tendencia. La diferencia entre campañas se observó en los estratos más superficiales, con un enriquecimiento, principalmente en Cd durante XIX-04. Cabe señalar que la TACW durante XIX-04 se encontró más somera (~300 m) que el resto de las campañas (400 – 600 m), así que es posible que esta somerización pudiese estar aportando metales y nutrientes a estratos más superficiales.

Middag et al. (2018, 2020) mencionan que las variaciones en las concentraciones de Cd y Ni en las diferentes masas de agua, dependen en gran medida del lugar de formación asociado a los mecanismos que ocurrieron ahí, aunado a los procesos de mezcla y remineralización que suceden en el traslado hacia otras latitudes. El AAIW (~27.5 kgm⁻³) y Agua Subantártica Modal (SAMW) se han sugerido de importancia para la distribución de Cd en el Atlántico (Middag et al., 2018). En la Antártida, cuando el Agua Profunda Circumpolar surge y se transporta hacia el norte, cerca del Frente Polar, esta agua superficial subducta como AAIW en el Frente Subantártico (SAF) y continúa advectándose hacia el ecuador. Al norte del SAF, la mezcla de agua superficial con el agua subyacente crea durante el invierno, el SAMW que es lo suficientemente densa como para hundirse, pero menos densa que el AAIW.

Durante la advección hacia el norte, SAMW (nombrada SASPMW en el Atlántico) y AAIW se mezclan entre sí y con las aguas que están por encima de ellas ricas en nutrientes, oxígeno y bajas salinidades (Van Aken, 2007). El AAIW ingresa principalmente al Caribe a través de los pasajes del sur de las Antillas Menores y la mayor parte de la afluencia ocurre en el pasaje de Granada (Johns et al., 2002; Rhein et al., 2005). Esta AAIW es una combinación de AAIW más joven que llega directamente a lo largo del límite occidental desde su formación, con AAIW que se ha modificado durante su ruta a través del Atlántico tropical (Smith, 2010). Middag et al. (2018) calcularon, con un modelo de Análisis Multiparámetro Optimizado (OMP, por sus siglas en inglés) un valor de origen del Cd (*endmember*) para el AAIW entre 527 y 535 pmol kg⁻¹ y que esta

agua presenta una fracción de ~ 0.4 a las latitudes de las estaciones elegidas del transecto GA02 con más influencia en el GM (28-32), por lo que esta masa de agua debería tener en esa zona una concentración ~ 212 pmol kg⁻¹. Estos autores encontraron también que a esas latitudes existe, además del aporte del AAIW, aportes del SASPMW, NASPMW y NASTMW (aguas modales del Atlántico sur subpolar, Atlántico norte subpolar y Atlántico norte subtropical, respectivamente), las cuales representan fracciones de aproximadamente, 0.1, 0.2, y 0.3, respectivamente. Sin embargo, las concentraciones de origen de Cd de estas aguas son mucho menores que la del AAIW (75, 133 y 0 pmol kg⁻¹, respectivamente) por lo que aportarían concentraciones de Cd a las aguas de esta región de ~ 8 , 27 y 0 pmol kg⁻¹. La suma de todos estos aportes nos daría una concentración de Cd de ~ 247 pmol kg⁻¹ lo que no explica las concentraciones encontradas por Middag et al. (2018) en las estaciones 28-32 del transecto GA02 (350 - 525 pmol kg⁻¹; estaciones 28 - 32, respectivamente), ni las concentraciones medidas en el GM en esta masa de agua (~ 250 -500 pmol kg⁻¹, Figura 49a). Los autores referidos reportan una remineralización importante en el estrato del AAIW, que generan déficits de oxígeno de ~ 120 μ mol kg⁻¹ a las latitudes de las estaciones elegidas, lo cual podría explicar el exceso de Cd encontrado en esta región del Atlántico norte (Figura 49a). Además, si se toma en cuenta el exceso de Cd (~ 190 pmol kg⁻¹) respecto al promedio total de las concentraciones de Cd en las estaciones 28-32 (~ 438 pmol kg⁻¹), el porcentaje de remineralización es cercano ($\sim 40\%$) al valor máximo reportado (30%) por Middag et al. (2020) para este metal en el Atlántico oeste. Así, la remineralización podría ser la responsable de incorporar a la región de las estaciones 28-32 del transecto GA02 y a la cuenca del GM, mucho más Cd que el explicado sólo por procesos de mezcla de masas de agua.

Por su parte, las concentraciones de Ni en el AAIW dentro del Atlántico central son producto principalmente de la mezcla de aguas más ricas de origen Antártico, con aguas de concentraciones menores provenientes del Atlántico norte (Middag et al., 2020). Esto se puede observar en el gradiente latitudinal que presentan las concentraciones de Ni en esta masa de agua en las estaciones 28 - 37 del transecto GA02 (Figura 49b). Particularmente, en la región del Atlántico frente al Caribe (estaciones 28-32 del transecto GA02), el Ni presentó concentraciones para el AAIW más cercanas (4.5 - 5.5 nmol kg⁻¹; 28-32, respectivamente) a la concentración *endmember* de Ni propuesta (5.81 nmol kg⁻¹) por Middag et al. (2020).

Por medio de un cálculo similar al realizado para el Cd y concentraciones de origen de Ni para SASPMW, NASPMW y NASTMW de 4.30, 3.91 y 2.17 (nmol kg⁻¹, respectivamente, se estima que la concentración de Ni para esta región, debería de ser de 4.18 nmol kg⁻¹ tomando sólo en cuenta la mezcla de masas de agua. La diferencia entre las concentraciones de Ni esperadas y las encontradas en las estaciones 28-32 de la

GA02 ($\sim 0.82 \text{ nmol kg}^{-1}$), debería representar el aporte por remineralización. El porcentaje de este aporte ($\sim 16\%$) resulta similar al estimado (13%) por Middag et al. (2020) y menor que el calculado para Cd. En el caso de las aguas del golfo que mostraron una alta variabilidad en los valores de Ni, se especula que puede estar asociado posiblemente a la complejidad biogeoquímica del metal. Particularmente para el estrato correspondiente al AAIW, el Ni tuvo un valor promedio de $4.57 \text{ nmol kg}^{-1}$ (Figura 49b) que fue ligeramente menor que el promedio de todo el transecto GA02 del Atlántico ($\sim 4.88 \text{ nmol kg}^{-1}$), pero similar a la concentración promedio de solo las estaciones más norteñas de este transecto (28 y 29, $\sim 4.63 \text{ nmol kg}^{-1}$). Incluso, si se consideran solo aquellas estaciones del GM con influencia directa Caribe (i.e., estaciones Y4, Y5 y también aquellas de la corriente del Lazo), sus valores oscilaron $\sim 4.67 \text{ nmol kg}^{-1}$, lo cual sigue siendo más comparable con las estaciones del norte de GA02 que con todo el transecto, implicando que posiblemente la mayor parte de esta masa de agua penetra por esta región.

Por debajo de la AAIW y a más de 1000 m de profundidad, se encuentra el NADW ($\geq 27.7 \text{ kg m}^{-3}$ y $\Theta \sim 4^\circ\text{C}$) tanto en el mar Caribe como dentro del GM (Morrison y Nowlin, 1982; Vidal et al., 1994; Rivas et al., 2005). Portela et al. (2018) reportan que entre 1000 y 1500 m de profundidad hay una capa de transición entre la AAIW y la NADW. El NADW se caracteriza por tener menores concentraciones de metales que la AAIW (Middag et al., 2018, 2020). Así, por debajo de la isóbata de los 27.7 kg m^{-3} en el GM se ve la influencia de esta masa de agua de origen norteño más empobrecida en metales y nutrientes, como también en la estación caribeña Y5 (Figuras 49 y 50).

En consecuencia, las diferencias que se observan entre la región GA02 del Atlántico y la región mexicana del golfo de México son una combinación de lo que ocurre con los metales en los sitios de formación de las diferentes masas de agua, los procesos de mezcla y la remineralización local y, también posiblemente otros procesos químicos aún no identificados en el caso del Ni.

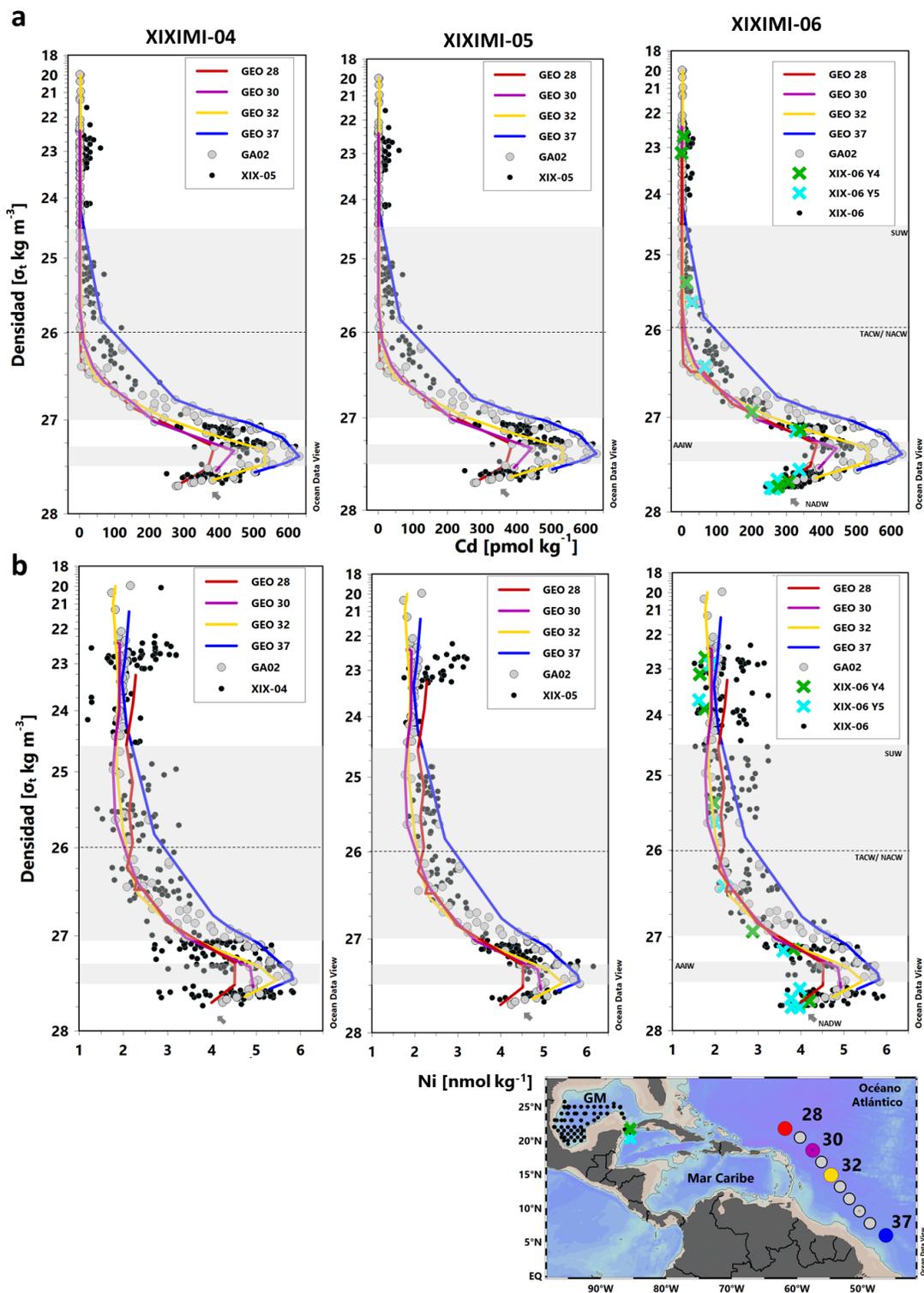


Figura 49. Distribución vertical de la concentración de (a) Cd (pmol kg $^{-1}$) y (b) Ni (nmol kg $^{-1}$) en todas las estaciones de las campañas oceanográficas de XIX-04 (paneles de la izquierda), XIX-05 (paneles centrales), XIX-06 (paneles de la derecha) del golfo de México, y en las estaciones 28 a la 37 del transecto GA02 de GEOTRACES (círculos grises en todos los paneles). Se resaltan las estaciones 28 (perfil en rojo), 30 (perfil en morado), 32 (perfil en amarillo) y 37 (perfil en azul) de GEOTRACES GA02. Para el crucero XIX-06 (paneles de la derecha) se señalan además, las estaciones localizadas en el Caribe (Y5, cruz cian) y en la entrada del canal de Yucatán (Y4, cruz verde).

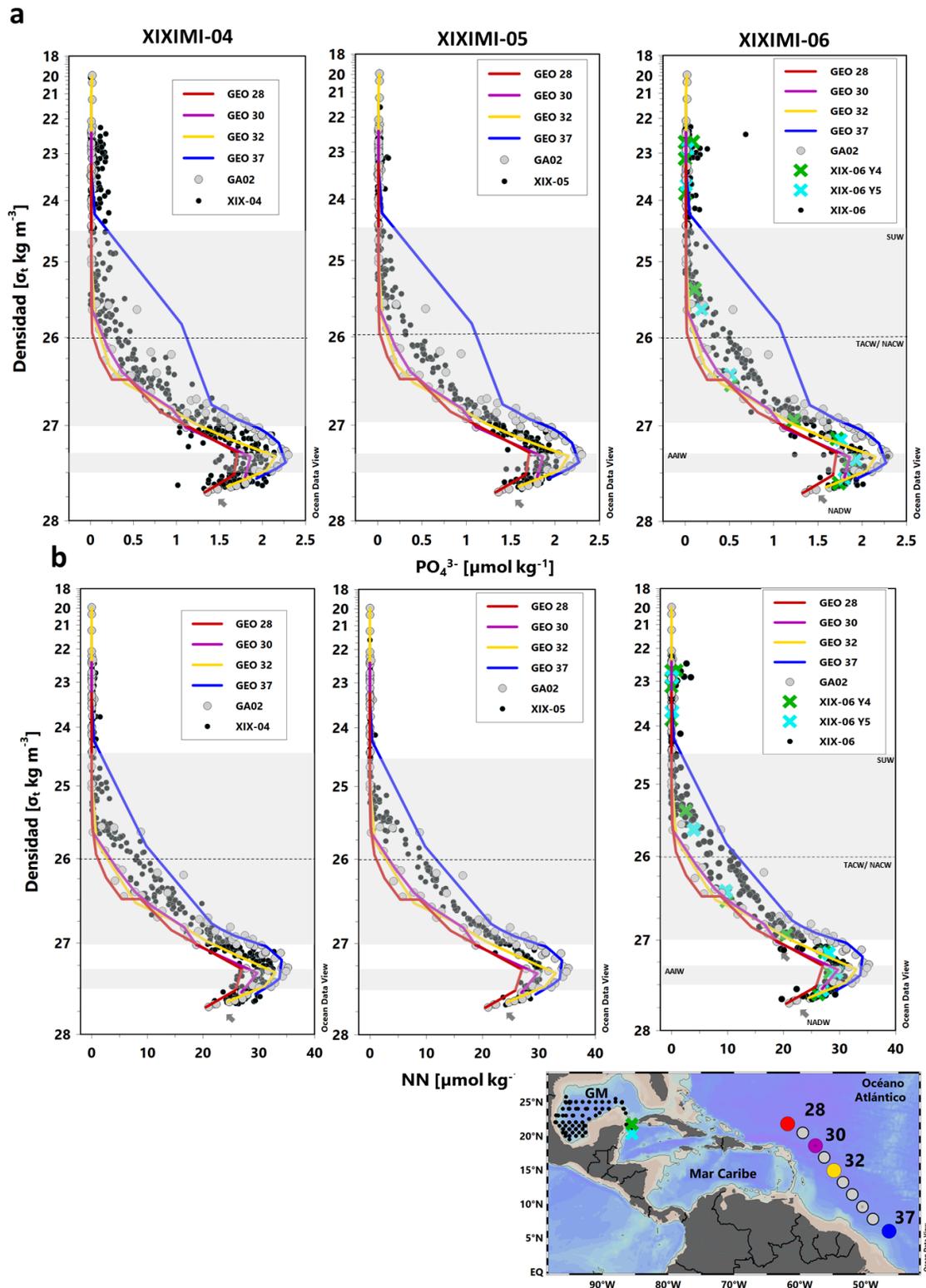


Figura 50. Distribución vertical de la concentración de (a) PO_4^{3-} ($\mu\text{mol kg}^{-1}$), (b) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$) en todas las estaciones de las campañas oceanográficas de XIX-04 (paneles de la izquierda), XIX-05 (paneles centrales), XIX-06 (paneles de la derecha) del golfo de México, y en las estaciones 28 a la 37 del transecto GA02 de GEOTRACES (círculos grises en todos los paneles). Se resaltan las estaciones 28 (perfil en rojo), 30 (perfil en morado), 32 (perfil en amarillo) y 37 (perfil en azul) de GEOTRACES GA02. Para el crucero XIX-06 (paneles de la derecha) se señalan además, las estaciones localizadas en el Caribe (Y5, cruz cyan) y en la entrada del canal de Yucatán (Y4, cruz verde).

4.2. Relaciones estequiométricas entre metales y nutrientes en la región de aguas profundas del GM

A nivel oceánico se ha propuesto que el principal mecanismo que determina la relación Cd:PO₄³⁻ y Ni:PO₄³⁻ es la mezcla de diferentes masas de agua. Sin embargo, a escalas menores se considera que además, la remineralización juega un papel importante, particularmente en los estratos superficiales (Middag et al., 2018, 2020). La influencia de las masas de agua del océano Atlántico en el GM se hizo evidente al comparar las relaciones Cd:PO₄³⁻ y Ni:PO₄³⁻ en la columna de agua (hasta 1000 m) de estaciones norteñas (28 a 30) del transecto GA02 de GEOTRACES con las presentadas por las estaciones de los cruceros XIXIMI que mostraron una mayor influencia de aguas caribeñas (i.e., estación Y5 en el Caribe, estaciones oceánicas Y3 y Y4 en el canal de Yucatán y estaciones en la corriente del Lazo) y también, cuando se contrastan con las estaciones internas de la cuenca (Figuras 51 y 52). En esta comparación solo se escogieron las estaciones 28, 29 y 30 de GA02 porque mostraron una mayor similitud en sus características termohalinas con las estaciones de la entrada al GM (Figura 51a). Las pendientes de las relaciones entre ambos metales con el fosfato no muestran una diferencia significativa ($P = 0.24$ y $P = 0.15$; Cd y Ni, respectivamente) entre las tres regiones, a pesar de la mayor variabilidad observada en las aguas del GM que en las del Atlántico (Figuras 51 y 52). En esta comparación solo se escogieron las estaciones 28, 29 y 30 de GA02 porque mostraron una mayor similitud en sus características termohalinas con las estaciones de la entrada al GM (Figura 51a). Las pendientes de las relaciones entre ambos metales con el fosfato no muestran una diferencia significativa ($F = 1.88$, $P = 0.15$, $gl_{\text{interacción}} = 2$, $gl_{\text{error}} = 650$; $F = 1.39$, $P = 0.24$, $gl_{\text{interacción}} = 2$, $gl_{\text{error}} = 634$ para Cd y Ni, respectivamente) entre las tres regiones (Figuras 51 y 52), a pesar de la mayor variabilidad observada en las aguas del GM que en las del Atlántico. La semejanza entre las pendientes podría atribuirse a que las razones metal:fosfato se mantienen constantes en la columna de agua de ambos ecosistemas, posiblemente porque los patrones de mezcla de las masas de agua son similares y particularmente en el estrato superior, pudiera atribuirse a que las comunidades fitoplanctónicas que habitan ambas regiones oligotróficas poseen una estructura y composición comparable, esto es, dominada por organismos picoplanctónicos, en especial por procariontes autotróficos (Zubkov et al., 1998; Durand et al., 2001; Linacre et al., 2015, 2019; Selph et al., 2021). Así, en la columna de agua superior, la pendiente de la relación entre las concentraciones de metales con distribución tipo nutriente, como el Cd y Ni, y los macronutrientes se considera que puede representar la razón de remineralización de las partículas en ausencia de otros procesos (e.g., mezcla de masas de agua y/o diferentes condiciones ambientales) que la modifiquen (Middag et al., 2018). Más aún, se ha planteado que se pueden estimar las estequiometrías celulares de metales utilizando las regresiones de los metales disueltos vs. macronutrientes de perfiles verticales, ya que la producción de materia orgánica en la zona eufótica y la subsecuente remineralización

en estratos más profundos, imparten a la columna de agua superior la huella geoquímica del fitoplancton. Las razones de remineralización deberán reflejar entonces la composición de la comunidad fitoplanctónica bajo condiciones de flujo mínimo advectivo y difusivo (Twining y Baines, 2013; Archer et al., 2020). Por ello, con el propósito de discernir hasta qué punto las comunidades fitoplanctónicas del Atlántico y del GM están influyendo en las relaciones estequiométricas metal:nutriente de la columna de agua, se compararon las razones Cd:PO₄³⁻ y Ni:PO₄³⁻ hasta la base de la capa eufótica (aproximadamente hasta ~1 μmol kg⁻¹ de PO₄³⁻). La relación Cd:PO₄³⁻ en el GM (155 ± 6 pmol μmol⁻¹) no fue estadísticamente diferente ($F = 0.66$, $P = 0.41$, $gl_{interacción} = 1$, $gl_{error} = 291$) a la obtenida para las estaciones 28-30 del transecto GA02 (168 ± 6 pmol μmol⁻¹) (Figura 51b y d). En el caso del Ni, tampoco hubo una diferencia significativa ($F = 1.123$, $P = 0.29$, $gl_{interacción} = 1$, $gl_{error} = 296$) entre las pendientes de ambas regiones (0.86 ± 0.09 vs. 1.10 ± 0.08 pmol μmol⁻¹, estaciones GM vs. GA02, respectivamente) (Figura 52a y c). Por lo tanto, la influencia de las comunidades fitoplanctónicas es determinante en las razones metal:nutriente que exhibe la columna de agua, que en el caso de este estudio, fue aparentemente un factor importante en la comparabilidad que existe entre las razones del Atlántico norte y de las aguas del GM.

El cambio en la inclinación de la pendiente de la relación Cd:PO₄³⁻ ha sido reportado desde hace años por diversos autores (e.g., Boyle, 1988; de Baar et al., 1994; Cullen, 2006). A nivel regional, este comportamiento de la pendiente se considera que es debido a la remineralización del material orgánico y recientemente se ha observado para el Atlántico oeste que la relación Ni:PO₄³⁻ muestra un comportamiento similar (Middag et al., 2020). El límite en la concentración de PO₄³⁻ para el cambio de pendiente se ha definido en ~1.3 μmol kg⁻¹, pero para este trabajo se definió en 1.0 μmol kg⁻¹, ya que coincide aproximadamente con la profundidad de la zona eufótica (los primeros 150 m) en el GM (Linacre et al., 2019). En comparación a las pendientes metal:fosfato que fueron obtenidas en toda la columna de agua hasta 1000 m para las estaciones del Atlántico y del GM, todas las pendientes de las regresiones para la zona eufótica fueron menores y significativamente diferentes. Esto podría deberse a una regeneración preferencial de fosfato relativa al Cd y Ni en la parte profunda (~60 - 150 m) de la zona eufótica, tal como fue planteado por Boyle (1988) para el Cd. Este planteamiento puede apoyarse en un estudio realizado en partículas (1 a 51 μm) por Bourne et al. (2018), en un área HNLC al norte del océano Pacífico, donde se encontró que las partículas dentro de la Zeu tienen altas concentraciones de Cd y fosfato, y hacia la base y por debajo de la Zeu, la concentración de fosfato en las partículas comienza a disminuir a una mayor velocidad que el Cd.

Los autores sugieren que esto sucede debido a una aparente remineralización preferencial del fosfato en aguas menos profundas (~150 m), produciendo así un máximo en la relación Cd:PO₄³⁻ de las partículas en

esta zona. Una mayor razón Cd:PO₄³⁻ en las partículas, se vería reflejada como una disminución de esta relación en el agua, ya que las partículas estarían aportando al medio marino una mayor cantidad de fósforo que de Cd. En el GM fue posible observar que los procesos de remineralización comienzan a ser evidentes hacia los 150 m, ya que los niveles de OD son bajos en este estrato (<150 μmol kg⁻¹; Figura 53). Sin embargo, no se puede descartar que el cambio abrupto de la pendiente Cd:PO₄³⁻ sea resultado de una regeneración de Cd de material orgánico particulado (MOP) con poco Cd en el estrato superior y de una remineralización de MOP rico en Cd en estratos más profundos de la columna de agua, como lo propusieron Wu y Roshan (2015) para las aguas del Atlántico norte. Diversos autores han analizado las cuotas celulares de Cd:PO₄³⁻ en diferentes especies de fitoplancton encontrando que estas pueden variar hasta más de un orden de magnitud (Ho et al., 2003; Quigg et al., 2003). En particular, las cianobacterias presentan las menores cuotas celulares de Cd:PO₄³⁻ comparadas con diatomeas, dinoflagelados, algas verdes y cocolitofóridos (Finkel et al., 2007). Esto es consistente con la alta demanda metabólica de Cd en diatomeas y a una sensibilidad metabólica de Cd por las cianobacterias. El GM al ser un ambiente dominado por cianobacterias es de esperar que la razón Cd:PO₄³⁻ disuelta sea baja, especialmente en la base de la zona eufótica donde la abundancia PRO y SYN fue mínima y las concentraciones de OD comienzan a disminuir notablemente, lo que hace evidente un proceso de remineralización. Stukel et al. (2021) describieron al GM como un sistema eficiente para la exportación de materia orgánica particulada, ya que dentro de la zona eufótica existe un reciclamiento importante de nutrientes. Los autores observaron que el flujo de partículas desde la zona eufótica superior (<60 m) hacia la parte profunda de este estrato (6.4 mmol C m⁻² d⁻¹) es casi dos unidades mayores que el estimado desde la base de la zona eufótica (~140 m) hacia la zona de penumbra (4.6 mmol C m⁻² d⁻¹; ~140 m), lo que argumenta a favor de una regeneración de la materia orgánica importante dentro de la capa eufótica.

Si bien no hubo diferencia entre las pendientes Cd:PO₄³⁻ de la región exterior e interior del golfo de México, la comparación de pendientes entre campañas para toda la columna de agua (hasta 1000 m), sí presentó diferencias significativas ($P < 0.001$), sugiriendo que la estacionalidad podría ser un factor importante en las razones metal:fósforo. La campaña de primavera de 2016 (XIX-5) fue la que presentó la mayor pendiente (244 pmol μmol⁻¹; Figura 53b), seguida por los cruceros de verano de 2017 (218 ± 4 pmol μmol⁻¹; Figura 53c) y de 2015 (202 ± 5 pmol μmol⁻¹; Figura 53a). Aunque las campañas realizadas en verano (XIX-04 y XIX-06) tuvieron pendientes estadísticamente diferentes entre ellas, sus valores fueron relativamente cercanos y la diferencia observada entre XIX-04 y XIX-06 con XIX-05 podría deberse a la temporada de muestreo, ya que esta última no fue significativamente diferente a la reportada por Hernández-Candelario et al. (2019) también para el GM (249 pmol μmol⁻¹). Estos autores realizaron su muestreo a principios de verano (2 - 16 julio, 2011) y los dos muestreos de verano estudiados en este trabajo (2015 y 2017) se

realizaron durante el verano tardío (agosto - septiembre). Una mayor razón Cd:PO₄³⁻ implicaría que la materia orgánica que se degrada en la columna de agua está remineralizando una mayor concentración de Cd que de fosfato o, que la mezcla con agua rica en Cd de zonas más profundas, como el AAIW (~700 m), está influyendo en la inclinación de la pendiente (Middag et al., 2018).

Dado que no es de esperar que las concentraciones del AAIW cambien de un año a otro, es más factible que sea la cantidad y tipo de materia orgánica la que esté influyendo en el cambio de la razón Cd:PO₄³⁻ de la columna de agua entre temporadas.

Las diferencias temporales de las razones estequiométricas observadas en toda la columna de agua, también son evidenciadas en la zona eufótica. El incremento observado en la pendiente de la relación entre Cd y Ni con PO₄³⁻ para toda la columna de agua en el crucero de primavera de 2016, estuvo acompañado de la disminución de la pendiente de esta relación estequiométrica dentro la zona eufótica, con respecto a las otras dos campañas (Figura 53). Este patrón podría apoyar la hipótesis de una remineralización preferencial de fosfato en la base de la zona eufótica, considerando que hubiera una mayor abundancia de fitoplancton en esta temporada de primavera. Esto es, una mayor abundancia de materia orgánica que está remineralizando preferencialmente el fosfato daría como resultado una pendiente menor de metal:fosfato en el agua y en las partículas aún no remineralizadas esta razón estaría enriquecida. Estas partículas menos lábiles podrían remineralizarse en capas más profundas poniendo en solución una mayor cantidad de metal que de fosfato y, consecuentemente, elevaría la inclinación de la pendiente de la columna de agua, tal como lo propusieron Wu y Roshan (2015) para el Cd. Linacre et al. (2019) compararon la biomasa de C integrada del picofitoplancton (*Prochlorococcus*, *Synechococcus* y pico-eucariotas) y bacterias heterotróficas, grupos dominantes en el GM, de las tres campañas oceanográficas estudiadas en este trabajo.

Estos autores encontraron que, en general, las bacterias heterotróficas aportan una cantidad similar o mayor de biomasa que los otros grupos del picoplancton (50 - 60%) y, en particular, en la campaña XIX-05 su aporte promedio fue más de la mitad (60%) de la biomasa total de carbono de la zona eufótica. Así, la presencia dominante de bacterias heterotróficas dentro de la zona eufótica de este ecosistema oligotrófico podría estar influyendo en la razón metal:PO₄³⁻, posiblemente porque están degradando a las cianobacterias con menos metal que fosfato (i.e., una razón metal:fosfato menor que el resto de las partículas). Otra opción podría ser un mecanismo de precipitación de metales en un microambiente euxínico (i.e., muy bajo oxígeno y presencia de sulfuros) como el propuesto por Janssen et al. (2014) para el Cd.

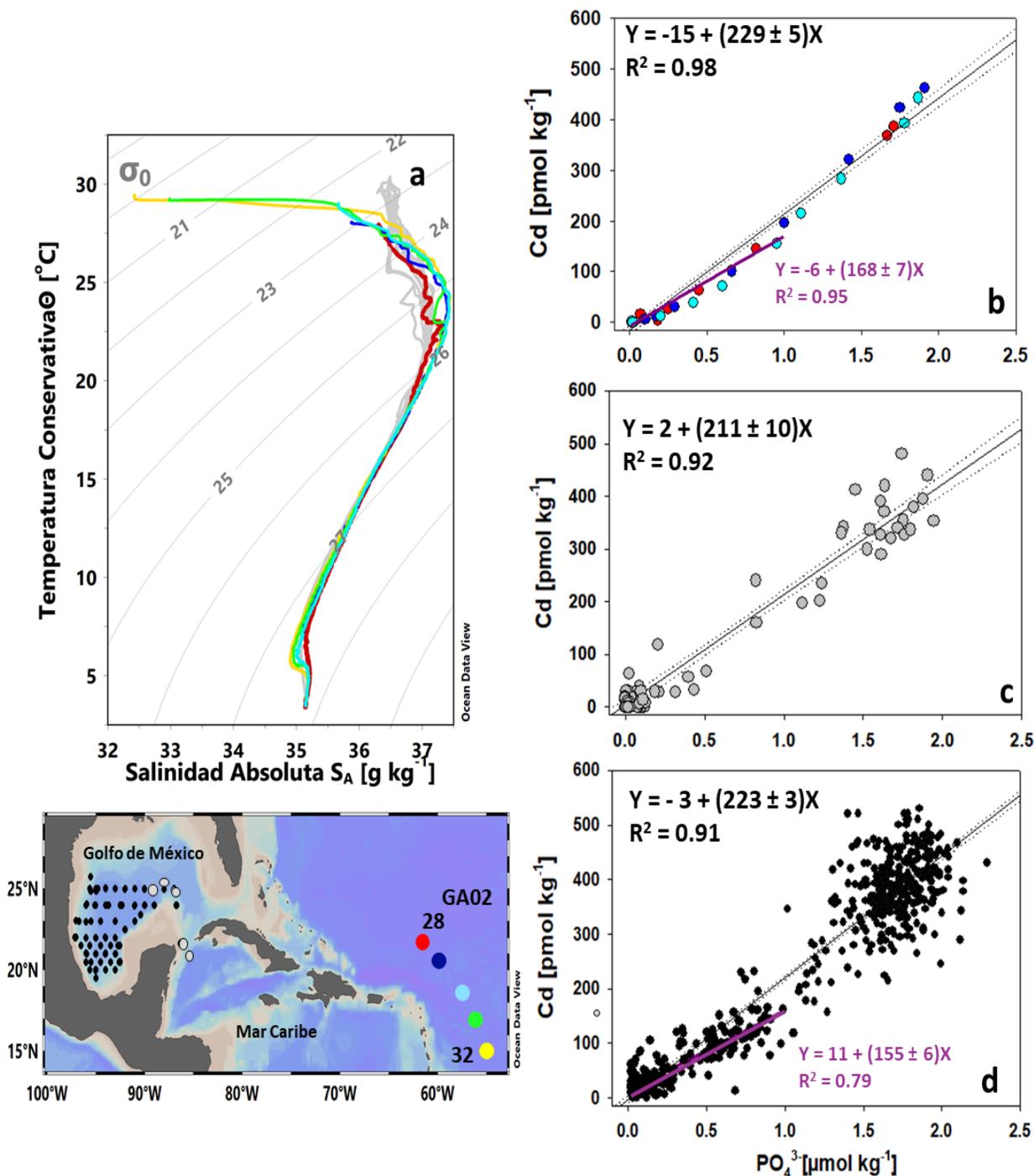


Figura 51. a) Diagrama Θ - S_A de temperatura conservativa (Θ , °C) y salinidad absoluta (S_A , g kg⁻¹) correspondiente a las estaciones con influencia del agua del Caribe (colores grises) y de las estaciones 28 - 32 del transecto GA02 de GEOTRACES (colores correspondientes a las estaciones indicadas en el mapa). Los paneles de la derecha muestran la relación entre las concentraciones de Cd (pmol kg⁻¹) y PO_4^{3-} (μ mol kg⁻¹) registradas en el estrato 10-1000 m para las b) estaciones 28, 29 y 30 del transecto GA02 de GEOTRACES, c) estaciones con influencia de agua del Caribe en el golfo de México (círculos grises en el mapa) y, d) las estaciones del interior del golfo sin influencia directa de agua del Caribe (XIX-4, -5 y -6; puntos negros en el mapa). Se indica en línea punteada el intervalo de confianza del 95% para cada regresión.

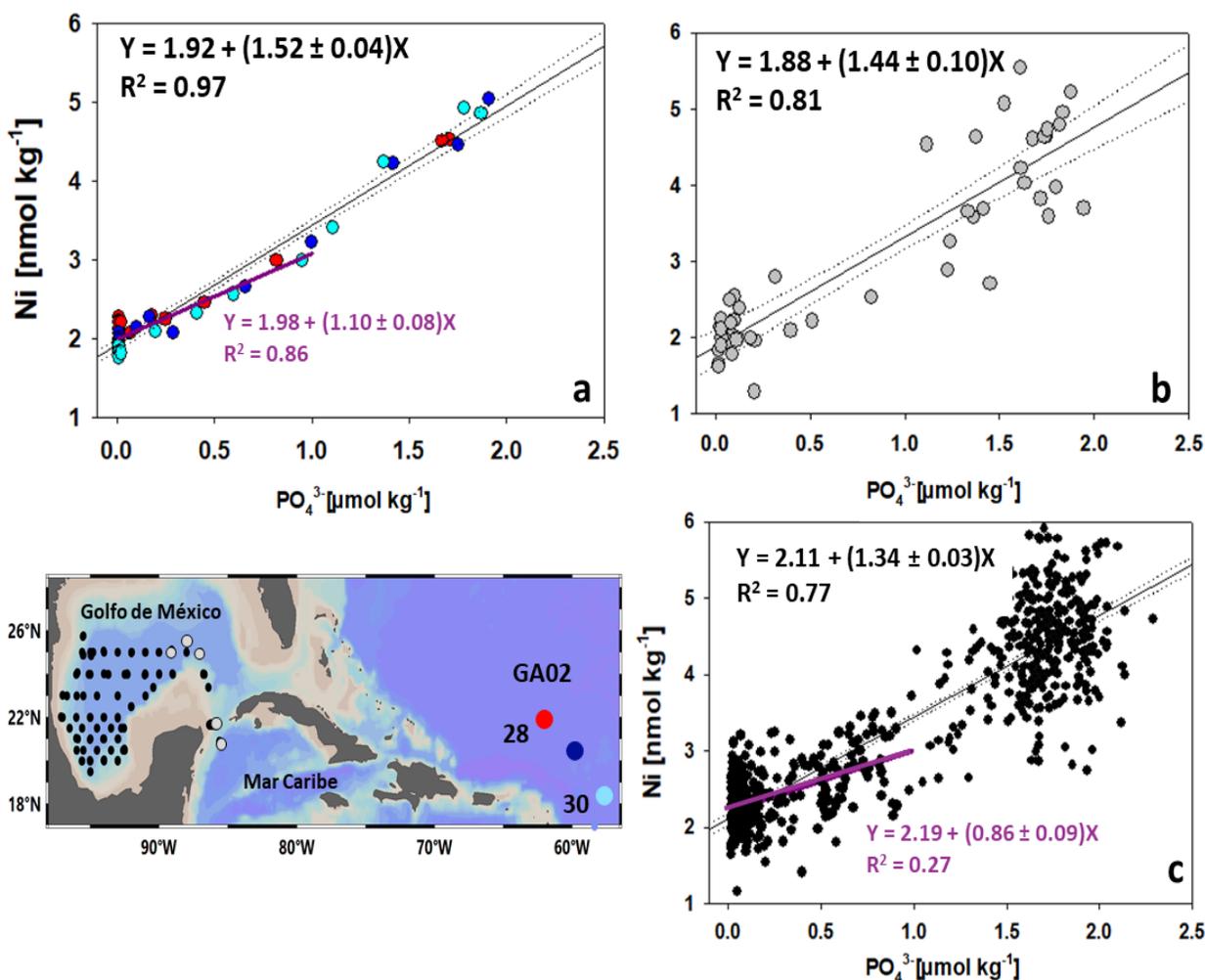


Figura 52. Relación entre las concentraciones de Ni (nmol kg⁻¹) y PO₄³⁻ (μmol kg⁻¹) registradas en el estrato 10-1000 m para a) las estaciones 28, 29 y 30 de la línea GA02 de GEOTRACES (colores correspondientes a las estaciones señaladas en el mapa), b) estaciones con influencia del agua del Caribe en el golfo de México (círculos grises en el mapa) y, c) las estaciones del interior del golfo sin influencia directa de agua del Caribe (XIX-4, -5 y -6; puntos negros en el mapa). Se indica en línea punteada el intervalo de confianza del 95% para cada regresión.

Janssen et al. (2014) describe que la precipitación de CdS ocurre en respuesta al sulfuro generado por bacterias heterotróficas dentro de microambientes bajos en oxígeno asociados con la cantidad y la composición de la materia orgánica que se hunde. Sin embargo, este mecanismo es menos probable que ocurra en el GM, ya que los niveles de OD no llegan a niveles tan bajos como los encontrados en el área de estudio de dichos autores. En el caso del Ni, es más difícil elucidar los mecanismos que determinan su variabilidad ya que no ha sido tan extensamente estudiado como el Cd. Si bien existe una similitud en los procesos que aportan o remueven Cd y Ni en la columna de agua, ya que ambos metales exhiben una distribución tipo nutriente, el Ni presenta una biogeoquímica más compleja y, a diferencia del Cd, sus concentraciones en la superficie nunca llegan a cero, lo que puede significar que se encuentra en

compuestos no accesibles para el fitoplancton. Esto mismo se podría trasladar a las aguas más profundas (i.e., también existir compuestos poco lábiles que no se degradan fácilmente) y, explicar la gran variabilidad observada en el Ni (mucho mayor que para el Cd) en las aguas del GM.

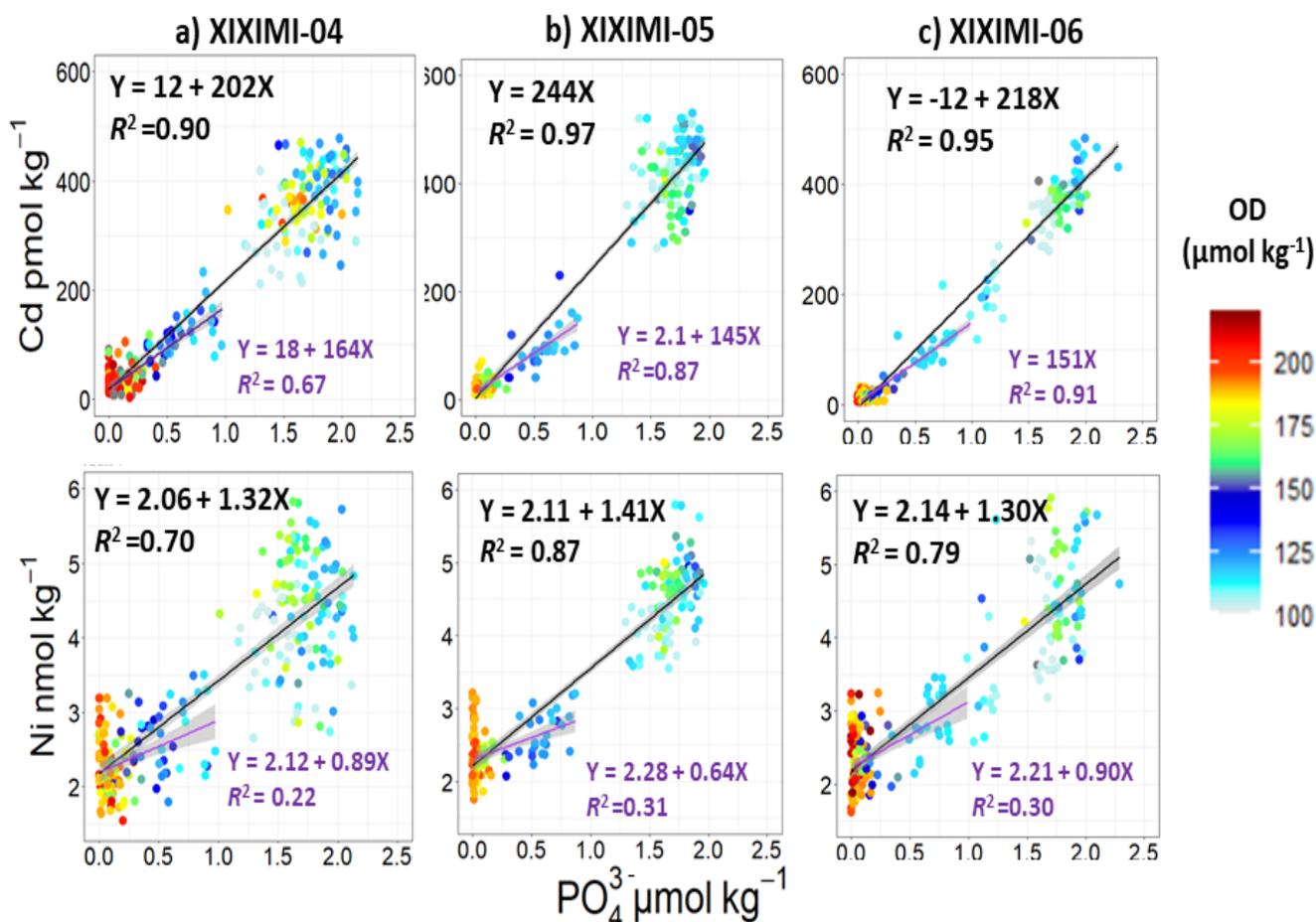


Figura 53. Relación entre las concentraciones de Cd (pmol kg⁻¹) y Ni (nmol kg⁻¹) con PO₄³⁻ (μmol kg⁻¹) registradas en el estrato 10-1000 m de la región de aguas profundas del golfo de México durante las campañas de (a) XIXIMI-04, (b) XIXIMI-05 y (c) XIXIMI-06. Los valores de oxígeno disuelto (OD, μmol kg m⁻¹) se indican con la barra de colores. Las razones estequiométricas de cada metal: nutriente se definen por las pendientes de las ecuaciones de la regresión lineal que se indican en cada panel para el estrato 10-1000 m (ecuaciones y línea de regresión en color negro) y para el estrato superficial (ecuaciones y línea de regresión en color morado) considerado hasta aproximadamente la isopicna de 26.5 kg m⁻³. Todas las regresiones lineales presentaron diferencias estadísticamente significativas con una $P < 0.05$. El número de datos utilizados en las regresiones lineales del estrato 10-1000 m y del estrato superficial, respectivamente fueron 219 y 110 (panel superior), 191 y 110 (panel intermedio), y 158 y 76 (panel inferior).

4.3. Asociación entre las concentraciones disueltas de Cd y Ni y las abundancias de *Synechococcus* spp. (SYN) y *Prochlorococcus* spp. (PRO) en la zona eufótica (Zeu) del GM.

Las poblaciones de SYN y PRO se encuentran en todos los océanos (Partensky et al., 1999a; Scanlan, 2003; Larkin et al., 2019) y representan una porción importante de la comunidad del fitoplancton en las aguas oligotróficas de la región de aguas profundas del GM (Wawrik et al., 2003; Aquino-Cruz et al., 2013; Linacre et al., 2019). El éxito de estas cianobacterias se debe a su gran capacidad para adaptarse a diferentes condiciones ambientales, que incluye la aclimatación a distintas intensidades y composición espectral de luz, lo cual genera una distribución particionada en la columna de agua (Scanlan, 2003). Particularmente, las poblaciones de PRO se distribuyen generalmente dentro de una capa cálida con propiedades físicas relativamente homogéneas (Partensky et al., 1999b). Este grupo se compone de distintos ecotipos que están adaptados a crecer bajo diferentes condiciones lumínicas dentro de la columna de agua (Martiny et al., 2009).

Además, su sistema fotosintético (divinil-clorofila *a / b*) le permite una mejor absorción de la luz azul que predomina en ambientes oligotróficos, y como no contiene ficobilisomas, utiliza la proteína Pcb como antena de captación de luz, que le permite una mayor capacidad de adaptarse a entornos con baja intensidad de luz (Yan et al., 2020). En el GM, se han descrito 4 ecotipos de PRO con base en análisis moleculares: 2 de alta luz (HL-PRO: *eMIT9312* y *eMED4*) registrados con altas densidades celulares en la capa superior de la Zeu y, 2 de baja luz (LL-PRO: *eMIT9313* y *eNATL2A*) con menores abundancias hacia la base de la Zeu, donde también se encuentra la mayor disponibilidad de nitrato (Linacre et al., 2019). En concordancia con este antecedente, las mayores abundancias de PRO fueron observadas en este estudio en la Zeu superior más iluminada justo arriba de la profundidad del máximo de FLO (PMF), probablemente asociados a ecotipos HL-PRO que no dependen de una fuente subsuperficial de nutrientes nuevos. No obstante, con menores densidades celulares, también se observaron organismos en estratos cercanos a la nitraclina, donde ecotipos LL-PRO podrían estar contribuyendo a la biomasa fitoplanctónica en la PMF. Esta distribución vertical enfatiza la importancia de este procarionta fototrófico en los ciclos biogeoquímicos globales del nitrógeno y el carbono, ya que estas subpoblaciones profundas de PRO también contribuyen a la producción de carbono exportado hacia el océano profundo (Johnson y Lin, 2009). En el caso de SYN, sus mayores abundancias celulares fueron principalmente registradas en este estudio dentro de los primeros 30 m de profundidad, particularmente en regiones donde la nitraclina (i.e., isopícnica de 25.5 kg m^{-3}) fue más somera y, por ende, la disponibilidad de nutrientes nuevos en la Zeu fue mayor (e.g., $\text{NN} > 2 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, Figura 54a), como fue en la bahía de Campeche (e.g., XIXIMI-4) y también

en sectores al noroeste del área de estudio que tuvieron una mayor influencia de estructuras ciclónicas (e.g., XIXIMI-5). Estas poblaciones han sido registradas en el GM preferentemente en localidades donde una hay mayor contribución de nutrientes y aguas más frías, asociado por ejemplo a estructuras ciclónicas (Linacre et al., 2015; Selph et al., 2021;). Sin embargo, SYN al igual que los ecotipos HL-PRO, no dependen primordialmente de fuentes nuevas de nutrientes, sino que utilizan formas de nitrógeno reciclado que están principalmente presentes en las capas superficiales de los océanos oligotróficos, tales como amonio y urea (Moore et al., 2002). Al respecto, en una cepa de SYN originalmente aislada del mar de los Sargazos (WH8102) se ha reportado la presencia de proteínas independientes transportadoras para urea, o incluso transportadores de aminoácidos y oligopéptidos, como también múltiples fosfatasas alcalinas, que les permite utilizar algunos compuestos orgánicos de nitrógeno y fósforo como fuente nutricional para el crecimiento de esta cianobacteria en ambientes limitantes de fuentes inorgánicas (Palenik et al., 2003).

Aunado a lo anterior, un acoplamiento entre las bacterias heterotróficas (HB) y el picofitoplancton ha sido previamente descrito para el golfo, en especial en áreas donde las concentraciones superficiales de NN son bajas ($<1 \mu\text{M}$, Linacre et al., 2015) y, por tanto, las fuentes de nitrógeno reducido (e.g., amonio) pueden estimular el crecimiento de la comunidad de fitoplancton (Wawrik et al., 2003). Al respecto, se han descrito relaciones de codependencia y mutualismo entre las poblaciones de HB y cianobacterias debido a sus diferentes niveles de especialización y complementariedad que permiten la circulación de nutrientes que mantiene una interacción estable entre los organismos (Christie-Oleza et al., 2017; Morris et al., 2011). Además, la acción viral sobre el fitoplancton y las poblaciones bacterianas contribuye a la lisis celular y la liberación de material orgánico y nutrientes, los cuales pueden ser reutilizados por la comunidad microbiana (Buchan et al., 2014; Suttle, 2005). Estos procesos son especialmente importantes en sistemas oligotróficos, donde las cianobacterias pueden utilizar productos de la lisis viral, tales como compuestos orgánicos nitrogenados disueltos (Zubkov et al., 2003) y hierro orgánico (Wilhelm y Trick, 1994), y así mantener su crecimiento celular (e.g., SYN en aguas mediterráneas; Weinbauer et al., 2011). Esto podría explicar la presencia de estas poblaciones de cianobacterias con valores de abundancia celular relativamente altos, en regiones donde la concentración de NN en la Zeu estuvo prácticamente agotada ($\text{NN} < 0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$, Figura 54a). Por lo tanto, la fuente nutricional y la intensidad de luz dentro de la columna de agua, juegan un papel importante en la regulación y variación espacial de estos procariontes autotróficos que componen gran parte de la comunidad de fitoplancton en la región de aguas profundas del GM (Linacre et al., 2015, 2019).

La dominancia de estas cianobacterias en este y otros ecosistemas oligotróficos, podría deberse además a otros factores ambientales, tales como la disponibilidad e incorporación de metales trazas, los cuales juegan numerosos roles críticos en el metabolismo del fitoplancton marino.

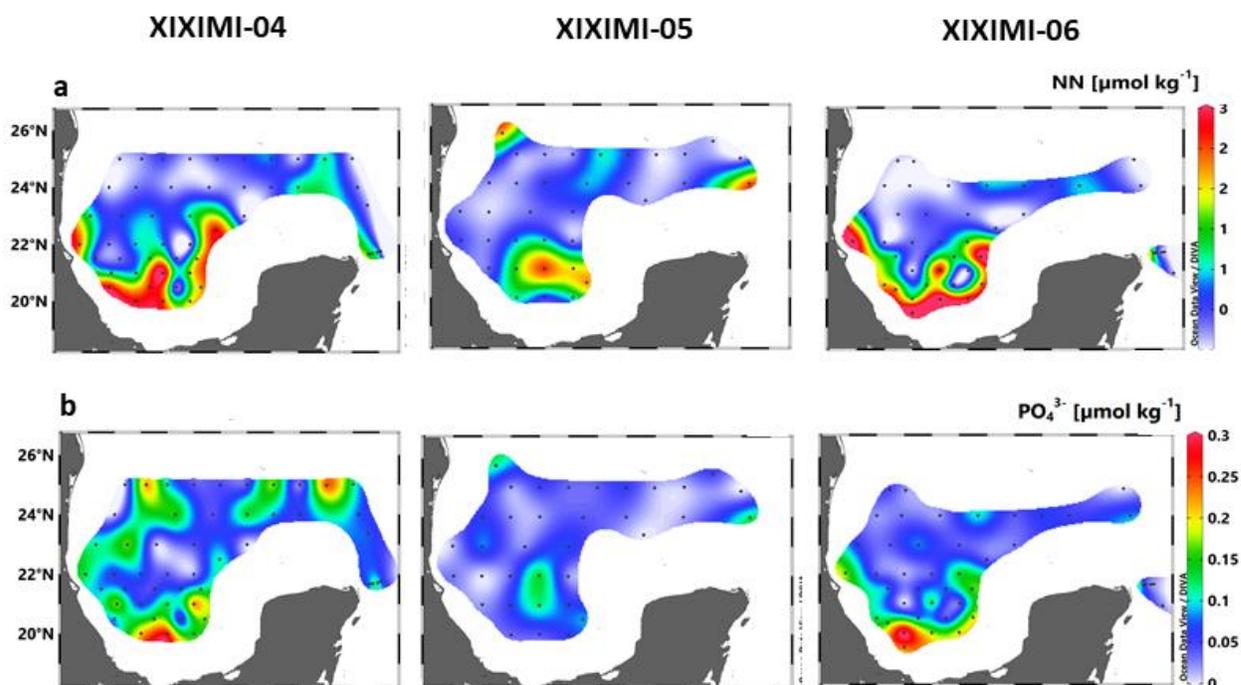


Figura 54. Distribución de la concentración promedio de los primeros 120 m de la columna de agua de (a) $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ [NN, $\mu\text{mol kg}^{-1}$] y (b) PO_4^{3-} [$\mu\text{mol kg}^{-1}$] durante los cruceros XIXIMI-04, XIXIMI-05 y XIXIMI-06 realizados en el golfo de México.

La disponibilidad de metales trazas en la columna de agua, puede ejercer un importante control sobre la estructura de la comunidad de fitoplancton, su fisiología y producción, así como en los ciclos biogeoquímicos asociados de carbono y nutrientes. La concentración de elementos traza, como Cd y Ni, es muy variable en el GM según lo observado en este estudio, así como también en investigaciones previamente realizadas en esta misma región (e.g., Hernández-Candelario, et al., 2019). Como fue discutido en las secciones anteriores, gran parte de esta variabilidad se asocia a la dinámica de mesoescala que domina la circulación del golfo profundo. Sin embargo, la actividad biológica dentro de la zona eufótica, podría estar también modulando sus concentraciones, asociado al requerimiento nutricional de algunos metales por parte del fitoplancton, y en particular de las cianobacterias (Cox y Saito, 2013). Durante los tres cruceros analizados en este trabajo, se encontró en promedio una tendencia opuesta

entre las concentraciones disueltas de Cd y las abundancias de las poblaciones de cianobacterias dentro de la Zeu, la cual fue mucho más acentuada para las poblaciones de PRO (Figura 55). De hecho, el promedio más bajo de las abundancias de PRO ($\sim 55,000$ cel ml^{-1}) se registró durante el verano del 2015 (XIX-04) cuando se alcanzó el promedio más alto de las concentraciones de Cd (~ 30 pmol kg^{-1}), mientras que la abundancia celular más alta ($\sim 115,000$ cel ml^{-1}) fue alcanzada hacia el verano del 2017 (XIX-06) cuando el Cd mostró sus valores más bajos (~ 11 pmol kg^{-1}) (Figura 55 a y c). Esta diferencia temporal más marcada en PRO se debe posiblemente a su menor umbral de toxicidad al Cd (e.g., Cox et al., 2014), dado que en estas poblaciones se han reportado menos genes para hacer frente a un stress por metal, incluyendo la carencia de proteínas transportadoras de metal en algunos ecotipos superficiales de PRO, los cuales le permitirían la salida extracelular de una variedad de compuestos tóxicos (Palenik et al., 2003). Además, PRO puede ser más sensible a las concentraciones de Cd, porque a diferencia de SYN, no produce ligandos orgánicos para unirse a metales, incluida la metalotioneína, una proteína que se une al Cd y por tanto reduce su toxicidad haciéndolo menos biodisponible, ya sea a través del amortiguamiento y desintoxicación intracelular de este metal, o como ligandos disueltos una vez que estos se liberan al medio por procesos de pastoreo microbiano y lisis viral (Cox et al., 2014).

Aun cuando el Cd pudiera tener un efecto tóxico principalmente en PRO, las evidencias del presente estudio muestran que ambas poblaciones de cianobacterias parecieron estar utilizando el Cd, quizás en diferentes cantidades y para distintos procesos metabólicos, ya que sus máximas abundancias se alcanzaron en XIX-06 cuando el Cd presentó las más bajas concentraciones (Figura 55a, c y d). Así, otra posibilidad de esta variación temporal pudo ser que ante un enriquecimiento ambiental de este micronutriente por procesos físicos (e.g., mesoescala), existió una respuesta rápida de las cianobacterias para incorporar el Cd para su crecimiento. Al respecto, observaciones realizadas en un domo de surgencia en Costa Rica, se reportó al interior del domo la mayor tasa de incorporación de Cd (hasta 3 pmol l^{-1} día^{-1}) y las máximas abundancias de SYN ($\sim 3.5 \times 10^5$ cél ml^{-1}) y PRO ($\sim 2.5 \times 10^5$ cél ml^{-1}) en los primeros 20 m de la columna de agua. Aparentemente, el mayor número de células de SYN mitigó la toxicidad de las altas concentraciones de Cd al interior del domo, ya que la producción de metalotioneínas por parte de SYN, podría estar diluyendo el Cd. Aun cuando la tasa de incorporación de este metal y las abundancias celulares se redujeron hacia exterior del domo, el crecimiento de ambas poblaciones pareció estar sustentado por el consumo de Cd en ambas localidades (Cox et al., 2014).

Adicionalmente, la incorporación de Cd por parte de las cianobacterias aparentemente incrementa cuando las concentraciones ambientales de nutrientes inorgánicos son bajas dentro de la Zeu. En el caso de la región de estudio, las concentraciones de NN y PO_4^{3-} en general fueron bajas en todos los cruceros

(Figura 54). Con relación a lo anterior, en experimentos realizados con la cepa de SYN del mar de los Sargazos (WH8102), se reportó un incremento de sus tasas de crecimiento y abundancia celular como respuesta a la adición de altas concentraciones de Cd (4.4 pM) en bajas condiciones de PO_4^{3-} (1 μM). Además, el Cd pareció tener un gran efecto sobre el proteoma de SYN, ya que la adición de este metal interfirió diferencialmente en la abundancia de varias proteínas importantes para su metabolismo, incluidas las fotosintéticas y de los carbohidratos. Aun así, esta sensibilidad al Cd pareció estar amortiguada en gran medida por la presencia de Zn (Cox y Saito, 2013).

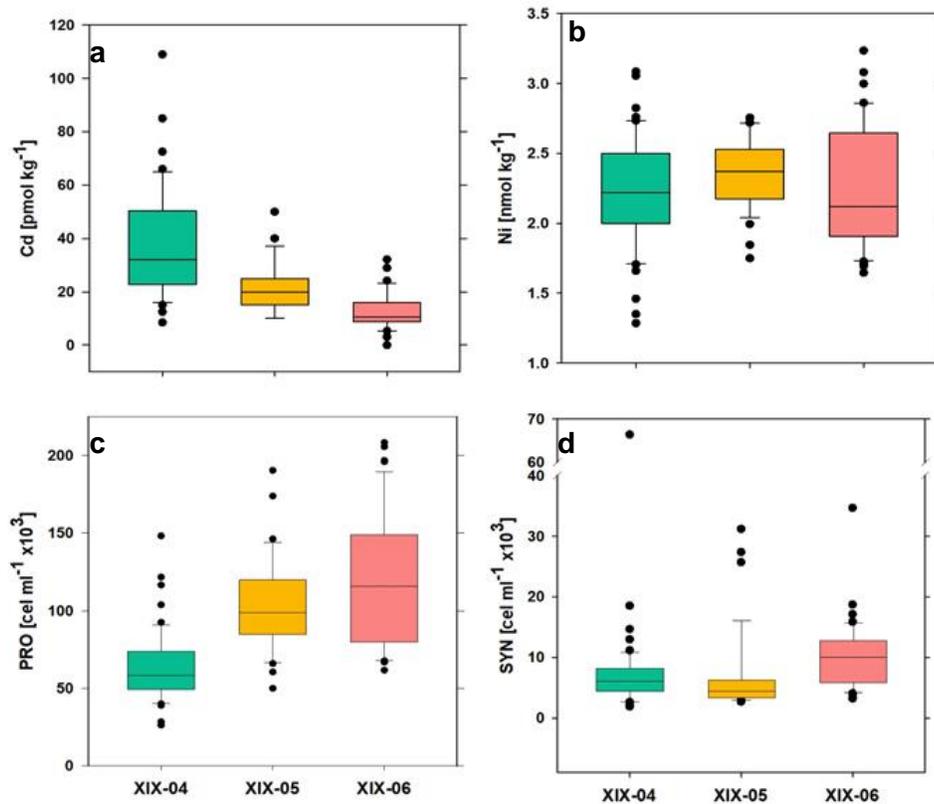


Figura 55. Diagramas de cajas del promedio por crucero de la concentración de (a) Cd y (b) Ni, y de la abundancia de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) en los primeros 120 m de profundidad de la región de aguas profundas del golfo de México para XIXIMI-04(XIX-04, verde), XIXIMI-05(XIX-05, amarillo) y XIXIMI-06 (XIX-06, rojo). El cuadro rectangular de cada crucero está delimitado por el cuartil inferior (25%) y el cuartil superior (75%) de todos los datos, y la mediana (50%) está representada por una línea recta dentro de cada cuadro. Los bigotes (barras de error) indican los percentiles del 90 (límite superior) y 10 (límite inferior). Los puntos negros por abajo y por arriba del 10 y 90% de los datos, indican los valores mínimos y máximos, respectivamente. Al menos 3 puntos fueron utilizados para calcular los percentiles de 25 y 75, y 9 puntos para calcular los percentiles de 10 y 90.

Aunque en este estudio no se cuenta con información de las concentraciones de Zn en la columna de agua, los valores de PO_4^{3-} disueltos, en general fueron bajas dentro la Zeu ($<0.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$, Figura 54b), por lo que es posible que un incremento de Cd pudo estar estimulando el crecimiento celular de SYN en este ecosistema, en especial durante XIX-06, cuando en promedio se registró la máxima densidad celular ($\sim 10000 \text{ cel ml}^{-1}$, Figura 55d). Por lo tanto, la tendencia regional y temporal generalmente opuesta entre las concentraciones de Cd y las abundancias de las cianobacterias podría suponer que este metal está controlando el crecimiento de estas poblaciones, ya sea por un efecto tóxico después de un cierto umbral de concentración ambiental o por el consumo inmediato que les permite cubrir sus necesidades metabólicas dentro de este ecosistema oligotrófico.

La gran variabilidad de las concentraciones de Ni en el GM no permitió establecer una clara tendencia entre las abundancias de cianobacterias con este metal, en especial porque hubo regiones donde la relación entre ambas variables no fue necesariamente inversa como lo fue para el Cd (Figura 55). Sin embargo, diversos estudios realizados con organismos fitoplanctónicos que han sido aislados y cultivados desde las aguas superficiales de los océanos, han establecido que el Ni es requerido como cofactor esencial para las funciones bioquímicas de la asimilación de la urea y la defensa oxidativa de las células (Dupont et al., 2008, 2010). Particularmente, muchos genomas de cianobacterias marinas que han sido secuenciados hasta la fecha, tienen un gen (*sodN*) que potencialmente codifica la enzima superóxido dismutasa (SOD) que contiene Ni (Ni-SOD), la cual protege a los organismos fotoautótrofos oxigénicos del estrés oxidativo generado por los radicales superóxido, subproducto del metabolismo aeróbico en los procesos de fotosíntesis y respiración (Wolfe-Simon et al., 2005). Dado que Ni-SOD es la única isoforma de SOD en la cepa oceánica de SYN (WH8102) y en todas las cepas de PRO, estos organismos tienen un requisito obligatorio de Ni para su crecimiento, independiente de la fuente de nitrógeno que exista en el ambiente (Dupont et al., 2008). A diferencia de la cepa oceánica, la costera de SYN (i.e., CC9311) tiene genes para utilizar otras fuentes de metales (Cu o Zn) para SOD, además de un par de Ni-SOD. Sin embargo, la cepa costera CC9311 no puede crecer sin Ni en un ambiente con nitrato y solo crece lentamente en uno con amonio, lo que implica que el Cu/Zn-SOD no puede reemplazar completamente al Ni-SOD en cianobacterias marinas (Dupont et al., 2008).

Dado que el hierro es un micronutriente limitante en los océanos, el uso de otros cofactores metálicos como el Ni en este tipo de SOD que es encontrada en los genomas de la mayoría de las cianobacterias marinas, además ha sido considerado, como una estrategia para la conservación del hierro y manganeso para otros usos metabólicos (Palenik et al., 2003). Adicionalmente, la comparación entre las cepas costera (CC9311) y oceánica (WH8102) de SYN ha permitido determinar que ambas tienen genes que codifican una enzima ureasa que contiene Ni, así cuando se cultivan en urea sin Ni, éstas presentan una co-limitación

de Ni-N (Dupont et al., 2008), demostrando así, la importancia de este metal en el proceso de asimilación de urea como una fuente importante de nitrógeno orgánico para el crecimiento de las poblaciones de cianobacterias. Esto es de especial significancia en sistemas oligotróficos como el GM, donde el nitrógeno inorgánico es menos disponible en el ambiente. De hecho, las concentraciones promedio de NN en los primeros 120 m del GM fueron bajas ($\sim 0.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$) durante todos los cruceros analizados (Figura 54a). Además, en un estudio realizado en la misma región durante la primavera del 2016, se reportaron altas concentraciones promedio de nitrógeno orgánico disuelto (NOD= $4.55 \pm 0.95 \mu\text{M}$) mayoritariamente en la zona eufótica superior (Quintero-Mata, 2020), lo cual podría evidenciar que las formas orgánicas de nitrógeno serían la vía más probable de nutrición fitoplanctónica en la región de aguas profundas del GM. Al respecto, en las aguas oligotróficas del Atlántico norte subtropical se ha reportado una relación significativa entre la absorción de urea y la abundancia de PRO y una mayor tasa de asimilación de este nutriente en estratos superficiales de la columna de agua ($< 45 \text{ m}$), donde la comunidad autotrófica es dominada por estas poblaciones de cianobacterias (Painter et al., 2008). Similarmente, en el mar de los Sargazos se estimó que el 90-95% del nitrógeno total asimilado por poblaciones naturales de PRO proviene de NH_4^+ y urea, y se sugiere que estos nutrientes son utilizados para sustentar sus altas tasas de crecimiento bruto que permitan equilibrar las altas tasas de mortalidad por pastoreo (Casey et al., 2007). En el GM, se documentó una relación negativa y significativa entre las concentraciones de NN y la biomasa de PRO en términos de carbono para los mismos cruceros del presente trabajo (ver figura 8 en Linacre et al., 2019), sugiriendo que fuentes de nitrógeno reciclado estarían entonces sosteniendo la gran biomasa de estas poblaciones, especialmente en áreas como Campeche, donde se han observado máximas biomásas asociadas a ecotipos someros, HL-PRO (Linacre et al., 2019).

Adicionalmente, se han reportado mínimas concentraciones de NOD en la bahía de Campeche durante XIX-05, y se ha sugerido que la fracción más biodisponible del NOD, tal como urea, aminoácidos y/o cianatos, fue consumida en esa región para complementar la dieta de nitrógeno del ecotipo HL-PRO (Quintero-Mata, 2020). Por tanto, es muy posible que las poblaciones de PRO y SYN cuantificadas en este estudio, sustentaron su crecimiento con base en el consumo no solo de fuentes reducidas de nitrógeno inorgánico (e.g., amonio), sino también de formas orgánicas biodisponibles (e.g., urea) que requieren elementos como el Ni para poder ser asimiladas por las células (Sakamoto y Bryant, 2001). Esto implicaría que las poblaciones de cianobacterias estarían contribuyendo a la disminución de Ni por consumo en las aguas superficiales del GM. Así, por ejemplo, las máximas abundancias promedio de PRO y SYN que fueron observadas durante XIX-06, pudieron ser debidas a un alto consumo de Ni, probablemente para la asimilación de nutrientes orgánicos, dado a que este metal registró la mínima concentración promedio durante este crucero ($\sim 2 \text{ nmol kg}^{-1}$), aun cuando su rango de variabilidad fue elevado (Figura 55b, c y d).

Sin embargo, resultados de experimentos realizados con cianobacterias del golfo de California, han evidenciado que al parecer estas poblaciones están principalmente limitadas en nitrógeno y es poco probable que un incremento de Ni genere una mayor capacidad para asimilar urea, ya que en cultivos con urea y urea+Ni en comparación a un tratamiento realizado con solo Ni, provocaron un mayor aumento en la abundancia de células, en sus pigmentos característicos (zeaxantina y divinil-clorofila-a) y un aumento de la fluorescencia de la ficoeritrina en SYN reflejando la rápida síntesis de las ficobiliproteínas ricas en N (Dupont et al., 2010). Aun así, la falta de Ni en el medio marino puede limitar el crecimiento de estos organismos debido a que este metal también se utiliza en la enzima Ni-SOD. Ejemplo de ello es la reducida actividad de Ni-SOD que fue reportada para la cepa oceánica (WH8102) de SYN en cultivos empobrecidos en Ni, evidenciando el vínculo del requerimiento de Ni de este organismo para el funcionamiento de esta enzima (Dupont et al., 2008). Esto podría ser el caso de las bajas concentraciones de SYN observadas al noreste de la región de estudio durante XIXI-05 dentro de la zona eufótica, dado que esta área fue impactada notablemente por una gran estructura anticiclónica (LCE "Poseidón") que redujo sustancialmente las concentraciones de Ni y Cd en la columna de agua superficial, mermando posiblemente la densidad celular de estas poblaciones de cianobacterias.

En contraste, durante este mismo crucero se registraron las máximas abundancias de SYN en un par de estaciones localizadas al noroeste del área de estudio asociadas a una estructura ciclónica, cuya dinámica física no solo pudo provocar un incremento en las concentraciones de macronutrientes, sino además, de metales como el Ni dentro de la Zeu. Ante este escenario, la adición de Ni en el ambiente podría haber restaurado la actividad de Ni-SOD, mejorando la defensa oxidativa y facilitando el crecimiento de SYN durante un breve periodo que pudo ser capturado durante el muestreo de esas estaciones del remolino ciclónico. Otro factor adicional, es que es muy probable que no todo el Ni esté siendo utilizado por las cianobacterias, dado que en observaciones de tasas de asimilación de Ni *in situ* que se realizaron en el golfo de California y Perú, sugirieron que gran parte del reservorio ambiental de Ni no es biodisponible para los organismos autotróficos (Dupont et al., 2010). En consecuencia, la relación entre el Ni y las cianobacterias es compleja, y puede no ser necesariamente inversa, ya que puede depender de la concentración y las formas de macronutrientes disponibles, el tiempo de respuesta de los organismos ante un incremento ambiental de Ni, la disponibilidad de este metal, entre otros, lo que explicaría entonces la gran variabilidad de Ni en la Zeu y la falta de un patrón temporal más claro entre estas poblaciones y este metal (Figura 55b, c y d). Aun así, en términos generales su distribución vertical "tipo nutriente" estaría indicando que gran parte de la disminución de Ni en las aguas superficiales es atribuida al consumo fitoplanctónico con una alta variabilidad regional, que se asocia primordialmente a la dinámica de mesoescala.

Las estructuras de mesoescala han sido los principales impulsores responsables de las distribuciones espaciales del picoplancton en océanos oligotróficos (Wei et al., 2020). La abundancia de PRO y SYN en el GM se encuentra determinada por la dinámica de las estructuras de mesoescala que están presentes durante todo el año (Linacre et al., 2015; 2019). En general, el centro de las estructuras de carácter ciclónico tiende a ser más productivo que en remolinos anticiclónicos debido a las diferencias en la dinámica de circulación que generan un mayor aporte de nutrientes hacia la Zeu (McGuillicuddy et al., 2016). Este aporte de nutrientes conduce a un aumento de la biomasa fitoplanctónica y un cambio en su estructura comunitaria, especialmente en los océanos oligotróficos (e.g., Brown et al., 2008; Wang et al., 2018). Por ejemplo, en el mar de China meridional occidental se determinó un enriquecimiento de la comunidad fitoplanctónica en el centro de un remolino ciclónico estimulado por el bombeo vertical de nutrientes, el cual fue atribuido mayoritariamente a poblaciones de SYN, diatomeas y prasinofitas, mientras que grupos como PRO y haptofitas fueron registrados predominantemente hacia la periferia de esta estructura (Wang et al., 2018). En el GM, con un amplio rango de variabilidad e independiente del crucero analizado, la influencia de la dinámica de mesoescala también es evidente, ya que en general se registró un notable incremento de las concentraciones de Cd y Ni y de las abundancias de las poblaciones de PRO y SYN dentro de la Zeu de las estructuras ciclónicas con respecto a las anticiclónicas (Figura 56).

Comparativamente entre cruceros, el mayor incremento de ambos metales dentro de las estructuras ciclónicas fue alcanzado durante XIX-04 (19% para Cd y 10% para Ni), mientras que en las cianobacterias se registró en XIX-05 para SYN (~120%) y en XIX-06 para PRO (~90%). Este patrón de enriquecimiento fue aún más marcado para SYN que para PRO en todos los cruceros (Figura 56c y d) y es consistente con la mayor asociación de SYN con remolinos ciclónicos reportada previamente para el golfo, y que parece contribuir a los altos valores de abundancia y biomasa en estratos más someros (Linacre et al., 2015). PRO en cambio, ha sido principalmente relacionada a estructuras anticiclónicas, ya que el hundimiento de aguas cálidas y empobrecidas en nutrientes parece distribuir a estas poblaciones hacia mayores profundidades (Linacre et al., 2015; 2019). Aun así, estas poblaciones también mostraron un incremento de sus abundancias en los remolinos ciclónicos (Figura 56c) y es probable que se deba no solo a una contribución de sus ecotipos HL-PRO que habitan los estratos superficiales del GM, sino también por subgrupos profundos (i.e., LL-PRO), los cuales pudieron haber sido bombeados verticalmente junto a los nutrientes y metales desde la base de la Zeu. La excepción a esta tendencia general de incremento en estructuras ciclónicas fue notoria en las concentraciones de Cd de XIX-06, cuando en promedio sus valores disminuyeron ~40% respecto a los remolinos anticiclónicos (Figura 56a). En este caso, se especula que el decremento de Cd se relaciona a un rápido consumo por parte del fitoplancton en regiones donde hubo un intenso bombeo vertical de nutrimentos hacia la Zeu (e.g., bahía de Campeche durante XIX-06), en

contraste a zonas con una débil actividad anticiclónica (e.g., remanentes del LCE Poseidón al noroeste del área de estudio en XIX-06) donde la adquisición biológica del metal pudo ser más lenta, y que se refleja en las menores abundancias promedio de ambas poblaciones de cianobacterias (Figura 56c y d) que dejaron una fracción remanente de Cd en el ambiente.

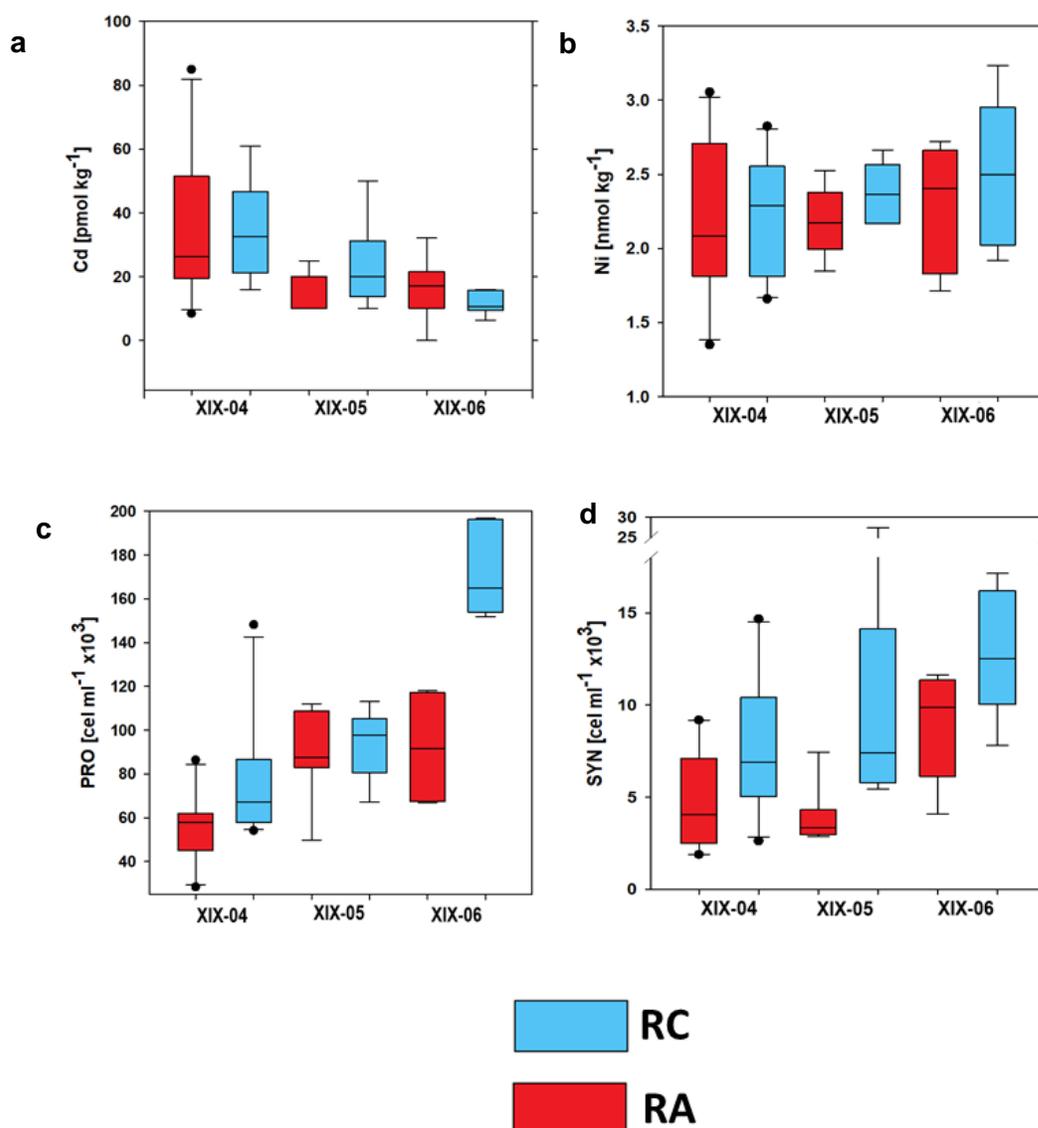


Figura 56. Diagramas de cajas del promedio por estructura de mesoescala de la concentración de (a) Cd y (b) Ni, y de la abundancia de (c) *Prochlorococcus* spp. (PRO) y (d) *Synechococcus* spp. (SYN) en los primeros 120 m de profundidad de la región de aguas profundas del golfo de México para XIXIMI-04(XIX-04), XIXIMI-05(XIX-05) y XIXIMI-06 (XIX-06). Las estructuras anticiclónicas (RA) y ciclónicas (RC) son indicadas en rojo y azul, respectivamente. El cuadro rectangular de cada estructura está delimitado por el cuartil inferior (25%) y cuartil superior (75%) de todos los datos, y la mediana (50%) está representada por una línea recta dentro de cada cuadro. Los bigotes (barras de error) indican los percentiles del 90 (límite superior) y 10 (límite inferior). Los puntos negros por abajo y por arriba del 10 y 90% de los datos, indican los valores mínimos y máximos, respectivamente. Al menos 3 puntos fueron utilizados para calcular los percentiles de 25 y 75, y 9 puntos para calcular los percentiles de 10 y 90.

Esto implica que las diferencias entre las estructuras de mesoescala que se registran en las concentraciones de metales dentro de la zona eufótica, no solo podrían atribuirse a la dinámica física de circulación que afecta a la columna de agua (i.e., elevación/hundimiento de las isopícnas en estructuras ciclónicas/anticiclónicas) sino también, podrían asociarse a cambios en la respuesta bioquímica de las cianobacterias para afrontar la variación ambiental existente entre ambos tipos de remolinos. Al respecto, Twining et al. (2010) evaluaron las cuotas celulares de metales traza en poblaciones de SYN que fueron colectadas en distintos tipos de estructuras de mesoescala en el mar de los Sargazos, y determinaron que el contenido de Ni intracelular fue significativamente mayor en organismos que habitaban una estructura anticiclónica (~3-4 veces más altas) en comparación con aquellos registrados en estructuras ciclónicas o del tipo “mode-water”. Este resultado fue atribuido a la mayor utilización de este metal por las células de SYN para acceder a fuentes orgánicas de nitrógeno (i.e., producción de ureasa), dada la menor disponibilidad de formas inorgánicas en la zona eufótica del remolino anticiclónico (Twining et al., 2010). Así, se especula que las altas abundancias de PRO y SYN en el golfo estén siendo sostenidas por fuentes orgánicas de nitrógeno, las cuales pueden estar siendo incorporadas por las células gracias a los aportes ambientales de Ni. Por ejemplo, las máximas concentraciones de Ni observadas en la Zeu de los remolinos ciclónicos de XIX-06, pudieron causar las máximas abundancias promedio de PRO y SYN observadas en esa estructura durante ese crucero (Figura 56 b, c y d). Otra posibilidad, es que dado que PRO tiene una mayor sensibilidad a las altas concentraciones de Cd (e.g., Cox et al., 2014), este organismo pudo haber favorecido su crecimiento ante las bajas concentraciones ambientales de este metal en los remolinos ciclónicos de XIX-06 (Figura 56 a), sin descartar la posible producción de metalotioneínas por parte de SYN (Cox et al., 2014) o el rol que podrían tener otros metales (e.g., el Zn) para mitigar los efectos negativos del Cd en el crecimiento de cianobacterias (Cox y Saito, 2013).

En consecuencia, es difícil establecer relaciones determinísticas entre los metales y las cianobacterias dada la alta variabilidad de estos parámetros en el golfo, que gran parte es debida a la actividad de mesoescala que modula el ambiente fisicoquímico que habitan estas poblaciones, pero también es asociada a las condiciones fisiológicas específicas de estas cianobacterias. Aun así, a lo largo de este estudio fue posible establecer temporal y regionalmente ciertas asociaciones que permiten inferir que, parte del éxito de las poblaciones de cianobacterias en el golfo, y quizás también en otros sistemas oligotróficos, pueda ser atribuido al eficiente consumo de metales como Cd y Ni para llevar a cabo sus actividades metabólicas, aprovechando así al máximo los diferentes tipos de nutrientes que el medio les ofrece para su crecimiento. Estudios futuros permitirían establecer la magnitud del requerimiento biológico de metales por estas poblaciones (i.e., tasas de incorporación específicas), lo cual sería fundamental para evaluar el crecimiento y la producción potencial de estos organismos que sustentan la gran diversidad de este ecosistema.

Capítulo 5. Conclusiones

La gran variabilidad regional y temporal en la distribución de Cd y Ni en las aguas profundas del golfo de México es resultado de una serie de procesos físicos, químicos y biológicos. La actividad física de los remolinos de mesoescala modula mayoritariamente la distribución de las propiedades químicas y biológicas de la columna de agua. Al igual que en otras variables químicas (e.g., nitrato), las concentraciones de los metales en la región de aguas profundas del GM, se ven influenciadas por el movimiento vertical de la columna de agua que ocasionan principalmente las estructuras de mesoescala (i.e., hundimiento/ levantamiento de isopícnas) o también por otros procesos como, la estacionalidad en la profundidad de la capa de mezcla y el bombeo inducido por vientos (e.g., zonas de surgencias). Otros factores, como los aportes continentales hacia la plataforma y la interacción de los remolinos anticiclónicos con el talud continental, pueden transportar metales hacia mar adentro y modificar así sus concentraciones en la región oceánica. Adicionalmente, los procesos locales de remineralización de la materia orgánica rica en metales y nutrientes que son adquiridos en la capa eufótica por distintos grupos fitoplanctónicos para satisfacer sus requerimientos metabólicos (e.g., consumo obligatorio de Ni por cianobacterias para la enzima Ni-SOD), pueden también modificar la distribución de metales en la columna de agua. Particularmente, dada la complejidad biogeoquímica del Ni, es posible que existan otros procesos locales que aún no han sido estudiados, y que podrían estar generando la alta variabilidad de este metal en el golfo. Aun cuando todos estos procesos actúan regionalmente, de forma individual o conjunta, modulando continuamente las concentraciones de Cd y Ni en el golfo, ambos metales mostraron en este estudio una distribución “tipo nutriente” que es consistente a lo reportado para otros mares marginales.

Las diferentes concentraciones de metales y nutrientes en las masas de agua de una región determinada dependerán de las concentraciones en las regiones de formación, así como de los procesos de mezcla que ocurren en el traslado hacia otras latitudes y de la remineralización a nivel local. Al respecto, las características físicas y químicas del agua que ocupa el GM provienen del océano Atlántico oeste, principalmente de la región norte alrededor de los 19-21°N, la cual aparentemente tiene una gran influencia en las propiedades termohalinas y en las concentraciones de metales y nutrientes de la zona entrante a la cuenca. No obstante, no se descarta la aportación que pueda tener el agua proveniente del mar Caribe, aunque en este estudio no se contó con información adicional para descartar o admitir esta posibilidad. Hacia el interior del GM, este estudio evidenció que existe un incremento tanto de metales como de nutrientes en los estratos de aguas superficiales e intermedias (i.e., <math><27 \text{ kgm}^{-3}</math>) con respecto a la región norteña del océano Atlántico oeste. Este patrón de enriquecimiento, que fue notorio en todas las

temporadas en que se realizó el presente trabajo (primavera y finales de verano), es posiblemente atribuido a procesos de mezcla local que causa la dinámica de mesoescala, a los aportes fluviales que inciden directamente en la plataforma continental pero que también pueden alcanzar a la región oceánica por el transporte advectivo costa-océano, como además a los procesos locales de degradación de la materia orgánica que aportan metales y nutrientes a la columna de agua. Estos procesos locales, aparentemente fueron menos predominantes hacia el estrato profundo que ocupan el AAIW y el NADW en el GM, ya que las propiedades fisicoquímicas tanto en la entrada como al interior de la cuenca mostraron características similares al Atlántico oeste, destacando así la importancia de la huella química del origen de las masas de agua en el golfo.

A pesar de los contrastes mencionados con el Atlántico oeste, los resultados evidenciaron una semejanza en las relaciones estequiométricas Cd-Ni: fosfato, lo cual indicaría que, a una mayor escala, los patrones de mezcla de las masas de agua y las tasas de remineralización son similares entre ambos ecosistemas. Particularmente, la dominancia de cianobacterias fototróficas en la estructura comunitaria del fitoplancton que habita la capa superficial del GM y del Atlántico oeste, sería un indicador de que, los procesos de incorporación y remoción de metales a la columna de agua por la actividad biológica (i.e., producción en la zona eufótica y remineralización bacteriana en estratos más profundos), son comparables en ambos ambientes oligotróficos. Dentro del GM, las razones metal: nutriente mostraron una variabilidad temporal entre las campañas, sugiriendo que, a una menor escala, los cambios estacionales de la columna de agua pudieran estar afectando la cantidad y tipo de materia orgánica (e.g., organismos fitoplanctónicos con mayores o menores concentraciones intracelulares de Cd y Ni) que está influyendo en el cambio de estas razones en la columna de agua.

Adicionalmente, las evidencias de este trabajo mostraron que las poblaciones de PRO y SYN en el GM tuvieron generalmente una relación opuesta con los metales en la columna de agua, lo que hace suponer que hay un control en el crecimiento de estos organismos, ya sea por el consumo inmediato que les permite cubrir sus necesidades metabólicas o por un efecto tóxico después de un cierto umbral de concentración ambiental. Sin embargo, el establecer asociaciones de este tipo es un gran desafío, debido a la complejidad de la dinámica de mesoescala que domina al golfo, aunado al hecho que se desconocen los requerimientos fisiológicos particulares de las cianobacterias que habitan este ecosistema. Específicamente para el Cd, se especula una posible sensibilidad por parte de PRO, y se cuestiona, el posible rol que puedan tener otros metales como el Zn, para amortiguar estos efectos de toxicidad. Para el caso del Ni, se asume un requerimiento obligatorio de este metal por parte de las cianobacterias para prevenir el estrés oxidativo de sus células, tal como ha sido establecido en otras regiones. No obstante, se

conoce que otros metales (e.g., Fe, Cu) pueden ser sustituidos por el Ni. Por tanto, no es posible establecer con certeza si las cepas presentes en el golfo tienen afinidad preferente a otros metales o que es el Ni, el metal que limita el crecimiento de estas poblaciones. Dado que, en general, la región de aguas profundas del GM alcanza concentraciones limitantes de nitrógeno inorgánico en el estrato superficial (<100 m), no se descarta la importancia del Ni en el proceso de asimilación de urea como fuente nutricional de las poblaciones de cianobacterias. Si se considera que se han reportado previamente altas concentraciones de nitrógeno orgánico disuelto en este ecosistema oligotrófico, entonces es muy probable que ciertos compuestos como la urea, estén sosteniendo las altas abundancias de PRO y SYN que se evidenciaron durante este estudio. Por lo tanto, sería recomendable que en futuras investigaciones se pudieran estimar algunos aspectos fisiológicos de estos organismos, tales las cuotas celulares de Cd y Ni, el rol de otros metales (e.g., Cu, Zn, Fe) o sus tasas de incorporación específicas, con la finalidad de evaluar la función de las poblaciones de cianobacterias en el ciclo biogeoquímico de los metales en el GM.

Literatura citada

- Aldeco, J., Monreal-Gómez, M. A., Signoret, M., Salas-de León, D. A. y Hernández-Becerril, D. U. 2009. Occurrence of a subsurface anticyclonic eddy, fronts, and *Trichodesmium* spp. over the Campeche Canyon Region, Gulf of Mexico. *Ciencias Marinas*, 35(4), pp. 333–344. doi:10.7773/cm.v35i4.1551
- Álvarez-Torres, P., Rabalais, N. N., Piña-Gutiérrez, J. M. y Padrón-López, R. M. 2017. Research and community of practice of the gulf of Mexico large marine ecosystem. *Environmental Development*, 22, pp. 166–174. doi:10.1016/j.envdev.2017.04.004
- Alvera-Azcárate, A., Barth, A. y Weisberg, R. H. 2009. The surface circulation of the Caribbean Sea and the Gulf of Mexico as inferred from satellite altimetry. *Journal of Physical Oceanography*, 39(3), pp. 640–657. doi:10.1175/2008JPO3765.1
- Aoyama, M., y Hydes, D. J. 2010. How do we improve the comparability of nutrient measurements?. En: M. Aoyama et al. (Eds.), *Comparability of Nutrients in the World's Ocean*. pp. 1–10, Mother Tank, Tsukuba, Japan.
- Aquino-Cruz, A., Salas-de León, D. y Hernández-Becerril, D. U. 2013. Studies on picophytoplankton in the southern Gulf of Mexico: Recognition of picoprokaryotes and abundances of picophytoplankton during season. *Brazilian Journal of Oceanography*, 61(4), pp. 265–276. doi:10.1590/S1679-87592013000400007
- Arcega-Cabrera, F., Sickman, J. O., Fargher, L., Herrera-Silveira, J., Lucero, D., Ocegüera-Vargas, I., Lamas-Cosío, E. y Robledo-Ardila, P. A. 2021. Groundwater quality in the Yucatan Peninsula: Insights from stable isotope and metals analysis. *Groundwater*, pp. 1–14. doi:10.1111/gwat.13109
- Archer, C., Vance, D., Milne, A. y Lohan, M. C. 2020. The oceanic biogeochemistry of nickel and its isotopes: New data from the South Atlantic and the Southern Ocean biogeochemical divide. *Earth and Planetary Science Letters*, 535, pp. 1–11. doi:10.1016/j.epsl.2020.116118
- Armstrong, F.A.J., Stearns, C.R., y Strickland, J.D.H. 1967. The measurement of upwelling and subsequent biological process by means of the Technicon Autoanalyzer and associated equipment. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 14, pp. 381–389. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(67\)90082-4](https://doi.org/10.1016/0011-7471(67)90082-4).
- Armstrong-Altrin, J. S., Machain-Castillo, M. L., Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Sanchez-Cabeza, J. A. y Ruíz-Fernández, A. C. 2015. Provenance and depositional history of continental slope sediments in the Southwestern Gulf of Mexico unraveled by geochemical analysis. *Continental Shelf Research*, 95, pp. 15–26. doi:10.1016/j.csr.2015.01.003
- Azam, F. y Malfatti, F. 2007. Microbial structuring of marine ecosystems. *Nature Reviews Microbiology*, 5(10), pp. 782–791. doi:10.1038/nrmicro1747
- Becker, S., Aoyama, M., Woodward, E.M.S., Bakker, K., Coverly, S. et al. 2019. GO-SHIP repeat hydrography nutrient manual: the precise and accurate determination of dissolved inorganic nutrients in seawater, using continuous flow analysis methods. En: *The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines*.

<https://www.oceanbestpractices.net/handle/11329/1023>.

- Becker S., Aoyama M., Woodward EMS., Bakker K., Coverly S., Mahaffey C., y Tanhua T. 2020. GO-SHIP repeat hydrography nutrient manual: the precise and accurate determination of dissolved Inorganic nutrients in seawater, using continuous flow analysis methods. *Frontiers in Marine Science*, 7:581790. doi: 10.3389/fmars.2020.581790
- Boiteau, R. M., Till, C. P., Ruacho, A., Bundy, R. M., Hawco, N. J., McKenna, A. M., Barbeau, K. A., Bruland, K. W., Saito, M. A. y Repeta, D. J. 2016. Structural characterization of natural nickel and copper binding ligands along the US GEOTRACES eastern Pacific zonal transect. *Frontiers in Marine Science*, 3, pp. 1–16. doi:10.3389/fmars.2016.00243
- Bourne, H. L., Bishop, J. K. B., Lam, P. J. y Ohnemus, D. C. 2018. Global spatial and temporal variation of Cd:P in euphotic zone particulates. *Global Biogeochemical Cycles*, 32(7), pp. 1123–1141. doi:10.1029/2017GB005842
- Botello, A. V., Soto, L. A., Ponce-Vélez, G. y Susana Villanueva, F. 2015. Baseline for PAHs and metals in NW Gulf of Mexico related to the Deepwater Horizon oil spill. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 156(1), pp. 124–133. doi:10.1016/j.ecss.2014.11.010
- Botello, A.V., 2005. Características, composición y propiedades fisicoquímicas del petróleo, pp. 261- 268. En: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.
- Boyle, E.A., 1988. Cadmium: chemical tracer of deep water paleoceanography. *Paleoceanography* 3 (4), 471–489. <https://doi.org/10.1029/PA003i004p00471>.
- Boyle, E. A., Reid, D. F., Husted, S. S. y Hering, J. 1984. Trace metals and radium in the Gulf of Mexico: an evaluation of river and continental shelf sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 69(1), pp. 69–87. doi:10.1016/0012-821X(84)90075-X
- Boyle, E.A., Sclater, F. y Edmond, J.M., 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263(5572): 42-44. doi:10.1038/263042a0
- Bristow, L. A., Mohr, W., Ahmerkamp, S. y Kuypers, M. M. M. 2017. Nutrients that limit growth in the ocean. *Current Biology*, 27(11), pp. R474–R478. doi:10.1016/j.cub.2017.03.030
- Brown, S. L., Landry, M. R., Selph, K. E., Jin Yang, E., Rii, Y. M. y Bidigare, R. R. 2008. Diatoms in the desert: Plankton community response to a mesoscale eddy in the subtropical North Pacific. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(10–13), pp. 1321–1333. doi:10.1016/j.dsr2.2008.02.012
- Browning, T. J., Bouman, H. A., Moore, C. M., Schlosser, C., Tarran, G. A., Woodward, E. M. S. y Henderson, G. M. 2014. Nutrient regimes control phytoplankton ecophysiology in the South Atlantic. *Biogeosciences*, 11(2), pp. 463–479. doi:10.5194/bg-11-463-2014
- Bruland, K. W. y Lohan, M. C. 2013. Controls of Trace Metals in Seawater. H. Mottl, Michael J. y Elderfield (Ed.), *Treatise on Geochemistry*: Saunders, Elsevier Inc., Philadelphia, USA., Second, pp. 19–51 .

- Bruland, K.W. 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 47(2), pp. 176–198. doi:10.1016/0012-821X(80)900357
- Bruland, K. W., Franks, R. P., Knauer, G. A. y Martin, J. H. 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 105(C), pp. 233–245. doi:10.1016/S0003-2670(01)83754-5
- Bryant, D. A. 2003. The beauty in small things revealed. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(17), pp. 9647–9649. doi:10.1073/pnas.1834558100
- Buchan, A., LeCleir, G. R., Gulvik, C. A. y González, J. M. 2014. Master recyclers: features and functions of bacteria associated with phytoplankton blooms. *Nature reviews. Microbiology*, Nature Publishing Group, 12(10), pp. 686–698. doi:10.1038/nrmicro3326
- Bunge, L., Ochoa, J., Badan, A., Candela, J. y Sheinbaum, J. 2002. Deep flows in the Yucatan Channel and their relation to changes in the loop current extension. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 107(12), pp. 1–7. doi:10.1029/2001jc001256
- Cameron, V. y Vance, D. 2014. Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, pp. 195–211. doi:10.1016/j.gca.2013.12.007
- Campbell, L., Nolla, H. A. y Vaultot, D. 1994. The importance of *Prochlorococcus* to community structure in the central North Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, 39(4), pp. 954–961. doi:10.4319/lo.1994.39.4.0954
- Candela, J., Sheinbaum, J., Ochoa, J., Badan, A. y Leben, R. 2002. The potential vorticity flux through the Yucatan Channel and the Loop Current in the Gulf of Mexico. *Geophysical Research Letters*, 29(22), pp. 16-1-16–4. doi:10.1029/2002gl015587
- Casey, J. R., Lomas, M. W., Mandecki, J. y Walker, D. E. 2007. *Prochlorococcus* contributes to new production in the Sargasso Sea deep chlorophyll maximum. *Geophysical Research Letters*, 34(10), pp. 1–5. doi:10.1029/2006GL028725
- Chang, Y. L. y Oey, L. Y. 2011. Loop current cycle: Coupled response of the loop current with deep flows. *Journal of Physical Oceanography*, 41(3), pp. 458–471. doi:10.1175/2010JPO4479.1
- Chisholm, S. W. 2017. *Prochlorococcus*. *Current Biology*, 27(11), pp. R447–R448. doi:10.1016/j.cub.2017.02.043
- Chisholm, S. W., Frankel, S. L., Goericke, R., Olson, R. J., Palenik, B., Waterbury, J. B., West-Johnsrud, L. y Zettler, E. R. 1992. *Prochlorococcus marinus* nov. gen. nov. sp.: an oxyphototrophic marine prokaryote containing divinyl chlorophyll a and b. *Archives of Microbiology*, 157(3), pp. 297–300. doi:10.1007/BF00245165
- Chisholm, S. W., Olson, R. J., Zettler, E. R., Goerick, R., Waterbury, J. y Welschmeyer, N. 1988. A novel free-living prochlorophyte abundant in the oceanic euphotic zone. *Nature*, 334, pp. 340–343.
- Christie-Oleza, J. A., Sousoni, D., Lloyd, M., Armengaud, J. y Scanlan, D. J. 2017. Nutrient recycling facilitates long-term stability of marine microbial phototroph-heterotroph interactions. *Nature Microbiology*,

Nature Publishing Group, 2. doi:10.1038/nmicrobiol.2017.100

- Cotté-Krief, M. H., Thomas, A. J. y Martin, J. M. 2002. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) cycling in the upper water column near the shelf edge of the European continental margin (Celtic Sea). *Marine Chemistry*, 79(1), pp. 1–26. doi:10.1016/S0304-4203(02)00013-0
- Cox, A. D., Noble, A. E. y Saito, M. A. 2014. Cadmium enriched stable isotope uptake and addition experiments with natural phytoplankton assemblages in the Costa Rica Upwelling Dome. *Marine Chemistry*, 166. doi:10.1016/j.marchem.2014.09.009
- Cox, A. D. y Saito, M. A. 2013. Proteomic responses of oceanic *Synechococcus* WH8102 to phosphate and zinc scarcity and cadmium additions. *Frontiers in Microbiology*, 4(DEC), pp. 1–17. doi:10.3389/fmicb.2013.00387
- Cox, A. D. 2011. Interactions of cadmium, zinc, and phosphorus in marine *Synechococcus*: Field uptake, physiological and proteomic studies. Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution, pp. 244 .
- Crawford, W. R., Brickley, P. J. y Thomas, A. C. 2007. Mesoscale eddies dominate surface phytoplankton in northern Gulf of Alaska. *Progress in Oceanography*, 75, pp. 287–303. doi:10.1016/j.pocean.2007.08.016
- Cullen, J. T. 2006. On the nonlinear relationship between dissolved cadmium and phosphate in the modern global ocean: Could chronic iron limitation of phytoplankton growth cause the kink? *Limnology and Oceanography*, 51(3), pp. 1369–1380. doi:10.4319/lo.2006.51.3.1369
- Cullen, J. T. y Maldonado, M. T. 2013. Biogeochemistry of cadmium and its release to the environment. En: A. Sigel, H. Sigel, y R. K. O. Sigel (Eds.), *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*. *Metal Ions in Life Sciences* 11, Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 31-62. doi:10.1007/978-94-007-5179-8
- de Baar, H. J. W., Saager, P. M., Nolting, R. F. y van der Meer, J. 1994. Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Marine Chemistry*, 46(3), pp. 261–281. doi:10.1016/0304-4203(94)90082-5
- de la Lanza, E. G. y Gómez, R. J. C. 2004. Características físicas y químicas del golfo de México. Diagnóstico ambiental del golfo de México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, Instituto de Ecología A.C., Harte Research Institute for Gulf of Mexico Studies, México. pp. 105-136.
- Denis, D. J. 2020. Univariate, bivariate, and multivariate statistics using R: quantitative tools for data analysis and data science. doi:10.1002/9781119549963
- Dubranna, J., Pérez-Brunius, P., López, M. y Candela, J. 2011. Circulation over the continental shelf of the western and southwestern Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(8). doi:10.1029/2011JC007007
- Dupont, C. L., Barbeau, K. y Palenik, B. 2008. Ni uptake and limitation in marine *Synechococcus* strains. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(1), pp. 23–31. doi:10.1128/AEM.01007-07

- Dupont, C. L., Buck, K. N., Palenik, B. y Barbeau, K. 2010. Nickel utilization in phytoplankton assemblages from contrasting oceanic regimes. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(4), pp. 553–566. doi:10.1016/j.dsr.2009.12.014
- Durán-Campos, E., Salas-de-León, D. A., Monreal-Gómez, M. A. y Coria-Monter, E. 2017. Patterns of chlorophyll-a distribution linked to mesoscale structures in two contrasting areas Campeche Canyon and Bank, Southern Gulf of Mexico. *Journal of Sea Research*, 123, pp. 30–38. doi:10.1016/j.seares.2017.03.013
- Durand, M. D., Olson, R. J. y Chisholm, S. W. 2001. Phytoplankton population dynamics at the Bermuda Atlantic Time-series station in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(8–9), pp. 1983–2003. doi:10.1016/S0967-0645(00)00166-1
- Esteves-Ferreira, A. A., Inaba, M., Fort, A., Araújo, W. L. y Sulpice, R. 2018. Nitrogen metabolism in cyanobacteria: metabolic and molecular control, growth consequences and biotechnological applications. *Critical Reviews in Microbiology*, Informa Healthcare USA, Inc, 44(5), pp. 541–560. doi:10.1080/1040841X.2018.1446902
- Estrada, M., Delgado, M., Blasco, D., Latasa, M., Cabello, A. M., Benítez-Barrios, V., Fraile-Nuez, E., Mozetič, P. y Vidal, M. 2016. Phytoplankton across tropical and subtropical regions of the Atlantic, Indian and Pacific oceans. *PLoS ONE*, 11(3), pp. 1–29. doi:10.1371/journal.pone.0151699
- Estrada-Medina, H., Jiménez-Osornio, J. J., Álvarez-Rivera, O. y Barrientos-Medina, R. C. 2019. El karst de Yucatán: su origen, morfología y biología. *Acta universitaria*, 29, e2292. <https://doi.org/10.15174/au.2019.2292>
- Expósito-Díaz, G., Salas-de León, D., Monreal-Gómez, M. A., Salas-Monreal, D. y Vázquez-Gutiérrez, F. 2009. Corrientes inerciales en el sur del Golfo de México. *Ciencias Marinas*, 35, pp. 287–296.
- Falkowski, P. G. 1994. The role of phytoplankton photosynthesis in global biogeochemical cycles. *Photosynthesis Research*, 39(3), pp. 235–258. doi:10.1007/BF00014586
- Falkowski, P. G. y Oliver, M. J. 2007. Analyses of the stable isotopic record for carbon. *Nature Reviews Microbiology*, 5(10), pp. 813–819. <http://www.nature.com/doi/10.1038/nrmicro1751>
- Falkowski, P. G., Ziemann, D., Kolber, Z. y Bienfang, P. K. 1991. Role of eddy pumping in enhancing primary production in the ocean. *Nature*, 354, pp. 737–740.
- Ferreira, M. L. de C. y Kerr, R. 2017. Source water distribution and quantification of North Atlantic Deep Water and Antarctic Bottom Water in the Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography*, 153, pp. 66–83. doi:10.1016/j.pocean.2017.04.003
- Field, C. B., Behrenfeld, J. T. y Falkowski, P. G. 1998. Primary Production of the Biosphere : Integrating Terrestrial and Oceanic Components. *Science*, 281(5374), pp. 237–240. doi:10.1126/science.281.5374.237
- Finkel, Z. V., Quigg, A. S., Chiampì, R. K., Schofield, O. E. y Falkowski, P. G. 2007. Phylogenetic diversity in cadmium: Phosphorus ratio regulation by marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 52(3), pp. 1131–1138. doi:10.4319/lo.2007.52.3.1131

- Gracia, A., Vázquez, Gutiérrez F., Enciso, Sánchez G., Alexander Valdés, H.M., 2014. Composición y volumen de contaminantes de las descargas costeras al Golfo de México. En: Botello, A.V., Rendón von Osten, J., Benítez y, J., Gold-Boucht, G. (Eds.), Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. UAC, UNAMICMyL, CINVESTAV-Unidad Mérida, pp. 787–816.
- Grasshoff, K., Kremling, K. y Ehrhardt, M. (eds). 1983. Determination of nutrients. En: Methods of seawater analysis, Germany:Wiley-VCH.
- Gondwe, B. R. N., Lerer, S., Stisen, S., Marín, L., Rebolledo-Vieyra, M., Merediz-Alonso, G. y Bauer-Gottwein, P. 2010. Hydrogeology of the south-eastern Yucatan Peninsula: New insights from water level measurements, geochemistry, geophysics and remote sensing. *Journal of Hydrology*, 389(1–2), pp. 1–17. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.04.044
- Gonneea, M. E., Charette, M. A., Liu, Q., Herrera-Silveira, J. A. y Morales-Ojeda, S. M. 2014. Trace element geochemistry of groundwater in a karst subterranean estuary (Yucatan Peninsula, Mexico). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132, pp. 31–49. doi:10.1016/j.gca.2014.01.037
- Guerrero, L., Sheinbaum, J., Mariño-Tapia, I., González-Rejón, J. J. y Pérez-Brunius, P. 2020. Influence of mesoscale eddies on cross-shelf exchange in the western Gulf of Mexico. *Continental Shelf Research*, 209. doi:10.1016/j.csr.2020.104243
- Hamilton, P., Larsen, J. C., Leaman, K. D., Lee, T. N. y Waddell, E. 2005. Transports through the Straits of Florida. *Journal of Physical Oceanography*, 35(3), pp. 308–322. doi:10.1175/JPO-2688.1
- Hernández-Candelario, I. del C., Lares, M. L., Camacho-Ibar, V. F., Linacre, L., Gutiérrez-Mejía, E. y Pérez-Brunius, P. 2019. Dissolved cadmium and its relation to phosphate in the deep region of the Gulf of Mexico. *Journal of Marine Systems*, 193, pp. 27–45. doi:10.1016/j.jmarsys.2019.01.005
- Herzka, S. Z. et al. 2017. Manual de procedimientos de muestreos durante los cruceros oceanográficos y resultados de procesos de intercalibración y control de calidad de los laboratorios analíticos. Tomo 1. Manual de procedimientos de muestreos durante los cruceros oceanográficos. Recuperado de <https://goo.gl/GzNnFs>
- Ho, T. Y. 2013. Nickel limitation of nitrogen fixation in *Trichodesmium*. *Limnology and Oceanography*, 58(1), pp. 112–120. doi:10.4319/lo.2013.58.1.0112
- Ho, T. Y., Quigg, A., Finkel, Z. V., Milligan, A. J., Wyman, K., Falkowski, P. G. y Morel, F. M. M. 2003. The elemental composition of some marine phytoplankton. *Journal of Phycology*, 39(6), pp. 1145–1159. doi:10.1111/j.0022-3646.2003.03-090.x
- Horner, T. J., Lee, R. B. Y., Henderson, G. M. y Rickaby, R. E. M. 2013. Nonspecific uptake and homeostasis drive the oceanic cadmium cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(7), pp. 2500–2505. doi:10.1073/pnas.1213857110
- Huang, M., Liang, X., Zhu, Y., Liu, Y. y Weisberg, R. H. 2021. Eddies Connect the Tropical Atlantic Ocean and the Gulf of Mexico. *Geophysical Research Letters*, 48(4), pp. 1–10. doi:10.1029/2020GL091277

- Janssen, D.J. Conway, T.M., John, S.G., Christian, J.R., Kramer, D.I., Pedersen, T.F. y Cullen, J.T. 2014. Undocumented water column sink for cadmium in open ocean oxygen-deficient zones. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(19): 6888-6893. doi:10.1073/pnas.1402388111
- Janssen, D. J., Sieber, M., Ellwood, M. J., Conway, T. M., Barrett, P. M., Chen, X., de Souza, G. F., Hassler, C. S. y Jaccard, S. L. 2020. Trace metal and nutrient dynamics across broad biogeochemical gradients in the Indian and Pacific sectors of the Southern Ocean. *Marine Chemistry*, 221, p. 103773. doi:10.1016/j.marchem.2020.103773
- Jiann, K. T., Wang, K. C. y Wen, L. S. 2021. Trace metal distributions and fluxes in the Taiwan Strait. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 259, p. 107485. doi:10.1016/j.ecss.2021.107485
- Jochens, A. E. y DiMarco, S. F. 2008. Physical oceanographic conditions in the deepwater Gulf of Mexico in summer 2000-2002. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(24-26), pp. 2541-2554. doi:10.1016/j.dsr2.2008.07.003
- John, S. G. y Sunda, W. G. 2018. Trace metal nutrients. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Elsevier Inc. pp. 208-217. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.11648-3
- Johns, W. E., Townsend, T. L., Fratantoni, D. M. y Wilson, W. D. 2002. On the Atlantic inflow to the Caribbean Sea. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(2), pp. 211-243. doi:10.1016/S0967-0637(01)00041-3
- Johnson, Z. I. y Lin, Y. 2009. *Prochlorococcus*: Approved for export. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(26), pp. 10400-10401. doi:10.1073/pnas.0905187106
- Karl, D. M. y Church, M. J. 2014. Microbial oceanography and the Hawaii Ocean Time-series programme. *Nature Reviews Microbiology*, Nature Publishing Group, 12(10), pp. 699-713. doi:10.1038/nrmicro3333
- Kim, I. N. y Min, D. H. 2013. Temporal variation of summertime denitrification rates in the Texas-Louisiana inner shelf region in the Gulf of Mexico: A modeling approach using the extended OMP analysis. *Continental Shelf Research*, 66, pp. 49-57. doi:10.1016/j.csr.2013.07.005
- Koch, F. y Trimborn, S. 2019. Limitation by Fe, Zn, Co, and B₁₂ Results in Similar Physiological Responses in Two Antarctic Phytoplankton Species. *Frontiers in Marine Science*, 6(514), pp. 2-17. doi:10.3389/fmars.2019.00514
- Landry, M. R., Brown, S. L., Rii, Y. M., Selph, K. E., Bidigare, R. R., Jin, E. y Simmons, M. P. 2008. Depth-stratified phytoplankton dynamics in Cyclone Opal, a subtropical mesoscale eddy. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55, pp. 1348-1359. doi:10.1016/j.dsr2.2008.02.001
- Larkin, A. A., Mackey, K. R. M. y Martiny, A. C. 2019. Marine cyanobacteria: *Prochlorococcus* and *Synechococcus*. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Elsevier Inc., pp. 569-573. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.10984-4

- Le Hénaff, M., Kourafalou, V. H., Morel, Y. y Srinivasan, A. 2012. Simulating the dynamics and intensification of cyclonic Loop Current Frontal Eddies in the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(2), pp. 1–20. doi:10.1029/2011JC007279
- Lee, J. G. y Morel, F. M. M. 1995. Replacement of zinc by cadmium in marine phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series*, 127(1–3), pp. 305–309. doi:10.3354/meps127305
- Leffanue, H. y Tomczak, M. 2004. Using OMP analysis to observe temporal variability in water mass distribution. *Journal of Marine Systems*, 48(1–4), pp. 3–14. doi:10.1016/j.jmarsys.2003.07.004
- Lévy, M., Klein, P. y Jelloul, M. B. 2009. New production stimulated by high-frequency winds in a turbulent mesoscale eddy field. 36, pp. 1–5. doi:10.1029/2009GL039490
- Lewis, J. K. y Kirwan, A. D. 1985. Some observations of ring topography and ring-ring interactions in the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 90(C5), p. 9017. doi:10.1029/jc090ic05p09017
- Li, W. K. W., Rao, D. V. S., Harrison, W. G., Smith, J. C., Cullen, J. T., Irwin, B. y Platt, T. 1983. Autotrophic picoplankton in the tropical ocean. *Science*. Vol. 219. Número 4582. pp. 292–295 . doi:10.1126/science.219.4582.292
- Linacre, L., Durazo, R., Camacho-Ibar, V. F., Selph, K. E., Lara-Lara, J. R., Mirabal-Gómez, U., Bazán-Guzmán, C., Lago-Lestón, A., Fernández-Martín, E. M. y Sidón-Ceseña, K. 2019. Picoplankton Carbon Biomass Assessments and Distribution of *Prochlorococcus* Ecotypes Linked to Loop Current Eddies During Summer in the Southern Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(11), pp. 8342–8359. doi:10.1029/2019JC015103
- Linacre, L., Lara-Lara, R., Camacho-Ibar, V., Herguera, J. C., Bazán-Guzmán, C. y Ferreira-Bartrina, V. 2015. Distribution pattern of picoplankton carbon biomass linked to mesoscale dynamics in the southern gulf of Mexico during winter conditions. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 106, pp. 55–67. doi:10.1016/j.dsr.2015.09.009
- Lindo-Atichati, D., Bringas, F., Goni, G., Muhling, B., Muller-Karger, F. E. y Habtes, S. 2012. Varying mesoscale structures influence larval fish distribution in the northern Gulf of Mexico. *Marine Ecology Progress Series*, 463, pp. 245–257. doi:10.3354/meps09860
- Mackey, D. J., O’Sullivan, J. E., Watson, R. J. y Pont, G. D. 2002. Trace metals in the Western Pacific: Temporal and spatial variability in the concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 49(12), pp. 2241–2259. doi:10.1016/S0967-0637(02)00124-3
- Martínez-López, B. y Zavala-Hidalgo, J. 2009. Seasonal and interannual variability of cross-shelf transports of chlorophyll in the Gulf of Mexico. *Journal of Marine Systems*, 77(1–2), pp. 1–20. doi:10.1016/j.jmarsys.2008.10.002
- Martiny, A. C., Tai, A. P. K., Veneziano, D., Primeau, F. y Chisholm, S. W. 2009. Taxonomic resolution, ecotypes and the biogeography of *Prochlorococcus*. *Environmental Microbiology*, 11(4), pp. 823–832. doi:10.1111/j.1462-2920.2008.01803.x
- Mawji, E., Schlitzer, R., Dodas, E. M., Abadie, C., Abouchami, W., Anderson, R. F., Baars, O., Bakker, K., Baskaran, M., Bates, N. R., Bluhm, K., Bowie, A., Bown, J., Boye, M., Boyle, E. A., Branellec, P., Bruland,

- K. W., Brzezinski, M. A., Bucciarelli, E., ... Zimmer, L. A. 2015. The GEOTRACES Intermediate Data Product 2014. *Marine Chemistry*, The Authors, 177, pp. 1–8. doi:10.1016/j.marchem.2015.04.005
- McDougall T. J. y Barker, P. M. 2011. Getting started with TEOS-10 and the Gibbs Seawater (GSW) Oceanographic Toolbox, 28pp., SCOR/IAPSO WG127, ISBN 978-0-646-55621-5.
- McGillicuddy, D. J. 2007. Eddy/Wind Interactions Stimulate Extraordinary Mid-Ocean Plankton Blooms *Science*, 316, 5827. doi:10.1126/science.1136256
- McGillicuddy, D. J. 2016. Mechanisms of Physical- Interaction at the Oceanic Mesoscale. September 2015, pp. 1–35. doi:10.1146/annurev-marine-010814-015606
- McGillicuddy, D. J., Johnson, R., Siegel, D. A., Michaels, A. F., Bates, N. R. y Knap, A. H. 1999. Mesoscale variations of biogeochemical properties in the Sargasso Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 104(C6), pp. 13381–13394. doi:10.1029/1999jc900021
- McGillicuddy, D. J. y Robinson, A. R. 1997. Eddy-induced nutrient supply and new production in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 44(8), pp. 1427–1450. doi:10.1016/S0967-0637(97)00024-1
- Merino, M. 1997. Upwelling on the Yucatan Shelf: Hydrographic evidence. *Journal of Marine Systems*, 13(1–4), pp. 101–121. doi:10.1016/S0924-7963(96)00123-6
- Meunier, T., Pallàs-Sanz, E., Tenreiro, M., Portela, E., Ochoa, J., Ruiz-Angulo, A. y Cusi, S. 2018. The Vertical Structure of a Loop Current Eddy. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123. doi:10.1029/2018JC013801
- Metcalf, W. G. 1976. Caribbean-Atlantic Water Exchange Through the Anegada - Jungfern Passage. 81(36), pp. 6401–6409.
- Middag, R., de Baar, H. J. W., Bruland, K. W. y van Heuven, S. M. A. C. 2020. The Distribution of Nickel in the West-Atlantic Ocean, Its Relationship With Phosphate and a Comparison to Cadmium and Zinc. *Frontiers in Marine Science*, 7, pp. 1–17. doi:10.3389/fmars.2020.00105
- Middag, R., van Heuven, S. M. A. C., Bruland, K. W. y de Baar, H. J. W. 2018. The relationship between cadmium and phosphate in the Atlantic Ocean unravelled. *Earth and Planetary Science Letters*, 492, pp. 79–88. doi:10.1016/j.epsl.2018.03.046
- Mikaelyan, A. S., Zatsepin, A. G. y Kubryakov, A. A. 2020. Effect of Mesoscale Eddy Dynamics on Bioproductivity of the Marine Ecosystems (Review). 27. doi:10.22449/1573-160X-2020-6-590-618
- Millero, F. J. 2016. Chemical Oceanography. *Chemical Oceanography*. doi:10.1201/b14753
- Monreal-Gómez, M. A., Salas-de León, D. y Velasco-Mendoza, H. 2004. La hidrodinámica del Golfo de México. *Diagnóstico ambiental del Golfo de México*. pp. 135–162 .
- Moore, L. R., Post, A. F., Rocap, G. y Chisholm, S. W. 2002. Utilization of different nitrogen sources by the marine cyanobacteria *Prochlorococcus* and *Synechococcus*. *Limnology and Oceanography*, 47(4), pp. 989–996. doi:10.4319/lo.2002.47.4.0989

- Morel, F. M. M., Lam, P. J. y Saito, M. A. 2020. Trace Metal Substitution in Marine Phytoplankton. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 48, pp. 491–517. doi:10.1146/annurev-earth-053018-060108
- Morel, F. M. M. y Price, N. M. 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. Science, 300(5621), pp. 944–947. doi:10.1126/science.1083545
- Morey, S. L., Schroeder, W. W., O'Brien, J. J. y Zavala-Hidalgo, J. 2003. The annual cycle of riverine influence in the eastern Gulf of Mexico basin. Geophysical Research Letters, 30(16), pp. 1–4. doi:10.1029/2003GL017348
- Morey, S. L., Zavala-Hidalgo, J. y O'Brien, J. J. 2013. The Seasonal Variability of Continental Shelf Circulation in the Northern and Western Gulf of Mexico from a High-Resolution Numerical Model. Circulation in the Gulf of Mexico: Observations and Models, 161, pp. 203–218. doi:10.1029/161GM16
- Morris, J. J., Johnson, Z. I., Szul, M. J., Keller, M. y Zinser, E. R. 2011. Dependence of the cyanobacterium *Prochlorococcus* on hydrogen peroxide scavenging microbes for growth at the ocean's surface. PLoS ONE, 6(2). doi:10.1371/journal.pone.0016805
- Morrison, J. M., Merrel, W. J., Key, R. y Key, T. 1983. Property Distributions and Deep Chemical Measurements Within the Western Gulf of Mexico. 88, pp. 2601–2608.
- Morrison, J. M. y Nowlin, W. D. 1982. General distribution of water masses within the eastern Caribbean Sea during the winter of 1972 and fall of 1973. Journal of Geophysical Research, 87(C6), p. 4207. doi:10.1029/jc087ic06p04207
- Muller-Karger, F. E., Smith, J. P., Werner, S., Chen, R., Roffer, M., Liu, Y., Muhling, B., Lindo-Atichati, D., Lamkin, J., Cerdeira-Estrada, S. y Enfield, D. B. 2015. Natural variability of surface oceanographic conditions in the offshore Gulf of Mexico. Progress in Oceanography, 134, pp. 54–76. doi:10.1016/j.pocean.2014.12.007
- Mulrooney, S. B. y Hausinger, R. P. 2003. Nickel uptake and utilization by microorganisms. FEMS Microbiology Reviews, 27(2–3), pp. 239–261. doi:10.1016/S0168-6445(03)00042-1
- Muñoz Sevilla, N. P. y Le Bail, M. 2017. Latin American and Caribbean regional perspective on Ecosystem Based Management (EBM) of Large Marine Ecosystems goods and services. Environmental Development, 22, pp. 9–17. doi:10.1016/j.envdev.2017.01.006
- Murphy J. & Riley J.P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta 27: 31-36.
- Nelson, D. M., McCarthy, J. J., Joyce, M. y Ducklow, H. W. 1989. Enhanced near-surface nutrient availability and new production resulting from the frictional decay of a Gulf Stream warm-core ring The calculations reported here are based upon data collected during the Warm Core Fox et al ., 1984) and on an overall data. 36(5), pp. 705–714.
- Neelam, A. y Chand Rai, L. 2003. Differential Responses of Three Cyanobacteria to UV-B and Cd.pdf. Journal of Microbiology and Biotechnology, 13(4), pp. 544–551.

- Nowlin, W. d, Jochens, A. F., DiMarco, S. y Reid, R. 2000. Chapter 4: Physical Oceanography. Deepwater Gulf of Mexico Environmental and Socioeconomic Data Search and Literature Synthesis. U.S. Department of the Interior Minerals Management Service Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA, LA, p. 354 .
- Nuester, J., Vogt, S., Newville, M., Kustka, A. B. y Twining, B. S. 2012. The unique biogeochemical signature of the marine diazotroph *Trichodesmium*. *Frontiers in Microbiology*, 3(APR), pp. 1–15. doi:10.3389/fmicb.2012.00150
- Ojeda, E., Appendini, C. M. y Mendoza, E. T. 2017. Storm-wave trends in Mexican waters of the Gulf of Mexico and Caribbean Sea. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 17(8), pp. 1305–1317. doi:10.5194/nhess-17-1305-2017
- Pacheco-Avila, J., Cabrera, S.A., Barcelo, Q.M., Alcocer, C.L., Pacheco, P.M., Oswald Spring, Ú., 2012. Environmental study on cadmium in groundwater in Yucatan. En: *Water Resources in Mexico. Hexagon Series on Human and Environmental Security and Peace*. vol. 7 Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-05432-7_18.
- Palenik, B., Brahamsha, B., Larimer, F. W., Land, M., Hauser, L., Chain, P., Lamerdin, J., Regala, W., Allen, E. E., McCarren, J., Paulsen, I., Dufresne, A., Partensky, F., Webb, E. A. y Waterbury, J. 2003. The genome of a motile marine *Synechococcus*. *Nature*, 424(6952), pp. 1037–1042. doi:10.1038/nature01943
- Partensky, F. y Garczarek, L. 2010. *Prochlorococcus*: Advantages and limits of minimalism. *Annual Review of Marine Science*, 2(1), pp. 305–331. doi:10.1146/annurev-marine-120308-081034
- Partensky, F., Blanchot, J. y Vaultot, D. 1999a. Differential distribution and ecology of *Prochlorococcus* and *Synechococcus*. *Bulletin de l'institut océanographique, Monaco*, n° spécial 19. http://sbr.sb-roscoff.fr/Phyto/Reprints/Partensky_et_al_Cyanos_99.pdf
- Partensky, F., Hess, W. R. y Vaultot, D. 1999b. *Prochlorococcus* , a Marine Photosynthetic Prokaryote of Global Significance . *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 63(1), pp. 106–127. doi:10.1128/mnbr.63.1.106-127.1999
- Pasqueron de Fommervault, O., Perez-Brunius, P., Damien, P., Camacho-Ibar, V. F. y Sheinbaum, J. 2017. Temporal variability of chlorophyll distribution in the Gulf of Mexico: Bio-optical data from profiling floats. *Biogeosciences*, 14(24), pp. 5647–5662. doi:10.5194/bg-14-5647-2017
- Pérez-Brunius, P., García-Carrillo, P., Dubranna, J., Sheinbaum, J. y Candela, J. 2013. Direct observations of the upper layer circulation in the southern Gulf of Mexico. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 85, pp. 182–194. doi:10.1016/j.dsr2.2012.07.020
- Pinedo-González, P., West, A. J., Tovar-Sánchez, T., Duarte, C. M., Marañón, E., Cermeño, P., González, N., Sobrino, C., Huete-Ortega, M., Fernández, A., López-Sandoval, D. C., Vidal, M., Blasco, D., Estrada, M. y Sañudo-Wilhelmy, S. A. 2015. Surface distribution of dissolved trace metals in the oligotrophic ocean and their influence on phytoplankton biomass and productivity. *Global Biogeochemical Cycles*, 29, pp. 1763–1781. doi:10.1002/2015GB005149.
- Portela, E., Tenreiro, M., Pallàs-Sanz, E., Meunier, T., Ruiz-Angulo, A., Sosa-Gutiérrez, R. y Cusí, S. 2018.

- Hydrography of the Central and Western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(8), pp. 5134–5149. doi:10.1029/2018JC013813
- Price, N. M. y Morel, F. M. M. 1990. Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature*. Vol. 344. Número 6267. pp. 658–660 . doi:10.1038/344658a0
- Quigg, A., Irwin, A. J. y Finkel, Z. V. 2003. Evolutionary inheritance of elemental stoichiometry in phytoplankton. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 278(1705), pp. 526–534. doi:10.1098/rspb.2010.1356
- Quintero-Mata, R. 2020. Nitrógeno orgánico disuelto en aguas oligotróficas del golfo De México. Tesis de Maestría en Ciencias. Universidad Autónoma de Baja California. 81 pp.
- Rhein, M., Kirchner, K., Mertens, C., Steinfeldt, R., Walter, M. y Fleischmann-Wischnath, U. 2005. Transport of South Atlantic water through the passages south of Guadeloupe and across 16°N, 2000–2004. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 52(12), pp. 2234–2249. doi:10.1016/j.dsr.2005.08.003
- Rivas, D., Badan, A. y Ochoa, J. 2005. The ventilation of the deep Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography*, 35(10), pp. 1763–1781. doi:10.1175/JPO2786.1
- Ruiz-Fernández, A. C., Sanchez-Cabeza, J. A., Pérez-Bernal, L. H. y Gracia, A. 2019. Spatial and temporal distribution of heavy metal concentrations and enrichment in the southern Gulf of Mexico. *Science of the Total Environment*, 651, pp. 3174–3186. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.109
- Saager, P. M. 1994. The biogeochemical distribution of trace elements in the Indian Ocean. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Earth and Planetary Sciences*, 103(2), pp. 237–278. doi:10.1007/BF02839538
- Salas-de-León, D. A., Monreal-Gómez, M. A., Signoret, M. y Aldeco, J. 2004. Anticyclonic-cyclonic eddies and their impact on near-surface chlorophyll stocks and oxygen supersaturation over the Campeche Canyon, Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, 109(5), pp. 1–10. doi:10.1029/2002JC001614
- Saito, M. A., Sigman, D. M. y Morel, M. M. 2003. The bioinorganic chemistry of the ancient ocean : the evolution of cyanobacterial metal requirements and biogeochemical cycles at the Archean-Proterozoic boundary ? 356, pp. 308–318. doi:10.1016/S0020-1693(03)00442-0
- Sakamoto, T. y Bryant, D. A. 2001. Requirement of Nickel as an Essential Micronutrient for the Utilization of Urea in the Marine Cyanobacterium *Synechococcus* sp. PCC 7002. *Microbes and Environments*, 16(3), pp. 177–184. doi:10.1264/jsme2.2001.177
- Sarmiento, J. L., Gruber, N., Brzezinski, A. y Dunne, J. P. 2003. High latitude controls of thermohaline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature*, 427, pp. 56–60. doi:10.1038/nature02204.1.
- Scanlan, D. J. 2003. Physiological diversity and niche adaptation in marine *Synechococcus*. *Advances in Microbial Physiology*, 47, pp. 1–64. doi:10.1016/S0065-2911(03)47001-X

- Schlitzer, R. (2021). Ocean Data View. <http://odv.awi.de>
- Sclater, F. ., Boyle, E. y Edmond, J. . 1976. On the marine geochemistry of nickel. *Earth and Planetary Science Letters*, 31, pp. 119–128.
- Selph, K. E., Landry, M. R., Taylor, A. G., Yang, E. J., Measures, C. I., Yang, J., Stukel, M.R., et al. 2011. Spatially-resolved taxon-specific phytoplankton production and grazing dynamics in relation to iron distributions in the Equatorial Pacific between 110 and 140° W. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 58(3-4), 358-377. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2010.08.014>
- Selph, K. E., Swalethorp, R., Stukel, M. R., Kelly, T. B., Knapp, A. N., Fleming, K., Hernandez, T. y Landry, M. R. 2021. Phytoplankton community composition and biomass in the oligotrophic Gulf of Mexico. *Journal of Plankton Research*, pp. 1–20. doi:10.1093/plankt/fbab006
- Smith, R. H. 2010. Atlantic-Caribbean Exchange Through Windward Passage. Tesis de Doctorado en Ciencias. Universidad de Miami. 130 pp.
- Sunda, W. G. 2012. Feedback interactions between trace metal nutrients and phytoplankton in the ocean. *Frontiers in Microbiology*, 3(JUN), pp. 1–22. doi:10.3389/fmicb.2012.00204
- Stukel, M. R., Kelly, T. B., Landry, M. R., Selph, K. E. y Swalethorp, R. 2021. Sinking carbon, nitrogen, and pigment flux within and beneath the euphotic zone in the oligotrophic, open-ocean Gulf of Mexico. *Journal of Plankton Research*, pp. 1–17. doi:10.1093/plankt/fbab001
- Suttle, C. A. 2005. Viruses in the sea. *Nature*, 437(7057), pp. 356–361. doi:10.1038/nature04160
- Tovar-Sanchez, A., Sañudo-Wilhelmy, S. A., Kustka, A. B., Agustí, S., Dachs, J., Hutchins, D. A., Capone, D. G. y Duarte, C. M. 2006. Effects of dust deposition and river discharges on trace metal composition of *Trichodesmium* spp. in the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography*, 51(4), pp. 1755–1761. doi:10.4319/lo.2006.51.4.1755
- Thompson, A. W., van den Engh, G., Ahlgren, N. A., Kouba, K., Ward, S., Wilson, S. T. y Karl, D. M. 2018. Dynamics of *Prochlorococcus* Diversity and Photoacclimation During Short-Term Shifts in Water Column Stratification at Station ALOHA. *Frontiers in Marine Science*, 5, pp. 1–11. doi:10.3389/fmars.2018.00488
- Twining, B. S. y Baines, S. B. 2013. The trace metal composition of marine phytoplankton. *Annual Review of Marine Science*, 5, pp. 191–215. doi:10.1146/annurev-marine-121211-172322
- Twining, B. S., Baines, S. B., Vogt, S. y Nelson, D. M. 2012. Role of diatoms in nickel biogeochemistry in the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(4), pp. 1–9. doi:10.1029/2011GB004233
- Twining, B. S., Nuñez-Milland, D., Vogt, S., Johnson, R. S. y Sedwick, P. N. 2010. Variations in *Synechococcus* cell quotas of phosphorus, sulfur, manganese, iron, nickel, and zinc within mesoscale eddies in the Sargasso Sea. *Limnology and Oceanography*, 55(2), pp. 492–506. doi:10.4319/lo.2009.55.2.0492
- Vazquez de la Cerda, A. M., Reid, R. O., F Dimarco, S. y Jochens, A. E. 2005. Bay of Campeche circulation: An update. *Geophysical Monograph Series*, 161, pp. 279–293. doi:10.1029/161GM20

- Van Aken, H.M., 2007. The Oceanic Thermohaline Circulation: An Introduction. Springer Science + Business Media, New York, USA.
- Vidal, V. M. V., Vidal, F. V., Hernández, A. F., Meza, E. y Zambrano, L. 1994. Winter water mass distributions in the western Gulf of Mexico affected by a colliding anticyclonic ring. *Journal of Oceanography*, 50(5), pp. 559–588. doi:10.1007/BF02235424
- Vidal, V. M. V., Vidal, F. V. y Pérez-Molero, J. M. 1992. Collision of a loop current anticyclonic ring against the continental shelf slope of the western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 97(C2), p. 2155. doi:10.1029/91jc00486
- Viljoen, J. J., Weir, I., Fietz, S., Cloete, R., Loock, J., Philibert, R. y Roychoudhury, A. N. 2019. Links between the phytoplankton community composition and trace metal distribution in summer surface waters of the Atlantic southern ocean. *Frontiers in Marine Science*, 6, pp. 1–17. doi:10.3389/fmars.2019.00295
- Vukovich, F. M. 2007. Climatology of ocean features in the Gulf of Mexico using satellite remote sensing data. *Journal of Physical Oceanography*, 37(3), pp. 689–707. doi:10.1175/JPO2989.1
- Wang, L., Huang, B., Laws, E. A., Zhou, K., Liu, X., Xie, Y. y Dai, M. 2018. Anticyclonic Eddy Edge Effects on Phytoplankton Communities and Particle Export in the Northern South China Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 123(11), pp. 7632–7650. doi:10.1029/2017JC013623
- Wawrik, B., Paul, J. H., Campbell, L., Griffin, D., Houchin, L., Fuentes-Ortega, A. y Muller-Karger, F. 2003. Vertical structure of the phytoplankton community associated with a coastal plume in the Gulf of Mexico. *Marine Ecology Progress Series*, 251(3), pp. 87–101. doi:10.3354/meps251087
- Wei, Y., Huang, D., Zhang, G., Zhao, Y. y Sun, J. 2020. Biogeographic variations of picophytoplankton in three contrasting seas: The Bay of Bengal, South China Sea and western Pacific Ocean. *Aquatic Microbial Ecology*, 84(1), pp. 91–103. doi:10.3354/ame01928
- Weinbauer, M. G., Bonilla-Findji, O., Chan, A. M., Dolan, J. R., Short, S. M., Imek, K., Wilhelm, S. W. y Suttle, C. A. 2011. *Synechococcus* growth in the ocean may depend on the lysis of heterotrophic bacteria. *Journal of Plankton Research*, 33(10), pp. 1465–1476. doi:10.1093/plankt/fbr041
- Wen, L. S., Santschi, P. H., Warnken, K. W., Davison, W., Zhang, H., Li, H. P. y Jiann, K. T. 2011. Molecular weight and chemical reactivity of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni) in surface waters from the Mississippi River to Gulf of Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92(4), pp. 649–658. doi:10.1016/j.ecss.2011.03.009
- Wilhelm, S.W., Trick, C.G., 1994. Iron-limited growth of cyanobacteria: multiple siderophore production is a common response. *Limnology and Oceanography*, 39, 1979–1984.
- Wolfe-Simon, F., Grzebyk, D., Schofield, O. y Falkowski, P. G. 2005. The role and evolution of superoxide dismutases in algae. *Journal of Phycology*, 41(3), pp. 453–465. doi:10.1111/j.1529-8817.2005.00086.x
- Wu, J. y Roshan, S. 2015. Cadmium in the North Atlantic: Implication for global cadmium-phosphorus relationship. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 116, pp. 226–239.

doi:10.1016/j.dsr2.2014.11.007

- Xu, Y. y Morel, F. M. M. 2013. Metal Ions in Life Sciences - Cadmium: From Toxicity to Essentiality. A. Sigel, H. Sigel, y R. K. O. Sigel (Eds.), Metal Ions in Life Sciences - Cadmium: From Toxicity to Essentiality. Vol. 11. p. 560 . doi:10.1007/978-94-007-5179-8
- Xu, Y., Tang, D., Shaked, Y. y Morel, F. M. M. 2007. Zinc, cadmium, and cobalt interreplacement and relative use efficiencies in the coccolithophore *Emiliania huxleyi*. *Limnology and Oceanography*, 52(5), pp. 2294–2305. doi:10.4319/lo.2007.52.5.2294
- Yan, W., Feng, X., Zhang, W., Zhang, R. y Jiao, N. 2020. Research advances on ecotype and sub-ecotype differentiation of *Prochlorococcus* and its environmental adaptability. *Science China Earth Sciences*, 63(11), pp. 1691–1700. doi:10.1007/s11430-020-9651-0
- Zavala-Hidalgo, J., Gallegos-García, A., Martínez-López, B., Morey, S. L. y O'Brien, J. J. 2006. Seasonal upwelling on the Western and Southern Shelves of the Gulf of Mexico. *Ocean Dynamics*, 56(3–4), pp. 333–338. doi:10.1007/s10236-006-0072-3
- Zavala-Hidalgo, J., Morey, S. L. y O'Brien, J. J. 2003a. Cyclonic eddies northeast of the Campeche Bank from altimetry data. *Journal of Physical Oceanography*, 33(3), pp. 623–629. doi:10.1175/1520-0485(2003)033<0623:CENOTC>2.0.CO;2
- Zavala-Hidalgo, J., Morey, S. L. y O'Brien, J. J. 2003b. Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(12), pp. 1–19. doi:10.1029/2003jc001879
- Zavala-Hidalgo, J., Romero-Centeno, R., Mateos-Jasso, A., Morey, S. L. y Martínez-López, B. 2014. The response of the Gulf of Mexico to wind and heat flux forcing: What has been learned in recent years? *Atmosfera*, 27(3), pp. 317–334. doi:10.1016/S0187-6236(14)71119-1
- Zeri, C. y Voutsinou-Taliadouri, F. 2003. Processes affecting the distribution of dissolved trace metals in the North Aegean Sea (Eastern Mediterranean). *Continental Shelf Research*, 23(9), pp. 919–934. doi:10.1016/S0278-4343(03)00022-0
- Zubkov, M. V., Fuchs, B. M., Tarran, G. A., Burkill, P. H. y Amann, R. 2003. High rate of uptake of organic nitrogen compounds by *Prochlorococcus* cyanobacteria as a key to their dominance in oligotrophic oceanic waters. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(2), pp. 1299–1304. doi:10.1128/AEM.69.2.1299-1304.2003
- Zubkov, M. V., Sleight, M. A. y Burkill, P. H. 2000. Assaying picoplankton distribution by flow cytometry of underway samples collected along a meridional transect across the Atlantic Ocean. *Aquatic Microbial Ecology*, 21, pp. 13–20.
- Zubkov, M. V., Sleight, M. A., Tarran, G. A., Burkill, P. H. y Leakey, R. J. G. 1998. Picoplanktonic community structure on an Atlantic transect from 50°N to 50°S. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(8), pp. 1339–1355. doi:10.1016/S0967-0637(98)00015-6

Anexos

Tabla 10. Clasificación de las estaciones que se categorizan como remolinos anticiclónicos (RA, indicadas en rojo), remolinos ciclónicos (RC, indicadas en azul), RAI (indicadas en verde) y estructuras indefinidas (indicadas en negro) en los cruceros XIXIMI-04 (XIX-04), XIXIMI-05 (XIX-05) y XIXIMI-06 (XIX-06) de acuerdo con los criterios descritos en el texto.

Crucero	Estación	Profundidad de la T6 (m)	Profundidad ISO25 (m)	Categoría final por estación
XIX-04	A1	846	129	RA
XIX-04	A10	827	63.6	RAI
XIX-04	A2	712	100.3	Indefinido
XIX-04	A3	824	140.5	RA
XIX-04	A4	836	148.1	RA
XIX-04	A5	786	127.45	Indefinido
XIX-04	A6	724	100.4	Indefinido
XIX-04	A7	750	70.3	RC
XIX-04	A8	826	101.9	Indefinido
XIX-04	A9	742	69.2	RC
XIX-04	B11	836	120.7	RA
XIX-04	B12	863	172.8	RA
XIX-04	B13	853	147.6	RA
XIX-04	B14	827	139	RA
XIX-04	B15	799	125.9	Indefinido
XIX-04	B16	764	112.3	Indefinido
XIX-04	B17	690	85.5	Indefinido
XIX-04	B18	757	121.3	Indefinido
XIX-04	B19	862	171.1	RA
XIX-04	C20	725	94.4	Indefinido
XIX-04	C21	801	96.9	Indefinido
XIX-04	C22	826	113.3	RA
XIX-04	C23	779	77.2	Indefinido
XIX-04	C24	783	77.45	Indefinido
XIX-04	C25	749	93.5	Indefinido
XIX-04	D26	748	55.4	RC
XIX-04	D27	744	96.3	Indefinido
XIX-04	D28	772	87.15	Indefinido
XIX-04	D29	791	90	Indefinido
XIX-04	D30	798	73.2	Indefinido
XIX-04	E31	761	91.4	Indefinido
XIX-04	E32	756	97.4	Indefinido
XIX-04	E33	832	79.5	RAI
XIX-04	E34	775	79.4	Indefinido
XIX-04	E35	771	78.2	RC
XIX-04	F36	796	85.3	Indefinido
XIX-04	F37	783	71.35	Indefinido
XIX-04	F38	787	71.6	Indefinido
XIX-04	F39	749	64.4	RC
XIX-04	G40	786	64.3	Indefinido
XIX-04	G41	745	70.2	RC
XIX-04	G42	724	66.85	RC
XIX-04	G43	743	60.5	RC
XIX-04	G44	791	56.15	Indefinido

Continuación Anexo 1

XIX-04	H45	734	55.6	RC
XIX-04	H46	719	61.85	RC
XIX-04	H47	704	61.6	RC
XIX-04	H48	811	55.6	Indefinido
XIX-05	A1/TS01	729	68.045	RC
XIX-05	A10	828	171.82	RA
XIX-05	A2	823	97.35	Indefinido
XIX-05	A3	825	93.87	RAI
XIX-05	A4	791	118.2	Indefinido
XIX-05	A5	751	85.43	RC
XIX-05	A6	618	86.42	RC
XIX-05	A7	808	135.08	Indefinido
XIX-05	A8	824	230.375	RA
XIX-05	A9/PO1	992	259.15	RA
XIX-05	B11	911	159.915	RA
XIX-05	B12	889	151.97	RA
XIX-05	B13	842	119.2	Indefinido
XIX-05	B14	767	90.4	RC
XIX-05	B15	797	113.74	Indefinido
XIX-05	B16	827	121.19	Indefinido
XIX-05	B17	808	113.24	Indefinido
XIX-05	B18	664	63.58	RC
XIX-05	C20	852	139.07	RA
XIX-05	C21	888	158.93	RA
XIX-05	C22	834	137.58	Indefinido
XIX-05	C23	815	125.17	Indefinido
XIX-05	D26	804	122.2	Indefinido
XIX-05	D27	816	123.19	Indefinido
XIX-05	D28	803	106.3	Indefinido
XIX-05	D29	849	100.35	Indefinido
XIX-05	D30	850	108.29	Indefinido
XIX-05	F36	782	109.29	Indefinido
XIX-05	F37	761	72.54	RC
XIX-05	F38	792	73.53	Indefinido
XIX-05	F39	817	81.48	Indefinido
XIX-05	G44	825	84.46	RAI
XIX-05	H46	783	70.55	Indefinido
XIX-05	H47	795	111.29	Indefinido
XIX-05	H48	819	95.39	RA2
XIX-06	A1	865	163	RA
XIX-06	A10	995	222.5	RA
XIX-06	A2	863	179.5	RA
XIX-06	B11	827	148.3	RA
XIX-06	B12	871	178	RA
XIX-06	B13	823	153.3	RA
XIX-06	B14	808	118.2	Indefinido
XIX-06	B15	748	112.7	Indefinido
XIX-06	B16	725	100.9	Indefinido
XIX-06	B17	784	105.8	Indefinido
XIX-06	B18	926	185.9	RA

Continuación Anexo 1

XIX-06	C20	770	120.7	Indefinido
XIX-06	C21	800	115.7	Indefinido
XIX-06	C22	815	144.4	Indefinido
XIX-06	C23	813	136.5	Indefinido
XIX-06	C24	804	113.7	Indefinido
XIX-06	C25	779	119.7	Indefinido
XIX-06	D26	787	92	Indefinido
XIX-06	D27	731	110.8	Indefinido
XIX-06	D28	766	118.7	Indefinido
XIX-06	D29	798	95.9	Indefinido
XIX-06	D30	807	93	Indefinido
XIX-06	E32	708	95.9	Indefinido
XIX-06	E33	771	108.8	Indefinido
XIX-06	E34	786	76.2	Indefinido
XIX-06	E35	814	67.3	Indefinido
XIX-06	F37	786	103.9	Indefinido
XIX-06	F38	781	88.66	Indefinido
XIX-06	F39	800	70.2	Indefinido
XIX-06	G40	865	90	RAI
XIX-06	G42	771	83.1	RC
XIX-06	G43	810	84.1	Indefinido
XIX-06	G44	812	68.75	Indefinido
XIX-06	H45	752	87	RC
XIX-06	H46	717	78	RC
XIX-06	H47	771	77.1	RC
XIX-06	H48	819	64.3	RAI
XIX-06	J49	672	85.1	RC